

CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI  
ILIDIO LAZARIEVIEZ ANTONIO

**PRODUÇÃO DE 5-HIDROXIMETIL-2-FURFURAL A PARTIR DE  
FRUTOSE CATALISADA POR COMPOSTOS DE NIÓBIO, DE ZIRCÔNIO E DE  
RESINAS DE TROCA IÔNICA SUPERACIDIFICADAS**

São Bernardo do Campo

2018

ILIDIO LAZARIEVIEZ ANTONIO

**PRODUÇÃO DE 5-HIDROXIMETIL-2-FURFURAL A PARTIR DE  
FRUTOSE CATALISADA POR COMPOSTOS DE NIÓBIO, DE ZIRCÔNIO E DE  
RESINAS DE TROCA IÔNICA SUPERACIDIFICADAS**

Dissertação apresentada ao Centro  
Universitário FEI, como parte dos requisitos  
necessários para obtenção do título de Mestre  
em Engenharia Química Orientado pelo Prof.  
Dr. João Guilherme Rocha Poço.

São Bernardo do Campo

2018

Antonio, Ilidio Lazareviez.

Produção de 5-Hidroximetil-2-furfural a partir de frutose catalisada por compostos de nióbio, de zircônio e de resinas de troca iônica superacidificadas / Ilidio Lazareviez Antonio. São Bernardo do Campo, 2018.

204 f. : il.

Dissertação - Centro Universitário FEI.

Orientador: Prof. Dr. João Guilherme Rocha Poço.

1. 5-Hidroximetil-2-furfural. 2. Catálise heterogênea. 3. Desidratação da frutose. I. Poço, João Guilherme Rocha , orient. II. Título.

**Aluno:** Ilidio Lazareviez Antonio

**Matrícula:** 415305-2

**Título do Trabalho:** Produção de 5-hidroximetil-2-furfural a partir de frutose catalisada por compostos de nióbio, de zircônio e de resinas de troca iônica superacidificadas.

**Área de Concentração:** Engenharia Química

**Orientador:** Prof. Dr. João Guilherme Rocha Poço

**Data da realização da defesa:** 28/06/2018

**ORIGINAL ASSINADA**

**Avaliação da Banca Examinadora:**

---

---

---

---

---

São Bernardo do Campo, 28 / 06 / 2018.

**MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA**

|                                                                        |             |
|------------------------------------------------------------------------|-------------|
| Prof. Dr. João Guilherme Rocha Poço                                    | Ass.: _____ |
| Prof. Dr. Dalmo Mandelli                                               | Ass.: _____ |
| Prof. <sup>a</sup> Dr. <sup>a</sup> Maristhela Passoni de Araújo Marin | 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 Torres



Dedico este trabalho a Deus, a minha amada esposa Cristiane Martins e Martins, pela sua compreensão, paciência e sabedoria, assim como 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.

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

A todos os professores da FEI pelos ensinamentos e experiências compartilhadas, pelos aconselhamentos e auxílio prestado na parte de cromatografia e espectrofotometria respectivamente.

A esta instituição, por ter providenciado equipamentos, materiais, reagentes e instalações necessárias ao desenvolvimento deste estudo.

Aos meus colegas da FEI, especialmente Juliana Tacacima, Maria Augusta Grecco Zanotti e Gabriela Peargentile, pela disposição em me ajudar nos estudos e 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.

“Dê-me, Senhor, agudeza para entender, capacidade para reter, método e faculdade para aprender, sutileza para interpretar, graça e abundância para falar. Dê-me, Senhor, acerto ao começar, direção ao progredir e perfeição ao concluir.”

São Tomás de Aquino

## RESUMO

A produção de novos materiais não provenientes do petróleo acaba sendo muito desafiadora para os cientistas, gerando novas tecnologias que tornam os processos ambientalmente viáveis e sustentáveis. Um dos principais desafios desses processos está relacionado à redução de impactos ambientais, o que implica a necessidade de desenvolver materiais que eliminem a utilização e a produção de substâncias tóxicas. Uma alternativa para responder a essa demanda é investir em novos processos de biorrefinarias para converter a biomassa em biocombustíveis, bioenergia e produtos químicos orgânicos. O 5-hidroximetilfurfural (HMF) é um composto chave para produção de combustíveis e compostos de química fina a partir de fontes renováveis, com grande potencial de substituir derivados do petróleo, matérias plásticas sintéticas, produtos oriundos da química fina e fármacos. É produzido, principalmente, por desidratação da frutose ou da glicose utilizando-se catalisadores ácidos. Neste trabalho, essa reação foi estudada utilizando-se um reator tubular de leito recheado (PBR), empregando-se catalisadores à base de compostos de nióbio e de zircônio, ambos minerais abundantes no Brasil e com potencial aplicação como catalisadores, além de resinas de troca iônica modificadas (resinas CT275 e SGC650H superacidificada) e como solventes o DMSO (dimetilsulfóxido) e soluções constituídas por DMSO e água. Dentre todos catalisadores preparados e avaliados, as resinas de troca iônica superacidificadas geraram os melhores resultados, seguidos dos catalisadores à base de composto de zircônio e daqueles produzidos com compostos de nióbio. A comparação entre os rendimentos máximos obtidos utilizando-se as resinas CT275 e SGC650H e as suas formas superacidificadas mostrou uma diferença significativa entre os resultados obtidos, atingindo 28% e aproximadamente 100%, respectivamente. Nesse estudo, o tempo de reação foi a única variável significativa. Os melhores resultados observados foram para o sistema de alimentação constituído por DMSO e frutose. É importante salientar que nos resultados obtidos com as soluções preparadas de DMSO e água (9:1 molar e 9:1, em massa) praticamente igualaram os resultados obtidos com o solvente DMSO anidro. Para os demais catalisadores utilizados foi observado que nos meios reacionais formados por sistemas mistos constituídos por DMSO e água ocorreu uma diminuição de forma acentuada na conversão de frutose para HMF.

Palavras-chave: 5-Hidroxi-2-metilfurfural. Catálise heterogênea. Desidratação da frutose.

## ABSTRACT

The production of new non-petroleum materials is very challenging for scientists, generating new technologies that make processes environmentally viable and sustainable. One of the main challenges of these processes is related to the reduction of environmental impacts, which implies the need to develop materials that eliminate the use and production of toxic substances. An alternative to respond to this demand is to invest in new biorefinery processes to convert biomass into biofuels, bioenergy and organic chemicals. 5-hydroxymethylfurfural (HMF) is a key compound to produce fuels and fine chemicals from renewable sources, with great potential to substitute petroleum derivatives, synthetic plastics, fine chemicals and pharmaceuticals. It is mainly produced by dehydration of fructose or glucose using acid catalysts. In this work, this reaction was studied using a packed bed reactor (PBR), using catalysts based on niobium and zirconium compounds, both of which are abundant in Brazil and with potential application as catalysts, as well as modified ionic exchange resins (resins CT275 and SGC650H superacidified) and as solvents the DMSO (dimethylsulfoxide) and solutions consisting of DMSO and water. Among all catalysts prepared and evaluated, the superacidified ion exchange resins generated the best results, followed by the zirconium compound catalysts and those produced with niobium compounds. Comparison between the maximum yields obtained using the CT275 and SGC650H resins and their superacidified forms showed a significant difference between the results obtained, i.e., 28% and approximately 100%, respectively. In this study, the reaction time was the only significant variable. The best results were observed for the feed system consisting of DMSO and fructose. It is important to note that the results obtained with the prepared solutions of DMSO and water (9:1 molar e 9:1, w/w) practically equaled the results obtained with the solvent DMSO anhydrous. For the other catalysts used it was observed that in reactive media formed by mixed systems composed of DMSO and water, a marked decrease in the conversion of fructose to HMF occurred.

Keywords: 5-Hydroxymethylfurfural. Heterogeneous catalysis. Dehydration of fructose.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|                                                                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 – Fórmula estrutural da frutose cíclica.....                                                                 | 15 |
| Figura 2 – Fórmula estrutural da frutose acíclica .....                                                               | 15 |
| Figura 3 – Ciclização da frutose .....                                                                                | 16 |
| Figura 4 – Estrutura química do HMF .....                                                                             | 17 |
| Figura 5 – Esquema da síntese do HMF .....                                                                            | 18 |
| Figura 6 – Estrutura química do ácido 2,5-furanodicarboxílico.....                                                    | 19 |
| Figura 7 – HMF - precursor de produtos químicos comerciais.....                                                       | 19 |
| Figura 8 – Esquema de síntese do HMF a partir da sacarose.....                                                        | 20 |
| Figura 9 – Mecanismo de desidratação da frutose .....                                                                 | 21 |
| Figura 10 – Via reacional para desidratação da frutose catalisada por ácido.....                                      | 30 |
| Figura 11 – Diagrama esquemático da desidratação da frutose .....                                                     | 31 |
| Figura 12 – Diagrama exemplificando a reidratação do HMF .....                                                        | 32 |
| Figura 13 – Exemplo de estrutura do ácido húmico.....                                                                 | 33 |
| Figura 14 – Diagrama de conversão química do HMF em huminas.....                                                      | 34 |
| Figura 15 – Analisador de área superficial e porosidade Micromeritics Gemini VII .....                                | 47 |
| Figura 16 – FTIR Thermo Scientific modelo Nicolet 6700 .....                                                          | 48 |
| Figura 17 – Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM 5900+EDS .....                                               | 49 |
| Figura 18 – Esquema das reações enzimáticas para determinação da D-frutose .....                                      | 50 |
| Figura 19 – Representação do sistema experimental para reação contínua .....                                          | 51 |
| Figura 20 – Reator de leito recheado/PBR utilizado nos experimentos.....                                              | 52 |
| Figura 21 – Vista interna do reator contínuo.....                                                                     | 52 |
| Figura 22 – Sistema reacional para a realização dos ensaios em reator contínuo .....                                  | 54 |
| Figura 23 – Imagem obtida por MEV do catalisador CT275 <sub>acidificado</sub> .....                                   | 59 |
| Figura 24 – Imagem obtida por MEV do catalisador Ludox <sup>®</sup> + Zr[(NO <sub>3</sub> )] <sub>4</sub> .....       | 60 |
| Figura 25 – Imagem obtida por MEV do catalisador Ludox <sup>®</sup> + ANO + Zr[(NO <sub>3</sub> )] <sub>4</sub> ..... | 60 |
| Figura 26 – Imagem obtida por MEV do catalisador Ludox <sup>®</sup> + Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....            | 61 |
| Figura 27 – Imagem obtida por MEV do catalisador Ludox <sup>®</sup> + Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + ANO .....      | 61 |
| Figura 28 – Imagem obtida por MEV do catalisador Ludox <sup>®</sup> + ANO.....                                        | 62 |
| Figura 29 – Imagem obtida por MEV do catalisador SBA + ANO .....                                                      | 62 |
| Figura 30 – Imagem obtida por MEV do catalisador SBA + Zr[(NO <sub>3</sub> )] <sub>4</sub> .....                      | 63 |
| Figura 31 – Imagem obtida por MEV do catalisador MCM 41 + ANO .....                                                   | 63 |
| Figura 32 – Imagem obtida por MEV do catalisador MCM 41 + Zr[(NO <sub>3</sub> )] <sub>4</sub> .....                   | 64 |

|                                                                                                                                                        |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 33 – Composição centesimal do catalisador, produzido a partir das análises via EDS (CT275 <sub>acidificado</sub> ) .....                        | 66 |
| Figura 34 – Composição centesimal do catalisador, produzido a partir das análises via EDS (Ludox <sup>®</sup> + Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) ..... | 66 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                                                                               |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do HMF .....                                                                                                                                                                          | 18 |
| Tabela 2 – Principais catalisadores utilizados na produção de HMF .....                                                                                                                                                       | 22 |
| Tabela 3 – Resultados obtidos na conversão de HMF em sistema aquoso .....                                                                                                                                                     | 35 |
| Tabela 4 – Resultados obtidos na conversão de HMF em sistema orgânico.....                                                                                                                                                    | 36 |
| Tabela 5 – Resultados obtidos na conversão de HMF em sistemas mistos.....                                                                                                                                                     | 38 |
| Tabela 6 – Especificações dos reagentes utilizados nos experimentos .....                                                                                                                                                     | 42 |
| Tabela 7 – Características das resinas de troca iônica utilizadas nos experimentos .....                                                                                                                                      | 43 |
| Tabela 8 – Massa dos catalisadores utilizadas no enchimento do reator.....                                                                                                                                                    | 53 |
| Tabela 9 – Parâmetros para a realização dos ensaios em reator contínuo .....                                                                                                                                                  | 55 |
| Tabela 10 – Área específica, diâmetro médio e volume dos poros dos catalisadores, obtidos por volumetria de N <sub>2</sub> .....                                                                                              | 65 |
| Tabela 11 – Resultados obtidos nas análises de Acidez Titulável realizadas nos catalisadores preparados.....                                                                                                                  | 67 |
| Tabela 12 – Concentração de HMF obtida nos ensaios de CLAE realizados com a resina de troca iônica CT275 <sub>superacidificada</sub> .....                                                                                    | 68 |
| Tabela 13 – Concentração de HMF obtida nos ensaios de CLAE realizados com a resina de troca iônica SGC650H <sub>superacidificada</sub> .....                                                                                  | 69 |
| Tabela 14 – Concentração de HMF obtida nos ensaios de CLAE realizados com o catalisador à base de oxalato de nióbio amoniacal denominado Ludox <sup>®</sup> + ANO .....                                                       | 69 |
| Tabela 15 – Concentração de HMF obtida nos ensaios de CLAE realizados com o catalisador à base de óxido de nióbio denominado Ludox <sup>®</sup> + Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....                                        | 70 |
| Tabela 16 – Concentração de HMF obtida nos ensaios de CLAE realizados com o catalisador à base de óxido de nióbio e de oxalato de nióbio amoniacal denominado Ludox <sup>®</sup> + Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + ANO ..... | 71 |
| Tabela 17 – Concentração de HMF obtida nos ensaios de CLAE realizados com o catalisador à base de oxalato de nióbio amoniacal denominado MCM41 – ANO .....                                                                    | 71 |
| Tabela 18 – Concentração de HMF obtida nos ensaios de CLAE realizados com o catalisador à base de oxalato de nióbio amoniacal denominado SBA – ANO .....                                                                      | 72 |
| Tabela 19 – Concentração de HMF obtida nos ensaios de CLAE realizados com o catalisador à base de nitrato de zirconila denominado Ludox <sup>®</sup> + Zr[(NO) <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> .....                              | 73 |
| Tabela 20 – Concentração de HMF obtida nos ensaios de CLAE realizados com o catalisador à base de nitrato de zirconila denominado MCM41 - Zr[(NO) <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> .....                                           | 73 |



|                                                                                                                                                                                                |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 21 – Concentração de HMF obtida nos ensaios de CLAE realizados com o catalisador à base de nitrato de zirconila denominado SBA - $\text{Zr}[(\text{NO})_3]_4$ .....                     | 74 |
| Tabela 22 – Concentração de HMF obtida nos ensaios de CLAE realizados com o catalisador à base de nióbio e de zircônio ( $\text{Ludox}^{\text{®}}$ + ANO + $\text{Zr}[(\text{NO})_3]_4$ )..... | 74 |
| Tabela 23 – Resultados das análises de concentração de D-frutose efetuadas por método enzimático.....                                                                                          | 75 |
| Tabela 24 – Dados de rendimento e conversão de HMF a partir da utilização de D-frutose como reagente e dos catalisadores preparados para esse estudo .....                                     | 76 |

## LISTA DE SÍMBOLOS

|                       |                                                                                                         |                                      |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| $A_m$                 | área superficial específica em relação à massa                                                          | cm <sup>2</sup> /g                   |
| $C_{cat}$             | concentração de catalisador em massa                                                                    | g <sub>cat</sub> /L                  |
| $C_i$                 | concentração da espécie $i$                                                                             | mol/L                                |
| $C_{i_0}$             | concentração de alimentação da espécie $i$                                                              | mol/L                                |
| $D_p$                 | diâmetro médio das partículas                                                                           | cm ou μm                             |
| $F_{i_0}$             | vazão molar inicial da espécie $i$                                                                      | mol/h                                |
| $k$                   | constante de velocidade da reação                                                                       | h <sup>-1</sup> ou min <sup>-1</sup> |
| $K_{ads,i}$ $K_{r,s}$ | constantes de equilíbrio para a reação catalítica                                                       | L/mol                                |
| $m_i$                 | massa da espécie $i$                                                                                    | g                                    |
| $n$                   | ordem da reação                                                                                         |                                      |
| $N_i$                 | quantidade molar da espécie $i$                                                                         | mol                                  |
| $n_i$                 | molaridade da espécie $i$                                                                               | mol/L                                |
| $n_0$                 | molaridade de alimentação no reator                                                                     | mol/L                                |
| $n_t$                 | molaridade total no instante $t$ dos componentes participantes na reação, exceto catalisador e solvente | mol/L                                |
| $S$                   | seletividade da reação de formação do HMF                                                               | %                                    |
| $t$                   | tempo de reação                                                                                         | h ou min                             |
| $T$                   | temperatura de reação                                                                                   | K                                    |
| $V$                   | volume reacional                                                                                        | L                                    |
| $v_0$                 | vazão volumétrica de alimentação no reator contínuo                                                     | mL/min                               |
| $W$                   | massa de catalisador em base seca                                                                       | g <sub>cat</sub>                     |
| $X$                   | conversão da frutose                                                                                    | %                                    |
| $x_j$                 | variável independente de uma equação linear                                                             |                                      |
| $y$                   | variável dependente de uma equação linear                                                               |                                      |

## SUMÁRIO

|              |                                                                                                   |           |
|--------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b>     | <b>INTRODUÇÃO .....</b>                                                                           | <b>11</b> |
| <b>2</b>     | <b>OBJETIVOS .....</b>                                                                            | <b>13</b> |
| 2.1          | OBJETIVO GERAL.....                                                                               | 13        |
| 2.2          | OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....                                                                       | 13        |
| <b>3</b>     | <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>                                                                | <b>14</b> |
| 3.1          | CARBOIDRATOS .....                                                                                | 14        |
| 3.2          | AÇÚCARES.....                                                                                     | 14        |
| <b>3.2.1</b> | <b>Frutose .....</b>                                                                              | <b>15</b> |
| 3.3          | 5-HIDROXIMETILFURFURAL (HMF) .....                                                                | 17        |
| <b>3.3.1</b> | <b>Síntese do 5-hidroximetilfurfural (HMF).....</b>                                               | <b>20</b> |
| <b>3.3.2</b> | <b>Processos de produção do 5-hidroximetilfurfural (HMF) a partir da frutose...</b>               | <b>27</b> |
| <b>3.3.3</b> | <b>Mecanismos de desidratação da frutose .....</b>                                                | <b>30</b> |
| <b>3.3.4</b> | <b>Reações de reidratação e degradação do HMF .....</b>                                           | <b>31</b> |
| 3.4          | SOLVENTES .....                                                                                   | 34        |
| <b>3.4.1</b> | <b>Sistema aquoso.....</b>                                                                        | <b>34</b> |
| <b>3.4.2</b> | <b>Sistema orgânico .....</b>                                                                     | <b>35</b> |
| <b>3.4.3</b> | <b>Sistemas mistos .....</b>                                                                      | <b>37</b> |
| 3.5          | CATALISADORES .....                                                                               | 38        |
| <b>3.5.1</b> | <b>Catálise homogênea .....</b>                                                                   | <b>39</b> |
| <b>3.5.2</b> | <b>Catálise heterogênea.....</b>                                                                  | <b>40</b> |
| <b>4</b>     | <b>METODOLOGIA.....</b>                                                                           | <b>42</b> |
| 4.1          | MATERIAIS .....                                                                                   | 42        |
| <b>4.1.1</b> | <b>Substâncias utilizadas .....</b>                                                               | <b>42</b> |
| 4.2          | PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....                                                                   | 43        |
| <b>4.2.1</b> | <b>Preparação dos catalisadores de resinas de troca iônica superacidificadas .....</b>            | <b>43</b> |
| <b>4.2.2</b> | <b>Preparação dos catalisadores nanoporosos à base de compostos de nióbio e de zircônia .....</b> | <b>44</b> |
| <b>4.2.3</b> | <b>Preparação dos catalisadores mesoporosos à base de compostos de nióbio e de zircônia .....</b> | <b>44</b> |

|         |                                                                                                                                                                        |    |
|---------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.2.3.1 | <i>Catalisadores mesoporosos do tipo SBA-15</i> .....                                                                                                                  | 44 |
| 4.2.3.2 | <i>Catalisadores mesoporosos do tipo MCM-41</i> .....                                                                                                                  | 45 |
| 4.3     | CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES .....                                                                                                                                 | 46 |
| 4.3.1   | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....                                                                                                                        | 46 |
| 4.3.2   | Volumetria de Nitrogênio .....                                                                                                                                         | 46 |
| 4.3.3   | Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .....                                                                                               | 47 |
| 4.3.4   | Energia dispersiva de raios X (EDS) .....                                                                                                                              | 48 |
| 4.3.5   | Acidez titulável .....                                                                                                                                                 | 49 |
| 4.3.6   | Determinação da quantidade de frutose por ensaio enzimático .....                                                                                                      | 49 |
| 4.4     | SISTEMA REACIONAL CONTÍNUO .....                                                                                                                                       | 51 |
| 4.5     | ENSAIOS DE SÍNTESE DO HMF EM REATOR CONTÍNUO .....                                                                                                                     | 54 |
| 5       | CÁLCULOS .....                                                                                                                                                         | 57 |
| 5.1     | PROPRIEDADES DOS CATALISADORES .....                                                                                                                                   | 58 |
| 6       | RESULTADOS E DISCUSSÃO .....                                                                                                                                           | 59 |
| 6.1     | RESULTADOS OBTIDOS POR MEIO DA CARACTERIZAÇÃO DOS<br>CATALISADORES .....                                                                                               | 59 |
| 6.1.1   | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....                                                                                                                        | 59 |
| 6.1.2   | Volumetria de Nitrogênio .....                                                                                                                                         | 59 |
| 6.1.3   | Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .....                                                                                               | 65 |
| 6.1.4   | Energia dispersiva de raios-X (EDS) .....                                                                                                                              | 65 |
| 6.1.5   | Acidez titulável .....                                                                                                                                                 | 67 |
| 6.2     | RESULTADOS RELATIVOS À CONVERSÃO DA FRUTOSE EM HMF .....                                                                                                               | 68 |
| 6.2.1   | Resultados relativos ao HMF obtido a partir da frutose com catalisadores<br>preparados à base de resinas de troca iônica (CT 275 e SGC650H)<br>superacidificadas ..... | 68 |
| 6.2.2   | Resultados relativos ao HMF obtido a partir da frutose com catalisadores<br>preparados à base de nióbio (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e ANO) .....                   | 69 |
| 6.2.3   | Resultados relativos ao HMF obtido a partir da frutose com os catalisadores<br>preparados à base de zircônio .....                                                     | 73 |

|       |                                                                                                                                                                             |     |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.2.4 | Resultados relativos ao HMF obtido a partir da frutose com o catalisador preparado à base de nióbio (oxalato de nióbio amoniacal) e de zircônio (nitrato de zirconila)..... | 75  |
| 6.2.5 | Determinação da quantidade da frutose por ensaio enzimático .....                                                                                                           | 75  |
| 7     | CONCLUSÃO .....                                                                                                                                                             | 78  |
| 8     | REFERÊNCIAS .....                                                                                                                                                           | 80  |
|       | APÊNDICE A - Volumetria de Nitrogênio (Resultados obtidos) .....                                                                                                            | 94  |
|       | APÊNDICE B – FTIR (Resultados obtidos) .....                                                                                                                                | 189 |
|       | ANEXO A – CLAE (Resultados obtidos).....                                                                                                                                    | 194 |
|       | ANEXO B – Enzytec Liquid D-Glucose/D-Fructose.....                                                                                                                          | 204 |

## 1 INTRODUÇÃO

A diminuição gradativa das reservas de petróleo, o aumento da demanda e dos custos das matérias-primas originadas do petróleo associados à produção de resíduos, tem levado a indústria de plásticos a buscar, em fontes renováveis, matérias-primas substitutas. A produção de novos materiais não oriundos do petróleo acaba sendo muito desafiadora para os cientistas, gerando assim novas tecnologias que tornam os processos ambientalmente viáveis e sustentáveis. Um dos principais desafios desses processos está relacionado à redução de impactos ambientais, o que implica a necessidade de desenvolver materiais que eliminem a utilização e a produção de substâncias tóxicas (MOREAU; BELGACEM; GANDINI, 2004, VEREVKIN et al., 2005 e MEHTA et al., 2005).

Uma alternativa para responder a essa demanda é investir em novos processos de biorrefinarias para converter a biomassa em biocombustíveis, bioenergia e compostos químicos orgânicos. Esses processos poderiam substituir a indústria petroquímica, para qual o petróleo passa por um processo de refino e um posterior fracionamento que gera os combustíveis líquidos e as matérias-primas para a produção de diversos materiais, entre eles os plásticos (MOREAU; BELGACEM; GANDINI, 2004, ARISTAZÁBAL; GÓMEZ; CARDONA, 2015 e ALONSO; BOND; DUMESIC, 2010).

Dentre os produtos químicos valiosos empregados na indústria de poliésteres, poliamidas e poliuretanos, produzidos a partir de materiais provenientes do petróleo, encontram-se os compostos furânicos. A sua síntese, a partir de compostos não derivados do petróleo, torna-se extremamente atraente e prioritária para as indústrias que querem atuar no cenário da química verde (ARISTAZÁBAL; GÓMEZ; CARDONA, 2015 e ALONSO; BOND; DUMESIC, 2010 e TUERCKE; PANIC; LOEBBECKE, 2009).

Uma das principais vantagens em relação à biomassa é relacionada ao fato que o Brasil possui condições climáticas adequadas para o seu cultivo. Porém, os limites para a disponibilidade da biomassa baseiam-se na sustentabilidade ambiental e na viabilidade econômica do transporte (HOFFMAN; SZKLO; SCHAEFFER, 2012).

Um exemplo da utilização da biomassa está relacionado à conversão de açúcares para produzir o 5-hidroximetilfurfural (HMF), um importante intermediário para a síntese do ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA), do ácido 5-hidroximetil-2-furanocarboxílico (HMFA) e do

2,5-diformilfurano (DFF) que são materiais de partida para a síntese dos “polímeros verdes”. Para isso, diversos estudos estão sendo realizados com o intuito de conseguir desenvolver um processo eficiente e de baixo custo (GANDINI, 2008; WOLF; FRIEDEMANN; FREY, 2009; PUTTEN et al., 2013 e ZHAO et al., 2016).

A produção de HMF pode ser obtida utilizando diferentes matérias-primas como, polissacarídeos, dissacarídeos e monossacarídeos, sendo que os materiais mais utilizados são a celulose, inulina, sacarose, glicose e frutose. Os métodos estudados para obter o HMF utilizam a catálise ácida em meio homogêneo ou heterogêneo, podendo estes ser meios aquosos ou não aquosos, ou seja, com a utilização de solventes orgânicos (TONG; MA; LI, 2016 e ROSATELLA et al., 2011).

Nesse contexto, neste trabalho foram estudadas rotas alternativas para a obtenção do composto furânico HMF por conversão da frutose, avaliando a influência de catalisadores à base de compostos de nióbio, de zircônio e de resinas de troca iônica superacidificadas na conversão da frutose, na seletividade e no rendimento em HMF formado.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

O objetivo deste trabalho é avaliar o desempenho de diferentes catalisadores à base de nióbio, de zircônio e de resinas de troca iônica superacidificadas na conversão química da frutose por desidratação e formação do 5-hidroxi-2-dimetilfurfural/HMF, utilizando-se como solventes, sistemas orgânicos (dimetilsulfóxido/DMSO) e sistemas mistos (dimetilsulfóxido/DMSO e água).

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Os objetivos específicos da pesquisa são:

- Sintetizar e caracterizar catalisadores a base de nióbio (ácido nióbico e oxalato de nióbio amoniacal/ANO);
- Sintetizar e caracterizar catalisadores a base de zircônio (nitrato de zirconila);
- Modificar e caracterizar catalisadores a base de resinas superacidificadas;
- Avaliar a influência dessas classes de catalisadores na reação de desidratação da frutose;
- Avaliar comparativamente a eficiência catalítica dos catalisadores elaborados na formação do HMF, a partir da frutose;
- Avaliar a influência do parâmetro reacional (tempo reacional) para a produção do HMF nos sistemas catalíticos estudados.



### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados alguns aspectos gerais sobre o tema dessa dissertação, incluindo uma breve introdução sobre a biomassa e as características importantes do açúcar utilizado no trabalho, a frutose. Será descrita a importância do 5-hidroximetilfurfural (HMF) como molécula oriunda da biomassa e centro de uma nova plataforma da química fina. Finalizando, serão apresentados os sistemas existentes que permitem a produção do HMF a partir da conversão desse açúcar.

#### 3.1 CARBOIDRATOS

Carboidratos, também conhecidos como hidratos de carbono são compostos orgânicos constituídos exclusivamente por átomos de carbono (C), de hidrogênio (H) e de oxigênio (O). Dentro do grupo de carboidratos, encontram-se o amido, a celulose e os açúcares (FERREIRA; ROCHA, 2009).

A ligação entre dois açúcares simples (monossacarídeos) gera um dissacarídeo (sacarose, maltose, lactose). Já os carboidratos que são constituídos por dois ou até seis açúcares simples são chamados de oligossacarídeos e os que possuem maior número de monossacarídeos são chamados de polissacarídeos, tais como, a celulose, amido, glicogênio, entre outros (ATKINS; JONES, 1999).

Como o interesse da indústria química em fontes de matérias-primas renováveis está crescendo, o principal desafio é transformar a biomassa em carboidratos menores, os dissacarídeos (sacarose) e/ou monossacarídeos (glicose e frutose) para produzir substâncias que apresentam maior valor agregado. Esses carboidratos são os materiais renováveis com baixo custo e são considerados como as principais matérias-primas para a química verde (FERREIRA; ROCHA, 2009).

#### 3.2 AÇÚCARES

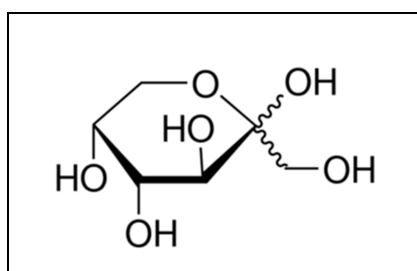
O termo açúcares caracteriza um grupo de carboidratos compreendendo um, dois ou mais grupos de sacarose. Os açúcares monossacarídeos, frequentemente denominados

açúcares simples, são compostos de cadeias de 2 a 7 átomos de carbono. Um desses átomos de carbono está ligado a um átomo de oxigênio aldeídico ou cetônico e os demais átomos de carbonos usualmente estão ligados a átomos de hidrogênio ou radicais hidroxila (LEWIS, 1997).

### 3.2.1 Frutose

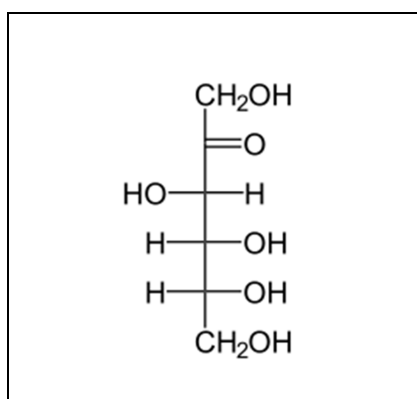
Barreiros, et al. (2005) caracterizam a frutose como um monossacarídeo encontrado de forma predominante em frutas e plantas, possuindo fórmula molecular idêntica a da glicose, ou seja,  $C_6H_{12}O_6$ . Esse açúcar foi isolado pela primeira vez em 1847 a partir da cana-de-açúcar. Igualmente à glicose, a frutose apresenta estruturas cíclica e acíclica, conforme mostram as Figuras 1 e 2. Em solução elas encontram-se em equilíbrio térmico.

Figura 1: Fórmula estrutural da frutose cíclica



fonte: Autor

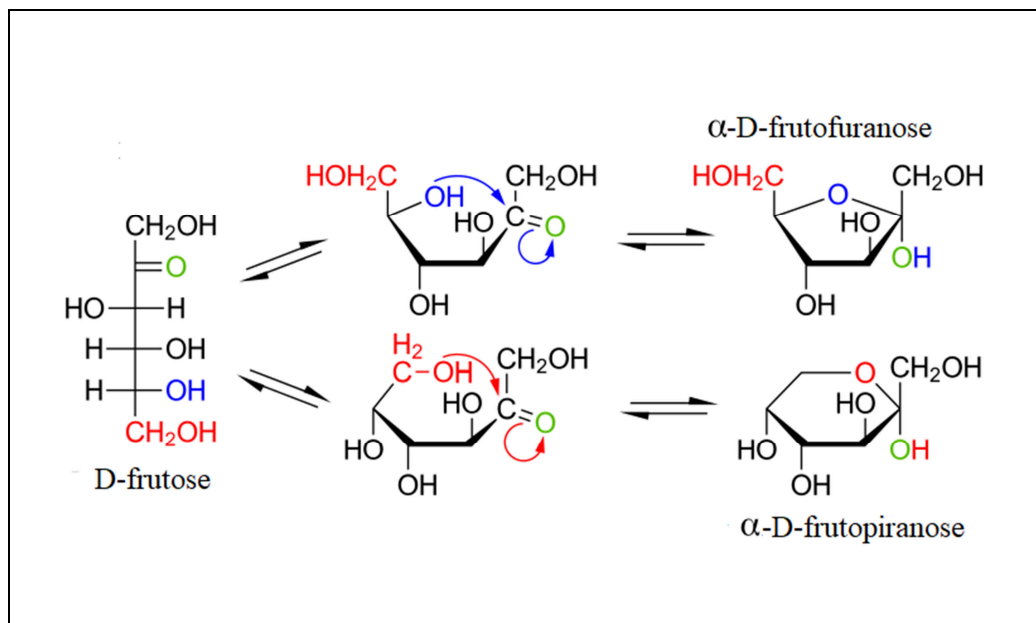
Figura 2: Fórmula estrutural da frutose acíclica



fonte: Autor

Esse açúcar é classificado como uma ceto-hexose devido à presença do grupamento cetona em sua estrutura. Se essa cetona, presente no C2 da forma aberta da frutose, reage com a hidroxila do C5, podem então se formar dois hemiacetais cíclicos de cinco membros, o  $\alpha$ -D-frutofuranose e  $\alpha$ -D-frutopiranosse, conforme mostra a Figura 3 (FABER, M.O., 2011).

Figura 3: Ciclização da frutose



fonte: Faber, M.O., 2011

A frutose possui grande interesse industrial como matéria-prima devido à sua abundância e pela sua aplicabilidade para a obtenção de diversos produtos e o desenvolvimento de processos, principalmente na área alimentícia e de bebidas. Se compararmos com a glicose, a frutose ainda apresenta um custo mais elevado, porém ao longo dos anos este custo vem sofrendo redução devido ao avanço tecnológico de processos para a sua obtenção (FERREIRA; ROCHA, 2009; FERREIRA; SILVA, 2009).

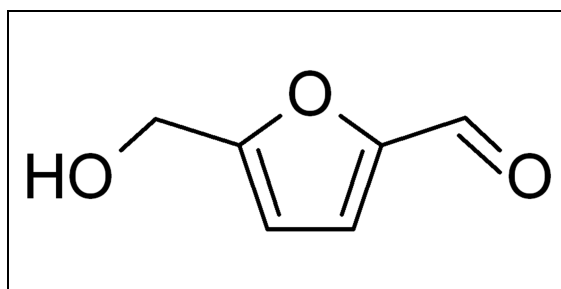
A frutose tem também sido utilizada na produção do 5-hidroximetilfurfural (HMF) e do ácido levulínico, dois importantes compostos orgânicos utilizados como intermediários na produção dos ácidos 5-hidroximetilfuróico e 2,5-furanodicarboxílico e a da 1,6-hexametilenodiamina, todos monômeros empregados como substitutos do ácido adípico, de ácido tereftálico, dos alquildióis e hexametilenodiamina na produção de poliamidas e de poliésteres (FERREIRA; ROCHA, 2009; WANG; NOLTE; SHANKS, 2014).

Hu et al. (2012) mostraram que os processos de produção do HMF tendo como reagente a frutose são mais atrativos, quando comparados com a glicose, uma vez é possível obter-se o HMF com seletividade superior a 60% em diferentes sistemas reacionais.

### 3.3 5-HIDROXIMETILFURFURAL (HMF)

O 5-(hidroximetil)-2-furaldeído (denominação referenciada pela nomenclatura da International Union of Pure and Applied Chemistry/IUPAC) e também chamado de 5-hidroximetilfurfural (HMF), foi sintetizado pela primeira vez por Düll e Kiermeyer (1835 apud LEWKOWSKI, 2001). Esses pesquisadores publicaram, após a sua descoberta, um método de síntese do HMF que, naquela época, era chamado de “oximetilfurfural”. Middendorp (1919) publicou novos resultados relacionados ao HMF, apresentando um novo método de síntese e descrevendo o mecanismo de reação correspondente. A estrutura química do HMF é composta por um anel furânico que possui dois grupos funcionais, aldeído e álcool, conforme se encontra mostrado na Figura 4. Essas funções orgânicas do HMF favorecem a sua conversão em diversos compostos químicos intermediários para a indústria química (LEWKOSWSKI, 2001).

Figura 4: Estrutura química do HMF.



fonte: Autor

A Tabela 1 apresenta as propriedades físico-químicas do HMF. O isolamento desse composto quando se apresenta em misturas reacionais em larga escala é difícil por meio de extração com solventes, destilação ou recristalização devido aos seguintes fatores: (a) alta solubilidade em meio aquoso e solventes polares; (b) baixa pressão de vapor; (c) baixo ponto de fusão; (d) instabilidade térmica e química.

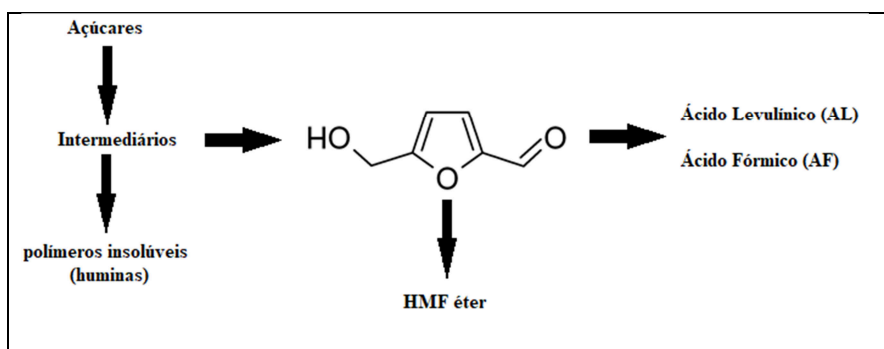
Tabela 1: Propriedades físico-químicas do HMF.

| Propriedades                                                                  |
|-------------------------------------------------------------------------------|
| fórmula molecular: $C_6H_6O_3$                                                |
| massa molar: $126,11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$                           |
| densidade: $1,29 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (a $25^\circ\text{C}$ , 1 bar) |
| faixa de fusão: $30 - 34^\circ\text{C}$                                       |
| faixa de ebulição: $114 - 116^\circ\text{C}$                                  |
| estado físico a temperatura ambiente: sólido                                  |
| cor: amarelo                                                                  |
| solubilidade em água: solúvel                                                 |

Fonte: autor “adaptado” de Merck Index, 2014

A síntese do HMF, a partir da frutose apresentada de forma esquemática na Figura 5, pode ser descrita como complexa devido à ocorrência de reações paralelas tais como a formação do ácido levulínico (AL), ácido fórmico (AF) e de polímeros de ácidos húmicos, os quais tem influência na eficiência do processo e que são os principais causadores do baixo rendimento em HMF. Embora a formação do ácido fórmico e do ácido levulínico afetem a produção do HMF, estes dois compostos possuem alto valor industrial agregado, especificamente na produção de ésteres, perfumes, fumo e de produtos utilizados em curtume (LEWKOWSKI, 2001 e HAYES et al., 2018).

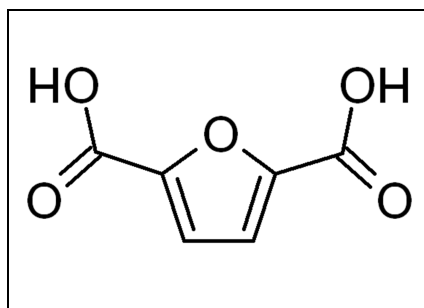
Figura 5: Esquema da síntese do HMF.



Fonte: Autor (adaptada a partir de LEWKOWSKI, J. (2001))

O HMF pode ser sintetizado a partir da celulose e de outros carboidratos, tais como a glicose, frutose e sacarose para, em seguida, obter o ácido 2,5-furanodicarboxílico (Figura 6), através de uma oxidação seletiva, gerando o material que pode vir a substituir o ácido tereftálico (AT) na produção de poliésteres, bem como, do poli(tereftalato de etileno)/PET (PARTENHEIMER; GRUSHIN, 2001; STAHLBERG et al., 2012 e SAHA,; DUTTA; ABU-OMAR, 2012).

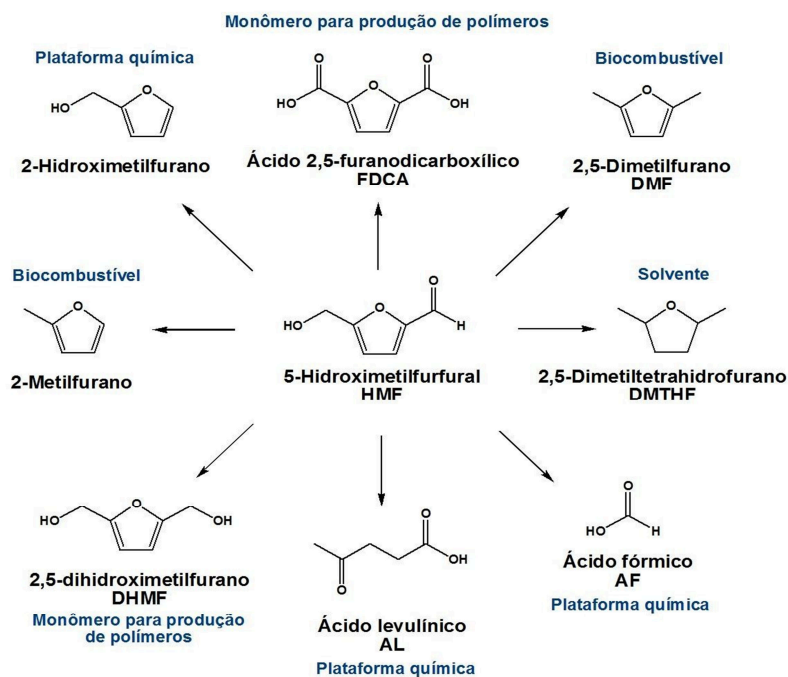
Figura 6: Estrutura química do ácido 2,5-furanodicarboxílico



Fonte: Autor.

Os compostos derivados do HMF (Figura 7) são intermediários com amplo potencial industrial, podendo adaptar facilmente a sua síntese para escala industrial. O HMF pode ser empregado como monômero para a produção de polímeros (ácido 2,5-furanodicarboxílico e 2,5-di(hidroximetil)furano), de biocombustíveis com octanagem semelhante ao do etanol e da gasolina (2,5-dimetilfurano e 2-metilfurano), de solventes e outros produtos da plataforma química (2-hidroximetilfurano, 2,5-dimetiltetrahydrofurano, ácido levulínico e ácido fórmico) (HU et al., 2012 e BOISEN et al., 2009).

Figura 7: HMF - precursor de produtos químicos comerciais.



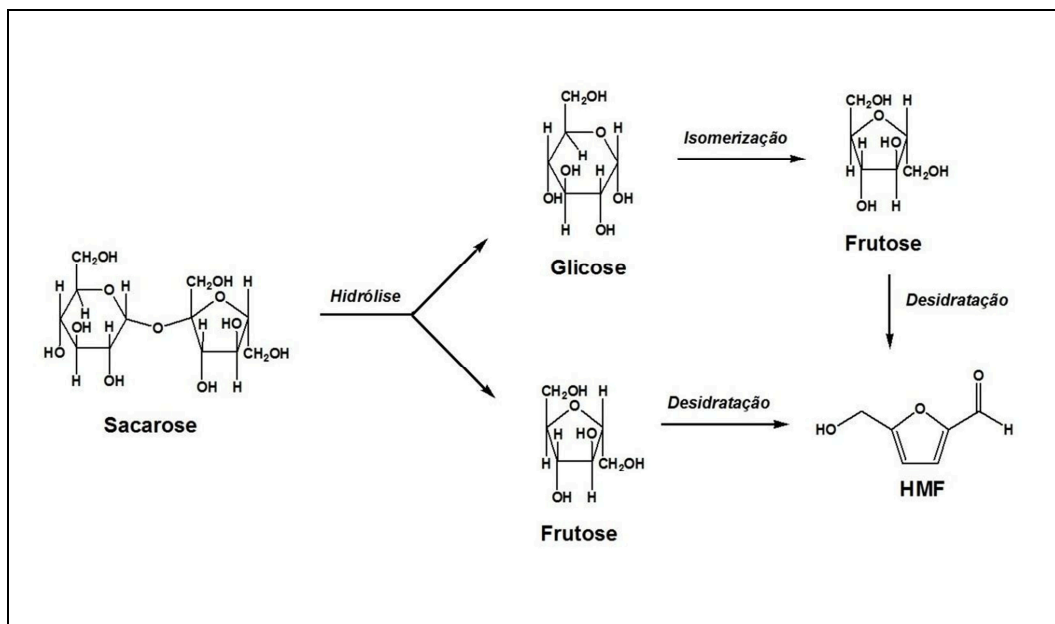
Fonte: Autor, adaptado de Boisen. et al. (2009) e Hu et al. (2012)

O principal foco das pesquisas sobre o HMF está relacionado ao processo de sua produção em larga escala com custo reduzido, pois este composto caracteriza-se como um precursor com grande potencial para diferentes áreas químicas que envolvem o uso de fontes renováveis.

### 3.3.1 Síntese do 5-hidroximetilfurfural (HMF)

A síntese do HMF pode ser realizada empregando a frutose, glicose ou sacarose como matéria-prima (Figura 8) sendo que o método mais fácil de obter o HMF é através da desidratação por catálise ácida da frutose. Ao utilizar-se a glicose é necessário combinar o processo de sua isomerização em frutose com o processo de desidratação da frutose. A utilização da sacarose nessa rota de produção é necessária que este açúcar sofra uma hidrólise que leva à formação de frutose e glicose e essa última deverá ser isomerizada em frutose para que a desidratação seja possível (TONG; MA; LI, 2010, CRISCI, et al., 2010, ZHANG et al., 2011 e CHUN, et al., 2010).

Figura 8: Esquema de síntese do HMF a partir da sacarose.



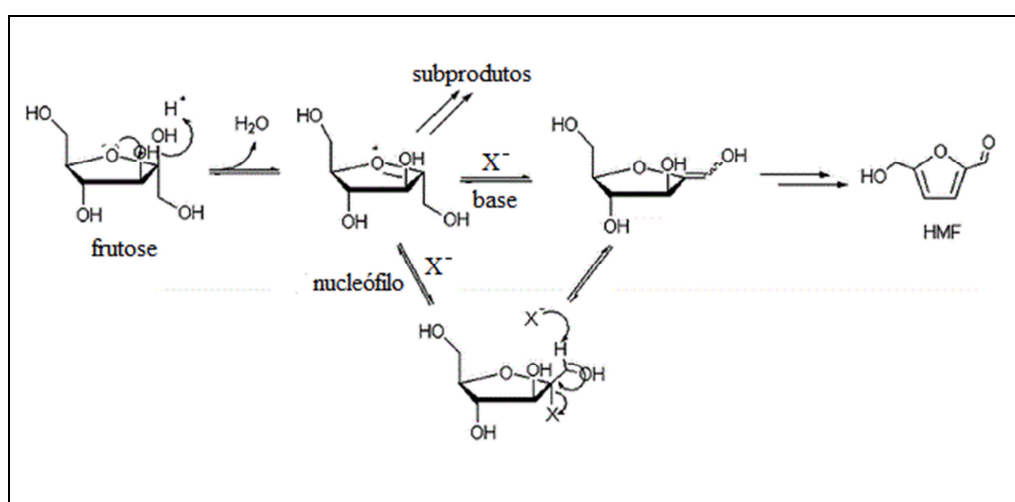
Fonte: Autor, adaptado de Zhang, Z. et al. (2011) e Chun, J.A, et al. (2010)

Antal et al. (1990) e Newth (1951) sugerem que a formação de HMF ocorre a partir da frutose através do intermediário enol cíclico, o 2,5-anidro-d-manose, formado na etapa de tautomerização. Nesse mecanismo a desidratação da frutose inicia-se pela protonação do

grupo hidroxila mais básico que é aquele diretamente ligado ao anel em posição alfa em relação ao oxigênio. Uma vez protonada a molécula da frutose, a desidratação é espontânea, gerando o intermediário enólico que se reorganiza para, em seguida, perder uma nova molécula de água, seguida por uma desprotonação que leva à formação do HMF e à regeneração do catalisador.

A Figura 9 exibe uma proposta de mecanismo que explica a desidratação da frutose com catalisadores ácidos, como é o caso dos sistemas catalíticos desenvolvidos neste trabalho.

Figura 9: Mecanismo de desidratação da frutose.



Fonte: Antal et al. (1990)

Do ponto de vista ecológico, os processos aquosos são muito convenientes, mas os resultados não são satisfatórios, pois os rendimentos em HMF encontram-se na faixa de 5% a 50%. Essa faixa de rendimento está associada à hidratação do HMF que favorece a formação dos ácidos levulínico e fórmico (CORMA; IBORRA; VELTY, 2007 e VAN PUTTEN, et al., 2013).

Diversos tipos de catalisadores têm sido utilizados para a desidratação da frutose. A Tabela 2 mostra os conjuntos de catalisadores mais utilizados nesses processos, os quais são: ácidos inorgânicos, ácidos orgânicos, sais orgânicos e inorgânicos, ácidos de Lewis, resinas trocadoras de íons e zeólitas.



Tabela 2: Principais catalisadores utilizados na produção do HMF.

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>ácidos orgânicos</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| ácido maléico, ácido oxálico, ácido levulínico, ácido p-toluenossulfônico                                                                                                                                                                                                                                   |
| <b>ácidos inorgânicos</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| ácido fosfórico, ácido sulfônico, ácido clorídrico, ácido iodídrico gerado in situ                                                                                                                                                                                                                          |
| <b>saís</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /SO <sub>3</sub> , piridina/PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , piridina/HCl, saís de alumínio, íons Th e Zr, fosfato de zircônio, ZrOCl <sub>2</sub> , VO(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , porfirinas de Zr, Cr, Ti, íons de Cr, Al, Ti, Ca |
| <b>ácidos de Lewis</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| ZnCl <sub>2</sub> , SnCl <sub>4</sub> , AlCl <sub>3</sub> , BF <sub>3</sub>                                                                                                                                                                                                                                 |
| <b>resinas trocadora de íons</b>                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| <b>zeólitas</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| <b>flúidos supercríticos</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                |

Fonte: adaptado de Corma, A, et al., (2007); Stahlberg, T et al., (2011) e Zhao, H et al., (2007)

Foi observado por Carlini et al. (2004) num estudo no qual os autores utilizaram uma solução aquosa de frutose de 6 e 30% em massa com o fosfato de vanádio como catalisador, tendo sido obtido um rendimento de 40,2% e 32,9% em HMF, respectivamente. Ao modificarem o sistema reacional para uma solução de frutose de 40% em massa e um catalisador de fosfato de vanádio, contendo íons Fe<sup>+3</sup>, em 30 minutos, foi observado um rendimento em HMF de 50,4% e uma seletividade 87,3% em HMF. Para os autores, esses catalisadores apresentam sítios ácidos de Lewis e Brønsted, o que aumenta a força ácida e permite melhorar a reação de conversão da frutose em HMF.

Na tentativa de diminuir as reações secundárias, novos sistemas catalíticos em meio aquoso foram testados. Como exemplo pode-se citar Hansen et al. (2011), os quais estudaram a conversão da frutose e glicose em HMF em meio aquoso, sendo o ácido bórico utilizado como catalisador, uma vez apresentar propriedades de ácido de Lewis fraco. Este ácido foi usado na presença de NaCl e MIBK (metilisobutilcetona) como solvente de extração. Esses autores reportaram que a conversão da frutose se mostrou mais ativa na formação do HMF com um rendimento de 60%, contra 14% a partir da glicose. Com isso, Hansen et al. (2011) confirmaram a dificuldade de formação do HMF em sistemas aquosos.

Em sistemas aquosos, Nakajima et al. (2011) relataram que o ácido nióbico (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.nH<sub>2</sub>O) caracteriza-se como um ácido Lewis eficiente, sendo capaz de converter a glicose em HMF. Em quantidades elevadas desse ácido a etapa de isomerização da glicose em frutose é eficaz e a formação do HMF ocorre sob a influência do ácido de Lewis. Os rendimentos obtidos em HMF ficaram na faixa compreendida entre 20 a 25%, usando

quantidades iguais de glicose e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Modificando o ácido nióbico com ácido fosfórico, os autores observaram um aumento no rendimento em HMF a partir da glicose para 30 a 36%, também utilizando quantidades iguais de catalisador e glicose.

Outro trabalho realizado em meio aquoso utilizando nanotubos de titânio como catalisador foi estudado por Kitano et al. (2010) para a formação de HMF, a uma temperatura de 120 °C. Nesse meio reacional, o catalisador promoveu a conversão da frutose e glicose em HMF com rendimentos de 16% e 14%, respectivamente. Esses autores explicam a formação do HMF devido à presença de uma acidez de Lewis associada aos sítios de Brønsted sobre a superfície dos nanotubos de titânio.

Sabendo da importância que catalisadores com propriedades ácidas apresentam nos processos de produção do HMF, Souza et al. (2012) salientam que a função dos sítios ácidos de Lewis, não são importantes apenas na isomerização da glicose em frutose, mas também na reação de desidratação da frutose.

Nesse mesmo contexto, estudos relatam que os ácidos inorgânicos (ácidos de Brønsted) também são importantes nos processos de conversão de açúcares em HMF. Dentre esses estudos, Dumesic et al. (2008) realizaram a síntese do HMF utilizando catalisadores ácidos inorgânicos ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) mantendo o pH no valor igual a 1,5 durante a reação. O sistema reacional era composto por uma fase aquosa (água:DMSO, 1:1, massa) e uma fase orgânica de extração do HMF (MBIK:2-butanol, 7:3, em massa). Utilizando uma solução aquosa de glicose como fase reativa (10% em massa) os resultados de conversão do açúcar e de seletividade em HMF foram diferentes para cada catalisador utilizado. Com a utilização do ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), a conversão da glicose obtida foi de 48%, tendo convertido o HMF com 36% de seletividade. Os ácidos clorídrico e fosfórico permitiram obter uma seletividade em HMF de 41% e 48% e uma conversão de 47% e 36%, ambas respectivamente.

Ao utilizar-se a frutose como material de partida em solução aquosa (30% em massa), resultados superiores foram encontrados. Utilizando-se soluções de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{HCl}$  foram obtidas 65%, 66% e 73% de seletividade em HMF, respectivamente. As conversões atingidas nestes sistemas reacionais foram de 80% para o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , de 75% para o  $\text{HCl}$  e de 65% para o  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (DUMESIC et al., 2008).

Por outro lado, Souza et al. (2012) estudaram a desidratação da frutose em sistema aquoso usando ácidos orgânicos como catalisador, os quais consistiam de 20%, em massa de ácido acético ou de ácido fórmico. No caso desses dois ácidos orgânicos, foi observada ser essencial a existência de água no meio reacional, uma vez que, foi observada uma redução drástica dos rendimentos em HMF (43 a 53%) quando esses ácidos foram utilizados na forma anidra. Esse resultado está relacionado à forte acidez do meio reacional. Utilizando-se o ácido láctico, o melhor resultado foi obtido em uma solução contendo 50% em massa deste ácido, com formação de HMF com 64% de rendimento. Esses resultados mostram que os ácidos carboxílicos, que se caracterizam como ácidos fracos, possuem acidez necessária para realizar a conversão da frutose em HMF.

Uma alternativa para dificultar a decomposição do HMF e também a sua reidratação em sistemas aquosos pode ser obtida através da utilização de uma solução aquosa contendo uma mistura de solvente orgânico (acetona, 2-butanol e éter etílico) no sistema reacional. Segundo Gomes et al. (2015), a mistura de água/solventes orgânicos permitiu um incremento no rendimento em HMF entre 50% e 60% (relação de 1:1, em volume entre os solventes), enquanto que em meio aquoso e sem o uso de solventes, o rendimento em HMF foi de 34%. A conversão de frutose atingiu quase 100% em todas as reações quando foi empregada a mistura dos dois solventes ou então apenas água e o  $\text{H}_3\text{PO}_4$  como catalisador.

Outros sistemas reacionais também foram otimizados adicionando-se os solventes dimetilsulfóxido (DMSO) ou 1-metil-2-pirrolidinona (NMP) à fase aquosa, conseguindo assim obter HMF a partir de uma solução 20% de frutose (em massa). Chheda et al. (2007) em seu estudo observou que o HMF pode ser produzido com uma seletividade superior a 80% tendo como material de partida um polissacarídeo constituído por unidades monoméricas de frutose ou de inulina, quando utilizado um sistema de reator bifásico. Nesse experimento foi obtido como resultado, 81% de seletividade em HMF, a partir da desidratação da frutose sendo catalisada por resina trocadora de íons modificada a 90 °C. Esse processo foi realizado utilizando um sistema bifásico em que a fase aquosa foi modificada através da adição de DMSO e que o metil terc-butil cetona foi utilizado como solvente extrator do HMF.

Com a adição do solvente pirrolidinona à fase aquosa, Chheda et al. (2007) obtiveram o HMF com 85% de seletividade. Entretanto, a utilização da pirrolidinona ao invés de dimetilsulfóxido (DMSO), dificultou o processo de separação do HMF. Em outro trabalho realizado na ausência de catalisador, adicionando-se DMSO e diclorometano (DCM) como

solventes de extração a 90 °C à fase aquosa, uma seletividade em HMF de 77% foi alcançada, indicando que os dissacarídeos podem ser processados usando um sistema bifásico, eliminando dessa maneira uma das etapas de processamento de hidrólise.

Um estudo realizado por Mendonça et al. (2015) relata a produção de HMF utilizando-se glicose em um sistema água:acetona (1:2, em volume) saturado com cloreto de sódio (NaCl) e usando  $\text{H}_3\text{PO}_4$  como catalisador. Esses autores utilizaram esse sal, uma vez encontrar-se relatado que em sistemas aquosos, alguns trabalhos utilizam o cloreto de sódio com o intuito de facilitar a partição do HMF na fase extratora, favorecendo assim o aumento do rendimento em HMF sem a utilização de solventes com alto ponto de ebulição. Rendimentos superiores a 50% em HMF foram obtidos quando foi utilizado 0,8%, em massa, de catalisador a 200 °C durante 8 minutos. Nos estudos previamente citados foram utilizadas soluções diluídas de glicose, resultando em baixas concentrações de produto, aumentando dessa forma o custo da separação e da purificação.

Para minimizar a formação de reações secundárias, Roman-Leshkov et al. (2010) utilizaram, para a desidratação da frutose em HMF, um sistema bifásico constituído por DMSO, poli(1-vinil-2-pirrolidinona), frutose (10%, em massa) e ácido clorídrico como catalisador na fase aquosa e metil terc-butil cetona e 2-butanol na fase orgânica para aumentar a extração do HMF da solução aquosa, em que ocorre a formação do HMF. Neste processo, o HMF foi extraído continuamente para a fase orgânica resultando em 80% de seletividade em HMF e uma conversão de 90%.

As zeólitas caracterizam-se como uma classe de catalisadores que se encontra sendo utilizada na produção de HMF. Estes catalisadores estão sendo utilizados nos processos de conversão de açúcares devido às suas propriedades ácidas ou básicas, por apresentarem estabilidade em soluções aquosas ou em solventes orgânicos e por resistirem a altas temperaturas reacionais de até 300 °C.

Um exemplo disso, é o estudo de Lourvanij et al. (1993) que empregou como catalisador heterogêneo a zeólita Y na sua forma protonada (HY), para produzir o HMF de forma seletiva a partir da conversão da glicose. Eles utilizaram uma solução aquosa (12% em massa de glicose) com zeólita HY, variando a temperatura de 110 °C a 160 °C, o tempo de reação e a concentração do catalisador. Utilizando-se esse sistema foi possível notar que a conversão da glicose é maior e mais rápida quando submetida a maiores temperaturas. A conversão da glicose a 130 °C foi de 80% após 24 horas e de 100% para a temperatura de 160

°C depois de decorridas 8 horas de reação. Porém, este sistema reacional não se mostrou eficiente na formação do HMF, pois a seletividade em HMF foi de aproximadamente 10%.

Outro estudo de conversão da glicose empregando como catalisador zeólita Fe/HY foi conduzido por Ramli et al. (2016) de forma a produzir o HMF e também o ácido levulínico (AL). Como no estudo elaborado por Lourvanij et al.(1993), o sistema catalítico não favoreceu a formação de HMF (11,4% de rendimento após 4 horas a 120 °C), porém se mostrou eficiente na produção de AL com 66% de rendimento (100% de conversão a 180 °C). Ainda nesse sistema catalítico proposto por Ramli et al. (2016) a formação do HMF foi favorecida a baixas temperaturas com o tempo de reação prolongado ou a temperaturas mais elevadas com a diminuição do tempo de reação. No entanto, sob uma temperatura de 200 °C, o HMF foi sintetizado com baixa seletividade provavelmente devido a produção de compostos húmicos, um conjunto de subprodutos obtidos nos processos de síntese do HMF.

O HMF também pode ser obtido através de sistemas reacionais em condições subcrítica e supercrítica. O estudo realizado por Bicker et al. (2003) é um exemplo disso. Nesse experimento utilizaram uma mistura de acetona-água (9:1, em massa) subcrítica e supercrítica em presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> no sistema reacional. Com a realização desse trabalho foi constatado que a produção do HMF se mostrou efetiva a partir da utilização da frutose, atingindo-se a seletividade máxima de 75%, a 180 °C e a 20 MPa. Além disso, esse estudo mostrou que a pressão não influenciou os valores de seletividade em HMF e de conversão do açúcar.

Diferentes meios reacionais foram estudados por Esmaili et al. (2016) na síntese do HMF, tais como aquecimento convencional, radiação de micro-ondas e ultrassom. A reação na qual foi utilizado ultrassom ocorreu um rendimento de 53% e seletividade de 72%, após 12 minutos de reação, enquanto que com o aquecimento convencional até atingir-se a temperatura de 80 °C, e utilizando-se metil terc-butil cetona como solvente, foram necessárias 2 horas para atingir-se um rendimento de 57% e seletividade de 81%. Utilizando-se o meio reacional constituído por água e metil terc-butil cetona ocorreram incrementos do rendimento (87%) e da seletividade (92%). Nas reações submetidas às radiações micro-ondas foi possível obter-se o HMF após 80 segundos. Entretanto, o aumento na velocidade dessa reação levou a um rendimento em HMF de 38%.

Outro trabalho realizado por De et al. (2011) utilizando radiações micro-ondas em meio aquoso utilizando como catalisador cloreto de alumínio, relata a formação de HMF

através da conversão de diferentes açúcares (frutose, glicose e sacarose) e polissacarídeos (inulina e amido), a 120 °C, com rendimentos iguais a 53,9% e 21,1%, respectivamente, após um intervalo de 5 minutos. Um rendimento similar em HMF também foi observado quando empregou-se DMSO para a reação de conversão de frutose, glicose, sacarose, inulina e amido. Os rendimentos em HMF a partir do amido e inulina foram comparativamente inferiores quando comparados com os obtidos a partir da frutose e glicose. No entanto, os autores consideraram que a síntese direta do HMF a partir do amido e da inulina é certamente uma rota alternativa promissora para a produção de HMF, pois de acordo com De et al. (2011), o catalisador utilizado ( $\text{AlCl}_3$ ) mostrou-se eficaz para converter os polissacarídeos testados (amido e inulina) em HMF, em meio aquoso, sob radiações micro-ondas com rendimento máximo igual a 32,5%.

Utilizando radiações micro-ondas, Qi et al. (2008) conseguiram um resultado semelhante aos relatados por De et al. (2011) em relação à conversão da frutose, utilizando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como catalisador e uma mistura 7:3 (em massa) de acetona/DMSO como solvente. A conversão desse açúcar foi de 97,3% com um rendimento em HMF de 47 %. Ao realizar a modificação do substrato para glicose e dióxido de titânio/ $\text{TiO}_2$  como catalisador, a conversão obtida foi de 50% e o rendimento não excedeu 8%. Comparativamente, Qi et al. (2008) concluem que, em condições semelhantes, a utilização de radiações micro-ondas apresentou resultados superiores em termos de rendimentos e conversões quando comparados aos realizados no sistema de aquecimento convencional.

Hansen et al. (2009) complementam que, independentemente da potência aplicada durante o processo, rendimentos relacionados ao HMF, sob radiações micro-ondas e com a utilização de baixas concentrações do material de partida (açúcares) a produção de polímeros insolúveis foi minimizada. Utilizando-se um sistema catalítico ácido homogêneo (HCl) com concentrações iniciais da solução aquosa de frutose acima de 27%, em massa, foi atingido um rendimento de 53%, acompanhado de uma conversão igual a 95%.

### **3.3.2. Processos de produção do 5-hidroximetilfurfural (HMF) a partir da frutose**

Bicker et al, (2003) classificaram os vários processos de produção do HMF em cinco métodos, dependendo do tipo de solvente e da temperatura do processo: processo aquoso abaixo de 200 °C, processo aquoso acima de 200 °C, processos em meio não aquoso, processo

em solventes misturados e processos sem solvente (processo com irradiação de micro-ondas).

A formação do HMF é muito complexa, pois inclui uma série de reações laterais, que influenciam fortemente a eficiência do processo (LEWKOWSKI, 2001). A eficiência da reação de desidratação da frutose é avaliada pela seletividade ao HMF, definida como o número de moles de HMF produzido dividido pelo número de moles de frutose reagido (ROMÁN-LESHKOV et al., 2007). A decomposição em ácido levulínico e a polimerização em ácido húmico são os fatores mais importantes na diminuição do rendimento ao HMF. Estudos mostram que a reação de decomposição do açúcar em solução aquosa forma quatro grupos de produtos: de isomerização, de desidratação, de fragmentação e de condensação. Os processos aquosos e não aquosos geram 37 produtos, e a polimerização ocorre em ambos os meios (LEWKOWSKI, 2001).

A desidratação da frutose a HMF em água é geralmente não seletiva, no entanto rendimentos maiores que 90% são obtidos em presença de solventes apróticos tais como o dimetilsulfóxido (DMSO). A desidratação da frutose em presença de um catalisador de resina de troca iônica a 90 °C em um sistema bifásico usando uma fase aquosa reativa modificada por DMSO e usando o metilisobutilcetona (MIBK) como solvente extrator, obteve com 50% de aumento do conteúdo de DMSO um aumento na seletividade ao HMF de 47% para 81% e o dobro da taxa de desidratação. Na presença de outro modificador aprótico, o N-metil-2-pirrolidona (NMP) observou-se um aumento na seletividade ao HMF a 85% para um nível de 60% em massa do NMP. Contudo, o NMP tem transporte mais alto para a fase orgânica se comparado ao DMSO, desse modo dificultando o procedimento de separação do HMF. A reação de desidratação também pode ser realizada sem nenhum catalisador na presença de 5:5 (em massa) água:DMSO a 120 °C, com seletividade ao HMF de cerca de 77%. A mudança do solvente extrator para diclorometano (DCM) a 120 °C, para a reação sem o catalisador, apresenta uma melhora de quatro vezes nas taxas de reação enquanto ainda alcançam 80% de seletividade ao HMF. Contudo, o transporte de DMSO no DCM é da ordem de 8,5%, em massa, comparado a 1,5%, em massa, na presença do metil terc-butil cetona, o que aumenta o custo de separação (CHHEDA e DUMESIC, 2007).

Utilizando fluidos sub- e supercrítico também é possível desidratar a frutose para produzir o HMF. A desidratação da frutose em uma mistura acetona/água (90:10) com ácido sulfúrico como catalisador, mostra que para concentrações do catalisador acima de 20 mmol/L, a seletividade ao HMF alcança um patamar de cerca de 75%, para um tempo de residência entre 80 s e 120 s, além de não haver influência da pressão sobre a seletividade ao HMF e a

conversão. A seletividade ao HMF e a taxa de conversão aumentam com a diminuição das quantidades de água no meio reacional (BICKER et al., 2003). Para a desidratação da frutose a HMF em água subcrítica, com catalisador heterogêneo de fosfato de zircônio, sob condições operacionais dentro do reator (3,35 MPa e 240 °C), obtém-se a melhor seletividade ao HMF, de aproximadamente 61% para cerca de 80% de conversão da frutose (1%, em massa), operando-se com tempo de residência de 120 s e uma proporção catalisador/frutose de 1:2. Com o aumento do tempo de residência, o rendimento ao HMF inicialmente aumenta e, posteriormente diminui devido a reações de polimerização (ASGHARI e YOSHIDA, 2006).

A aplicação de líquidos iônicos ácidos como catalisadores também resulta na desidratação da frutose a HMF, usando como fonte de aquecimento a radiação de micro-ondas. Segundo Bao et al. (2008) a irradiação de micro-ondas fornece uma conversão mais efetiva para a desidratação da frutose quando comparada a um banho térmico de óleo convencional, já que são necessários apenas 2,8% do tempo gasto para se atingir a mesma conversão em condições reacionais idênticas. Em termos de conversão da frutose e rendimento ao HMF o líquido iônico do tipo ácido de Lewis é mais efetivo para a desidratação da frutose a HMF do que o líquido iônico do tipo ácido de Brønsted. Assim, o aumento da temperatura também é favorável para o aumento de rendimento ao HMF. Líquidos iônicos ácidos imobilizados em sílica gel (ILIS) e sílica gel modificada com ácido, sob as condições reacionais investigadas, são catalisadores efetivos para a reação de desidratação da frutose a HMF, resultando em altas conversões (92,1–100%) e com rendimento médio ao HMF (60,2–70,1%). Embora o desempenho catalítico da sílica gel modificada com ácido para a reação de desidratação da frutose a HMF seja aproximadamente igual ao do ILIS, ela mostra capacidade inferior no que diz respeito ao uso do catalisador reciclado. O ILIS pode ser reutilizado no mínimo sete vezes sem perdas significativas na conversão da frutose e no rendimento ao HMF (BAO et al., 2008).

A desidratação da frutose catalisada por ácido executada em micro reator em batelada a 90°C, usando cloreto de 1-H-3-metilimidazol, atuando como solvente e catalisador fornece rendimento ao HMF de 92% alcançado no intervalo compreendido entre 15-45 min. A frutose é transformada em HMF com alto rendimento e sem decomposições adicionais e o produto pode ser completamente extraído da fase aquosa de maneira contínua com éter dietílico ou por etapas. Depois da extração com éter dietílico, o líquido iônico pode ser reciclado como está ou depois da remoção da água formada durante o curso da reação (MOREAU et al., 2006).

Ainda que vários solventes extratores possam gerar altas seletividades ao HMF, o uso



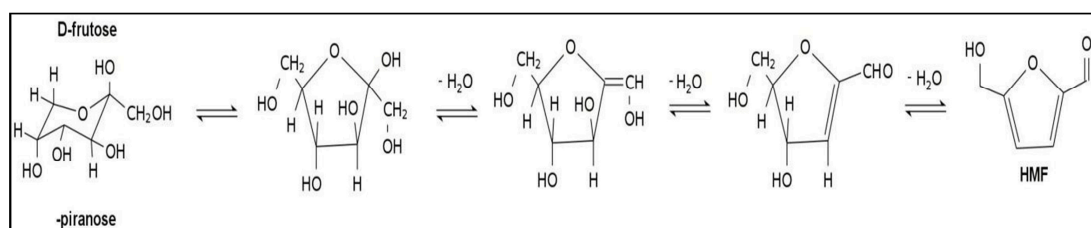
de 1-butanol como solvente é vantajoso para aplicações biomássicas, já que solventes como o 2-butanol são obtidos de produtos derivados de petróleo, enquanto 1-butanol pode ser produzido pela fermentação de carboidratos derivados de biomassa. Também, ao contrário dos solventes insaturados tais como o tolueno ou metil terc-butil cetona, o 1-butanol é inerte no passo posterior do processo (hidrogenólise do HMF) proposto. A reação de desidratação usando 1- butanol numa fase aquosa saturada com cloreto de sódio mostrou um rendimento igual a 30,0% e uma seletividade ao HMF de 82%. Observou-se também que a seletividade ao HMF é independente da quantidade de ácido nos experimentos na faixa de concentrações de HCl de 0,01 a 0,25 M (ROMÁN-LESHKOV et al., 2007).

### 3.3.3 Mecanismos de desidratação da frutose

Os mecanismos da transformação de um açúcar em HMF via desidratação são descritos para diferentes meios reacionais. Estudos mais antigos sobre o mecanismo foram realizados através da medição da taxa de desaparecimento da frutose, e não forneceram um detalhamento dos intermediários envolvidos na reação (AMASERAKA et al., 2008).

ANTAL et al. (1990) relataram a ocorrência da reação em solução aquosa 2 mM de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a diferentes temperaturas e pressões, monitorando as concentrações de D-frutose, e os produtos-chave, o ácido levulínico, ácido fórmico, furfural e HMF. Os autores propuseram um mecanismo que envolve um cátion frutofuranosil como um intermediário chave, conforme mostra a Figura 10.

Figura 10: Via reacional para desidratação da frutose catalisada por ácido.

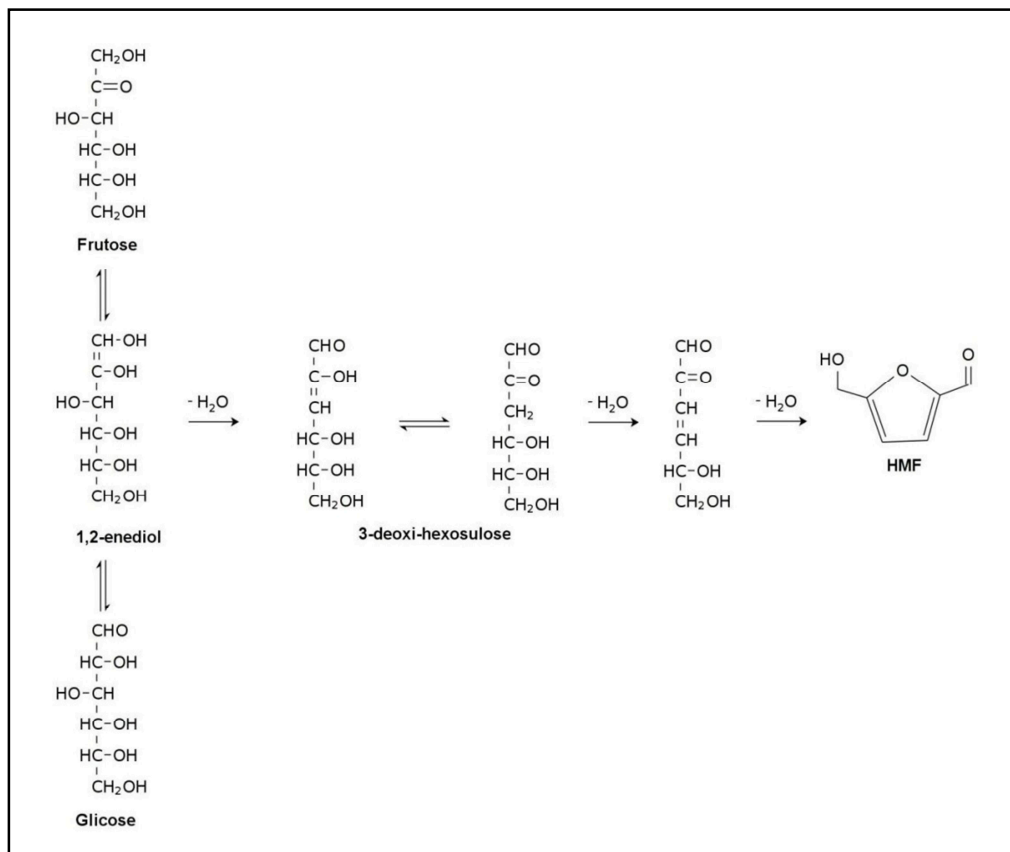


Fonte: ANTAL et al. (1990)

Segundo Román-Leshkov et al. (2006), a desidratação da frutose em presença de um catalisador ácido produz HMF e vários subprodutos, ocorrendo por duas vias distintas, através de intermediários de cadeia aberta ou de intermediários cíclicos frutofuranosídicos.

Moreau et al. (1996) afirmaram que devido à presença de pequenas quantidades de glicose e manose resultantes de isomerização de frutose, parece mais conveniente considerar a rota acíclica como o mais provável para a desidratação da frutose com um intermediário chave, o 1,2-enediol. A presença do 1,2-enediol conta para a isomerização da frutose em manose e glicose, como mostra a Figura 11.

Figura 11: Diagrama esquemático da desidratação da frutose.

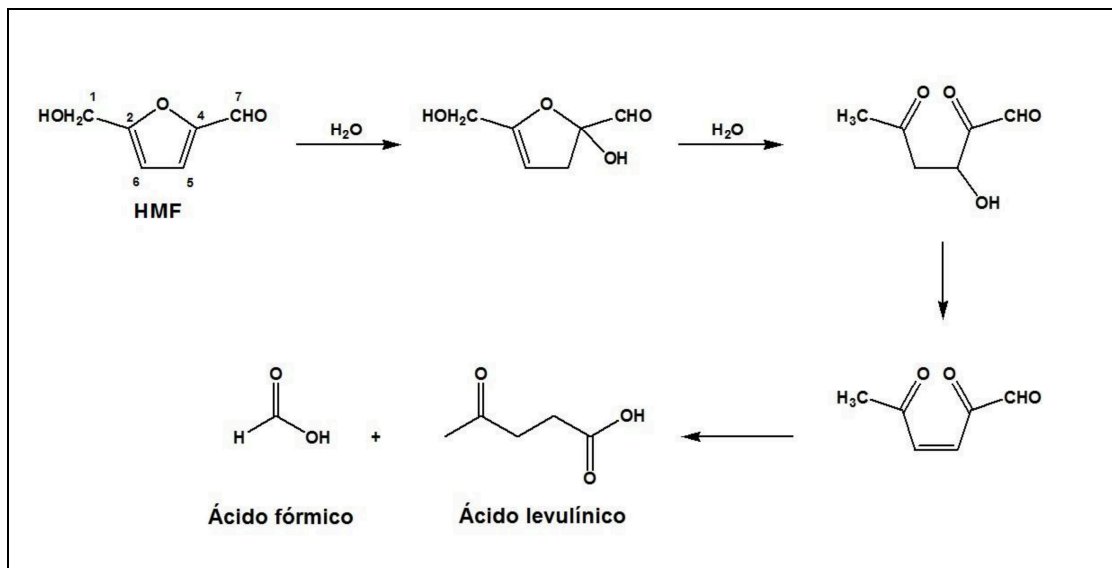


Fonte: Moreau et al (2006)

### 3.3.4. Reações de Reidratação e Degradação do HMF

Durante o processo de conversão de hexoses e pentoses em HMF pode ocorrer uma sequência de reações paralelas. Entre elas, na presença de duas moléculas de água, o HMF pode sofrer uma reidratação, formando assim, o ácido fórmico (AF) e o ácido levulínico (AL). De acordo com Horvat et al.(1985), a formação desses ácidos é resultado da adição de duas moléculas de água, respectivamente, aos C(4) e do C(5) do anel furânico, gerando uma sequência de intermediários que levam aos ácido fórmico (AF) e levulínico (AL), conforme mostrado na Figura 12.

Figura 12: Diagrama exemplificando a reidratação do HMF



Fonte: HORVAT, J. et al (1985)

O ácido fórmico (AF) e o ácido levulínico (AL) podem ser preparados a partir da frutose ou do HMF, contudo outros carboidratos podem ser empregados como matérias-primas, tais como a inulina, a celulose e o amido, todos esses obtidos por processos de catálise ácida. Fora do contexto alimentar, a produção destes ácidos pode ser considerada como uma das principais aplicações da frutose.

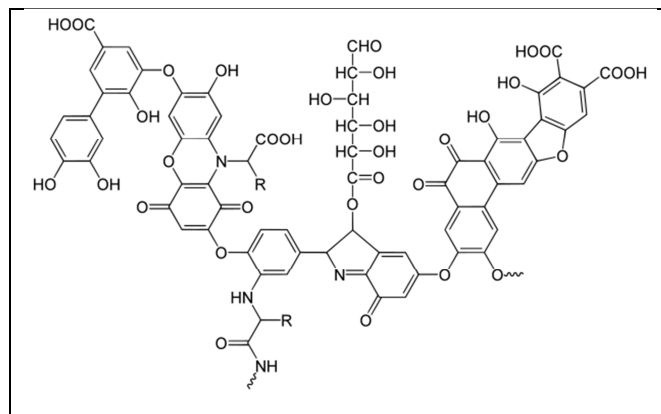
De outra forma, por intermédio da conversão de açúcares catalisada por ácidos, reações de polimerização cruzada podem ocorrer em todo o processo reacional, conduzindo também à produção de polímeros solúveis, como também de polímeros insolúveis.

Os compostos húmicos, também conhecidos por huminas, são compostos carbonáceos com morfologia heterogênea (presença de cristais e áreas porosas) e considerados materiais polidispersos com estrutura molecular desconhecida. Os compostos húmicos são formados durante o tratamento hidrotérmico de açúcares em condições ácidas para a produção de HMF, furfural e ácido levulínico.

Até o momento, os compostos húmicos foram muito pouco estudados, no que diz respeito ao mecanismo de sua formação e a sua estrutura molecular. Alguns estudos sugerem que esses compostos são formados por polímeros constituídos por anéis furânicos e que as suas estruturas dependem das condições reacionais, tais como, a estrutura da matéria-prima, concentrações de reagentes, temperatura e tempo de reação. Hoje o que mais se sabe a

respeito destes compostos é que correspondem a materiais obtidos por carbonização hidrotermal preparados a partir de carboidratos ou biomassa (Figura 13).

Figura 13: exemplo de estrutura do ácido húmico

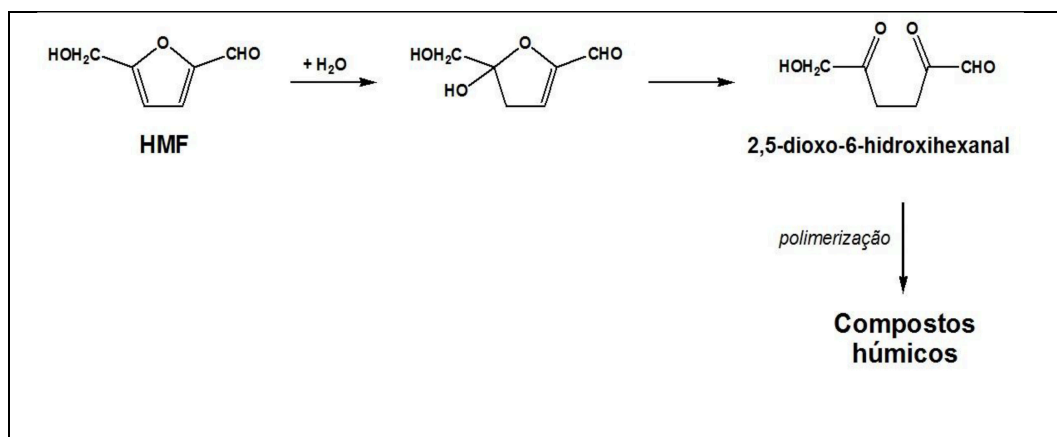


Fonte: Sumerskii et al. (2010)

De acordo com Sumerskii et al. (2010) os compostos húmicos são constituídos de anéis furânicos (60%) ligados a éter (20%) ou a ligantes acetal alifáticos formados através de processos de policondensação. Lund et al. (2011) sugerem que estes compostos são formados a partir de 2,5-dioxo-6-hidroxiexanal (DHH), provenientes da reidratação do HMF, o qual sofre uma condensação aldólica com o grupo carbonila presente no HMF. Esses autores destacam também que o ácido levulínico não está relacionado à formação de huminas e que a incorporação do HMF depende da grande quantidade deste durante a conversão dos açúcares por catálise ácida, não podendo se formar a partir dos açúcares.

Por outro lado, a composição das huminas apresentada por Van Zandvoort et al. (2015) é resultado de reações de condensação entre açúcares, HMF e intermediários, durante o processo de desidratação de carboidratos, conforme mostrado na Figura 14. Estas reações de condensação ocorrem através das ligações na posição  $\alpha$  ou através de substituições na posição  $\beta$  do HMF via ataque nucleofílico. Além do mais, os pesquisadores citados anteriormente concordam com o que Lund et al. (2011) sugeriram em relação ao AL: esse ácido não é incorporado nas huminas, ainda que seja possível a condensação aldólica do HMF com o grupo cetona do ácido levulínico.

Figura 14: Diagrama de conversão química do HMF em huminas.



Fonte: Patil e Lund (2011)

### 3.4 SOLVENTES

A principal função do solvente numa reação é promover o contato entre reagentes e catalisadores através de uma boa solubilização. Entretanto, diversas pesquisas têm mostrado que, para a síntese de HMF, o solvente tem papel fundamental no rendimento da reação.

As primeiras pesquisas tendo como objetivo a produção de HMF começaram a aparecer ao redor de 1875, utilizando-se água como solvente. Os solventes orgânicos só passaram a ser utilizados para extração na década de 50 e como sistema bifásico no final dos anos 70, ambos do século anterior, quando também começaram a ser utilizados isoladamente no sistema de reação (TEONG; YI; ZHANG, 2014).

#### 3.4.1 Sistema aquoso

A água foi o primeiro solvente a ser testado, provavelmente devido a capacidade de solubilizar os carboidratos, além do seu baixo custo e seguridade ambiental. No entanto, a seletividade para o HMF em sistema aquoso mostrou-se baixa em diversos trabalhos publicados. Rendimentos por volta de 50% têm sido alcançados para a frutose em sistemas aquosos (CARLINI et al., 2004; DE; DUTTA; SAHA, 2011; RANOUX et al., 2013; WU et al., 2013), enquanto que para a glicose, os rendimentos reportados dificilmente chegam a 40% (DE; DUTTA; SAHA, 2011; WU et al., 2013).

Sistemas aquosos demonstraram o favorecimento da reidratação do HMF em ácido levulínico e ácido fórmico, além de levar a um aumento das reações de polimerização e formação de substâncias húmicas, também denominadas huminas (SANBORN, 2009).

Sendo assim, a maioria das investigações em sistemas aquosos tem focado na busca de catalisadores que possam aumentar o rendimento da reação, diminuindo as reações laterais. Alguns dos resultados dessas pesquisas podem ser vistos na Tabela 3.

Tabela 3: Resultados obtidos na conversão de HMF em sistema aquoso

| condições                                       | de     | reação | resultados |        |       |                         |
|-------------------------------------------------|--------|--------|------------|--------|-------|-------------------------|
| catalisador                                     | temp   | tempo  | conv.      | selet. | rend  | ref.                    |
| AlVOP                                           | 80 °C  | 2 h    | 75,9%      | 75,8%  | 57,6% | (CARLINI et al., 2004)  |
| CrVOP                                           | 80 °C  | 2 h    | 58,2%      | 87,8%  | 58,2% | (CARLINI et al., 2004)  |
| MnVOP                                           | 80 °C  | 1 h    | 45,6%      | 91,2%  | 41,5% | (CARLINI et al., 2004)  |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                  | 155 °C | 12 min | 72,3%      | 57,0%  | 41,5% | (WU et al., 2013)       |
| AlCl <sub>3</sub>                               | 120 °C | 5 min  |            |        | 52,1% | (DE; DUTTA; SAHA, 2011) |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                  | 180 °C | 10 min | 80,0%      | 35,0%  | 28,0% | (BICKER et al., 2015)   |
| Nb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> | 100 °C | 1 h    | 25,1%      | 92,0%  | 23,0% | (CARLINI et al., 1999)  |

Fonte: Autor

### 3.4.2 Sistema orgânico

Sistemas orgânicos têm a vantagem de reduzir a decomposição de HMF e sua reidratação. Entretanto, os carboidratos tipicamente possuem baixa solubilidade nos solventes orgânicos mais comuns.

O dimetilsulfóxido (DMSO) é um dos solventes orgânicos utilizados mais estudados nas últimas décadas, como pode ser visto na Tabela 4. Altos rendimentos têm sido alcançados com a utilização desse solvente, inclusive sem o uso de catalisadores, embora, por vezes, alguns resultados serem conflitantes. Entre esses estudos, Sidhpuria et al. (2011), por exemplo, reportaram rendimento zero numa reação sem catalisador utilizando frutose em DMSO a 130 °C por 30 min, enquanto Yan et al. (2009) atingiu 71,9% de rendimento utilizando frutose e DMSO em 130 °C por 4 horas, também sem catalisador. Entretanto,

grande parte das pesquisas tem apresentado rendimentos maiores que o sistema aquoso, tanto que os resultados para a glicose em sistema orgânicos são comparáveis aos da frutose em sistema aquoso. Frequentemente têm sido reportados rendimentos ao redor dos 50% para glicose em solvente orgânicos, como propanol, propanona e metil terc-butil cetona. Contudo, nas reações em que se utilizam frutose como reagente, estas continuam apresentando rendimentos maiores que 80% e sendo por essa razão o objeto da maior parte das pesquisas (SHIMIZU; UOZUMI; SATSUMA, 2009; WANG et al., 2011; YAN et al., 2009).

Tabela 4: Resultados obtidos na conversão de HMF em sistema orgânico

| condições de reação                |        |        | resultados |        |       |                                  |
|------------------------------------|--------|--------|------------|--------|-------|----------------------------------|
| catalisador                        | temp   | tempo  | conv.      | selet. | rend  | ref.                             |
| -                                  | 130 °C | 30 min | 0,3%       | -      | -     | (SIDHPURIA et al., 2011)         |
| -                                  | 130 °C | 4 h    | 99,6%      | 72,0%  | 71,9% | (YAN et al., 2009)               |
| Amberlyst-15                       | 120 °C | 2 h    | 100%       | 100%   | 100%  | (SHIMIZU; UOZUMI; SATSUMA, 2009) |
| FePW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> | 120 °C | 2 h    | 100%       | 97,0%  | 97,0% | (SHIMIZU; UOZUMI; SATSUMA, 2009) |
| zeólita(H-b(Si/Al:25))             | 130 °C | 30 min | 99,9%      | 65,0%  | 65,2% | (SIDHPURIA et al., 2011)         |
| Sc(OTf) <sub>3</sub>               | 120 °C | 2 h    | 100%       | 83,0%  | 83,3% | (WANG et al., 2011)              |
| zeólita HY                         | 120 °C | 2 h    | 100%       | 76,0%  | 76,0% | (SHIMIZU; UOZUMI; SATSUMA, 2009) |

Fonte: Autor

Apesar dos ensaios resultados com DMSO apresentarem resultados satisfatórios quanto ao rendimento de HMF, devido ao seu alto ponto de ebulição, a separação ainda é complexa. Nesse sentido, têm aumentado a busca por solventes orgânicos mais voláteis, tais como o 1,4-dioxano (JEONG et al., 2013; WANG et al., 2011). Embora facilite a separação, esse solvente tem apresentado rendimentos inferiores àqueles obtidos quando da utilização do dimetilsulfóxido (DMSO).

Álcoois também são candidatos interessantes, por poderem ser produzidos a partir de biomassa. Os trabalhos utilizando álcoois como solvente geralmente reportam a formação de éteres de HMF, pela substituição do hidrogênio do grupo hidroxila do composto furânico pela cadeia carbônica do solvente. A vantagem desse processo é a supressão das reações de polimerização cruzada (ZHU et al., 2011). O álcool mais utilizado geralmente é o metanol,

chegando a apresentar 79% de rendimento para metoximetilfurfural no trabalho de Bicker et al. (2005).

### 3.4.3 Sistemas mistos

Os sistemas mistos são aqueles que utilizam a mistura de água e solventes orgânicos. Esse tipo de sistema tem atraído bastante atenção devido à possibilidade de combinar as vantagens de cada tipo de solvente. De fato, grande parte dos trabalhos encontrados recentemente utilizam misturas de água e solventes orgânicos (ROMAN-LESHKOV; CHHEDA; DUMESIC, 2007; FAN et al., 2011; QI et al., 2008; ROMAN-LESHKOV; DUMESIC, 2009; YANG et al., 2011). Quando a mistura forma um sistema bifásico, a fase aquosa é responsável por solubilizar o carboidrato e o catalisador, sendo, portanto, a fase onde a reação ocorre. O HMF formado é extraído simultaneamente para a fase orgânica, pela qual geralmente tem maior afinidade. Além de aumentar a seletividade pelo deslocamento do equilíbrio químico, esse sistema diminui as reações de polimerização cruzada e reidratação, que acontecem majoritariamente na fase aquosa (SAHA; ABU-OMAR, 2014).

Para aumentar o coeficiente de partição do HMF entre as duas fases, muitos pesquisadores têm utilizado sistemas saturados com sais. Roman-Leshkov e Dumesic (2009) analisaram o efeito do NaCl em diversos sistemas bifásicos com água e diferentes solventes orgânicos. Eles concluíram que o sal aumenta o coeficiente de partição do HMF em mais de 100% para alguns solventes, o que geralmente ajuda na seletividade da reação, uma vez que o HMF é retirado do meio reacional aquoso de maneira mais eficiente.

Alguns resultados para sistemas mistos podem ser visualizados na Tabela 5. Foram atingidos rendimentos maiores que 70% em sistemas com água/2-butanol (YANG et al., 2011), água/acetona (BICKER; HIRTH; VOGEL, 2003; QI et al., 2008), água/metil terc-butilcetona/MIBK (FAN et al., 2011), e água/dimetilsulfóxido (DMSO)/diclorometano/ (DCM) (ROMAN-LESHKOV; CHHEDA; DUMESIC, 2007).



Tabela 5: Resultados obtidos na conversão de HMF em sistemas mistos

| condições                    |                                   | de     | reação  | resultados |       |       |                                   |
|------------------------------|-----------------------------------|--------|---------|------------|-------|-------|-----------------------------------|
| solvente                     | catalisador                       | temp   | tempo   | conv.      | sel.  | rend. | referência                        |
| água/1-propanol              | HCl                               | 150 °C | 35 min  | 68,0%      | 74,0% | 50,3% | (ROMAN-LESHKOV;<br>DUMESIC, 2009) |
| água/2-butanol               | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>    | 160 °C | 50 min  | 90,0%      | 99,0% | 89,0% | (YANG et al., 2011)               |
| água/2-propanol              | HCl                               | 150 °C | 35 min  | 39,0%      | 80,0% | 31,2% | (ROMAN-LESHKOV;<br>DUMESIC, 2009) |
| água/propanona               | resina de<br>troca iônica         | 150 °C | 15 min  | 95,1%      | 77,0% | 73,4% | (QI et al., 2008)                 |
| água/propanona               | HCl                               | 150 °C | 35 min  | 62,0%      | 79,0% | 49,0% | (ROMAN-LESHKOV;<br>DUMESIC, 2009) |
| água/propanona<br>subcrítica | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>    | 180 °C | 2 min   | 98,0%      | 77,0% | 75,5% | (BICKER et al., 2005)             |
| água/GVL                     | AlCl <sub>3</sub> /HCl            | 170 °C | 20 min  | 94,0%      | 84,0% | 79,0% | GALLO et al., 2013)               |
| água/MBIK                    | AgPW <sub>2</sub> O <sub>40</sub> | 120 °C | 60 min  | 82,8%      | 94,0% | 77,7% | (FAN et al., 2011)                |
| água/MBIK /2-<br>butanol     | zeólita<br>(SBA-15)               | 180 °C | 120 min | 59,0%      | 52,0% | 31,0% | (CRISCI et al.,2010)              |
| água/MBIK /2-<br>butanol     | Amberlyst<br>70                   | 180 °C | 10 min  | 86,0%      | 67,0% | 58,0% | (CRISCI et al.,2010)              |
| água/THF                     | HCl                               | 150 °C | 85 min  | 53,0%      | 83,0% | 44,0% | (ROMAN-LESHKOV;<br>DUMESIC, 2009) |

Fonte: Autor

A desvantagem dos sistemas mistos pode ser tal qual nos sistemas orgânicos, a separação e a purificação do HMF. Dependendo da miscibilidade com água e do número de solventes orgânicos utilizados, esse processo pode ser ainda mais difícil, tornando-o economicamente inviável apesar do ótimo rendimento da reação.

### 3.5 CATALISADORES

A reação de desidratação da frutose é, normalmente, catalisada por ácidos. Alguns trabalhos, no entanto, utilizam sistemas não catalíticos, embora normalmente apresentem baixo rendimento. Por exemplo, Ranoux et al. (2013) conseguiram 42,7% de rendimento utilizando frutose em sistema aquoso em elevada temperatura (200 °C), enquanto Yan et al. (2009) obtiveram apenas 5% de seletividade para HMF em 4 horas de reação, utilizando DMSO como solvente e glicose como matéria-prima. A reação autocatalítica pode ocorrer em altas

temperaturas ou longos tempos de reação devido à formação dos produtos de reidratação de HMF, do ácido levulínico e do ácido fórmico, que passam a atuar como catalisadores da reação (RANOUX et al., 2013). Por isso mesmo, os sistemas catalíticos compreendem a vasta maioria das pesquisas para produção de HMF, visando a obtenção de altos valores de conversão e seletividade.

A reação para produção de HMF pode ser catalisada tanto por ácidos de Brønsted quanto por ácidos de Lewis. Os últimos parecem estar relacionados com a isomerização das hexoses no mecanismo cíclico e com a etapa de enolização do mecanismo acíclico. Já as reações de desidratação e reidratação parecem estar relacionadas à presença de sítios de Brønsted (CHOUDHARY et al., 2013). Recentemente, Zhang et al. (2015) avaliaram o efeito da razão entre sítios ácidos de Brønsted e sítios ácidos de Lewis na conversão de glicose e carboidratos com unidades de glicose (celulose, amido, sacarose) em HMF. Através da preparação de catalisadores de fosfato de nióbio com diferentes quantidades de sítios ácidos de Brønsted e sítios ácidos de Lewis, eles determinaram que os sítios de Lewis têm grande influência na isomerização de glicose em frutose, enquanto a acidez de Brønsted em excesso é prejudicial a essa conversão. Já na desidratação da frutose, os efeitos se invertem, sendo os sítios ácidos de Brønsted favorável para a formação de HMF e os sítios ácidos de Lewis prejudicial, levando a formação de coprodutos (ZHANG et al., 2015). Isso também explica a dificuldade de sintetizar HMF a partir da glicose, uma vez que diferentes tipos de acidez são necessários em diferentes etapas de reação.

Os catalisadores são comumente divididos em catalisadores homogêneos e catalisadores heterogêneos. Os primeiros são, em geral, líquidos, os quais misturam-se ao solvente, enquanto os catalisadores sólidos normalmente levam a condições de catálise heterogênea, com exceção dos catalisadores sólidos que se dissolvem na água ou nos demais solventes utilizados, como é o caso dos heteropoliácidos (MUKHERJEE; RAGHAVAN, 2014).

### **3.5.1 Catálise Homogênea**

Dentre os catalisadores mais comuns para o sistema homogêneo estão os ácidos minerais, como o ácido clorídrico (HCl), o ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e o ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), os ácidos orgânicos, os ácidos de Lewis como o cloreto de alumínio/AlCl<sub>3</sub> e os

compostos denominados heteropoliácidos, os quais, apesar de se tratarem usualmente de compostos sólidos, solubilizam-se no meio reacional. Essa forma de catálise começou a ser utilizada nas pesquisas iniciais de produção de HMF e ainda é aplicado, apresentando resultados caracterizados como satisfatórios para conversão e seletividade (TONG; MA; LI, 2010).

Kuster e Van der Baan (1977) investigaram a desidratação da frutose em sistema aquoso catalisado por HCl, obtendo 63% de conversão e 34% de seletividade em HMF em um de seus experimentos. Rapp (1988) citou em sua patente a utilização de ácido sulfúrico e ácido oxálico como catalisadores para a reação. Bicker et al. (2005) investigaram a produção de HMF através de catálise homogênea utilizando-se o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e obtendo-se seletividades superiores a 80%. Outros pesquisadores também utilizaram uma série de sistemas bifásicos utilizando o ácido clorídrico como catalisador, tendo também obtido seletividades elevadas (CHHEDA; ROMAN-LESHKOV; DUMESIC, 2007; ROMAN-LESHKOV; DUMESIC, 2009). O ácido clorídrico foi usado conjuntamente com cloreto de alumínio em um sistema aquoso e gama-valerolactona, obtendo 84% de seletividade em HMF a partir de frutose e 70% a partir de glicose (GALLO et al., 2013).

Apesar dos altos rendimentos geralmente obtidos com esse tipo de catalisador, esse sistema possui grandes desvantagens. Entre eles está a dificuldade de separação e reciclo do catalisador, além de problemas com corrosão de equipamentos e necessidade de tratamento de efluentes, o que pode aumentar consideravelmente os custos do processo (HUANG, 2013).

### **3.5.2 Catálise Heterogênea**

A catálise heterogênea possui grandes vantagens em relação à homogênea. Isso porque os catalisadores sólidos são mais fáceis de serem separados e reciclados, além de poderem ter suas superfícies ajustadas quanto a acidez, de modo a melhorar a seletividade do HMF. No entanto, a principal desvantagem é a sua possível desativação devido à deposição de polímeros na superfície (TONG; MA; LI, 2010).

Tanto os catalisadores homogêneos, como os catalisadores sólidos foram utilizados nos estudos iniciais sobre a produção de HMF, embora esses últimos em menor proporção. No entanto, os catalisadores sólidos tiveram um crescimento mais expressivo a partir da década 90

última, tendo Rigal et al. (1986) mencionado em sua patente o uso de resinas de troca iônica como catalisadores sólidos. Kuster et al. (1990), em seu artigo de revisão, citaram majoritariamente catalisadores solúveis no meio reacional, porém alertaram sobre o uso crescente de zeólitas e de resinas de troca iônica em sistemas heterogêneos. Alguns dos catalisadores sólidos mais comuns são as zeólitas, as resinas de troca iônica e os óxidos e fosfatos de metais de transição.

## 4. METODOLOGIA

O desenvolvimento desse projeto foi realizado integralmente no Centro de Laboratórios Químicos (CLQ) e no Centro de Laboratórios de Mecânica (CLM), ambos do Centro Universitário da FEI, utilizando-se a infraestrutura existente e disponível. Nesse Capítulo são descritos quais materiais foram utilizados e os procedimentos adotados nos itens a seguir.

### 4.1 MATERIAIS

Os materiais tais como reagentes, solventes e catalisadores e os equipamentos utilizados na execução dos experimentos são apresentados a seguir.

#### 4.1.1 Substâncias utilizadas

A síntese do HMF nos experimentos realizados foi desenvolvida utilizando-se frutose como reagente, dimetilsulfóxido (DMSO) e água deionizada como solventes e catalisadores elaborados à base de compostos de nióbio e de zircônio, além de resinas de troca iônica modificadas. A descrição geral dos compostos e dos produtos químicos utilizados durante a produção deste trabalho encontra-se apresentada na Tabela 6.

Tabela 6 – Especificações dos reagentes utilizados nos experimentos.

| reagente                                             | CAS        | fabricante | lote      | pureza     |
|------------------------------------------------------|------------|------------|-----------|------------|
| frutose                                              | 57-48-7    | Synth      | 205041    | 98% - 102% |
| DMSO                                                 | 67-68-5    | Neon       | 36065     | > 99,9%    |
| nittrato de zirconila                                | 14985-18-3 | Aldrich    | MKBX8417V | > 99,9%    |
| Ludox <sup>®</sup> AM                                | 7631-86-9  | Aldrich    | MKBQ8945V | > 99,9%    |
| HMF                                                  | 67-47-0    | Aldrich    | STBF6986V | > 99,0%    |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                       | 1313-96-8  | CBMM       | n/a       | > 99,9%    |
| ANO                                                  | n/a        | CBMM       | n/a       | > 99,9%    |
| lã de vidro                                          | 65997-17-3 | Dinâmica   | 81490     | > 99,9%    |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 65% SO <sub>3</sub> | 7664-93-9  | Merck      |           | > 99,9%    |
| Pluronic <sup>®</sup> P123                           | 9003-11-6  | Aldrich    |           | > 99,9%    |

Fonte: Autor

## 4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.2.1 Preparação dos catalisadores de resinas de troca iônica superacidificadas

Os catalisadores denominados resinas de troca iônica superacidificadas foram elaborados utilizando-se como matérias-primas as resinas denominadas comercialmente como CT275 e SGC650H, ambas produzidas pela empresa Purolite®, cujas características/especificações encontram-se apresentadas na Tabela 7 e o ácido sulfúrico fumante 65% SO<sub>3</sub>. As resinas CT275 e SGC650H foram submetidas individualmente a gotejamentos constantes com o ácido em questão até a constatação de suas saturações, determinada pela observação do aparecimento de excesso de líquido. Os produtos obtidos foram mantidos em dessecador por um período de 48 h e, após o final desse período, sofreram lavagens com água deionizada sendo, em seguida, tituladas com hidróxido de sódio até atingir-se um pH igual a 4,0, de forma a garantir a remoção de resíduos de ácido livre. Após esse último procedimento, as resinas de troca iônica superacidificadas foram dispostas novamente em dessecador e assim mantidas por um período de 48 h, antes de sua utilização.

Tabela 7 – Características técnicas das resinas de troca iônica utilizadas nos experimentos

| Resina                    | CT275                     | SGC650H            |
|---------------------------|---------------------------|--------------------|
| Lote:                     | 490T/13/5                 | 1150S/13/6         |
| Matriz:                   | macroporosa               | supergel           |
| Aparência                 | grânulos esféricos        | grânulos esféricos |
| Grupo funcional:          | ácido sulfônico           | ácido sulfônico    |
| Forma iônica:             | H <sup>+</sup>            | H <sup>+</sup>     |
| Capacidade total:         | 5,2 eq/kg (mín.)          | 2,0 eq/L (mín.)    |
| Peso específico:          | 1,2                       | 1,21               |
| Umidade:                  | 51 a 59%                  | (46-50)%           |
| Diâmetro médio:           | 425 a 1200 µm             | 650 ± 50 µm        |
| Área específica:          | 20 a 35 m <sup>2</sup> /g |                    |
| Volume de poros:          | 0,4 a 0,6 mL/g            |                    |
| Diâmetro médio dos poros: | 600 a 750 Å               |                    |
| Limite de temperatura     | 130 °C                    | 130 °C             |

Fonte: Autor.

#### **4.2.2 Preparação dos catalisadores nanoporosos à base de compostos de nióbio e de zircônio**

Os catalisadores nanoporosos monofuncionais (contendo compostos de nióbio ou de zircônio) e bifuncionais (contendo compostos de nióbio e de zircônio) foram preparados pelo método da impregnação úmida (DERROUANE et al., 1977).

Para os catalisadores contendo nióbio, os compostos impregnantes utilizados foram o óxido de nióbio e o oxalato de nióbio amoniacal (ANO). Para os catalisadores contendo zircônio o sal impregnante utilizado foi o nitrato de zirconila. Os catalisadores preparados continham teores fixos de nióbio e de zircônio iguais a 5%, em massa. O processo de impregnação ocorreu através das ações mecânica e térmica contínuas proporcionadas por um agitador magnético com aquecimento, mantido a uma temperatura controlada de 60 °C durante um período de 48h. Em seguida, todos os materiais foram secos em estufa ventilada a 60 °C durante um período de 48h, antes de suas utilizações.

Após a secagem os materiais foram submetidos à separação granulométrica através da passagem por peneiras, resultando em dois tipos em função de suas granulometrias, sendo denominados individualmente como finos (partículas de tamanho inferior a 1 mm) e médios (partículas de tamanho variando entre 1 e 2 mm).

#### **4.2.3 Preparação dos catalisadores mesoporosos a base de compostos de nióbio e de zircônio**

##### *4.2.3.1 Catalisadores mesoporosos do tipo SBA-15*

Os catalisadores do tipo SBA-15 foram sintetizados a partir da utilização de Pluronic<sup>®</sup> P123 ( $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$  – peso molecular médio igual a 5800 g.mol<sup>-1</sup>) da marca Sigma-Aldrich. A síntese foi realizada de acordo com o relatado por Zhao et al. (1998), sendo realizada uma mistura homogênea contendo 25,0 g de Pluronic<sup>®</sup> P123, 100cm<sup>3</sup> de ácido clorídrico/HCl (35%) e 400 g de água deionizada. A solução foi aquecida a 45 °C sob agitação constante e, após 2 h, foram adicionados 30 g de ortosilicato de tetraetila (TEOS) até a formação de um gel, o qual foi mantido por um período de 24 h, a uma temperatura de 45° C. Após esse

período, o gel obtido foi filtrado e repetidamente lavado com água destilada, sendo finalmente seco em estufa ventilada a 60 °C por 48 h.

O produto obtido foi então calcinado a uma temperatura de 500 °C por um intervalo de 6 h, de forma a remover o Pluronic<sup>®</sup> P123. Posteriormente a essa etapa, o produto já calcinado foi quarteado e individualmente impregnado com sais de nióbio (oxalato de nióbio amoniacal) e de zircônio (nitrato de zirconila). O processo de impregnação ocorreu através das ações mecânica e térmica contínuas proporcionadas por um agitador magnético com aquecimento, mantido a uma temperatura de 60 °C durante um período de 48h. Em seguida, os materiais obtidos foram secos em estufa ventilada a 60 °C durante um período de 48h, antes de suas utilizações.

#### *4.2.3.2. Catalisadores mesoporosos do tipo MCM-41*

A síntese dos catalisadores do tipo MCM-41 foi realizada de acordo com o relatado por Chen e Wang (2001), sendo obtida utilizando-se o ortosilicato de tetraetilila (TEOS) como fonte de sílica e brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) como agente de direcionamento de estrutura. O gel sintetizado foi preparado utilizando-se 17,0 g de TEOS em uma solução aquosa contendo 2,0 g de CTAB e 0,5 g de hidróxido de sódio. Após agitação da solução por 2 h a temperatura de 25 °C, a mistura homogênea resultante foi então cristalizada sob condições hidrotérmicas a 110 °C em autoclave revestida de teflon por um período igual a 96 h. Após esse período, o sólido obtido foi filtrado e lavado com água deionizada e seco em estufa ventilada a 80 °C. Finalmente, o produto já seco foi calcinado a 600 °C por 24 h de forma a remover o CTAB. Posteriormente a essa etapa, o produto já calcinado foi quarteado e individualmente impregnado com sais de nióbio (oxalato de nióbio amoniacal) e de zircônio (nitrato de zirconila). O processo de impregnação dos catalisadores ocorreu através das ações mecânica e térmica concomitantes produzidas por um agitador magnético com aquecimento mantido a uma temperatura controlada de 60 °C, durante um período de 48h. Em seguida, todos os materiais foram secos em estufa ventilada a 60 °C durante um período de 48h, antes de suas utilizações.



### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

#### 4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Uma imagem de MEV consiste em uma análise da topografia da superfície da amostra. Esta é obtida por reflexão de feixe de elétrons pela superfície da amostra e, para isso, é necessário que essa superfície seja condutora. As amostras de materiais não condutores necessitam de recobrimento com uma fina camada de um metal condutor (0 a 5 nm) e pouco suscetível à oxidação, geralmente, utiliza-se o ouro (MANNHEIMER, 2002).

O uso de microscópicos eletrônicos modernos, com poder de resolução da ordem de nanômetros permite, por exemplo: determinar um diâmetro médio, no caso de partículas esféricas; medir o tamanho de determinadas partículas; visualizar partículas metálicas nos suportes; etc. No caso específico da caracterização de catalisadores, para se estimar o tamanho das partículas, é necessário que sejam preparadas várias amostras do mesmo catalisador, e obter um número suficiente de fotos que representem a distribuição das partículas na amostra. As ampliações devem permitir um aumento final entre 5 e  $10^5$  vezes, mas só devem ser computadas as partículas que estejam na distância focal correta e isentas de astigmatismo (SETTLE, 1997).

#### 4.3.2 Volumetria de Nitrogênio

No ano de 1938, os cientistas Brunauer, Emmett e Teller desenvolveram uma equação para a adsorção de gases em multicamadas na superfície de sólidos (SILVA et al., 2006):

Esta equação, denominada BET, se baseia na hipótese de que as forças responsáveis pela condensação do gás são também responsáveis pela atração de várias moléculas para a formação de multicamadas. Um dos métodos mais comuns de determinação da área específica de um sólido se baseia na determinação da quantidade necessária de um adsorbato para formar uma monocamada sobre a superfície a ser medida.

O estudo do fenômeno de adsorção é feito com o objetivo de se obter informações sobre a área específica e a estrutura porosa de um sólido, através da construção de uma isoterma de adsorção. A área específica, ou seja, a área de superfície total do sólido por unidade de massa é o parâmetro crucial a ser determinado, pois é na superfície que toda

reação catalítica se processa. O estudo da estrutura porosa de um catalisador, as determinações do diâmetro e do volume poroso são importantes, porque estão relacionados à área total do sólido.

Amostras dos catalisadores, após os devidos tratamentos, foram submetidas à análise de área e volume poroso pela técnica de Brunauer, Emmett e Teller. A área dos catalisadores foi determinada através da adsorção de  $N_2$  a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  usando o método BET no equipamento da Micromeritics Gemini VII (Figura 15), 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  $\pm 0,5\%$ . Antes de cada análise cerca de  $0,1\text{ g}$  de amostra, previamente calcinada, foi tratada a  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  sob vácuo por 48 horas, visando remover a umidade da superfície do sólido.

Figura 15 - Analisador de área superficial e porosidade Micromeritics Gemini VII



Fonte: Autor

#### 4.3.3 Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier/FTIR

Espectroscopia na região do infravermelho é uma das técnicas mais comuns e utilizadas em diversas áreas. Baseia-se fundamentalmente na medida de absorção em frequências de infravermelho por uma amostra posicionada no caminho do feixe de radiação infravermelha. As radiações infravermelhas apresentam comprimentos de onda típicos que variam de  $0,78$  a  $1000\text{ }\mu\text{m}$  e números de onda variando de  $13.000$  a  $10\text{ cm}^{-1}$ . Os espectros de infravermelho, geralmente, são gráficos apresentados na forma de número de onda ou

comprimento de onda versus absorbância ou transmitância (SKOOG D.A, CROUCH S.R., HOLLER F.J., 2009).

A adsorção de moléculas-sonda acompanhada por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é particularmente interessante para a obtenção de informações sobre a força e distribuição dos sítios. De maneira geral, sólidos ácidos podem exibir igualmente sítios de Brönsted e de Lewis e, utilizando diferentes moléculas pode-se quantificar a acidez de alguns materiais. Diferentes moléculas podem sondar diferentes tipos de sítios ácidos, e as moléculas que interagem fracamente são mais específicas que aquelas que interagem fortemente e podem, portanto, prover informações mais detalhadas sobre os sítios ácidos. As moléculas como piridina, aminas e  $\text{NH}_3$  formam uma ligação química com os prótons dos grupos hidroxila, dando informações sobre a concentração dos sítios ácidos (SKOOG D.A, CROUCH S.R., HOLLER F.J., 2009).

A análise de caracterização qualitativa dos catalisadores reduzidos foi realizada através da técnica instrumental denominada Infravermelho por Transformada de Fourier, ou FTIR, a qual foi realizada no Equipamento Thermo<sup>®</sup> modelo Nicolet 6700 (Figura 16).

Figura 16: FTIR Thermo Scientific modelo Nicolet 6700



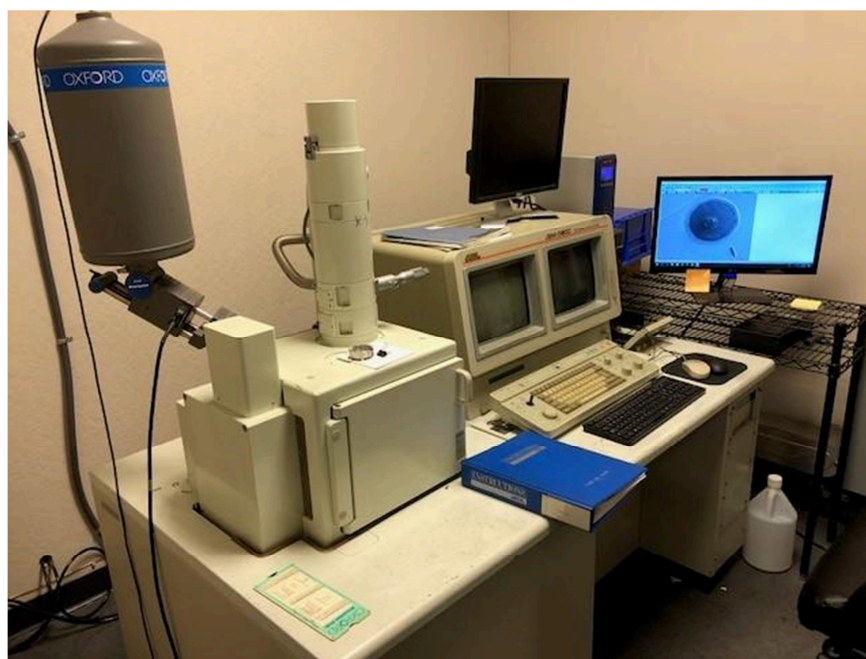
Fonte: Autor

#### 4.3.4 Energia dispersiva de raios X (EDS)

Trata-se de uma técnica analítica instrumental destinada a executar um mapeamento elementar da superfície de substâncias, sendo possível observar como os átomos metálicos estão distribuídos sobre a superfície do suporte. O espectro de raios-X consiste de uma série

de picos representativos do tipo e da quantidade de cada elemento na amostra (SETTLE, 1997). As análises de EDS com mapeamento elementar foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOUL JSM 5900 (Figura 17).

Figura 17: Microscópio eletrônico de varredura JEOUL JSM 5900 + EDS



Fonte: Autor

#### 4.3.5 Acidez Titulável

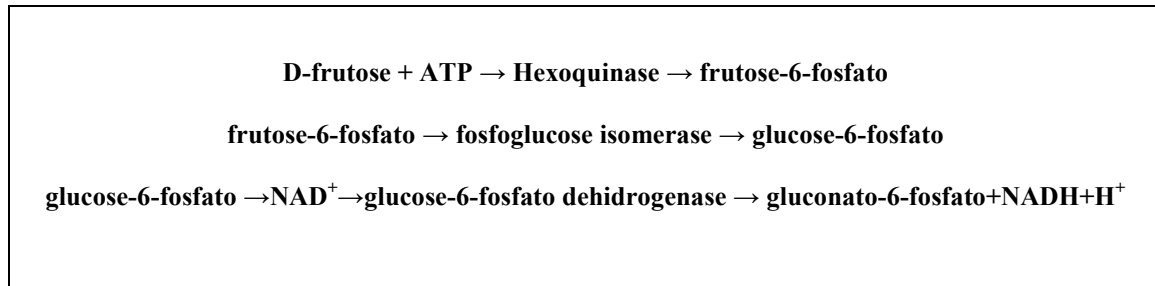
A acidez dos catalisadores foi determinada por meio de titulação. Para isso, 100 mg de cada um dos catalisadores produzidos foram deixados em contato com 0,020 L de NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, por 3 horas, sob leve agitação. Após esse período, foram retiradas alíquotas das soluções alcalinas e estas foram tituladas com HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, para verificar a quantidade de NaOH que reagiu com o material.

#### 4.3.6 Determinação da quantidade de frutose por ensaio enzimático

A quantidade de frutose presente em cada amostra foi determinada por via enzimática utilizando-se o kit analítico Enzytec™ Liquid D-Glucose/D-Fructose produzido pela empresa alemã R-Biopharm AG, seguida por análise via espectrofotometria UV-Vis. Neste método a

frutose presente na amostra é oxidada a frutose-6-fosfato e, em seguida, a glucose-6-fosfato, conforme mostra a Figura 18.

Figura 18: Esquema das reações enzimáticas para determinação da D-frutose



Fonte: Autor (adaptado de Enzytec™ Liquid D-Glucose/D-Fructose)

Foram coletadas amostras de 100 µL das amostras e transferidas diretamente para as cubetas do espectrofotômetro, sendo adicionados 2000 µL do reagente R1 (NAD e tampão). Após essa mistura lê-se a absorbância A1. Decorridos 3 min da mistura inicial (amostra e reagente R1) foram adicionados 500 µL do reagente R2 (HK e G6P-DH). Aguarda-se por um período de 15 min e lê-se a absorbância A2. Após a segunda leitura adiciona-se 500 µL do reagente R3 (PGI) e, após aguardar 10 min, lê-se a absorbância A3. Todas as avaliações espectrométricas foram feitas a 340 nm a uma temperatura de 25 °C. O processo acima é feito com 100 µL de água destilada, de modo a obter-se o valor do branco.

As amostras analisadas foram aquelas obtidas reagindo-se uma solução contendo 4,5% de frutose em DMSO anidro (solvente) na presença de cada um dos 11 catalisadores empregados, sempre obtidos empregando-se uma vazão de 0,25 mL.min<sup>-1</sup>. A partir das análises realizadas foram obtidos os seguintes resultados (Tabela 23) relativos à concentração de D-frutose nas amostras examinadas.

A concentração de frutose ( $C_{D-frutose}$ ) é obtida utilizando-se a seguinte equação:

$$C_{D-frutose} [g.L^{-1}] = 0,887 \times \Delta A \quad (1)$$

onde:

$$\Delta A = (A_3 - df \times A_2)_{amostra} - (A_3 - df \times A_2)_{branco} \quad (2)$$

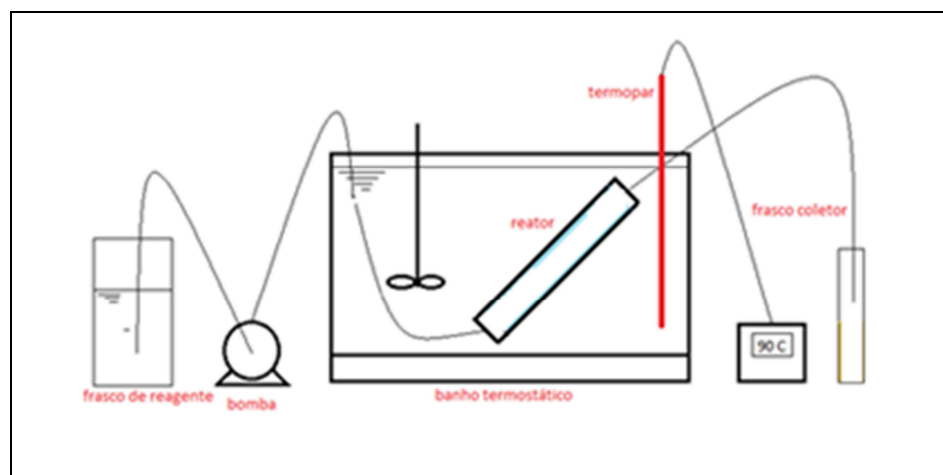
onde:  $df$  trata-se do fator de diluição das densidades óticas, devido aos volumes dos reagentes, sendo:

$$df = (\text{volume da amostra} + R1 + R2) / (\text{volume da amostra} + R1 + R2 + R3) = 0,839 \quad (3)$$

#### 4.4 SISTEMA REACIONAL CONTÍNUO

Todos os experimentos realizados em reator tubular de leito recheado (PBR) ocorreram no Centro de Laboratórios de Química/CLQ do Centro Universitário da FEI conforme o esquema representado na Figura 19.

Figura 19: Representação do sistema experimental para reação contínua



Fonte: Autor.

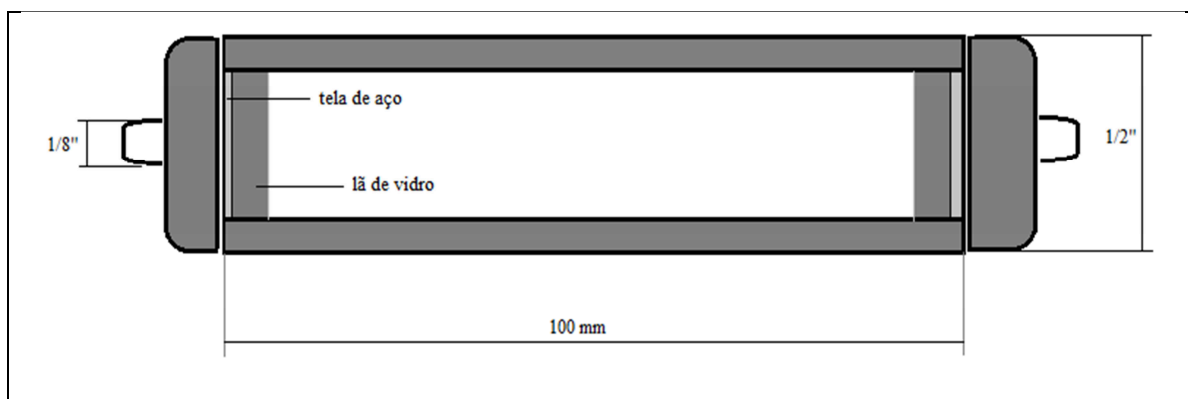
O reator tubular de leito recheado (PBR: sigla do termo *Packed Bed Reactor*, no idioma inglês) era constituído por um tubo de aço inox com anilha, flange e dois adaptadores para redução de ½” para 1/8” em cada extremidade (Figuras 19 e 20). O tubo de aço inox apresentava as seguintes dimensões: 100 mm de comprimento, ½” de diâmetro externo e 10 mm de diâmetro interno (volume interno<sub>aproximado</sub>: 0,08 mL). Os catalisadores empregados nesse estudo permaneceram retidos no interior do reator através da interposição de telas de aço e lã de vidro em ambas as extremidades.

Figura 20: Reator de leito recheado/PBR utilizado nos experimentos



Fonte: autor

Figura 20: Vista interna do reator de leito recheado



Fonte: autor

As tubulações conectadas ao reator eram de teflon e possuíam um diâmetro externo de 1/8", encontrando-se conectados a adaptadores de plástico para junção final à bomba e com flange e anilha para conexão ao reator. A vazão do fluido reativo constituído por solvente e reagente foi controlado utilizando-se uma bomba dosadora de diafragma modelo KNF SIMDOS 02.

As massas de catalisadores utilizadas nos experimentos de conversão catalítica da frutose em HMF encontram-se apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8: Massa dos catalisadores utilizada do enchimento do reator e volume ocupado no reator

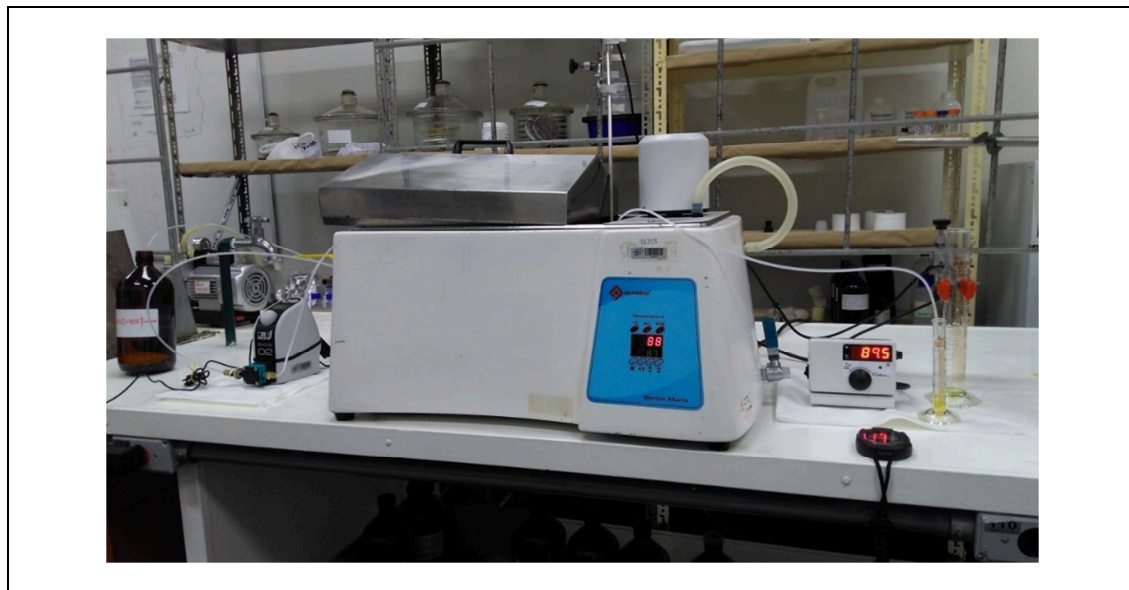
| <b>catalisador</b>                                              | <b>massa (g)</b> | <b>volume (mL)</b> |
|-----------------------------------------------------------------|------------------|--------------------|
| Ludox <sup>®</sup> + ANO                                        | <b>5,653</b>     | <b>7,45</b>        |
| Ludox <sup>®</sup> + Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>             | <b>5,642</b>     | <b>7,42</b>        |
| Ludox <sup>®</sup> + Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + ANO       | <b>5,951</b>     | <b>7,15</b>        |
| Ludox <sup>®</sup> + Zr[(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]       | <b>5,702</b>     | <b>7,26</b>        |
| Ludox <sup>®</sup> + ANO + Zr[(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] | <b>5,688</b>     | <b>7,33</b>        |
| SGC650H <sub>acidificada</sub>                                  | <b>3,478</b>     | <b>7,41</b>        |
| CT275 <sub>acidificada</sub>                                    | <b>3,298</b>     | <b>7,16</b>        |
| MCM 41 + ANO                                                    | <b>1,078</b>     | <b>7,27</b>        |
| MCM 41 + Zr[(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]                   | <b>1,590</b>     | <b>7,23</b>        |
| SBA + ANO                                                       | <b>3,190</b>     | <b>6,97</b>        |
| SBA + Zr[(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]                      | <b>3,293</b>     | <b>6,94</b>        |

Fonte: Autor

Os ensaios foram realizados na temperatura de 90 °C uma vez que, nessa temperatura, o efeito de compensação de todas as velocidades dos processos intermediários é igual, evitando-se dessa forma esse efeito (TACACIMA, 2017). A temperatura do sistema foi controlada pela ação do termostato de aparelho de banho termostático micro processado da Quimis<sup>®</sup> modelo Q215M, sendo utilizado óleo de silicone como fluido de aquecimento. Adicionalmente foi instalado ao banho termostático um próximo à tubulação de saída do reator de forma a medir a temperatura no banho e, consequentemente avaliar a estabilidade do sistema. O reator foi instalado em um suporte de aço inoxidável, sendo mantido fixo e submerso no fluido de aquecimento a uma inclinação de 45°, de forma que o fluxo reativo fosse ascendente, garantindo assim o total preenchimento do leito de catalisador no interior do reator. O sistema experimental montado para os ensaios em reator contínuo é apresentado na Figura 21.



Figura 22: Sistema reacional para realização dos ensaios em reator contínuo.



Fonte: Autor.

#### 4.5 ENSAIOS DE SÍNTESE DO HMF EM REATOR CONTÍNUO

Inicialmente foram preparadas os solventes de alimentação contendo massas de forma corresponder às concentrações estudadas: DMSO anidro e DMSO e água deionizada, sendo essa última nas seguintes concentrações: 9:1 molar e 9:1, massa. Todos os solventes anteriormente relatados (DMSO anidro; DMSO e água deionizada, 9:1 molar e DMSO e água deionizada, 9:1, massa) foram adicionados de frutose anidra até ser atingidas concentrações iguais a 4,5% do reagente, em peso. Os ensaios em reator contínuo foram realizados com o condicionamento térmico prévio do sistema, o qual foi mantido a uma temperatura de 90 °C. Atingida essa temperatura, o sistema era condicionado ligando-se a bomba dosadora por um período de 30 min, sendo bombeado apenas DMSO anidro puro no sistema a uma vazão de 2 mL.min<sup>-1</sup>. Após estabilização, a solução de alimentação era modificada e o início de cada ensaio era considerado ao ligar-se a bomba e aguardar um período igual a 20 min, sendo retiradas, após as quatro vazões determinadas previamente (2,0 mL.min<sup>-1</sup>; 1,0 mL.min<sup>-1</sup>; 0,50 mL.min<sup>-1</sup> e 0,25 mL.min<sup>-1</sup>) amostras com volume fixo de 10 mL, assegurando dessa forma que o sistema se encontrava em regime estacionário. Terminadas as amostragens da primeira solução de alimentação, a bomba era pausada. Ao término as aquisições dessas amostras, uma nova limpeza era realizada no sistema de bombeamento utilizando-se para isso apenas DMSO puro. Posteriormente, a solução de alimentação era trocada, sendo iniciado outro ensaio com

mesma temperatura de reação. Durante a realização dessas reações a sequência de alimentação foi mantida inalterada, sendo mantida a seguinte sequência: DMSO anidro + 4,5% de frutose; DMSO + água deionizada (9:1, molar) + 4,5% de frutose e, finalmente, DMSO + água deionizada (9:1, massa) + 4,5% de frutose.

A análise da reação em reator contínuo de leito catalítico com alimentação de solução de frutose em DMSO foi realizada com os parâmetros apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Parâmetros para realização dos ensaios em reator contínuo.

| Parâmetro                      | Valor       |       |       |       |
|--------------------------------|-------------|-------|-------|-------|
| Concentração de alimentação:   | 4,5 % (m/m) |       |       |       |
| Temperatura de reação:         | 90 °C       |       |       |       |
| Vazão (mL.min <sup>-1</sup> ): | 2,000       | 1,000 | 0,500 | 0,250 |
| Tempos de amostragem (min):    | 5           | 10    | 20    | 40    |

Fonte: Autor.

A determinação dos produtos da reação de síntese do HMF utilizando-se como solvente soluções de DMSO e água foi realizada por CLAE com o emprego de uma coluna Aminex HPX-87H<sup>®</sup> com uma solução de ácido sulfúrico 5 mmol/L como eluente, vazão de 0,6 mL/min, operando a 60 °C. O detector utilizado foi de UV-Vis a 210 nm, operando a 40 °C. Após a sua remoção da geladeira, as amostras foram aquecidas naturalmente até atingirem a temperatura ambiente e, após esta estabilização da temperatura eram filtradas com filtro de seringa de 0,20 µm.

Segundo a pesquisa bibliográfica realizada, os trabalhos com análise por CLAE com a coluna Aminex HPX87H<sup>®</sup> utilizaram um detector de índice de refração (MOREAU, FINIELS e VANOYE, 2006; CARNITI, GERVASINI e MARZO, 2011; OHARA ET AL. (2010) e LUCAS et al., 2013). Outros pesquisadores empregaram dois detectores, a saber: detectores de índice de refração e de ultravioleta (ORDOMSKY et al., 2012; KRUGER, NIKOLAKIS e VLACHOS, 2014 e SWIFT et al., 2016). De forma diversa aos últimos citados, Yuan et al. (2011) e Zhang Y. et al. (2015) utilizaram cada um dos detectores para análises diferentes, ou seja, detector de UV-Vis para determinação de HMF e de índice de refração para determinação da glicose, da frutose e do ácido levulínico. Nesse trabalho, as

eluições no detector de índice de refração foram realizadas em série e assim os dados relativos ao HMF foram obtidos por esse detector.

Para a determinação dos produtos da reação com DMSO como solvente, foi preciso uma preparação inicial das amostras obtidas dos experimentos. As amostras em questão foram mantidas à temperatura ambiente e diluídas com água destilada em quantidade adequada de forma a atingir a faixa de sensibilidade do detector, sendo inicialmente filtradas com filtro de seringa de 0,20  $\mu\text{m}$ .

A análise do HMF sintetizado em DMSO foi realizada por CLAE com a coluna Shimpack CLC-ODS (M)<sup>®</sup> de fase reversa operando a 30 °C, vazão binária de eluente a 1,2 mL/min de acetonitrila e ácido acético 1 % (m/m) na proporção de 20:80. O detector de UV-Vis a 266 nm operando a 40 °C apresentou sensibilidade baixa ao solvente DMSO e alta ao produto HMF, de modo que foram necessárias diluições das amostras com água.

## 5. CÁLCULOS

A reação de desidratação da frutose para formação de HMF é representada pela Equação (4) e as principais reações secundárias conhecidas, pelas Equações (5) e (6).



em que  $F$  representa a frutose;  $H$ , o HMF;  $W$ , a água;  $AL$ , o ácido levulínico;  $AF$ , o ácido fórmico; e  $G$ , a glicose.

Com os dados de concentração de cada amostra obtidos da curva de calibração, a concentração normalizada será definida em relação ao reagente alimentado segundo a Equação (7).

$$\text{Concentração normalizada} = \frac{(\text{espécie analisada})}{(\text{reagente consumido})} \quad (7)$$

O rendimento ( $Y$ ) em HMF será calculado pela Equação (8):

$$Y[\%] = \frac{(\text{HMF formado})}{(\text{reagente alimentado})} \cdot 100 = \frac{C_H}{C_{F_0}} \cdot 100 \quad (8)$$

sendo  $C_{i_0}$  e  $C_i$  simbolizando as concentrações molares da espécie  $i$  em mol/L no início da reação e em determinado instante de tempo diferente do inicial, respectivamente.

A seletividade ( $S$ ) do HMF foi definida pela Equação (9).

$$S[\%] = \frac{(\text{HMF formado})}{(\text{reagente transformado})} \cdot 100 = \frac{C_H}{C_{F_0} - C_F} \cdot 100 \quad (9)$$

A conversão ( $X$ ) de reagente é definida pela Equação (10), porém será calculada pela Equação (11) quando não houver dados da concentração do reagente ao longo do tempo, considerando assim, a estequiometria da reação e que não haverá reações secundárias da frutose, de modo que a seletividade  $S$  do HMF foi admitida como 100%.

$$X[\%] = \frac{(\text{produto obtido})}{(\text{reagente alimentado})} \cdot 100 = \frac{C_{F_0} - C_F}{C_{F_0}} \cdot 100 = \frac{Y}{S} \cdot 100 \quad (10)$$

$$X = Y = \frac{C_H}{C_{F_0}} \cdot 100 \quad (11)$$

## 5.1 PROPRIEDADES DO CATALISADOR

A conversão da massa úmida do catalisador em sua forma bruta para sua massa seca será realizada através de um coeficiente (12).

$$\text{Razão mássica} = \frac{m_{base\ seca}}{m_{base\ úmida}} \quad (12)$$

A área superficial específica em relação à massa ( $A_m$ ) dada em  $\text{cm}^2/\text{g}$  poderá ser calculada pela Equação (13), admitindo-se que as partículas são esféricas e uniformes.

$$A_m = \frac{6}{D_p \cdot \rho_p} \quad (13)$$

em que  $D_p$  é o diâmetro médio das partículas em cm; e  $\rho_p$ , a densidade das partículas em  $\text{g}/\text{cm}^3$  (GOMIDE, 1980).

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

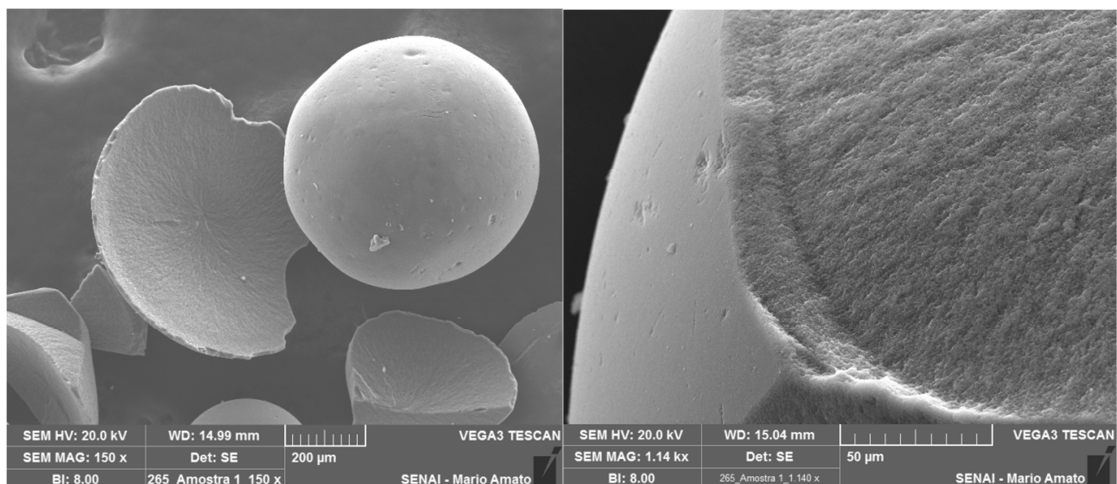
Os resultados obtidos relativos à caracterização dos catalisadores produzidos, assim como os dados relativos à conversão da frutose utilizando-se esses mesmos catalisadores encontram-se apresentados a seguir.

### 6.1 RESULTADOS OBTIDOS POR MEIO DA CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

#### 6.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias obtidas por MEV foram efetuadas tendo como objetivo ampliar as informações sobre a textura dos materiais produzidos. Conforme se observam nas Figuras 22 a 31, as imagens mostram a geometria e os estados de aglomeração dos catalisadores produzidos.

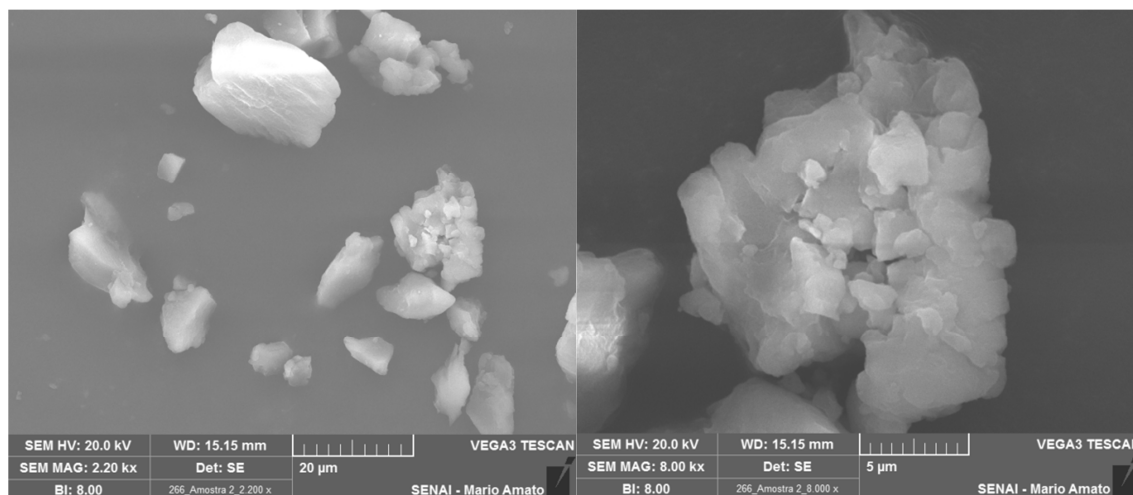
Figura 23: Imagens obtidas por MEV do catalisador denominado CT275<sub>acidificada</sub>



Fonte: Autor

Observa-se uma acentuada remoção da película superficial dos glóbulos expondo dessa forma os seus interiores. As faces internas dos glóbulos e das películas superficiais exibem superfícies porosas.

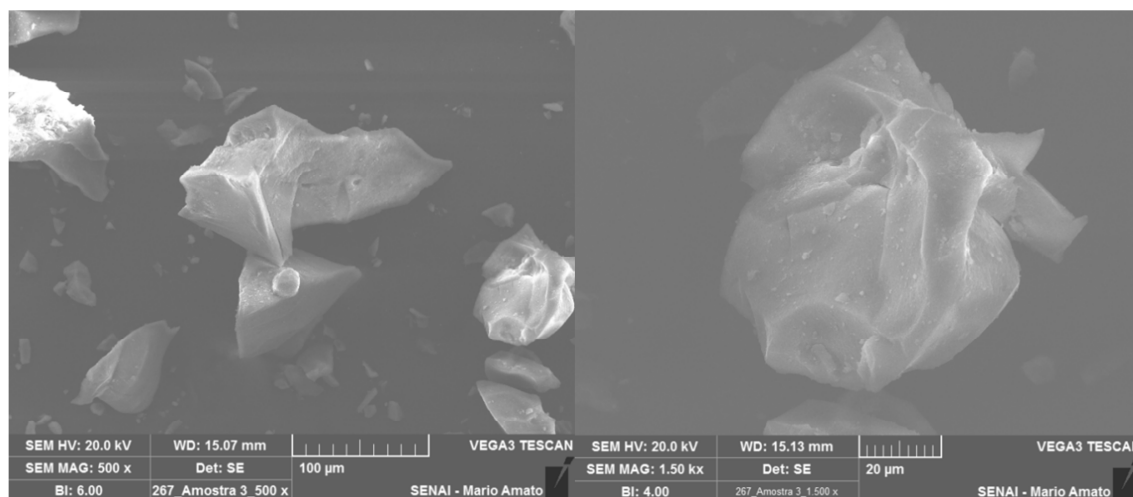
Figura 24: Imagens obtidas por MEV do catalisador denominado Ludox<sup>®</sup> + Zr[(NO<sub>3</sub>)]<sub>4</sub>



Fonte: Autor

As partículas do catalisador denominado Ludox<sup>®</sup> + Zr[(NO<sub>3</sub>)]<sub>4</sub> apresentam estruturas cristalinas sem geometria regular contendo depósitos de sal de zircônio em sua superfície.

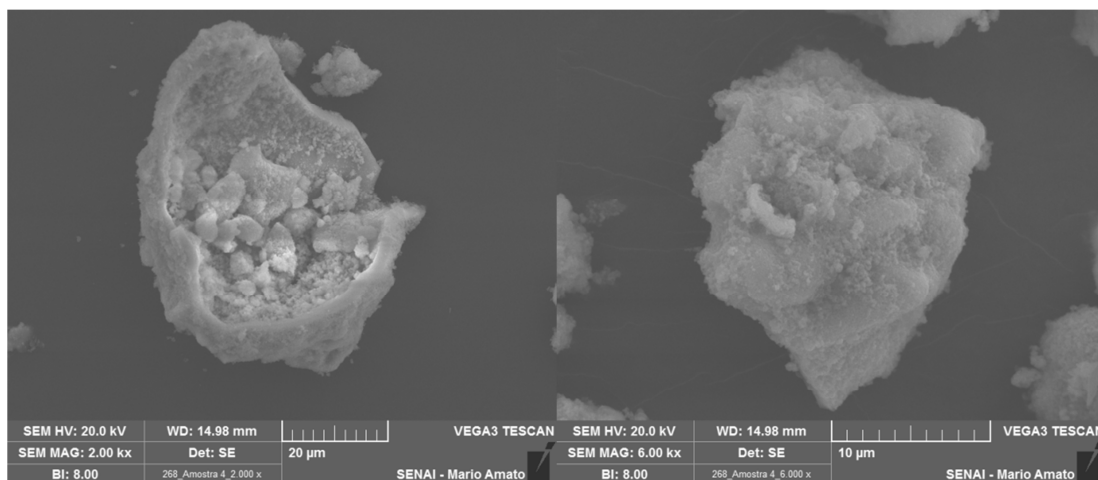
Figura 25: Imagens obtidas por MEV do catalisador Ludox<sup>®</sup> + ANO + Zr[(NO<sub>3</sub>)]<sub>4</sub>



Fonte: Autor

As partículas do catalisador denominado Ludox<sup>®</sup> + ANO + Zr[(NO<sub>3</sub>)]<sub>4</sub> apresentam estrutura cristalina sem geometria regular contendo depósitos de sais de zircônio e de nióbio em sua superfície.

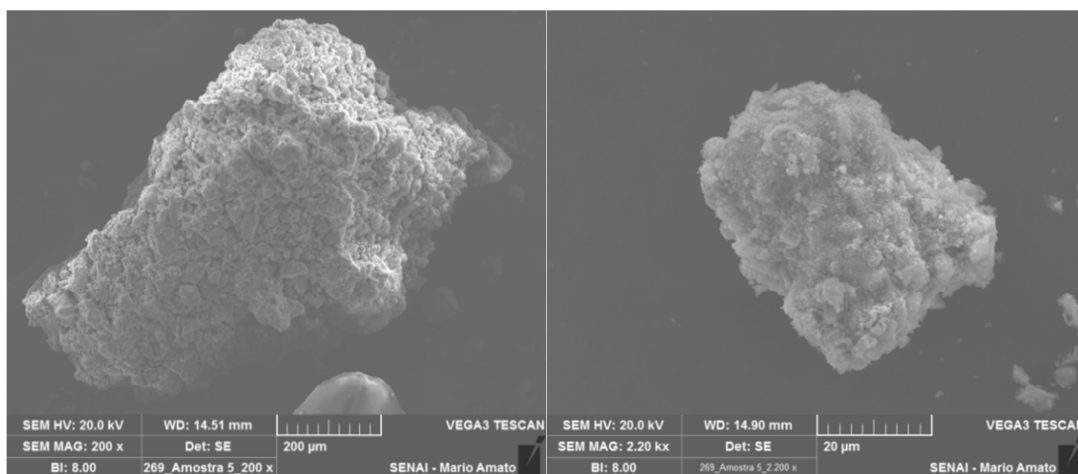
Figura 26: Imagens obtidas por MEV do catalisador denominado Ludox<sup>®</sup> + Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>



Fonte: Autor

As partículas do catalisador denominado Ludox<sup>®</sup> + Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentam estrutura amorfa sem geometria regular contendo depósitos de sal de nióbio em sua superfície.

Figura 27: Imagens obtidas por MEV do catalisador denominado Ludox<sup>®</sup> + Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + ANO

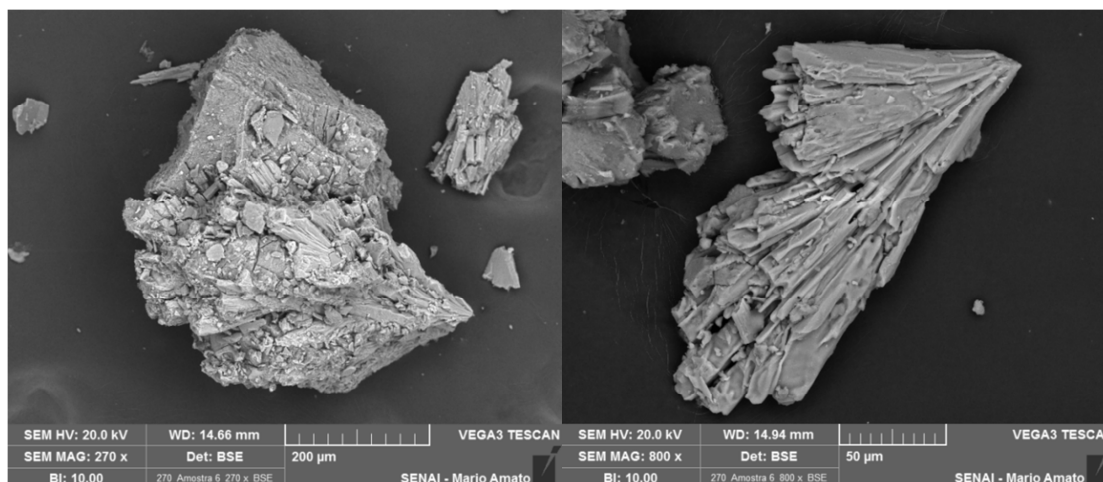


Fonte: Autor

As partículas do catalisador denominado Ludox<sup>®</sup> + Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + ANO apresentam estrutura amorfa sem geometria regular com superfície rugosa contendo depósitos de sais de nióbio em sua superfície.



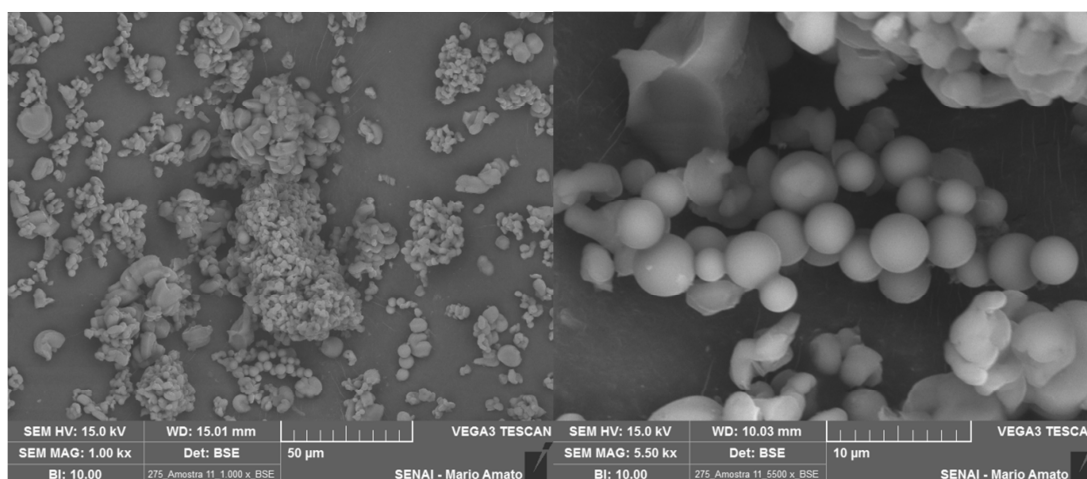
Figura 28: Imagens obtidas por MEV do catalisador denominado Ludox<sup>®</sup> +ANO



Fonte: Autor

As partículas do catalisador denominado Ludox<sup>®</sup> +ANO apresentam estrutura amorfa sem geometria regular com superfície rugosa apresentando depósitos de sal de nióbio em sua superfície.

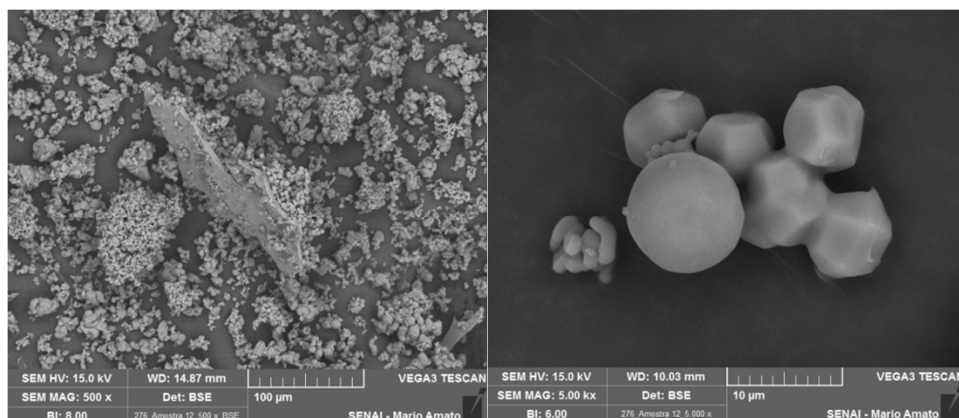
Figura 29: Imagens obtidas por MEV do catalisador denominado SBA + ANO



Fonte: Autor

As partículas do catalisador denominado SBA + ANO apresentam estrutura geométrica regular (glóbulos), sem rugosidade superficial, contendo depósitos de sais de nióbio em sua superfície.

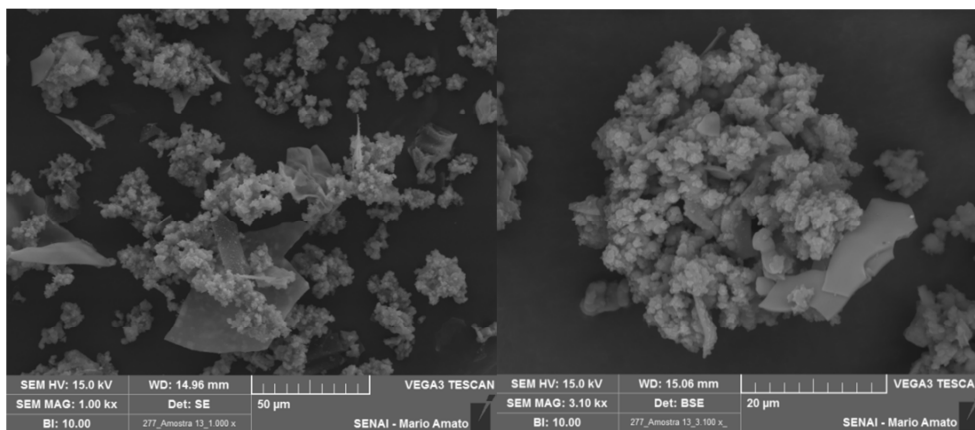
Figura 30: Imagens obtidas por MEV do catalisador denominado SBA +  $\text{Zr}[(\text{NO}_3)_4]$



Fonte: Autor

As partículas do catalisador denominado SBA +  $\text{Zr}[(\text{NO}_3)_4]$  apresentam estrutura geométrica regular (poliédrica), sem rugosidade superficial, contendo depósitos de sal de zircônio em sua superfície.

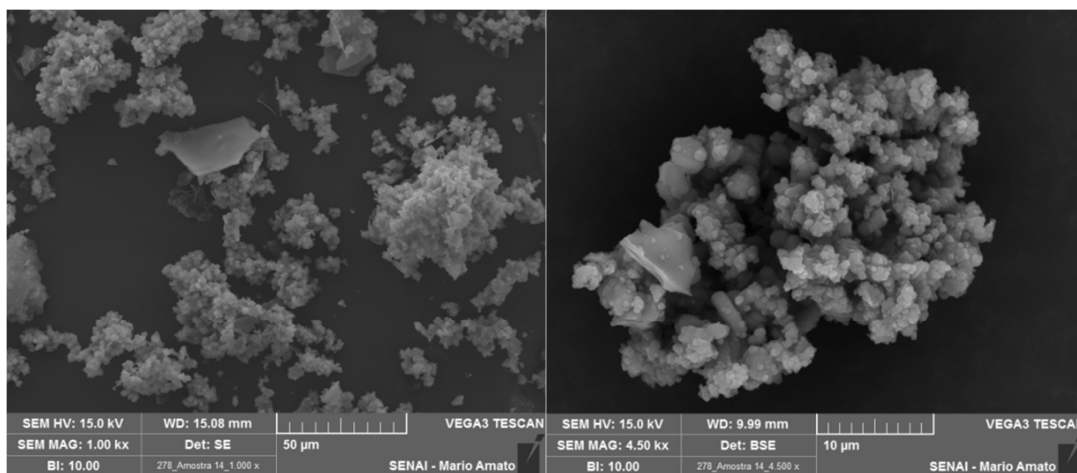
Figura 31: Imagens obtidas por MEV do catalisador denominado MCM 41 + ANO



Fonte: Autor

As partículas do catalisador denominado MCM 41 + ANO apresentam estrutura amorfa sem geometria regular, com superfície rugosa, contendo depósitos de sal de nióbio em sua superfície.

Figura 32: Imagens obtidas por MEV do catalisador denominado MCM 41 +  $\text{Zr}[(\text{NO}_3)]_4$



Fonte: Autor

As partículas do catalisador denominado MCM 41 +  $\text{Zr}[(\text{NO}_3)]_4$  apresenta estrutura cristalina sem geometria regular, com superfície rugosa, contendo depósitos de sal de zircônio em sua superfície.

### 6.1.2 Volumetria de Nitrogênio

A área específica e a porosidade são duas propriedades importantes na catálise heterogênea, uma vez que, enquanto a área específica influencia na quantidade dos sítios ativos em um catalisador sólido, o volume de poros e a geometria controlam os fenômenos de transporte, podendo determinar a seletividade nas reações catalíticas. Os resultados obtidos da análise de Volumetria de Nitrogênio dos catalisadores produzidos encontram-se apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Área específica, diâmetro médio e volume de poros dos catalisadores, obtidos por volumetria de N<sub>2</sub>.

| catalisador                                                     | área específica<br>(m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) | diâmetro médio<br>(nm) | volume de poros<br>(mL.g <sup>-1</sup> ) |
|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------|------------------------------------------|
| Ludox <sup>®</sup> + ANO                                        | 93                                                    | 10,479                 | 0,244                                    |
| Ludox <sup>®</sup> + Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>             | 184                                                   | 5,041                  | 0,232                                    |
| Ludox <sup>®</sup> + Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + ANO       | 83                                                    | 7,342                  | 0,152                                    |
| Ludox <sup>®</sup> + Zr[(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]       | 93                                                    | 9,662                  | 0,224                                    |
| Ludox <sup>®</sup> + ANO + Zr[(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] | 110                                                   | 6,352                  | 0,175                                    |
| CT275 <sub>acidificada</sub>                                    | 22                                                    | 26,285                 | 0,151                                    |
| MCM 41 + ANO                                                    | 521                                                   | 3,886                  | 0,506                                    |
| MCM 41 + Zr[(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]                   | 553                                                   | 3,757                  | 0,520                                    |
| SBA + ANO                                                       | 402                                                   | 4,086                  | 0,411                                    |
| SBA + Zr[(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]                      | 394                                                   | 4,034                  | 0,398                                    |
| SG650H <sub>acidificada</sub>                                   |                                                       | 650 ± 50 μm            | 0,00                                     |

Fonte: Autor

Os resultados obtidos na análise em questão não permitiram caracterizar a influência dos parâmetros examinados (área específica, diâmetro médio e volume dos poros) na obtenção do HMF. O cruzamento dos dados em questão com aqueles obtidos na produção de HMF não indicaram nenhuma relação direta ou indireta entre esses parâmetros.

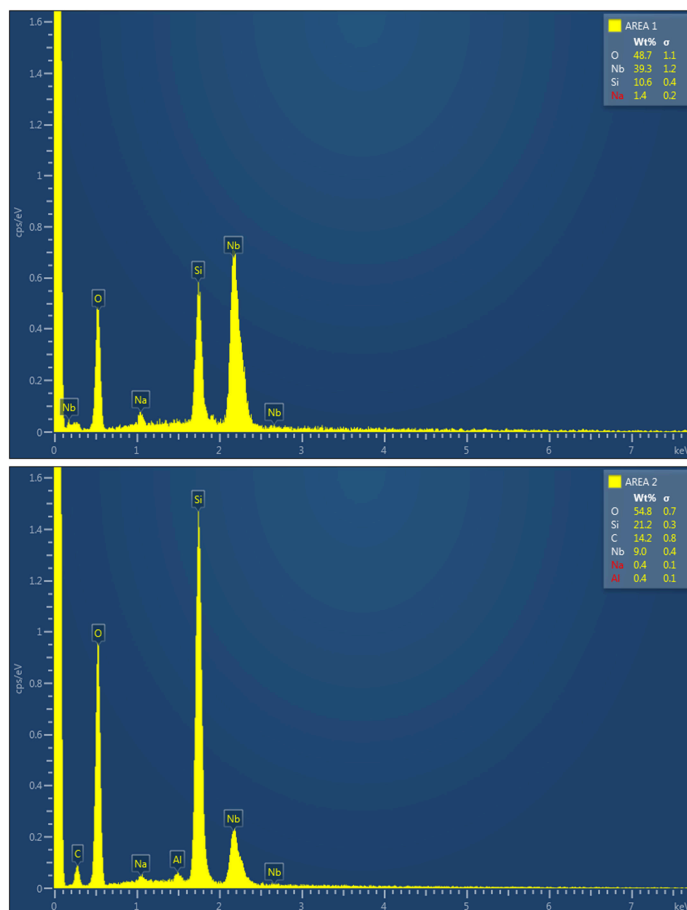
### 6.1.3 Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier/FTIR

Os resultados obtidos na análise instrumental em questão mostram em especial um aumento no teor de enxofre e, consequentemente um aumento quantitativo de radicais sulfonados na molécula das resinas de troca iônica após serem acidificadas pelo processo anteriormente descrito, conforme também pode ser observado no Apêndice B.

### 6.1.4 Energia dispersiva de raios X (EDS)

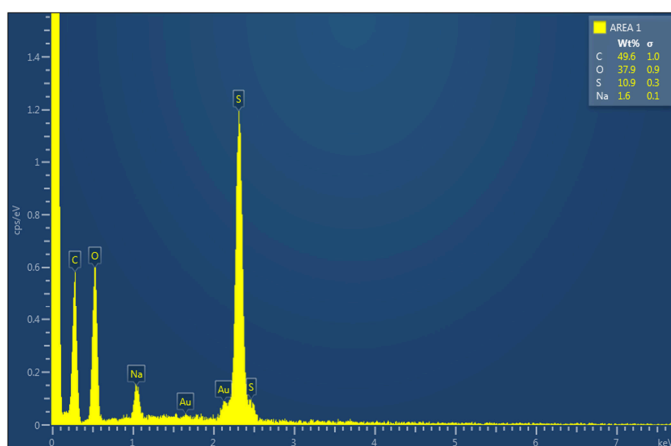
As composições centesimais médias dos catalisadores produzidos foram obtidas por intermédio dessa análise instrumental, encontrando-se os resultados obtidos nas figuras 32 e 33.

Figura 32: Composições centesimais dos catalisadores produzidos obtidos a partir das análises via EDS (Ludox<sup>®</sup> + Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).



Fonte: Autor

Figura 34: Composições centesimais dos catalisadores produzidos obtidos a partir das análises via EDS (CT275<sub>acidificado</sub>).



Fonte: Autor

Os valores relativos à análise via Energia Dispersiva de Raio X mostraram o mapeamento dos elementos presentes nas amostras analisadas, possibilitando a observação da dispersão dos elementos presentes nas áreas selecionadas. Os resultados mostraram uma homogeneidade nas amostras, onde com exceção do catalisador denominado CT275<sub>acidificada</sub>, todas as demais caracterizam a presença de silício e nióbio ou silício e zircônio.

### 6.1.5 Acidez Titulável

A acidez de cada um dos catalisadores preparados para esse estudo foi determinada em mmol de  $H^+$  por grama de catalisador, encontrando-se apresentada na Tabela 11.

Tabela 11: Resultados obtidos na análise de Acidez Titulável realizada nos catalisadores preparados.

| <b>catalisador</b>                                              | <b>acidez titulável (mmol de <math>H^+</math>.g<sup>-1</sup> catalisador)</b> |
|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| Ludox <sup>®</sup> + ANO                                        | <b>1,25</b>                                                                   |
| Ludox <sup>®</sup> + Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>             | <b>1,07</b>                                                                   |
| Ludox <sup>®</sup> + Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + ANO       | <b>1,13</b>                                                                   |
| Ludox <sup>®</sup> + Zr[(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]       | <b>1,42</b>                                                                   |
| Ludox <sup>®</sup> + ANO + Zr[(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] | <b>1,24</b>                                                                   |
| SGC650H <sub>acidificada</sub>                                  | <b>1,63</b>                                                                   |
| CT275 <sub>acidificada</sub>                                    | <b>1,79</b>                                                                   |
| MCM 41 + ANO                                                    | <b>1,18</b>                                                                   |
| MCM 41 + Zr[(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]                   | <b>1,45</b>                                                                   |
| SBA + ANO                                                       | <b>1,22</b>                                                                   |
| SBA + Zr[(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]                      | <b>1,37</b>                                                                   |

Fonte: Autor

As análises de Acidez Titulável realizadas nos catalisadores produzidos revelaram que as duas resinas de troca iônica superacidificadas (SGC650H<sub>acidificada</sub> e CT275<sub>acidificada</sub>) apresentaram valores superiores as demais. Foi possível verificar que os catalisadores impregnados com composto de zircônio (nitrato de zirconila) apresentaram valores de Acidez Titulável superiores àqueles impregnados com compostos de nióbio (óxido de nióbio e oxalato de nióbio amoniacal/ANO). Quando comparados os resultados de Acidez Titulável

com os resultados obtidos na produção de HMF, é possível estabelecer uma proporcionalidade direta entre esses dois parâmetros, ou seja, quanto maior a Acidez Titulável do catalisador, maior a reatividade do catalisador na produção deste produto.

## 6.2. RESULTADOS RELATIVOS À CONVERSÃO DA FRUTOSE EM HMF

Os resultados analíticos quantitativos relativos à conversão da frutose em HMF encontram-se individualmente apresentados em tabelas e, considerando-se a concentração final de HMF obtida por tipo de catalisador preparado utilizado.

### 6.2.1 Resultados relativos ao HMF obtido a partir da frutose com os catalisadores preparados à base de resinas de troca iônica (CT 275 e SGC650H) superacidificadas.

Tabela 12 - Concentração de HMF obtida nos ensaios realizados com resina de troca iônica CT 275 superacidificada.

|                                                            | DMSO anidro         | DMSO+H <sub>2</sub> O (9:1 molar) |                     | DMSO+H <sub>2</sub> O (9:1 massa) |                     |                      |
|------------------------------------------------------------|---------------------|-----------------------------------|---------------------|-----------------------------------|---------------------|----------------------|
|                                                            | + 4,5% frutose      | + 4,5% frutose                    |                     | + 4,5% frutose                    |                     |                      |
| vazão                                                      | concentração        |                                   |                     |                                   |                     |                      |
| Q (mL.min <sup>-1</sup> )                                  | µg·mL <sup>-1</sup> | mmol·L <sup>-1</sup>              | µg·mL <sup>-1</sup> | mmol·L <sup>-1</sup>              | µg·mL <sup>-1</sup> | mmol·L <sup>-1</sup> |
| <b>2,00</b> (tempo <sub>residência</sub> : <b>4 min</b> )  | 16705               | <b>132,43</b>                     | 4200                | <b>33,30</b>                      | 1522                | <b>12,07</b>         |
| <b>1,00</b> (tempo <sub>residência</sub> : <b>8 min</b> )  | 25281               | <b>200,45</b>                     | 14036               | <b>111,28</b>                     | 3208                | <b>25,43</b>         |
| <b>0,50</b> (tempo <sub>residência</sub> : <b>16 min</b> ) | 34586               | <b>274,24</b>                     | 13816               | <b>109,55</b>                     | 10664               | <b>84,56</b>         |
| <b>0,25</b> (tempo <sub>residência</sub> : <b>32 min</b> ) | 38139               | <b>302,41</b>                     | 20250               | <b>160,57</b>                     | 14051               | <b>111,41</b>        |

Fonte: Autor

Os dados obtidos nas análises quantitativas realizadas permitiram caracterizar uma relação inversamente proporcional entre a vazão utilizada e a produção de HMF, ou seja, quanto maior a vazão utilizada, implicando num tempo de residência menor, também menor a conversão de frutose em HMF (Tabela 12). É possível verificar a influência da água nesse processo, uma vez que a conversão de frutose em HMF é também inversamente proporcional ao teor de água presente no solvente utilizado.

Tabela 13 - Concentração de HMF obtida nos ensaios realizados com resina de troca iônica SGC650H superacidificada.

|                                             | DMSO anidro<br>+ 4,5% frutose | DMSO+H <sub>2</sub> O (9:1 molar)<br>+ 4,5% frutose |                     | DMSO+H <sub>2</sub> O (9:1 massa)<br>+ 4,5% frutose |                     |                      |
|---------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------------------|---------------------|----------------------|
| vazão                                       | concentração                  |                                                     |                     |                                                     |                     |                      |
| Q (mL.min <sup>-1</sup> )                   | µg.mL <sup>-1</sup>           | mmol.L <sup>-1</sup>                                | µg.mL <sup>-1</sup> | mmol.L <sup>-1</sup>                                | µg.mL <sup>-1</sup> | mmol.L <sup>-1</sup> |
| 2,00 (tempo <sub>residência</sub> : 4 min)  | 16108,9                       | 127,73                                              | 5895,7              | 46,74                                               | 19677,9             | 155,64               |
| 1,00 (tempo <sub>residência</sub> : 8 min)  | 23436,9                       | 184,84                                              | 11311,8             | 89,70                                               | 29892,9             | 237,03               |
| 0,50 (tempo <sub>residência</sub> : 16 min) | 25562,9                       | 202,70                                              | 26068,4             | 206,70                                              | 47459,7             | 376,33               |
| 0,25 (tempo <sub>residência</sub> : 32 min) | 33370,2                       | 264,60                                              | 58212,2             | 461,58                                              | 67165,5             | 532,58               |

Fonte: Autor

Os dados obtidos nas análises quantitativas realizadas permitiram caracterizar uma relação inversamente proporcional entre a vazão utilizada e a produção de HMF, ou seja, quanto maior a vazão utilizada, implicando num tempo de residência menor, também menor a conversão de frutose em HMF (Tabela 13). Foi possível verificar que a presença da água nesse processo, não influencia de maneira significativa a conversão de frutose em HMF.

### 6.2.2 Resultados relativos ao HMF obtido a partir da frutose com os catalisadores preparados à base de nióbio (ácido nióbico/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e oxalato de nióbio amoniacal/ANO)

Tabela 14 - Concentração de HMF obtida nos ensaios realizados o catalisador à base de oxalato de nióbio amoniacal denominado Ludox<sup>®</sup> + ANO.

|                                             | DMSO anidro         | DMSO+H <sub>2</sub> O (9:1 molar) |                     | DMSO+H <sub>2</sub> O (9:1 massa) |                     |                      |
|---------------------------------------------|---------------------|-----------------------------------|---------------------|-----------------------------------|---------------------|----------------------|
|                                             | + 4,5% frutose      | + 4,5% frutose                    |                     | + 4,5% frutose                    |                     |                      |
| vazão                                       | concentração        |                                   |                     |                                   |                     |                      |
| Q (mL.min <sup>-1</sup> )                   | µg·mL <sup>-1</sup> | mmol·L <sup>-1</sup>              | µg·mL <sup>-1</sup> | mmol·L <sup>-1</sup>              | µg·mL <sup>-1</sup> | mmol·L <sup>-1</sup> |
| 2,00 (tempo <sub>residência</sub> : 4 min)  | 205                 | 1,63                              | 14                  | 0,11                              | 6                   | 0,04                 |
| 1,00 (tempo <sub>residência</sub> : 8 min)  | 387                 | 3,07                              | 8                   | 0,06                              | 32                  | 0,26                 |
| 0,50 (tempo <sub>residência</sub> : 16 min) | 296                 | 2,34                              | 12                  | 0,10                              | 10                  | 0,17                 |
| 0,25 (tempo <sub>residência</sub> : 32 min) | 321                 | 2,54                              | 9                   | 0,07                              | 157                 | 1,24                 |

Fonte: Autor



Os dados obtidos nas análises quantitativas realizadas (Tabela 14) permitiram caracterizar uma relação aparentemente inversamente proporcional entre a vazão utilizada e a produção de HMF, ou seja, exceto em alguns casos, quanto maior a vazão utilizada, implicando num tempo de residência menor, também menor a conversão de frutose em HMF. Nesse caso específico a conversão ocorreu de forma abaixo do esperado quando comparado com os dados extraídos da literatura consultada (WU et al., 2005).

Tabela 15 - Concentração de HMF obtida nos ensaios realizados com catalisador à base de óxido de nióbio denominado Ludox<sup>®</sup> + Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

|                                                            | DMSO anidro<br>+ 4,5% frutose | DMSO+H <sub>2</sub> O (9:1 molar)<br>+ 4,5% frutose |                     | DMSO+H <sub>2</sub> O (9:1 massa)<br>+ 4,5% frutose |                     |                      |
|------------------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------------------|---------------------|----------------------|
| vazão                                                      | concentração                  |                                                     |                     |                                                     |                     |                      |
| Q (mL.min <sup>-1</sup> )                                  | µg·mL <sup>-1</sup>           | mmol·L <sup>-1</sup>                                | µg·mL <sup>-1</sup> | mmol·L <sup>-1</sup>                                | µg·mL <sup>-1</sup> | mmol·L <sup>-1</sup> |
| <b>2,00</b> (tempo <sub>residência</sub> : <b>4 min</b> )  | 52                            | <b>0,41</b>                                         | 54                  | <b>0,43</b>                                         | 8                   | <b>0,06</b>          |
| <b>1,00</b> (tempo <sub>residência</sub> : <b>8 min</b> )  | 31                            | <b>0,24</b>                                         | 68                  | <b>0,54</b>                                         | 80                  | <b>0,63</b>          |
| <b>0,50</b> (tempo <sub>residência</sub> : <b>16 min</b> ) | 38                            | <b>0,30</b>                                         | 62                  | <b>0,49</b>                                         | 555                 | <b>4,40</b>          |
| <b>0,25</b> (tempo <sub>residência</sub> : <b>32 min</b> ) | 65                            | <b>0,51</b>                                         | 15                  | <b>0,11</b>                                         | 71                  | <b>0,56</b>          |

Fonte: Autor

Os dados obtidos nas análises quantitativas realizadas e apresentadas na Tabela 15 permitiram caracterizar uma relação inversamente proporcional entre a vazão utilizada e a produção de HMF, ou seja, quanto maior a vazão utilizada, implicando num tempo de residência menor, também menor a conversão de frutose em HMF. Nesse caso específico a conversão ocorreu de forma abaixo do esperado quando comparado com os dados extraídos da literatura consultada (WU et al., 2005).

Na Tabela 16, pelos dados obtidos nas análises quantitativas realizadas permitiram caracterizar uma relação inversamente proporcional entre a vazão utilizada e a produção de HMF, ou seja, quanto maior a vazão utilizada, implicando num tempo de residência menor, também menor a conversão de frutose em HMF. Também nesse caso, a conversão ocorreu de forma abaixo do esperado quando comparado com os dados extraídos da literatura consultada (WU et al., 2005).

Tabela 16 - Concentração de HMF obtida nos ensaios realizados com catalisador à base de óxido de nióbio e de oxalato de nióbio amoniacal denominado Ludox<sup>®</sup> + Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + ANO.

|                                                            | DMSO anidro<br>+ 4,5% frutose | DMSO+H <sub>2</sub> O (9:1 molar)<br>+ 4,5% frutose |                     | DMSO+H <sub>2</sub> O (9:1 massa)<br>+ 4,5% frutose |                     |                      |
|------------------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------------------|---------------------|----------------------|
| vazão                                                      | concentração                  |                                                     |                     |                                                     |                     |                      |
| Q (mL.min <sup>-1</sup> )                                  | µg·mL <sup>-1</sup>           | mmol·L <sup>-1</sup>                                | µg·mL <sup>-1</sup> | mmol·L <sup>-1</sup>                                | µg·mL <sup>-1</sup> | mmol·L <sup>-1</sup> |
| <b>2,00</b> (tempo <sub>residência</sub> : <b>4 min</b> )  | 51                            | <b>0,40</b>                                         | 43                  | <b>0,34</b>                                         | 45                  | <b>0,36</b>          |
| <b>1,00</b> (tempo <sub>residência</sub> : <b>8 min</b> )  | 61                            | <b>0,48</b>                                         | 16                  | <b>0,13</b>                                         | 71                  | <b>0,56</b>          |
| <b>0,50</b> (tempo <sub>residência</sub> : <b>16 min</b> ) | 138                           | <b>1,08</b>                                         | 21                  | <b>0,17</b>                                         | 30                  | <b>0,24</b>          |
| <b>0,25</b> (tempo <sub>residência</sub> : <b>32 min</b> ) | 323                           | <b>2,56</b>                                         | 28                  | <b>0,23</b>                                         | 15                  | <b>0,11</b>          |

Fonte: Autor

Tabela 17 - Concentração de HMF obtida nos ensaios realizados com catalisador à base de oxalato de nióbio amoniacal denominado MCM41 – ANO.

|                                                            | DMSO anidro        | DMSO+H <sub>2</sub> O (9:1 molar) |                    | DMSO+H <sub>2</sub> O (9:1 massa) |                    |                      |
|------------------------------------------------------------|--------------------|-----------------------------------|--------------------|-----------------------------------|--------------------|----------------------|
|                                                            | + 4,5% frutose     | + 4,5% frutose                    |                    | + 4,5% frutose                    |                    |                      |
| vazão                                                      | concentração       |                                   |                    |                                   |                    |                      |
| Q (mL.min <sup>-1</sup> )                                  | µg.L <sup>-1</sup> | mmol.L <sup>-1</sup>              | µg.L <sup>-1</sup> | mmol.L <sup>-1</sup>              | µg.L <sup>-1</sup> | mmol.L <sup>-1</sup> |
| <b>2,00</b> (tempo <sub>residência</sub> : <b>4 min</b> )  | 37,4               | <b>0,30</b>                       | 5,9                | <b>0,04</b>                       | 7,7                | <b>0,06</b>          |
| <b>1,00</b> (tempo <sub>residência</sub> : <b>8 min</b> )  | 47,6               | <b>0,37</b>                       | 13,8               | <b>0,11</b>                       | 11,7               | <b>0,08</b>          |
| <b>0,50</b> (tempo <sub>residência</sub> : <b>16 min</b> ) | 68,2               | <b>0,54</b>                       | 39,1               | <b>0,31</b>                       | 14,3               | <b>0,11</b>          |
| <b>0,25</b> (tempo <sub>residência</sub> : <b>32 min</b> ) | 186,9              | <b>1,48</b>                       | 52,1               | <b>0,41</b>                       | 30,6               | <b>0,24</b>          |

Fonte: Autor

Os dados obtidos nas análises quantitativas realizadas permitiram caracterizar uma relação inversamente proporcional entre a vazão utilizada e a produção de HMF, ou seja, quanto maior a vazão utilizada, implicando num tempo de residência menor, também menor a conversão de frutose em HMF. Quando comparado com a amostra obtida sem a presença de mesoporos (Tabela 15), a conversão obtida com a alimentação anidra ocorreu de forma abaixo do esperado quando comparado com os dados extraídos da literatura consultada (WU et al., 2005; CARLINI et al., 2004).

Tabela 18 - Concentração de HMF obtida nos ensaios realizados com catalisador à base de oxalato de nióbio amoniacal denominado SBA – ANO.

|                                             | DMSO anidro<br>+ 4,5% frutose | DMSO+H <sub>2</sub> O (9:1 molar)<br>+ 4,5% frutose |                     | DMSO+H <sub>2</sub> O (9:1 massa)<br>+ 4,5% frutose |                     |                      |
|---------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------------------|---------------------|----------------------|
| vazão                                       | concentração                  |                                                     |                     |                                                     |                     |                      |
| Q (mL.min <sup>-1</sup> )                   | µg·mL <sup>-1</sup>           | mmol·L <sup>-1</sup>                                | µg·mL <sup>-1</sup> | mmol·L <sup>-1</sup>                                | µg·mL <sup>-1</sup> | mmol·L <sup>-1</sup> |
| 2,00 (tempo <sub>residência</sub> : 4 min)  | 21,8                          | 0,17                                                | 12,5                | 0,10                                                | 5,9                 | 0,04                 |
| 1,00 (tempo <sub>residência</sub> : 8 min)  | 24,6                          | 0,20                                                | 19,2                | 0,16                                                | 7,3                 | 0,06                 |
| 0,50 (tempo <sub>residência</sub> : 16 min) | 37,6                          | 0,30                                                | 24,3                | 0,18                                                | 12,7                | 0,10                 |
| 0,25 (tempo <sub>residência</sub> : 32 min) | 76,8                          | 0,61                                                | 24,8                | 0,20                                                | 22,2                | 0,17                 |

Fonte: Autor

Os dados obtidos nas análises quantitativas realizadas (Tabela 18) mostraram também uma conversão baixa em relação ao material obtido sem a presença de mesoporos, que é característica tanto na amostra SBA quanto na MCM-41. Também exibem uma relação inversamente proporcional entre a vazão utilizada e a produção de HMF, ou seja, quanto maior a vazão utilizada, implicando num tempo de residência menor, também menor a conversão de frutose em HMF.

### 6.2.3 Resultados relativos ao HMF obtido a partir da frutose com os catalisadores preparados à base de zircônio

Os dados obtidos nas análises quantitativas realizadas (Tabelas 19, 20 e 21) permitiram caracterizar uma relação inversamente proporcional entre a vazão utilizada e a produção de HMF, ou seja, quanto maior a vazão utilizada, implicando num tempo de

residência menor, também menor a conversão de frutose em HMF. Nesses casos a conversão ocorreu de forma compatível com os valores de conversão esperados quando comparado com os dados extraídos da literatura consultada. Os dados obtidos mostraram-se superiores aos obtidos com os materiais obtidos com o óxido de nióbio puro ou a partir da hidrólise de ANO (LIU, B. et al., 2015; XU, H. et al., 2015).

Tabela 19 - Concentração de HMF obtida nos ensaios realizados com catalisador à base de nitrato de zirconila denominado Ludox<sup>®</sup> + Zr[(NO)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>.

|                                                            | DMSO anidro<br>+ 4,5% frutose | DMSO+H <sub>2</sub> O (9:1 molar)<br>+ 4,5% frutose |                     | DMSO+H <sub>2</sub> O (9:1 massa)<br>+ 4,5% frutose |                     |                      |
|------------------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------------------|---------------------|----------------------|
| vazão                                                      | concentração                  |                                                     |                     |                                                     |                     |                      |
| Q (mL.min <sup>-1</sup> )                                  | µg.mL <sup>-1</sup>           | mmol.L <sup>-1</sup>                                | µg.mL <sup>-1</sup> | mmol.L <sup>-1</sup>                                | µg.mL <sup>-1</sup> | mmol.L <sup>-1</sup> |
| <b>2,00</b> (tempo <sub>residência</sub> : <b>4 min</b> )  | 1989                          | <b>15,77</b>                                        | 163                 | <b>1,28</b>                                         | 54                  | <b>0,43</b>          |
| <b>1,00</b> (tempo <sub>residência</sub> : <b>8 min</b> )  | 3458                          | <b>27,41</b>                                        | 208                 | <b>1,64</b>                                         | 61                  | <b>0,48</b>          |
| <b>0,50</b> (tempo <sub>residência</sub> : <b>16 min</b> ) | 11654                         | <b>92,41</b>                                        | 569                 | <b>4,51</b>                                         | 240                 | <b>1,90</b>          |
| <b>0,25</b> (tempo <sub>residência</sub> : <b>32 min</b> ) | 14316                         | <b>109,23</b>                                       | 1054                | <b>8,36</b>                                         | 365                 | <b>2,88</b>          |

Fonte: Autor

Tabela 20 - Concentração de HMF obtida nos ensaios realizados com o catalisador à base de nitrato de zirconila denominado MCM41 - Zr[(NO)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>)

|                                                            | DMSO anidro<br>+ 4,5% frutose | DMSO+H <sub>2</sub> O (9:1 molar)<br>+ 4,5% frutose |                     | DMSO+H <sub>2</sub> O (9:1 massa)<br>+ 4,5% frutose |                     |                      |
|------------------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------------------|---------------------|----------------------|
| vazão                                                      | concentração                  |                                                     |                     |                                                     |                     |                      |
| Q (mL.min <sup>-1</sup> )                                  | µg·mL <sup>-1</sup>           | mmol·L <sup>-1</sup>                                | µg·mL <sup>-1</sup> | mmol·L <sup>-1</sup>                                | µg·mL <sup>-1</sup> | mmol·L <sup>-1</sup> |
| <b>2,00</b> (tempo <sub>residência</sub> : <b>4 min</b> )  | 1,8                           | <b>0,01</b>                                         | 258,5               | <b>2,04</b>                                         | 94,8                | <b>0,76</b>          |
| <b>1,00</b> (tempo <sub>residência</sub> : <b>8 min</b> )  | 232,7                         | <b>1,84</b>                                         | 281,9               | <b>2,23</b>                                         | 179,4               | <b>1,41</b>          |
| <b>0,50</b> (tempo <sub>residência</sub> : <b>16 min</b> ) | 616,8                         | <b>4,88</b>                                         | 1171,6              | <b>9,28</b>                                         | 727,5               | <b>5,76</b>          |
| <b>0,25</b> (tempo <sub>residência</sub> : <b>32 min</b> ) | 1794,4                        | <b>14,23</b>                                        | 1421,8              | <b>11,27</b>                                        | 995,9               | <b>7,90</b>          |

Fonte: Autor

Nas Tabelas 20 e 21, os dados obtidos oriundos de materiais mesoporos, mostraram uma atividade menor do que a mostrada pelo material apresentado na tabela 19. Isso ocorreu de forma análoga aos materiais obtidos com óxido de nióbio.

Tabela 21 - Concentração de HMF obtida nos ensaios realizados com o catalisador à base de nitrato de zirconila denominado SBA -  $\text{Zr}[(\text{NO})_3]_4$ )

|                                             | DMSO anidro<br>+ 4,5% frutose | DMSO+H <sub>2</sub> O (9:1 molar)<br>+ 4,5% frutose |                     | DMSO+H <sub>2</sub> O (9:1 massa)<br>+ 4,5% frutose |                     |                      |
|---------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------------------|---------------------|----------------------|
| vazão                                       | concentração                  |                                                     |                     |                                                     |                     |                      |
| Q (mL.min <sup>-1</sup> )                   | µg·mL <sup>-1</sup>           | mmol·L <sup>-1</sup>                                | µg·mL <sup>-1</sup> | mmol·L <sup>-1</sup>                                | µg·mL <sup>-1</sup> | mmol·L <sup>-1</sup> |
| 2,00 (tempo <sub>residência</sub> : 4 min)  | 5,7                           | 0,04                                                | 64,6                | 0,51                                                | 59,7                | 0,47                 |
| 1,00 (tempo <sub>residência</sub> : 8 min)  | 287,6                         | 2,28                                                | 2744,7              | 21,76                                               | 105,0               | 0,83                 |
| 0,50 (tempo <sub>residência</sub> : 16 min) | 465,7                         | 3,68                                                | 2918,3              | 23,14                                               | 151,5               | 1,20                 |
| 0,25 (tempo <sub>residência</sub> : 32 min) | 3203,8                        | 25,40                                               | 2970,6              | 23,54                                               | 266,4               | 2,11                 |

Fonte: Autor

#### 6.2.4 Resultados relativos ao HMF obtido a partir da frutose com o catalisador preparado à base de nióbio (oxalato de nióbio amoniacal) e de zircônio (nitrato de zirconila)

Tabela 22 - Concentração de HMF nos ensaios com catalisador a base de compostos de nióbio e de zircônio (Ludox<sup>®</sup> + ANO +  $\text{Zr}[(\text{NO})_3]_4$ )

|                                                            | DMSO anidro<br>+ 4,5% frutose |                      | DMSO+H <sub>2</sub> O (9:1 molar)<br>+ 4,5% frutose |                       | DMSO+H <sub>2</sub> O (9:1 massa)<br>+ 4,5% frutose |                       |
|------------------------------------------------------------|-------------------------------|----------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------|
| vazão                                                      | concentração                  |                      |                                                     |                       |                                                     |                       |
| Q (mL.min <sup>-1</sup> )                                  | μg·mL <sup>-1</sup>           | mmol·L <sup>-1</sup> | μg·mL <sup>-1</sup>                                 | mmol·mL <sup>-1</sup> | μg·mL <sup>-1</sup>                                 | mmol·mL <sup>-1</sup> |
| <b>2,00</b> (tempo <sub>residência</sub> : <b>4 min</b> )  | 275                           | <b>2,18</b>          | 83                                                  | <b>0,66</b>           | 107                                                 | <b>0,84</b>           |
| <b>1,00</b> (tempo <sub>residência</sub> : <b>8 min</b> )  | 855                           | <b>6,77</b>          | 278                                                 | <b>2,20</b>           | 75                                                  | <b>0,60</b>           |
| <b>0,50</b> (tempo <sub>residência</sub> : <b>16 min</b> ) | 644                           | <b>5,10</b>          | 47                                                  | <b>0,37</b>           | 49                                                  | <b>0,38</b>           |
| <b>0,25</b> (tempo <sub>residência</sub> : <b>32 min</b> ) | 1653                          | <b>13,10</b>         | 40                                                  | <b>0,31</b>           | 199                                                 | <b>1,57</b>           |

Fonte: Autor

Os dados obtidos nas análises quantitativas realizadas permitiram caracterizar uma relação inversamente proporcional entre a vazão utilizada e a produção de HMF, ou seja, quanto maior a vazão utilizada, implicando num tempo de residência menor, também menor a conversão de frutose em HMF.

### 6.2.5. Determinação da quantidade de frutose convertida por ensaio enzimático

Os dados espectrométricos obtidos foram tratados de forma a adequar as variáveis da conversão da frutose e da obtenção do HMF, tendo produzidos os seguintes resultados (Tabela 24).

Tabela 24: Resultados das análises de concentração de D-frutose efetuadas por método enzimático

| amostra                                                            | Absorbância    |                | $\Delta A$ | $C_{D\text{-frutose inicial}}$<br>(g.L <sup>-1</sup> amostra) | $C_{D\text{-frutose final}}$<br>(g.L <sup>-1</sup> amostra) | $C_{D\text{-frutose convertida}}$<br>(g.L <sup>-1</sup> amostra) |
|--------------------------------------------------------------------|----------------|----------------|------------|---------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
|                                                                    | A <sub>2</sub> | A <sub>3</sub> |            |                                                               |                                                             |                                                                  |
| branco                                                             | 0,182          | 0,237          | 0,084      | n/a                                                           | n/a                                                         | n/a                                                              |
| MCM 41 +<br>Zr[(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]                   | 0,184          | 0,447          | 0,209      | 0,495                                                         | 0,185                                                       | 0,310                                                            |
| SBA +<br>Zr[(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]                      | 0,186          | 0,340          | 0,184      | 0,495                                                         | 0,163                                                       | 0,332                                                            |
| SGC650H <sub>acidificada</sub>                                     | 0,191          | 0,280          | 0,036      | 0,495                                                         | 0,032                                                       | 0,463                                                            |
| CT275 <sub>acidificada</sub>                                       | 0,189          | 0,265          | 0,022      | 0,495                                                         | 0,020                                                       | 0,475                                                            |
| MCM 41 + ANO                                                       | 0,179          | 0,675          | 0,441      | 0,495                                                         | 0,391                                                       | 0,104                                                            |
| Ludox <sup>®</sup> + ANO<br>+ Zr[(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] | 0,182          | 0,597          | 0,360      | 0,495                                                         | 0,319                                                       | 0,176                                                            |
| Ludox <sup>®</sup> +<br>Zr[(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]       | 0,199          | 0,344          | 0,093      | 0,495                                                         | 0,082                                                       | 0,413                                                            |
| Ludox <sup>®</sup> + ANO                                           | 0,183          | 0,693          | 0,455      | 0,495                                                         | 0,403                                                       | 0,092                                                            |
| Ludox <sup>®</sup> + Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                | 0,178          | 0,665          | 0,487      | 0,495                                                         | 0,432                                                       | 0,063                                                            |
| SBA + ANO                                                          | 0,182          | 0,622          | 0,440      | 0,495                                                         | 0,390                                                       | 0,105                                                            |
| Ludox <sup>®</sup> +<br>Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +ANO        | 0,189          | 0,635          | 0,446      | 0,495                                                         | 0,396                                                       | 0,099                                                            |

Fonte: Autor

Utilizando-se exclusivamente os produtos das amostras obtidas nas condições máximas de conversão da frutose para HMF, ou seja, utilizando-se como solvente DMSO<sub>anidro</sub> + 4,5% de frutose, em massa e uma vazão de 0,25 mL.min<sup>-1</sup>, foi verificado que a frutose foi convertida integralmente em HMF quando utilizado os catalisadores a base de resinas de troca iônica superacidificadas.

Foi possível também verificar que os catalisadores à base de zircônio apresentaram uma performance superior àqueles constituídos por sais de nióbio. Dessa forma, utilizando-se as massas de frutose convertida e de HMF produzida foi possível calcular-se o rendimento das reações, as quais se encontram apresentadas na Tabela 25.

Os dados mostram que as maiores conversões foram obtidas com os catalisadores baseados em resinas de troca iônica seguidos pelo catalisador obtido pela hidrólise de oxalato de nióbio amoniacal/ANO, porém nesse caso com a seletividade menor que 1 %. Os maiores rendimentos e, portanto maiores seletividade forma obtidos com as amostras de resina, ou seja com amostras contendo ácidos de Brønsted, donde se conclue que essa forma de ácido é melhor que a forma de ácido contida nos óxidos de nióbio e zircônio.

A presença dos mesoporos nas amostras com estrutura SBA ou MCM não influenciou os resultados de maneira significativa.

Tabela 25: Dados de rendimento e conversão de HMF a partir da utilização de D-frutose como reagente e dos catalisadores preparados para esse estudo.

| <b>catalisador</b>                                              | <b>teor de D-frutose<br/>convertida, %</b> | <b>teor de HMF obtido<br/>rendimento, %</b> |
|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Ludox <sup>®</sup> + ANO                                        | 83,43                                      | 0,92                                        |
| Ludox <sup>®</sup> + Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>             | 67,07                                      | 0,19                                        |
| Ludox <sup>®</sup> + Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + ANO       | 62,63                                      | 0,93                                        |
| Ludox <sup>®</sup> + Zr[(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]       | 21,21                                      | 39,75                                       |
| Ludox <sup>®</sup> + ANO + Zr[(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] | 12,21                                      | 4,77                                        |
| SGC650H <sub>acidificada</sub>                                  | 93,53                                      | 96,29                                       |
| CT275 <sub>acidificada</sub>                                    | 95,96                                      | 110,05                                      |
| MCM 41 + ANO                                                    | 35,56                                      | 0,54                                        |
| MCM 41 + Zr[(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]                   | 18,59                                      | 5,18                                        |
| SBA + ANO                                                       | 21,01                                      | 0,22                                        |
| SBA + Zr[(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]                      | 20,00                                      | 9,24                                        |

Fonte: Autor

## 7. CONCLUSÕES

O objetivo deste trabalho era o de avaliar o desempenho de diferentes catalisadores à base de nióbio, de zircônio e de resinas de troca iônica modificadas por incremento de grupamentos ácidos na conversão química da frutose por desidratação e consequente formação do 5-hidroxi-2-dimetilfurfural/HMF, utilizando-se como solventes, sistemas orgânicos (dimetilsulfóxido/DMSO) e mistos (dimetilsulfóxido/DMSO e água), em reator tubular de leito recheado (PBR).

As resinas superacidificadas produzidas por meio da sulfonação das resinas de troca iônica comerciais empregadas (resinas de troca iônica CT275 e SGC650H apresentaram uma eficiência elevada na conversão da D-frutose em HMF, utilizando como solvente o dimetilsulfóxido (DMSO) nas condições previstas para os ensaios. Tanto a atividade quanto a seletividade, mostrada pelo alto rendimento se mostraram superiores a todos os demais catalisadores, confirmando que os sítios de Brønsted são mais adequados para realizar esta reação nas condições estudadas.

Dentre os catalisadores a base de zircônio foi possível constatar que todos apresentaram um melhor desempenho quando comparados com os produzidos com compostos de nióbio, em especial o catalisador denominado Ludox<sup>®</sup> + Zr[(NO<sub>3</sub>)]<sub>4</sub>.

Os catalisadores à base de óxido de nióbio e de oxalato de nióbio amoniacal/ANO apresentaram rendimento abaixo do esperado quando comparado com os resultados extraídos da literatura científica consultada.

O catalisador misto produzido pela mistura de compostos de nióbio e de zircônio também não apresentou uma eficiência significativa quando comparado àqueles constituídos exclusivamente por compostos de nióbio ou de zircônio ou por resinas de troca iônica superacidificadas.

De forma geral foi também possível caracterizar que a adição de água ao sistema reacional diminui sensivelmente a conversão química da frutose a HMF, sendo que em casos de elevada vazão, essa conversão praticamente inexistente.

Os resultados obtidos na conversão da frutose utilizando os catalisadores suportados em MCM-41 quanto àqueles suportados em SBA-15 obtiveram resultados similares,



entretanto aqueles impregnados com zircônio apresentaram resultados superiores aos impregnados com nióbio.

Excetuando-se os resultados obtidos com o emprego de resinas de troca iônicas superacidificadas foi também possível caracterizar que a adição de água ao sistema reacional diminui sensivelmente a conversão química da frutose a HMF, sendo que em alguns casos, tais como elevada vazão, essa conversão praticamente inexiste.

Foi possível também verificar que os catalisadores à base de zircônio apresentaram uma performance superior àqueles constituídos por sais de nióbio.

## REFERÊNCIAS

ALONSO, D. M.; BOND, J. Q.; DUMESIC, J. A.; Catalytic conversion of biomass to biofuels. **Green Chem.**, 2010, 12, 1493.

AMARASEKARA, A. S.; WILLIAMS, L. D.; EBEDE, C. C. Mechanism of the dehydration of D-fructose to 5-hydroxymethylfurfural in dimethyl sulfoxide at 150 °C: an NMR study. **Carbohydrate Research**, v. 343, p. 3021-3024, 2008.

ANTAL, M. J.; MOK Jr., W. S. L.; RICHARDS, G. Mechanism of formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde from D-fructose and sucrose. **Carbohydrate Research**, n. 199, p. 91-109, 1990.

ARISTIZÁBAL, V.M.; GÓMEZ, A.P.; CARDONA, C.A.A.; Biorefineries based on coffee cut-stems and sugarcane bagasse: Furan-based compounds and alkanes as interesting products. **Bioresour Technology**, n. 196, p. 480, 2015.

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

ASGHARI, F. S.; YOSHIDA, H. Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in sub-critical water over heterogeneous zirconium phosphate catalysts. **Carbohydrate Research**, v. 341, p. 2379-2387, 2006.

BAO, Q.; QIAO, K.; TOMIDA, D.; YOKOYAMA, C. Preparation of 5-Hydroxymethylfurfural by dehydration of fructose in the presence of acidic ionic liquid. **Catalysis Communications**, n.9, p. 1383–1388, 2008.

BARREIROS, R.C.; BOSSOLAN, G.; TRINDADE, C.E.P.; Fructose in humans: metabolic effects, clinical utilization, and associated inherent errors. **Rev. Nutr.**, n.18, p. 377, 2005.

BICKER, M.; HIRTH, J.; VOGEL, H.; Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in sub- and supercritical acetone. **Green Chemistry**, n. 5, p. 280, 2003

BICKER, M.; KAISER, D.; OTT, L.; VOGEL, H. Dehydration of d-fructose to hydroxymethylfurfural in sub- and supercritical fluids. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 36, p. 118-126, 2005.

BIO-RAD LABORATORIES, INC. **Guidelines for use and care of Aminex<sup>®</sup> resin-based columns: instruction manual**. 2015.

BOISEN, A.; CHRISTENSEN, T.B.; FU, W.; GORBANEV, Y.Y.; HANSEN, T.S.; JENSEN, J.S.; KLITGAARD, S.K.; PEDERSEN, S.; RIISAGER, A.; STAHLBERG, T.; WOODLE, J.M.; Process integration for the conversion of glucose to 2,5-furandicarboxylic acid. **Chem. Eng. Res. Des.**, v. 87, p.1318, 2009.

BOND, G. C. et al. Compensation phenomena in heterogeneous catalysis: General principles and a possible explanation. **Catalysis Reviews: Science and Engineering**, v. 42, n. 3, p. 323-383, 2000.

BRAGA, V. S.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L.; MACEDO, J. L. Catalyst materials based on Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> supported on SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: preparation and structural characterization. **Chemical Materials**, v.17, n. 3, p.690-695, Feb. 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 11 set. 2017.

BRAYNER, R.; RODRIGUES, J.A.J.; CRUZ, G. M. ;Synthesis and molding of niobium oxynitrides with macropores generation: reactivity and stability in cyclohexane dehydrogenation; **Catalysis Today**, v.57, n. 3-4, p. 219-223, 2000. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 11 set. 2017.

BRUNNER, E. Characterization of solid acids by spectroscopy. **Catalysis Today**. v. 38, n. 3, p. 361–376, Nov. 1997. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 07 mar. 2018.

CARLINI, C. et al. Selective saccharides dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde by heterogeneous niobium catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 183, p. 295-302, 1999.

CARLINI, C. et al. Selective saccharides dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde by heterogeneous niobium catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 183, n. 2, p. 295–302, 1999.

CARLINI, C. et al. Heterogeneous catalysts based on vanadyl phosphate for fructose dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde. **Applied Catalysis A: General**, v. 275, n. 1-2, p. 111–118, 2004.

CARNITI, P. et al. Niobic acid and niobium phosphate as highly acidic viable catalysts in aqueous medium: Fructose dehydration reaction. **Catalysis Today**, v. 118, p. 373-378, 2006.

\_\_\_\_\_ et al. Absence of expected side-reactions in the dehydration reaction of fructose to HMF in water over niobic acid catalyst. **Catalysis Communications**, v. 12, p. 1122-1126, 2011.

CHHEDA, J.N.; DUMESIC, J.A.; An overview of dehydration, aldol- condensation and hydrogenation processes for production of liquid alkanes from biomass-derived carbohydrates. **Catalysis. Today**, v.123, p. 59, 2007.

CHINNAPPAN, A. et al. Ionic liquid with metal complexes: An efficient catalyst for selective dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural. **Chemical Engineering Journal**, v. 237, p. 95-100, 2014.

CHOUDHARY, V. et al. Insights into the Interplay of Lewis and Brønsted Acid Catalysts in Glucose and Fructose Conversion to 5 - (Hydroxymethyl)furfural and Levulinic Acid in Aqueous Media. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, p. 3997–4006, 2013.

CHUN, J.A.; LEE, J.W.; YI, Y.B.; HONG, S.S.; CHUNG, C.H.; Catalytic production of hydroxymethylfurfural from sucrose using 1 -methyl-3- octylimidazolium chloride ionic liquid. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 27, p. 930, 2010.

CORMA, A.; GARCÍA, H. Organic reactions catalyzed over solid acids. **Catalysis Today**, v. 38, n. 3, p. 257-308, 1997.

CORMA, A.; IBORRA, S.; VELTY, A.; Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. **Chem. Rev.**, v.107, p. 2411, 2007.

CRISCI, A. J. et al. Bifunctional Solid Catalysts for the Selective Conversion of Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural. **Topics in Catalysis**, n. 53, p. 1185-1192, 2010.

CRISCI, A.J.; TUCKER, M.H.; DUMESIC, J.A.; SCOTT, S.L.; Bifunctional solid catalysts for the selective conversion of fructose to 5- hydroxymethylfurfural. **Top. Catalysis.**, v. 53, p. 1185, 2010,.

DAL SANTO, V. et al. Design and Use of Nanostructured Single-Site Heterogeneous Catalysts for the Selective Transformation of Fine Chemicals. **Molecules**, v. 15, p. 3829-3856, 2010.

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

DUMESIC, J.A.; ROMÁN-LESHKOV, Y.; CHEEDA, J.N.; Catalytic process for producing furan derivatives in a biphasic reactor (Wisconsin). US2008/0033188A1, 07 fev. 2008.

ERTL, G.; KNÖZINGER, H.; SCHÜTH, F.; WEITKAMP, Jens (Ed.). **Handbook of heterogeneous catalysis**. 2. ed. rev. and enl. Weinheim: Wiley-VCH, 2008.

FABER, M.O.; Isomerização enzimática de glicose a frutose em biorreator de leito fixo alimentado continuamente. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

ESMAEILI, N.; ZOHURIAAN-MEHR, M.J.; BOUHENDI, H.; BAGHERI- MARANDI, G.; HMF synthesis in aqueous and organic media under ultrasonication, microwave irradiation and conventional heating. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 33, p. 1964, 2016.

FAN, C. et al. Conversion of fructose and glucose into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by a solid heteropolyacid salt. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, p. 2659-2665, 2011.

FANG, Z. et al. Efficient conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by the chromium-exchanged montmorillonite K-10 clay. **Biomass and Bioenergy**, v. 60, p. 171-177, 2014.

FERREIRA, P.E.; POÇO, J. G. R. Efeito cinético de compensação observado na reação de cura de resina epóxi (DGEBA) com dicianodiamida. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 20, 2014, Florianópolis. **Anais..**

FERREIRA, V. F.; ROCHA, D. R.; SILVA, F. C. Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 623-638, 2009.

FERREIRA, V.F.; SILVA, F.C.; Carboidratos como fonte de compostos para a indústria de química fina. **Química Nova**, v. 36, p. 1514, 2013.

FOGLER, H. S. **Cálculo de reatores: o essencial da engenharia das reações químicas**. 1.ºed. Rio de Janeiro: LTC, p. 569, 2014.

FOUGRET, C.M.; ATKINS, M. P.; HOLDERICH, W. F. Influence of the carrier on the catalytic performance of impregnated phosphoric acid in the hydration of ethylene. **Applied Catalysis A: General**, v. 181, n. 1, p. 145-156, 1999. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 16 mai. 2017.

FOUGRET, C.M.; HOLDERICH, W. F. Ethylene hydration over metal phosphates impregnated with phosphoric acid. **Applied Catalysis A: General**, v. 207, n. 1, p. 295-301, 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 15 fev. 2017.

FROMENT, G. F.; BISCHOFF, K. B.; DE WILDE, J. **Chemical reactor analysis and design**. 3. ed. New Jersey: Chichester: John Wiley, 2011.

GALLO, J. M. R. et al. Production and upgrading of 5-hydroxymethylfurfural using heterogeneous catalysts and biomass-derived solvents. **Green Chemistry**, v. 15, p. 85-90, 2013.

GALWEY, A. K. Compensation behaviour recognized in literature reports of selected heterogeneous catalytic reactions: aspects of the comparative analyses and significance of published kinetic data. **Thermochimica Acta**, v. 294, p. 205-219, 1997.

GATES, B. C. **Catalytic Chemistry**. New York: Wiley, 1992.

GEANTET, C.; AFONSO, J.; BREYSSE, M.; ALLALI, N.; DANOT, M. Niobium sulfides as catalysts for hydrotreating reactions. *Catalysis Today*,

GOMES, F.N.D.C.; PEREIRA, L.R.; RIBEIRO, N.F.P.; SOUZA, M.M.V.M.; Production of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) via fructose dehydration: effect of solvent and salting-out. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 32, p. 119, 2015.

GUCBILMEZA, Y.; DOGUA, T.; BALCI, S. Vanadium incorporated high surface area MCM-41 catalysts. **Catalysis Today**, v. 100, p. 473-477, 2005.

HANSEN, T. S.; WOODLEY, J. M.; RIISAGER, A. Efficient microwave-assisted synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from concentrated aqueous fructose. **Carbohydrate Res.**, v. 344, p. 2568, 2009.

HANSEN, T.S.; MIELBY, J.; RIISAGER, A. Synergy of boric acid and added salts in the catalytic dehydration of hexoses to 5-hydroxymethylfurfural in water. **Green Chemistry**, v. 13, p. 109, 2011.

HAYES, D.J.; ROSS, J.; HAYES, M.H.B.; FITZPATRICK, S.; The biofine process: Production of levulinic acid, furfural and formic acid from lignocellulosic feedstocks. Biorefinery, disponível em: [http://www.carbolea.ul.ie/files/HFHR\\_Chapter%204\\_FINAL.pdf](http://www.carbolea.ul.ie/files/HFHR_Chapter%204_FINAL.pdf) (acesso 13/01/2018)

HOFFMANN, B.; SZKLO, S.A.; SCHAEFFER, R.; An evaluation of the techno-economic potential of co-firing coal with woody biomass in thermal power plants in the south of Brazil. **Biomass Bioenergy**, v. 45, p.295, 2012.

HORVAT, J.; KLAIC, B.; METELKO, B.; SUNJIC, V.; Mechanism of levulinic acid formation. **Tetrahedron Lett.**, v. 26, p. 2111, 1985.

HU, L.; ZHAO, G.; HAO, W.; TANG, X.; SUN, Y.; LIN, L.; LIU, S.; Catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates into fuels and chemicals via furanic aldehydes. **RSC Adv.**, v. 2, p. 11184, 2012.

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

HUO, Q.; MARGOLESE, D.; STUCKY, G. D. Surfactant Control of Phases in the Synthesis of Mesoporous Silica-Based Materials. **Chemistry of Materials**, v. 8, n. 5, p. 1147-1160, 1996.

ICHIKUNI, N.; SHIRAI, M.; IWASAWA, Y. Surface structures and catalytic properties of supported niobium oxides. **Catalysis Today**, v.28, n. 1-2, p. 49-58, 1996. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 27 nov. 2016.

IPCC – Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas. **Climate Change 2007: Mitigation of Climate Change**. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B.; Davidson, O.R.; Bosch, P.R.; Dave, R.; Meyer, L.A. (eds.)]. Cambridge; New York: 2007.  
IZUMI, Y. Hydration/hydrolysis by solid acids. **Catalysis Today**, v. 33,n. 4, p. 371-409, 1997. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 16 jan. 2018.

JAMES, O.O.; MAITY, S.; USMAN, L.A.; AJANAKU, K.O.; AJANI, O.O.; SIYANBOLA, T.O.; SAHU, S.; CHAUBEY, R.; Towards the conversion of carbohydrate biomass feedstocks to biofuels via hydroxymethylfurfural. **Energy Environmental. Science**, v.3, p. 1833, 2010.

JAIN, A. et al. Conversion of fructose, glucose and sucrose to 5-hydroxymethyl-2-furfural over mesoporous zirconium phosphate catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 489, p. 72-76, 2015.

JEONG, J. et al. Commercially attractive process for production of 5-hydroxymethyl-2-furfural from high fructose corn syrup. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 4, p. 1106–1111, 2013.

JIAN-WEN, D. et al. Pilot synthesis and commercial application in FCC catalyst of MCM-41 zeolite. **Journal of Porous Materials**, v. 15, p. 189-197, 2008.

JIANG, N. et al. Effect of formic acid on conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in aqueous/butanol media. **Bioenergy Research**, v. 5, p.380-386, 2012.

JIMÉNEZ-MORALES, I. et al. Production of 5-hydroxymethylfurfural from glucose using aluminium doped MCM-41 silica as acid catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 164, p. 70-76, 2015.

KAZANSKY, V. B. Solvation as a main factor that determines the strength of liquid superacids and selectivity of the acid-catalyzed reactions of olefins. **Catalysis Today**, v. 73, n. 1-2, p. 127-137, 2002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 12 mai. 2018.

KIMURA, H.; NAKAHARA, M.; MATUBAYASI, N. Solvent Effect on Pathways and Mechanisms for D-Fructose Conversion to 5-Hydroxymethyl-2-furaldehyde: In Situ <sup>13</sup>C NMR Study. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 117, p. 2102-2113, 2013.

KIMURA, V.T. et al. Obtenção de ácido levulínico e 5-HMF de açúcares oriundos de biomassa renovável com catalisadores heterogêneos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA INICIAÇÃO CIENTÍFICA (COBEQ-IC), 10., 2013, Vassouras. **Anais..Vassouras, RJ: [s.n.], 2013.**

KIMURA, V.T. et al. Estudo da obtenção de ácido levulínico a partir de matérias-primas renováveis utilizando catalisadores ácidos heterogêneos - Mecanismo. In: ENCONTRO REGIONAL DE CATÁLISE (ERCAT), 21., 2014, Campinas. **Anais..Campinas: [s.n.], 2014a.**

KIMURA, V.T. et al. Obtenção de ácido levulínico e outros produtos a partir de açúcares usando catalisadores heterogêneos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA (COBEQ), 20., 2014, Florianópolis. **Anais..Florianópolis: [s.n.], 2014b.**

KIRK, R. E.; OTHMER, D. F. **Encyclopedia of chemical technology**. 2. ed. rev. New York; London: John Wiley, 1963.

KITANO, M.; NAKAJIMA, K.; KONDO, J.N.; HAYASHI, S.; HARA, M.; Protonated titanate nanotubes as solid acid catalyst. **Journal of American Chemical Society**, v. 132, p. 6622, 2010.

KRUGER, J. S.; NIKOLAKIS, V.; VLACHOS, D. G. Aqueous-phase fructose dehydration using Brønsted acid zeolites: Catalytic activity of dissolved aluminosilicate species. **Applied Catalysis A: General**, v. 469, p. 116-123, 2014.

KUSTER, B. F. M. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF): a review focusing on its manufacture. **Starch/Stärke**, n. 42, p. 314-321, 1990.

KUNZ, M. Hydroxymethylfurfural, a possible basic chemical for industrial intermediates. **Studies in Plant Science**, v. 3, p. 149-160, 1993.

LANSALOT-MATRAS, C.; MOREAU, C. Dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural in the presence of ionic liquids. **Catalysis Communications**, v. 4, p. 517–520, 2003.

LEVENSPIEL, Octave. **Engenharia das reações químicas**. 3. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2000.

LEWKOWSKI, J.; Synthesis, chemistry and applications of 5-hydroxymethylfurfural and its derivatives. **ARKIVOC** (Zurich, Switz.), v. 17, 2001

LI, Y.; YAN, S.; YUE, B.; YANG, W.; XIE, Z.; CHEN, Q.; HE, H. Selective catalytic hydration of ethylene oxide over niobium oxide supported on alumina. **Applied Catalysis A: General**, v. 272, n. 1-2, p. 305-310, 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 12 jun. 2017.

LI, Y.; YAN, S.; YUE, B.; YANG, W.; XIE, Z.; CHEN, Q.; HE, H. Selective catalytic hydration of ethylene oxide over niobium oxide supported on alumina. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 226, n. 2, p. 285- 290, Feb. 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 14 jun. 2017.

LIU, B. et al. Effective conversion of carbohydrates into biofuel precursor 5-hydroxymethylfurfural (HMF) over Cr-incorporated mesoporous zirconium phosphate. **Industrial Crops and Products**, v. 76, p. 781-786, 2015.

LOURVANIJ, K.; RORRER, G.L. ; Reactions of aqueous glucose solutions over solid-acid-zeolite catalyst at 110-160 °C. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.32, p. 11, 1993.

LUCAS, N. et al. Dehydration of fructose to 5-hydroxymethyl furfural over ordered AISBA-15 catalysts. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 181, p. 38-46, 2013.

LUND, C.R.F.; PATIL, S.K.R.; Formation and growth of humins via aldol addition and condensation during acid-catalyzed conversion of 5- hydroxymethylfurfural. **Energy Fuels**, v. 25, p. 4745, 2011.

MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos materiais: uma introdução**. São Paulo: Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, p. 226, 2002.

MEHTA, R.; KUMAR, V.; BHUNIA, H.; UPADHYAY J., S. N.; Synthesis of Poly(Lactic Acid): A Review. **Macromol. Sci., Polym. Rev.**, v. 45, p. 325, 2005.

MENDES, L. V. P. **Produção de 5-hidroximetilfurfural por desidratação da frutose através da catálise heterogênea e homogênea**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2012.

MENDONÇA, A.D.M.; SIQUEIRA, P.M.; SOUZA, M.M.V.M.; PEREIRA Jr., N.; Optimization of production of 5-hydroxymethylfurfural from glucose in a water: acetone biphasic system. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 32(2), p. 501, 2015.



MILCENT, P. F.; CORRÊA, J. B. C. Produção do açúcar invertido por catálise heterogênea em leito de resina trocadora de íons. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de alimentos** – B.CEPPA, v. 9, n. 2, p. 79-105, 1991.

MOREAU, C. et al. Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over H-mordenites. **Applied Catalysis A: General**, n. 145, p. 211-224, 1996.

MOREAU, C.; BELGACEM, M.N.; GANDINI, A.; Recent catalytic advances in the chemistry of substituted furans from carbohydrates and in the ensuing polymer. **Top. Catal.**, v. 27, p. 11, 2004

MOREAU, C., DURAND, R., RAZIGADE, S., DUHAMET, J., FAUGERAS, P., RIVALIER, P., ROS, P., AVIGNON, G. Dehydration of fructose to 5-HMF over h-mordenites. **Applied Catalysis**, v.145, p. 211-224, 1996.

MOREAU, C., FINIELS, A., VANOYE, L. Dehydration of fructose and sucrose into 5-hydroxymethylfurfural in the presence of 1-H-3-methyl imidazolium chloride acting both as solvent and catalyst. **J. Mol. Catal. A: Chem.**, v. 253, p. 165–169, 2006.

\_\_\_\_\_ et al. Isomerization of glucose into fructose in the presence of cation-exchanged zeolites and hydrotalcites. **Applied Catalysis A: General**, n, 193, p. 257-264, 2000.

\_\_\_\_\_; FINIELS, A., VANOYE, L. Dehydration of fructose and sucrose into 5-hydroxymethylfurfural in the presence of 1-H-3-methyl imidazolium chloride acting both as solvent and catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, n. 253, p. 165-169, 2006.

MUKHERJEE, A.; RAGHAVAN, V. Review : Sustainable production of hydroxymethylfurfural and levulinic acid : Challenges and opportunities. **Biomass and Bioenergy**, v. 2, p. 1-41 2014.

MUSAU, R. M.; MUNAVU, R. M. The preparation of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde (HMF) from D-fructose in the presence of DMSO. **Biomass**, n. 13, p. 67-74, 1987.

NAKAJIMA, K.; BABA, Y.; NOMA, R.; KITANO, M.; KONDO, J. N.; HAYASHI, S.; HARA, M.; Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.nH<sub>2</sub>O as a heterogeneous catalyst with water- tolerant Lewis acid Sites. **Journal of American Chemical Society**, v. 133, p. 4224, 2011.

NCBI – National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Database: 5-hydroxymethylfurfural. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/237332>>. Acesso em: 17 nov. 2017.

NEWT, F.H.; The formation of furan compounds from hexoses. **Advanced Carbohydrate Chemistry**, v. 6, p. 83, 1951,.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium compounds: preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 12, p. 3603-3624, Dec. 1999. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 17 nov. 2017.

- OHARA, M. et al. Syntheses of 5-hydroxymethylfurfural and levoglucosan by selective dehydration of glucose using solid acid and base catalysts. **Applied Catalysis A: General**, n. 383, p. 149-155, 2010.
- O'NEILL, R. et al. Kinetics of Aqueous Phase Dehydration of Xylose into Furfural Catalyzed by ZSM-5 Zeolite. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 4300-4306, 2009.
- ORDOMSKY, V. V. et al. The effect of solvent addition on fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural in biphasic system over zeolites. **Journal of Catalysis**, n. 287, p. 68-75, 2012.
- PATIL, S. K. R.; LUND, C. R. F. Formation and growth of humins via aldol addition and condensation during acid-catalyzed conversion of 5-hydroxymethylfurfural. **Energy Fuels**, n. 25, p. 4745-4755, 2011.
- PAGÁN-TORRES, Y. J. et al. Production of 5-hydroxymethylfurfural from glucose using a combination of Lewis and Brønsted acid catalysts in water in a biphasic reactor with an alkylphenol solvent. **ACS Catalysis**, n. 2, p. 930-934, 2012.
- PARTENHEIMER, W.; GRUSHIN, V.V.; Synthesis of 2,5-diformylfuran and furan-2,5-dicarboxylic acid by catalytic air-oxidation of 5-hydroxymethylfurfural. unexpectedly selective aerobic oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde with metal-bromide catalysts **Adv. Synth. Catal.**, n. 343, p. 102, 2001
- POÇO, J. G. R.; FURLAN, H.; GIUDICI, R. A discussion on kinetic compensation effect and anisotropy. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 18, p. 4873-4877, 2002.
- PUROLITE. Purolite CT275: macroporous strong acid resin catalyst. 2016a. Disponível em: <[http://www.purolite.com/relid/619234/isvars/default/strong\\_acid\\_cation\\_gel.htm](http://www.purolite.com/relid/619234/isvars/default/strong_acid_cation_gel.htm)>. Acesso em: 05 abr. 2017.
- PUTTEN, R.J.; WAAL, J.C.; JONG, E.; RASRENDRA, C.B.; HEERES, H.J.; VRIES, J.G.; Hydroxymethylfurfural, A Versatile Platform chemical Made from Renewable Resources. **Chem. Rev**, v. 113, p. 1499, 2013.
- QI, X.; WATANABE, M.; AIDA, T.M.; SMITH JR, R.L.; Catalytic dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural by ion-exchange resin in mixed-aqueous system by microwave heating. **Green Chemistry**, n. 10, p. 799, 2008.
- RACKEMANN, D. W.; DOHERTY, W. O. S. The conversion of lignocellulosics to levulinic acid. **Biofuels, Bioproducts. Biorefinery**, n. 5, p. 198-214, 2011.
- RAMLI, N.A.S.; AMIN, N.A.S.; Kinetic study of glucose conversion to levulinic acid over Fe/HY zeolite catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 150, 2016.
- RANOUX, A. et al. 5-Hydroxymethylfurfural synthesis from hexoses is autocatalytic. **ACS Catalysis**, n. 3, p. 760-763, 2013.

- RAPP, K. M. Process for preparing pure 5-hydroxymethylfurfuraldehyde. US4740605, 1988.
- RASRENDRA, C. B. et al. The catalytic conversion of D-glucose to 5-hydroxymethylfurfural in DMSO using metal salts. **Topics in Catalysis**, n. 55, p. 543-549, 2012.
- RIGAL, L. et al. Process for manufacturing 5-hydroxymethylfurfural. US4590283, 1986.
- ROMAN-LESHKOV, Y.; DUMESIC, J. A. Solvent effects on fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural in biphasic systems saturated with inorganic salts. **Topics in Catalysis**, v. 52, n. 3, p. 297–303, 2009.
- ROMAN-LESHKOV, Y., CHHEDA, J. N., DUMESIC, J. A. Phase Modifiers Promote Efficient Production of Hydroxymethylfurfural from Fructose. **Science**, v. 312, p. 1933–1937, 2006.
- ROMAN-LESHKOV, Y., BARRETT, C. J., LIU, Z. Y., DUMESIC, J. A. Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates. **Nature**, v. 447, p. 982–987, 2007.
- ROMAN-LESHKOV, Y.; MOLINER, M.; LABINGER, J.A.; DAVIS, M.E.; Mechanism of glucose isomerization using a solid lewis acid catalyst in water. **Angew. Chem. Int. Ed.** 49, p. 8954, 2010.
- SANBORN, A. J. Processes for the preparation and purification of hydroxymethylfurfuraldehyde and derivatives. US7579489B2, 2009.
- SARAVANAMURUGAN, S.; PANIAGUA, M.; MELERO, J.A.; RIISAGER, A.; Efficient isomerization of glucose to fructose over zeolites in consecutive reactions in alcohol and aqueous media. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 135, p. 5246, 2013.
- SIDHPURIA, K. B. et al. Supported ionic liquid silica nanoparticles (SILnPs) as an efficient and recyclable heterogeneous catalyst for the dehydration of fructose to 5- hydroxymethylfurfural. **Green Chemistry**, v. 13, n. 2, p. 340, 2011.
- SINGH, S.; SIMMONS, B.A.; VOGEL, K.P.; Visualization of biomass solubilization and cellulose regeneration during ionic liquid pretreatment of switchgrass. **Biotechnol. Bioeng.**, v.104, p.68, 2009
- SANTOS, A.C.B. dos.; GRANGE, P.; FARO Jr., A.C. Effect of support sulphidation on the hydrocracking activity of niobia-supported nickel and molybdenum catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v.178, n. 1, p. 29-38, 1999. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 02 ago. 2017.
- SCHMAL, M.; MENDES, F.M.T.; PEREZ, C.A.; SOARES, R.R.; NORONHA, F.B. Ammonium complex of niobium as a precursor for the preparation of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Catalysis Today**, v.78, n. 1-4, p.449-458, 2003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 12 abril 2018.

SETTLE, F. **Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry**. New York: Prentice Hall, 1997.

SHACKELFORD, J. F. **Introduction to materials science for engineers**. New York: MacMillan, 1992, p. 600.

SHIMIZU, K.; UOZUMI, R.; SATSUMA, A. Enhanced production of hydroxymethylfurfural from fructose with solid acid catalysts by simple water removal methods. **Catalysis Communications**, v. 10, p. 1849-1853, 2009.

SHREVE, R. N.; BRINK Jr., J. A. **Indústria de processos químicos**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1980. 717p.

SILVA, J. B.; RODRIGUES, J. A. J.; NONO, M. C. A. **Caracterização de materiais catalíticos**. São José dos Campos: INPE, 2006. 66p. (INPE- 15252-PUD/198).

SIMEONOV, S. P.; AFONSO, C. A. M. Batch and flow synthesis of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) from fructose as a bioplatfrom intermediate: An experiment for the organic or analytical laboratory. **Journal of Chemical Education**, v. 90, p. 1373-1375, 2013.

SOUZA, R.L.; YU, H.; RATABOUL, F.; ESSAYEM, N.; 5- Hydroxymethylfurfural (5-HMF) production from hexoses: limits of heterogeneous catalysis in hydrothermal conditions and potential of concentrated aqueous organic acids as reactive solvent system. **Challenges**, v. 3, p. 212, 2012.

STAHLBERG, T.; EYJÓLFSDÓTTIR, E.; GORBANEV, Y.Y.; SÁDABA, I.; RIISAGER, A.; Aerobic oxidation of 5-(hydroxymethyl)furfural in ionic liquids with solid ruthenium hydroxide catalysts. **Catal Lett**, v.142, p. 1089, 2012.

SAHA, B.; DUTTA, S.; ABU-OMAR, M.M.; Aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural with homogeneous and nanoparticulate catalysts. **Catal. Sci. Technol.**, v. 2, p. 79. 2012.

STRAATSMA, J.; VELLENGA, K.; WILT, H.G.J.; JOOSTEN, G.E.H.; Isomerization of Glucose to Fructose. 2. Optimization of reaction conditions in the production of high fructose syrup by isomerization of glucose catalyzed by a whole cell immobilized glucose isomerase catalyst. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, v. 22, p. 356, 1983.

STARK, A. et al. Biomass-derived platform chemicals: thermodynamic studies on the extraction of 5-hydroxymethylfurfural from ionic liquids. **Journal of Chemical and Engineering Data**, n. 57, p. 2985–2991, 2012.

STAHLBERG, T.; RODRIGUEZ, S. R.; FRISTRUP, P.; RIISAGER, A.; Metal-free dehydration of glucose to 5-(hydroxymethyl)furfural in ionic liquids with boric acid as a promoter. **Chem. Eur. J.**, n. 17, p. 1456, 2011.

SUMERSKII, I.V.; KRUTOV, S.M.; ZARUBIN, M.Y.; Humin-like substances formed under the conditions of industrial hydrolysis of wood. **Russ. J. Appl. Chem.**, v. 83, p. 320, 2010.

SWIFT, T. D. et al. Tandem Lewis acid/Brønsted acid-catalyzed conversion of carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural using zeolite beta. **Journal of Catalysis**, n. 333, p. 149-161, 2016.

TACACIMA, J.; Obtenção de 5-hidroximetil-2-furfural (HMF) a partir da desidratação catalítica de açúcares, Dissertação de Mestrado, Centro Universitário FEI, p. 44-54, 2017.

TAKAGAKI, A.; NISHIMURA, S.; EBITANI, K. Catalytic transformations of biomass-derived materials into value-added chemicals. **Catal. Surv Asia**, v. 16, p.164–182, 2012.  
TEIMOURI, A. et al. Catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF) using nano-POM/nano-ZrO<sub>2</sub>/nano-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 49, p. 40-50, 2015.

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

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

TUERCKE, T.; PANIC, S.; LOEBBECKE, S.; Microreactor Process for the Optimized Synthesis of 5-Hydroxymethylfurfural: A promising building block obtained by catalytic dehydration of fructose. **Chem. Eng. Technol.**, 2009, 32(11), 1815.

TUNDO, P.; PEROSA, A.; ZECCHINI, F.; **Methods and reagents for Green chemistry: An Introduction**. Wiley-Interscience: New Jersey, 2007, p.33.

VAN PUTTEN, R. et al. Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources. **Chemical Reviews**, v. 113, p. 1499-1597, 2013.

VAN PUTTEN, R.-J.; SOETEDJO, J.N.M.; PIDKO, E.A.; VAN DER WAAL, J.C.; HENSEN, E.J.M.; JONG, E.; HEERES, H.J.; Dehydration of different ketoses and aldoses to 5-hydroxymethylfurfural. **ChemSusChem**, v. 6, p. 1681, 2013,.

VÉDRINE, J.C.; COUDURIER, G.; OUQOUR, A.; PRIES DE OLIVEIRA, P.G.; VOLTA, J.C. Niobium oxide based materials as catalysts for acidic and partial oxidation type reactions. **Catalysis Today**, v. 28, n. 1-2, p. 3-15, 1996. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 20 mar. 2017.

VEREVKIN, S.P.; EMEL'YANENKO, V.N.; STEPURKO, E.N.; RALYS, R.V.; ZAITSAU, D.H.; Biomass-Derived Platform Chemicals: Thermodynamic Studies on the Conversion of 5-Hydroxymethylfurfural into Bulk Intermediates. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 48, p.10087, 2009.

WACHS, I. E.; BRIAND, L. E.; JEONG, J.M.; BURCHAM, L.; GAO, X. Molecular structure and reactivity of the group V metal oxides. **Catalysis Today**, v.57, n. 3-4, p. 323-330, 2000. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 14 mar. 2007.

WANG, F. et al. Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural by rare earth metal trifluoromethanesulfonates in organic solvents. **Carbohydrate Research**, v. 346, n. 7, p. 982–985, 2011.

WEISSMAN, J. G. Niobia-alumina supported hydroprocessing catalysts: relationship between activity and support surface acidity. **Catalysis Today**, v.28, n. 1-2, p. 159-166, 1996. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 25 jan. 2017.

WU, Q. et al. Catalytic dehydration of carbohydrates on in situ exfoliatable layered niobic acid in an aqueous system under microwave irradiation. **ChemSusChem**, v. 6, n. 5, p. 820–825, 2013.

XU, H. et al. Dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural by high stable ordered mesoporous zirconium phosphate. **Fuel**, n. 145, p. 234-240, 2015.

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

YANG, F. et al. Conversion of biomass into 5-hydroxymethylfurfural using solid acid catalyst. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 3424–3429, 2011.

YUAN, Z. et al. Catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethyl furfural using inexpensive co-catalysts and solvents. **Carbohydrate Research**, n. 346, p. 2019-2023, 2011.

VAN ZANDVOORT, I.; KOERS, E.J.; WEINGARTH, M.; BRUIJNINCX, P.C.A.; BALDUS, M.; WECKHUYSEN, B.M.; Structural characterization of  $^{13}\text{C}$ - enriched humins and alkali-treated  $^{13}\text{C}$  humins by 2D solid-state NMR. **Green Chemistry**, v. 17, p. 4383, 2015.

ZAKRZEWSKA, M. E.; BOGEL-ŁUKASIK, E.; BOGEL-ŁUKASIK, R. Ionic liquid-mediated formation of 5-hydroxymethylfurfural – A promising biomass-derived building block. **Chemical Reviews**, v. 111, n. 2, p. 397-417, 2011.

ZHANG, J. et al. A combined experimental and computational study of the mechanism of fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural in dimethylsulfoxide using Amberlyst 70,  $\text{PO}_4^{3-}$ /niobic acid, or sulfuric acid catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, n. 181, p. 874–887, 2016.

ZHANG, Y. et al. Direct conversion of biomass-derived carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural over water-tolerant niobium-based catalysts. **Fuel**, n. 139, p. 301-307, 2015.

ZHAO D., J. FENG, Q. HUO, N. MELOSH, G. H. FREDRICKSON, B. F. CHMELKA AND G. D. STUCKY, "Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores," **Science**, v. 279, n. 5350, p. 548-552, 1998.

ZHAO, H.; HOLLADAY, J.E.; BROWN, H.; ZHANG, Z.C.; Metal chlorides in ionic liquid solvents convert sugars to 5-hydroxymethylfurfural. **Science**, v. 316 (5831), p. 1597, 2007.

ZHAO, J.; ZHOU, C.; HE, C.; DAI, Y.; JIA, Y.; YANG, Y.; Efficient dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over sulfonated carbon sphere solid acid catalysts. **Catalyst Today**, n. 264, p. 123, 2016.

ZHAO, Q. et al. High selective production of 5-hydroxymethylfurfural from fructose by a solid heteropolyacid catalyst. **Fuel**, n. 90, p. 2289-2293, 2011.

ZHU, H. et al. Acidic resin-catalysed conversion of fructose into furan derivatives in low boiling point solvents. **Carbohydrate Research**, v. 346, n. 13, p. 2016–2018, 2011.

## **APÊNDICES E ANEXOS**





Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

Page 1

Sample: 000-965 - CAT3 Iudox + ANO + NB2O5  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-965.SMP

|                                           |                                         |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Started: 5/30/2017 1:08:10PM              | Analysis Adsorptive: N2                 |
| Completed: 5/30/2017 5:36:23PM            | Equilibration Time: 5 s                 |
| Report Time: 5/30/2017 6:34:48PM          | Sat. Pressure: 712.069 mmHg             |
| Free Space Diff.: -2.7992 cm <sup>3</sup> | Sample Mass: 0.2122 g                   |
| Free Space Type: Measured                 | Sample Density: 2.000 g/cm <sup>3</sup> |
| Evac. Rate: 500.0 mmHg/min                | Gemini Model: 2390 t                    |

### Summary Report

#### Surface Area

Single point surface area at P/Po = 0.259568179: 73.1920 m<sup>2</sup>/g

BET Surface Area: 83.2650 m<sup>2</sup>/g

Langmuir Surface Area: 139.3659 m<sup>2</sup>/g

t-Plot External Surface Area: 117.3480 m<sup>2</sup>/g

BJH Adsorption cumulative surface area of pores  
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 100.613 m<sup>2</sup>/g

BJH Desorption cumulative surface area of pores  
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 126.8214 m<sup>2</sup>/g

#### Pore Volume

Single point adsorption total pore volume of pores  
 less than 128.1677 nm width at P/Po = 0.984662714: 0.152832 cm<sup>3</sup>/g

t-Plot micropore volume: -0.020641 cm<sup>3</sup>/g

BJH Adsorption cumulative volume of pores  
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.157808 cm<sup>3</sup>/g

BJH Desorption cumulative volume of pores  
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.157168 cm<sup>3</sup>/g

#### Pore Size

Adsorption average pore width (4V/A by BET): 7.34198 nm

BJH Adsorption average pore width (4V/A): 6.2739 nm

BJH Desorption average pore width (4V/A): 4.9571 nm



Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

Page 2

Sample: 000-965 - CAT3 Iudox + ANO + NB2O5  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-965.SMP

Started: 5/30/2017 1:08:10PM  
 Completed: 5/30/2017 5:36:23PM  
 Report Time: 5/30/2017 6:34:48PM  
 Free Space Diff.: -2.7992 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 712.069 mmHg  
 Sample Mass: 0.2122 g  
 Sample Density: 2.000 g/cm<sup>3</sup>  
 Gemini Model: 2390 t

#### Isotherm Tabular Report

| Relative Pressure (P/Po) | Absolute Pressure (mmHg) | Quantity Adsorbed (cm <sup>3</sup> /g STP) | Elapsed Time (h:min) | Saturation Pressure (mmHg) |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------------------------|----------------------|----------------------------|
|                          |                          |                                            |                      | 712.068848                 |
| 0.058815155              | 41.880440                | 11.4168                                    | 00:36                |                            |
| 0.098990877              | 70.488319                | 14.4957                                    | 00:41                |                            |
| 0.139244717              | 99.151825                | 16.7469                                    | 00:45                |                            |
| 0.179464924              | 127.791382               | 18.7772                                    | 00:49                |                            |
| 0.219576359              | 156.353485               | 20.7463                                    | 00:53                |                            |
| 0.259568179              | 184.830414               | 22.7075                                    | 00:58                |                            |
| 0.299945674              | 213.581970               | 24.7358                                    | 01:02                |                            |
| 0.349945369              | 249.185196               | 27.4335                                    | 01:09                |                            |
| 0.450279157              | 320.629761               | 33.6129                                    | 01:17                |                            |
| 0.550636753              | 392.091278               | 41.5216                                    | 01:28                |                            |
| 0.650553643              | 463.238983               | 51.5579                                    | 01:41                |                            |
| 0.739947916              | 526.893860               | 62.3448                                    | 01:56                |                            |
| 0.800095590              | 569.723145               | 71.1436                                    | 02:09                |                            |
| 0.874892599              | 622.983765               | 86.2359                                    | 02:31                |                            |
| 0.904853934              | 644.318298               | 90.9711                                    | 02:41                |                            |
| 0.939807669              | 669.207764               | 94.3178                                    | 02:47                |                            |
| 0.964767263              | 686.980713               | 96.5443                                    | 02:52                |                            |
| 0.976739368              | 695.505676               | 97.8232                                    | 02:57                |                            |
| 0.984662714              | 701.147644               | 98.8055                                    | 03:00                |                            |
| 0.977280574              | 695.891052               | 98.5664                                    | 03:05                |                            |
| 0.965284297              | 687.348877               | 97.8097                                    | 03:07                |                            |
| 0.940277731              | 669.542480               | 96.2734                                    | 03:11                |                            |
| 0.905439798              | 644.735474               | 94.2949                                    | 03:15                |                            |
| 0.875479148              | 623.401428               | 92.7096                                    | 03:18                |                            |
| 0.800691311              | 570.147339               | 88.3382                                    | 03:23                |                            |
| 0.740540123              | 527.315552               | 76.6766                                    | 03:40                |                            |
| 0.651169850              | 463.677765               | 60.4066                                    | 03:52                |                            |
| 0.551266074              | 392.539398               | 50.7543                                    | 04:01                |                            |
| 0.451012494              | 321.151947               | 40.0433                                    | 04:14                |                            |
| 0.350710442              | 249.729980               | 28.3391                                    | 04:22                |                            |
| 0.300731232              | 214.141342               | 25.5446                                    | 04:26                |                            |



Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

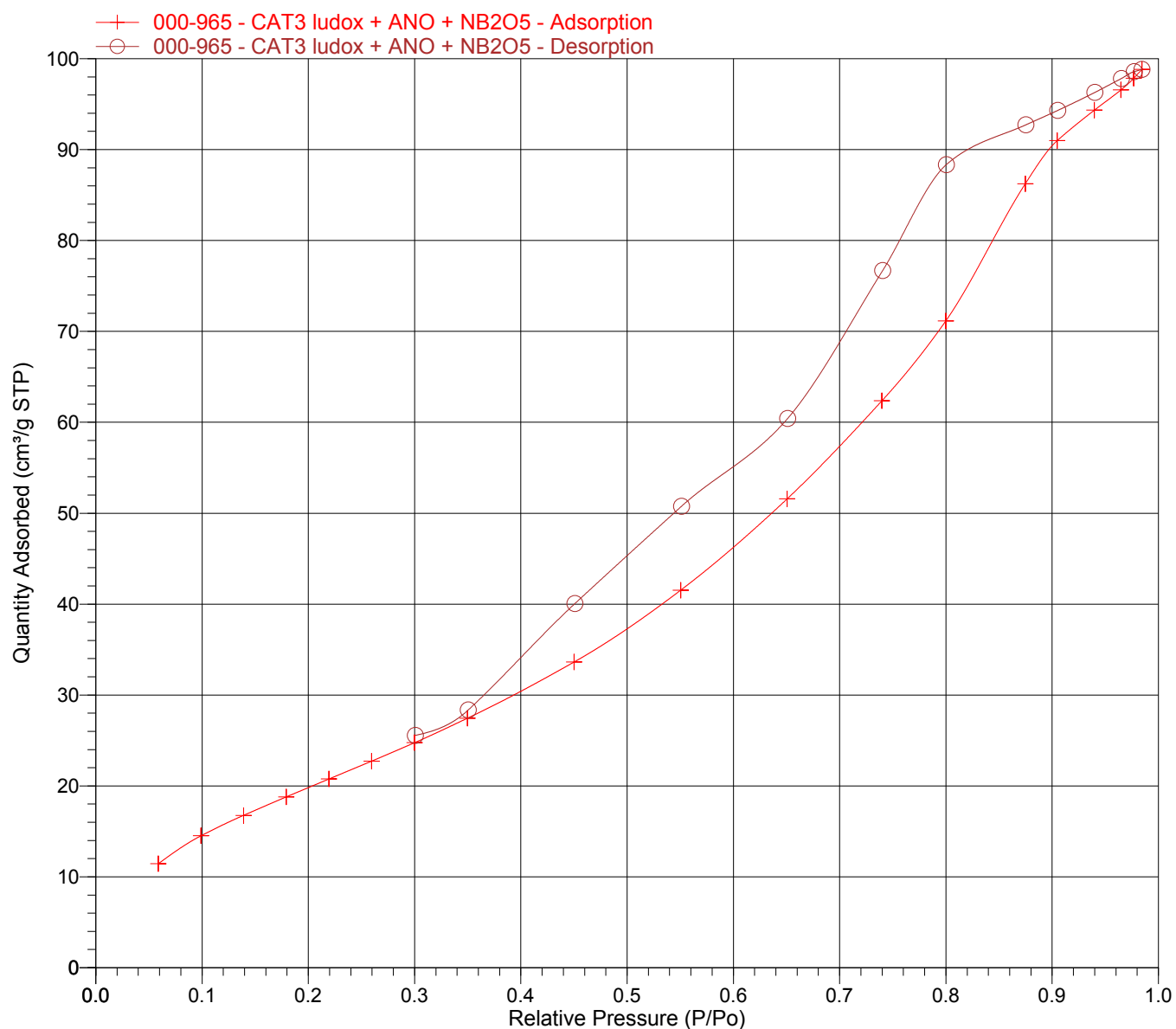
Page 3

Sample: 000-965 - CAT3 Iudox + ANO + NB2O5  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-965.SMP

Started: 5/30/2017 1:08:10PM  
 Completed: 5/30/2017 5:36:23PM  
 Report Time: 5/30/2017 6:34:48PM  
 Free Space Diff.: -2.7992 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 712.069 mmHg  
 Sample Mass: 0.2122 g  
 Sample Density: 2.000 g/cm<sup>3</sup>  
 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

Page 4

Sample: 000-965 - CAT3 Iudox + ANO + NB2O5  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-965.SMP

|                                           |                                         |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Started: 5/30/2017 1:08:10PM              | Analysis Adsorptive: N2                 |
| Completed: 5/30/2017 5:36:23PM            | Equilibration Time: 5 s                 |
| Report Time: 5/30/2017 6:34:48PM          | Sat. Pressure: 712.069 mmHg             |
| Free Space Diff.: -2.7992 cm <sup>3</sup> | Sample Mass: 0.2122 g                   |
| Free Space Type: Measured                 | Sample Density: 2.000 g/cm <sup>3</sup> |
| Evac. Rate: 500.0 mmHg/min                | Gemini Model: 2390 t                    |

#### BET Surface Area Report

BET Surface Area: 83.2650 ± 0.9179 m<sup>2</sup>/g  
 Slope: 0.049625 ± 0.000568 g/cm<sup>3</sup> STP  
 Y-Intercept: 0.002656 ± 0.000098 g/cm<sup>3</sup> STP  
 C: 19.684804  
 Qm: 19.1273 cm<sup>3</sup>/g STP  
 Correlation Coefficient: 0.9997382  
 Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm<sup>2</sup>

| Relative Pressure<br>(P/Po) | Quantity Adsorbed<br>(cm <sup>3</sup> /g STP) | 1/[Q(Po/P - 1)] |
|-----------------------------|-----------------------------------------------|-----------------|
| 0.058815155                 | 11.4168                                       | 0.005474        |
| 0.098990877                 | 14.4957                                       | 0.007579        |
| 0.139244717                 | 16.7469                                       | 0.009660        |
| 0.179464924                 | 18.7772                                       | 0.011648        |
| 0.219576359                 | 20.7463                                       | 0.013562        |
| 0.259568179                 | 22.7075                                       | 0.015438        |



Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

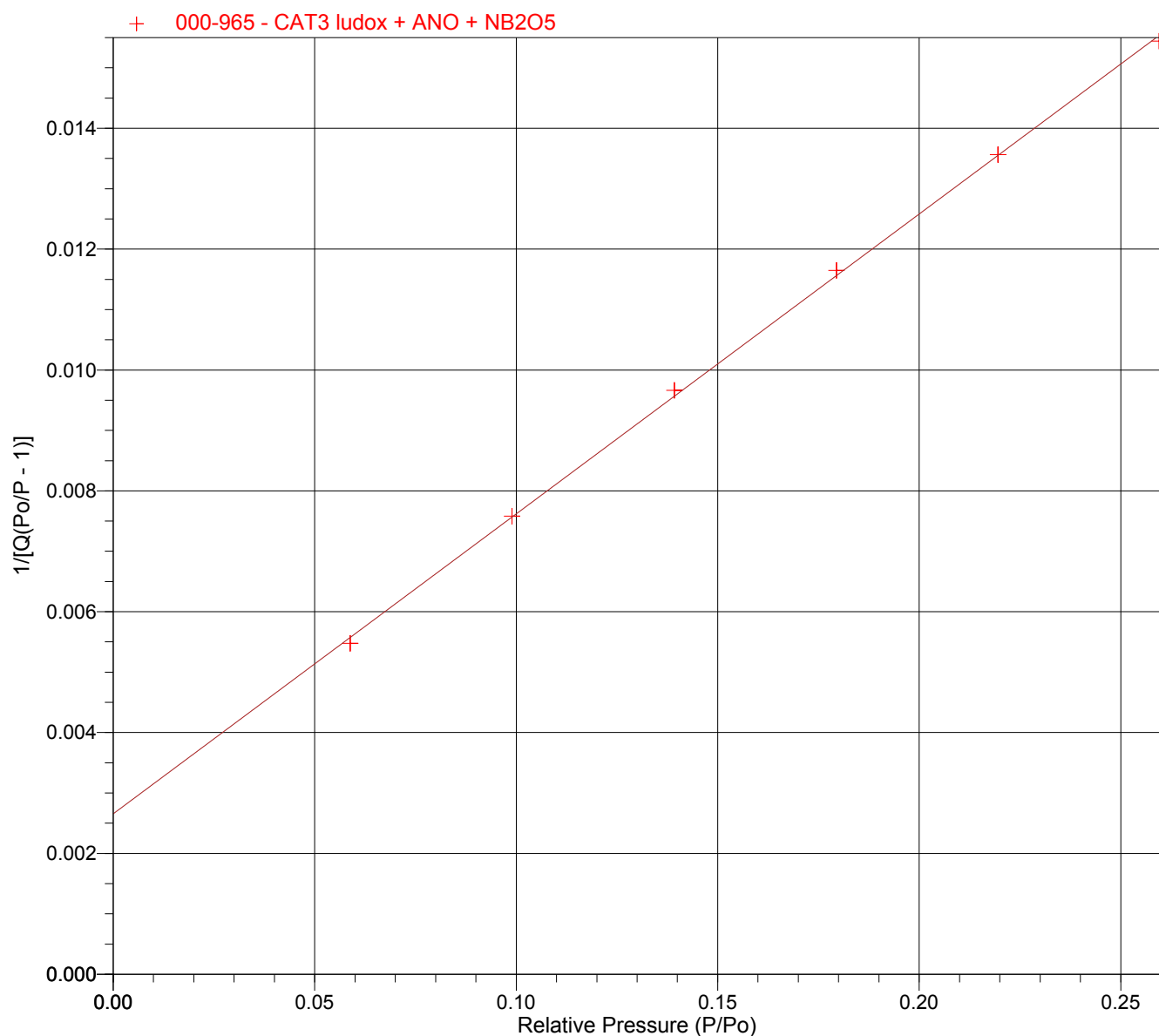
Page 5

Sample: 000-965 - CAT3 ludox + ANO + NB2O5  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-965.SMP

Started: 5/30/2017 1:08:10PM  
 Completed: 5/30/2017 5:36:23PM  
 Report Time: 5/30/2017 6:34:48PM  
 Free Space Diff.: -2.7992 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 712.069 mmHg  
 Sample Mass: 0.2122 g  
 Sample Density: 2.000 g/cm<sup>3</sup>  
 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

Page 6

Sample: 000-965 - CAT3 ludox + ANO + NB2O5  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-965.SMP

|                                           |                                         |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Started: 5/30/2017 1:08:10PM              | Analysis Adsorptive: N2                 |
| Completed: 5/30/2017 5:36:23PM            | Equilibration Time: 5 s                 |
| Report Time: 5/30/2017 6:34:48PM          | Sat. Pressure: 712.069 mmHg             |
| Free Space Diff.: -2.7992 cm <sup>3</sup> | Sample Mass: 0.2122 g                   |
| Free Space Type: Measured                 | Sample Density: 2.000 g/cm <sup>3</sup> |
| Evac. Rate: 500.0 mmHg/min                | Gemini Model: 2390 t                    |

#### t-Plot Report

Micropore Volume: -0.020641 cm<sup>3</sup>/g  
 Micropore Area: \*  
 External Surface Area: 117.3480 m<sup>2</sup>/g  
 Slope: 75.864992 ± 0.155330 cm<sup>3</sup>/g-nm STP  
 Y-Intercept: -13.344444 ± 0.065865 cm<sup>3</sup>/g STP  
 Correlation Coefficient: 0.999994  
 Surface Area Correction Factor: 1.000  
 Density Conversion Factor: 0.0015468  
 Total Surface Area (BET): 83.2650 m<sup>2</sup>/g  
 Thickness Range: 0.35000 nm to 0.50000 nm  
 Thickness Equation: Harkins and Jura  

$$t = [ 13.99 / ( 0.034 - \log(P/P_o) ) ] ^{0.5}$$

| Relative<br>Pressure (P/P <sub>o</sub> ) | Statistical<br>Thickness (nm) | Quantity<br>Adsorbed<br>(cm <sup>3</sup> /g STP) |
|------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------------|
| 0.058815155                              | 0.33262                       | 11.4168                                          |
| 0.098990877                              | 0.36705                       | 14.4957                                          |
| 0.139244717                              | 0.39642                       | 16.7469                                          |
| 0.179464924                              | 0.42350                       | 18.7772                                          |
| 0.219576359                              | 0.44950                       | 20.7463                                          |
| 0.259568179                              | 0.47512                       | 22.7075                                          |
| 0.299945674                              | 0.50118                       | 24.7358                                          |
| 0.349945369                              | 0.53433                       | 27.4335                                          |
| 0.450279157                              | 0.60635                       | 33.6129                                          |
| 0.550636753                              | 0.69084                       | 41.5216                                          |

\* The micropore area is not reported because either the micropore volume is negative or the calculated external surface area is larger than the total surface area.



Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

Page 7

Sample: 000-965 - CAT3 ludox + ANO + NB2O5  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-965.SMP

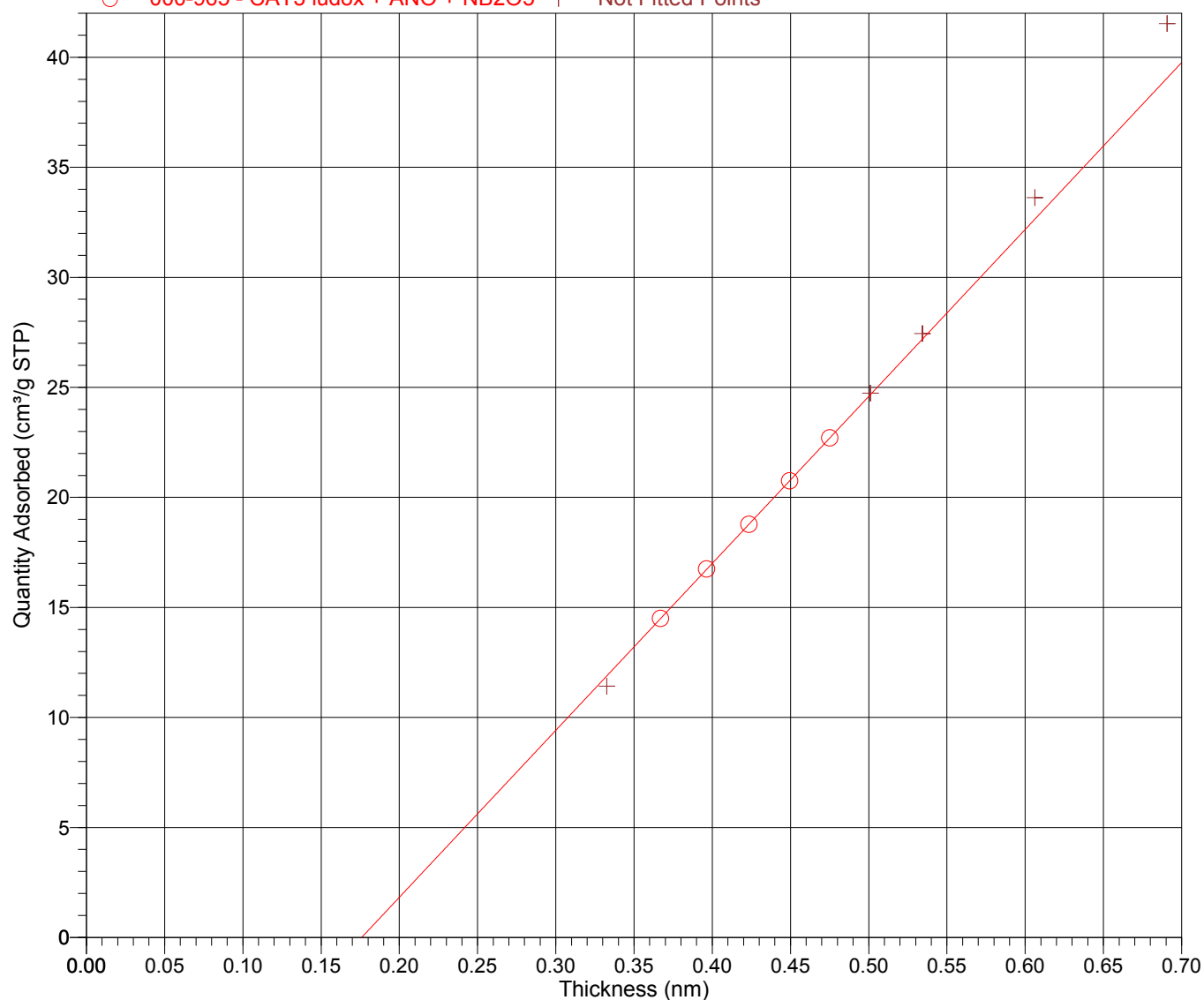
Started: 5/30/2017 1:08:10PM  
 Completed: 5/30/2017 5:36:23PM  
 Report Time: 5/30/2017 6:34:48PM  
 Free Space Diff.: -2.7992 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 712.069 mmHg  
 Sample Mass: 0.2122 g  
 Sample Density: 2.000 g/cm<sup>3</sup>  
 Gemini Model: 2390 t

### t-Plot

Harkins and Jura

○ 000-965 - CAT3 ludox + ANO + NB2O5 + Not Fitted Points





Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

Page 1

Sample: 000-959 -  
Operator: Centro Universitario da FEI  
Submitter:  
File: C:\WIN2390\DATA\000-959.SMP

|                                           |                                         |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Started: 5/26/2017 11:40:43AM             | Analysis Adsorptive: N2                 |
| Completed: 5/26/2017 3:56:06PM            | Equilibration Time: 5 s                 |
| Report Time: 5/30/2017 6:26:06PM          | Sat. Pressure: 717.241 mmHg             |
| Free Space Diff.: -3.7994 cm <sup>3</sup> | Sample Mass: 0.4683 g                   |
| Free Space Type: Measured                 | Sample Density: 2.000 g/cm <sup>3</sup> |
| Evac. Rate: 500.0 mmHg/min                | Gemini Model: 2390 t                    |

### Summary Report

#### Surface Area

Single point surface area at P/Po = 0.259500056: 82.9873 m<sup>2</sup>/g

BET Surface Area: 110.1730 m<sup>2</sup>/g

Langmuir Surface Area: 216.0953 m<sup>2</sup>/g

t-Plot Micropore Area: 8.6638 m<sup>2</sup>/g

t-Plot External Surface Area: 101.5092 m<sup>2</sup>/g

BJH Adsorption cumulative surface area of pores  
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 113.548 m<sup>2</sup>/g

BJH Desorption cumulative surface area of pores  
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 140.6324 m<sup>2</sup>/g

#### Pore Volume

Single point adsorption total pore volume of pores  
less than 128.7704 nm width at P/Po = 0.984735781: 0.174962 cm<sup>3</sup>/g

t-Plot micropore volume: -0.008373 cm<sup>3</sup>/g

BJH Adsorption cumulative volume of pores  
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.179237 cm<sup>3</sup>/g

BJH Desorption cumulative volume of pores  
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.178642 cm<sup>3</sup>/g

#### Pore Size

Adsorption average pore width (4V/A by BET): 6.35226 nm

BJH Adsorption average pore width (4V/A): 6.3140 nm

BJH Desorption average pore width (4V/A): 5.0811 nm





Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

Page 2

Sample: 000-959 -  
Operator: Centro Universitario da FEI  
Submitter:  
File: C:\WIN2390\DATA\000-959.SMP

Started: 5/26/2017 11:40:43AM  
Completed: 5/26/2017 3:56:06PM  
Report Time: 5/30/2017 6:26:06PM  
Free Space Diff.: -3.7994 cm<sup>3</sup>  
Free Space Type: Measured  
Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
Equilibration Time: 5 s  
Sat. Pressure: 717.241 mmHg  
Sample Mass: 0.4683 g  
Sample Density: 2.000 g/cm<sup>3</sup>  
Gemini Model: 2390 t

#### Isotherm Tabular Report

| Relative Pressure (P/Po) | Absolute Pressure (mmHg) | Quantity Adsorbed (cm <sup>3</sup> /g STP) | Elapsed Time (h:min) | Saturation Pressure (mmHg) |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------------------------|----------------------|----------------------------|
|                          |                          |                                            |                      | 717.240784                 |
| 0.058794120              | 42.169540                | 8.4536                                     | 00:29                |                            |
| 0.098878894              | 70.919975                | 18.6353                                    | 00:33                |                            |
| 0.139233724              | 99.864105                | 20.6296                                    | 00:36                |                            |
| 0.179442665              | 128.703598               | 22.4099                                    | 00:39                |                            |
| 0.219522557              | 157.450531               | 24.0775                                    | 00:42                |                            |
| 0.259500056              | 186.124023               | 25.7441                                    | 00:45                |                            |
| 0.299862343              | 215.073502               | 27.4499                                    | 00:49                |                            |
| 0.349970658              | 251.013229               | 29.6716                                    | 00:53                |                            |
| 0.450339295              | 323.001709               | 34.9421                                    | 00:59                |                            |
| 0.550493125              | 394.836121               | 42.4868                                    | 01:07                |                            |
| 0.650397110              | 466.491333               | 55.4253                                    | 01:22                |                            |
| 0.739972342              | 530.738342               | 78.1423                                    | 01:47                |                            |
| 0.800087361              | 573.855286               | 101.1711                                   | 02:14                |                            |
| 0.874948186              | 627.548523               | 112.1216                                   | 02:21                |                            |
| 0.904854563              | 648.998596               | 112.4104                                   | 02:23                |                            |
| 0.939926593              | 674.153687               | 112.6553                                   | 02:24                |                            |
| 0.964807643              | 691.999390               | 112.8516                                   | 02:26                |                            |
| 0.976705332              | 700.532898               | 112.9906                                   | 02:27                |                            |
| 0.984735781              | 706.292664               | 113.1121                                   | 02:29                |                            |
| 0.977337945              | 700.986633               | 113.0205                                   | 02:33                |                            |
| 0.965368263              | 692.401489               | 112.9111                                   | 02:34                |                            |
| 0.940414541              | 674.503662               | 112.7437                                   | 02:36                |                            |
| 0.905472369              | 649.441711               | 112.5271                                   | 02:37                |                            |
| 0.875562588              | 627.989197               | 112.3251                                   | 02:39                |                            |
| 0.800735291              | 574.320007               | 111.8171                                   | 02:40                |                            |
| 0.740647758              | 531.222778               | 111.2857                                   | 02:42                |                            |
| 0.651210214              | 467.074524               | 77.4686                                    | 03:29                |                            |
| 0.551257043              | 395.384033               | 46.6263                                    | 03:53                |                            |
| 0.451083342              | 323.535370               | 35.6666                                    | 04:03                |                            |
| 0.350709004              | 251.542801               | 30.0298                                    | 04:09                |                            |
| 0.300783456              | 215.734161               | 27.8074                                    | 04:14                |                            |



Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

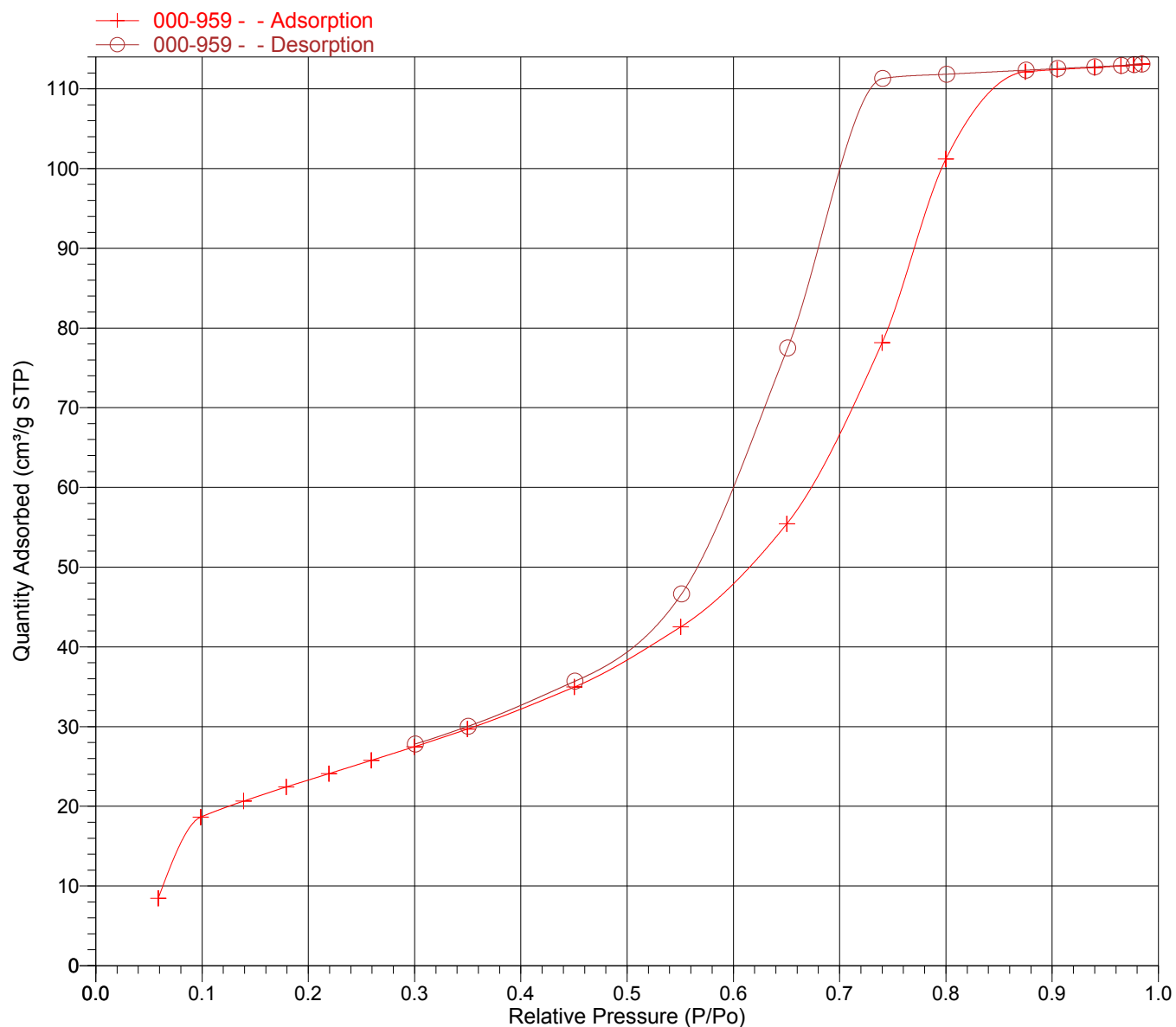
Page 3

Sample: 000-959 -  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-959.SMP

Started: 5/26/2017 11:40:43AM  
 Completed: 5/26/2017 3:56:06PM  
 Report Time: 5/30/2017 6:26:06PM  
 Free Space Diff.: -3.7994 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 717.241 mmHg  
 Sample Mass: 0.4683 g  
 Sample Density: 2.000 g/cm<sup>3</sup>  
 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

Page 4

Sample: 000-959 -  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-959.SMP

|                                           |                                         |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Started: 5/26/2017 11:40:43AM             | Analysis Adsorptive: N2                 |
| Completed: 5/26/2017 3:56:06PM            | Equilibration Time: 5 s                 |
| Report Time: 5/30/2017 6:26:06PM          | Sat. Pressure: 717.241 mmHg             |
| Free Space Diff.: -3.7994 cm <sup>3</sup> | Sample Mass: 0.4683 g                   |
| Free Space Type: Measured                 | Sample Density: 2.000 g/cm <sup>3</sup> |
| Evac. Rate: 500.0 mmHg/min                | Gemini Model: 2390 t                    |

#### **BET Surface Area Report**

BET Surface Area: 110.1730 ± 19.8876 m<sup>2</sup>/g  
 Slope: 0.035861 ± 0.007028 g/cm<sup>3</sup> STP  
 Y-Intercept: 0.003652 ± 0.001218 g/cm<sup>3</sup> STP  
 C: 10.819994  
 Qm: 25.3085 cm<sup>3</sup>/g STP  
 Correlation Coefficient: 0.9310414  
 Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm<sup>2</sup>

| Relative<br>Pressure<br>(P/Po) | Quantity<br>Adsorbed<br>(cm <sup>3</sup> /g STP) | 1/[Q(Po/P - 1)] |
|--------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------|
| 0.058794120                    | 8.4536                                           | 0.007389        |
| 0.098878894                    | 18.6353                                          | 0.005888        |
| 0.139233724                    | 20.6296                                          | 0.007841        |
| 0.179442665                    | 22.4099                                          | 0.009758        |
| 0.219522557                    | 24.0775                                          | 0.011682        |
| 0.259500056                    | 25.7441                                          | 0.013612        |



Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

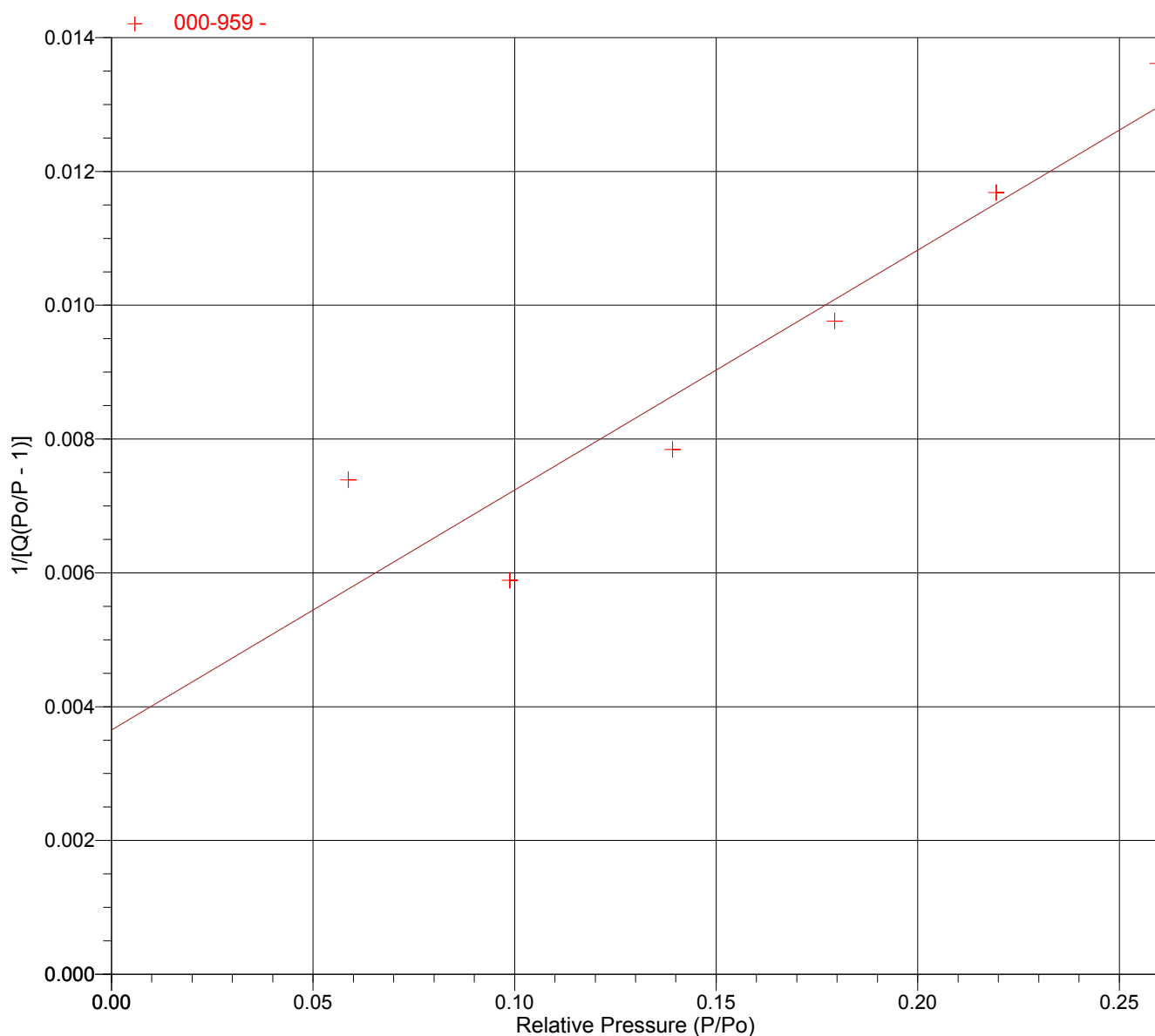
Page 5

Sample: 000-959 -  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-959.SMP

Started: 5/26/2017 11:40:43AM  
 Completed: 5/26/2017 3:56:06PM  
 Report Time: 5/30/2017 6:26:06PM  
 Free Space Diff.: -3.7994 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 717.241 mmHg  
 Sample Mass: 0.4683 g  
 Sample Density: 2.000 g/cm<sup>3</sup>  
 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

Page 6

Sample: 000-959 -  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-959.SMP

|                                           |                                         |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Started: 5/26/2017 11:40:43AM             | Analysis Adsorptive: N2                 |
| Completed: 5/26/2017 3:56:06PM            | Equilibration Time: 5 s                 |
| Report Time: 5/30/2017 6:26:06PM          | Sat. Pressure: 717.241 mmHg             |
| Free Space Diff.: -3.7994 cm <sup>3</sup> | Sample Mass: 0.4683 g                   |
| Free Space Type: Measured                 | Sample Density: 2.000 g/cm <sup>3</sup> |
| Evac. Rate: 500.0 mmHg/min                | Gemini Model: 2390 t                    |

#### Langmuir Surface Area Report

Langmuir Surface Area: 216.0953 ± 59.7486 m<sup>2</sup>/g  
 Slope: 0.020145 ± 0.005570 g/cm<sup>3</sup> STP  
 Y-Intercept: 3.223867 ± 0.692616 mmHg·g/cm<sup>3</sup> STP  
 b: 0.006249 1/mmHg  
 Qm: 49.6406 cm<sup>3</sup>/g STP  
 Correlation Coefficient: 0.875111  
 Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm<sup>2</sup>

| Pressure<br>(mmHg) | Quantity<br>Adsorbed<br>(cm <sup>3</sup> /g STP) | P/Q<br>(mmHg·g/cm <sup>3</sup><br>STP) |
|--------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------|
| 42.169540          | 8.4536                                           | 4.988                                  |
| 70.919975          | 18.6353                                          | 3.806                                  |
| 99.864105          | 20.6296                                          | 4.841                                  |
| 128.703598         | 22.4099                                          | 5.743                                  |
| 157.450531         | 24.0775                                          | 6.539                                  |
| 186.124023         | 25.7441                                          | 7.230                                  |



Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

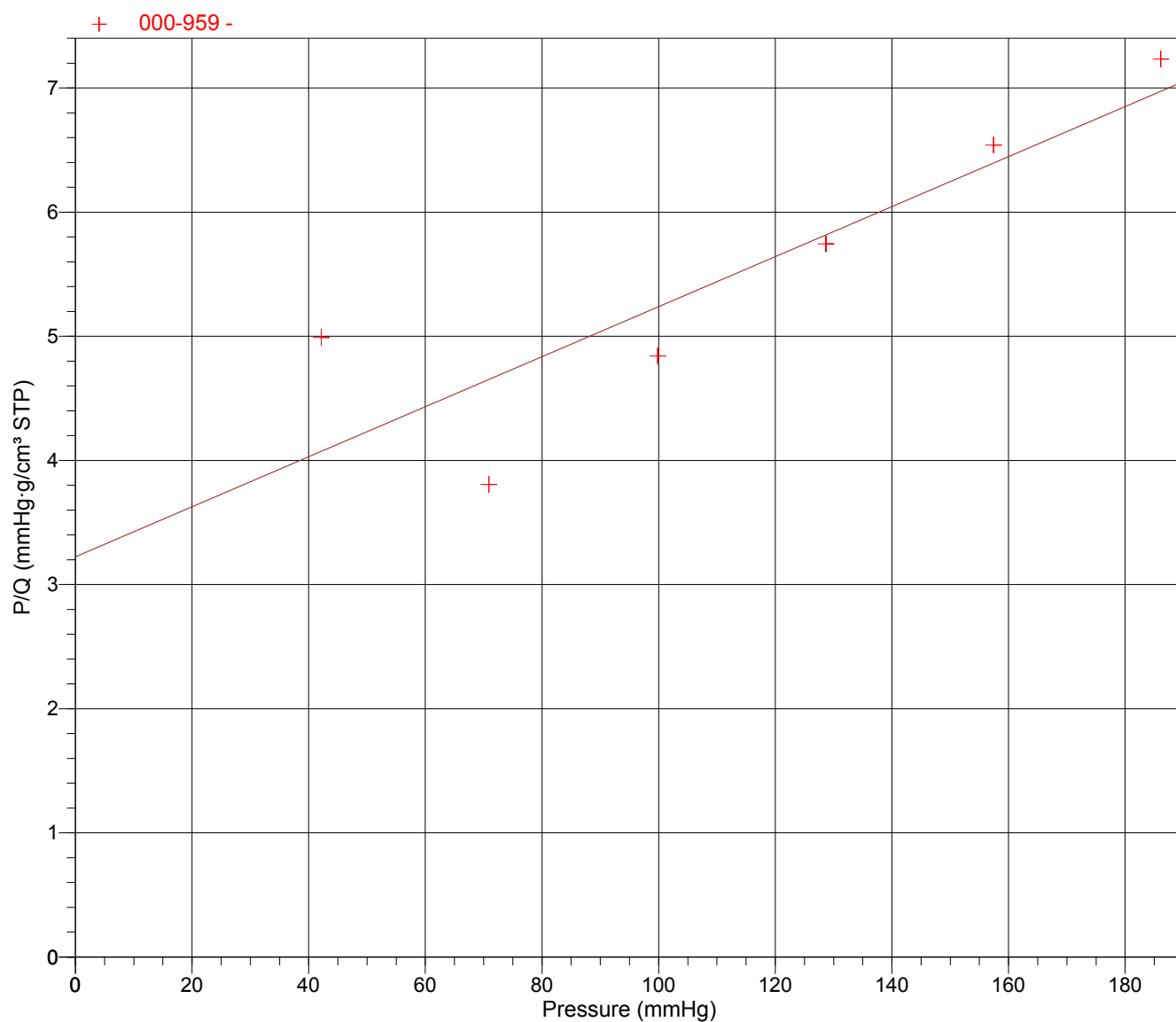
Page 7

Sample: 000-959 -  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-959.SMP

Started: 5/26/2017 11:40:43AM  
 Completed: 5/26/2017 3:56:06PM  
 Report Time: 5/30/2017 6:26:06PM  
 Free Space Diff.: -3.7994 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 717.241 mmHg  
 Sample Mass: 0.4683 g  
 Sample Density: 2.000 g/cm<sup>3</sup>  
 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 #: 254

Page 8

Sample: 000-959 -  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-959.SMP

|                                           |                                         |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Started: 5/26/2017 11:40:43AM             | Analysis Adsorptive: N2                 |
| Completed: 5/26/2017 3:56:06PM            | Equilibration Time: 5 s                 |
| Report Time: 5/30/2017 6:26:06PM          | Sat. Pressure: 717.241 mmHg             |
| Free Space Diff.: -3.7994 cm <sup>3</sup> | Sample Mass: 0.4683 g                   |
| Free Space Type: Measured                 | Sample Density: 2.000 g/cm <sup>3</sup> |
| Evac. Rate: 500.0 mmHg/min                | Gemini Model: 2390 t                    |

#### t-Plot Report

Micropore Volume: -0.008373 cm<sup>3</sup>/g  
 Micropore Area: \*  
 External Surface Area: 101.5092 m<sup>2</sup>/g  
 Slope: 65.625263 ± 0.389892 cm<sup>3</sup>/g·nm STP  
 Y-Intercept: -5.412988 ± 0.165312 cm<sup>3</sup>/g STP  
 Correlation Coefficient: 0.999947  
 Surface Area Correction Factor: 1.000  
 Density Conversion Factor: 0.0015468  
 Total Surface Area (BET): 110.1730 m<sup>2</sup>/g  
 Thickness Range: 0.35000 nm to 0.50000 nm  
 Thickness Equation: Harkins and Jura  

$$t = [ 13.99 / ( 0.034 - \log(P/P_o) ) ] ^{0.5}$$

| Relative<br>Pressure (P/P <sub>o</sub> ) | Statistical<br>Thickness (nm) | Quantity<br>Adsorbed<br>(cm <sup>3</sup> /g STP) |
|------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------------|
| 0.058794120                              | 0.33260                       | 8.4536                                           |
| 0.098878894                              | 0.36696                       | 18.6353                                          |
| 0.139233724                              | 0.39642                       | 20.6296                                          |
| 0.179442665                              | 0.42349                       | 22.4099                                          |
| 0.219522557                              | 0.44946                       | 24.0775                                          |
| 0.259500056                              | 0.47507                       | 25.7441                                          |
| 0.299862343                              | 0.50113                       | 27.4499                                          |
| 0.349970658                              | 0.53435                       | 29.6716                                          |
| 0.450339295                              | 0.60639                       | 34.9421                                          |
| 0.550493125                              | 0.69070                       | 42.4868                                          |

\* The micropore area is not reported because either the micropore volume is negative or the calculated external surface area is larger than the total surface area.



Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

Page 9

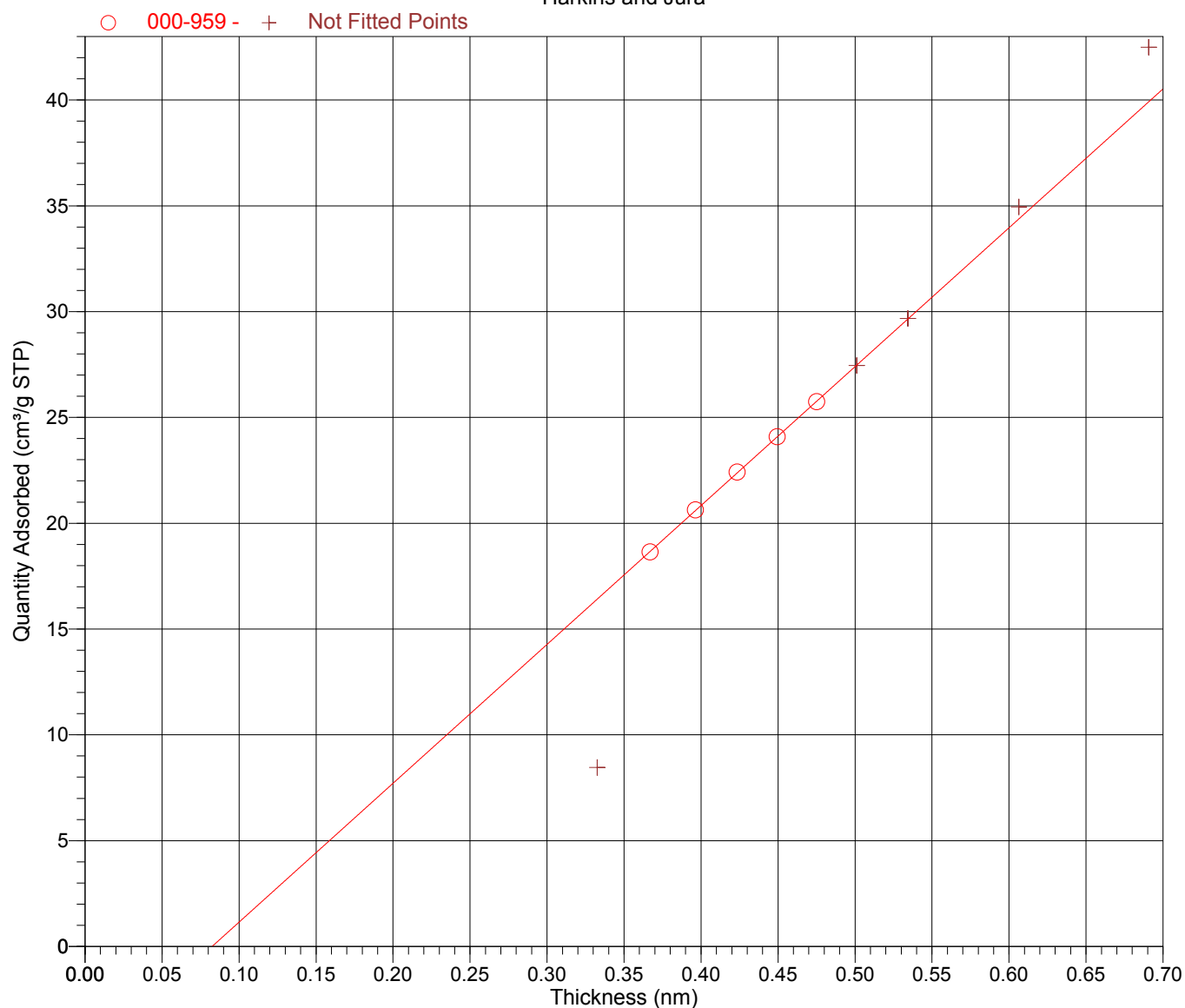
Sample: 000-959 -  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-959.SMP

Started: 5/26/2017 11:40:43AM  
 Completed: 5/26/2017 3:56:06PM  
 Report Time: 5/30/2017 6:26:06PM  
 Free Space Diff.: -3.7994 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 717.241 mmHg  
 Sample Mass: 0.4683 g  
 Sample Density: 2.000 g/cm<sup>3</sup>  
 Gemini Model: 2390 t

### t-Plot

Harkins and Jura







Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

Page 1

Sample: 000-962 - CAT 6 LUDOX e ANO  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-962.SMP

|                                           |                                         |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Started: 5/29/2017 12:56:19PM             | Analysis Adsorptive: N2                 |
| Completed: 5/29/2017 5:45:16PM            | Equilibration Time: 5 s                 |
| Report Time: 5/30/2017 6:36:34PM          | Sat. Pressure: 710.080 mmHg             |
| Free Space Diff.: -3.4360 cm <sup>3</sup> | Sample Mass: 0.2030 g                   |
| Free Space Type: Measured                 | Sample Density: 2.000 g/cm <sup>3</sup> |
| Evac. Rate: 500.0 mmHg/min                | Gemini Model: 2390 t                    |

### Summary Report

#### Surface Area

Single point surface area at P/Po = 0.259666220: 82.5732 m<sup>2</sup>/g

BET Surface Area: 93.1849 m<sup>2</sup>/g

Langmuir Surface Area: 154.1424 m<sup>2</sup>/g

t-Plot External Surface Area: 125.3134 m<sup>2</sup>/g

BJH Adsorption cumulative surface area of pores  
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 119.891 m<sup>2</sup>/g

BJH Desorption cumulative surface area of pores  
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 151.1748 m<sup>2</sup>/g

#### Pore Volume

Single point adsorption total pore volume of pores  
 less than 128.4634 nm width at P/Po = 0.984698653: 0.244140 cm<sup>3</sup>/g

t-Plot micropore volume: -0.019878 cm<sup>3</sup>/g

BJH Adsorption cumulative volume of pores  
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.247661 cm<sup>3</sup>/g

BJH Desorption cumulative volume of pores  
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.246915 cm<sup>3</sup>/g

#### Pore Size

Adsorption average pore width (4V/A by BET): 10.47981 nm

BJH Adsorption average pore width (4V/A): 8.2628 nm

BJH Desorption average pore width (4V/A): 6.5332 nm



Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

Page 2

Sample: 000-962 - CAT 6 LUDOX e ANO  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-962.SMP

Started: 5/29/2017 12:56:19PM  
 Completed: 5/29/2017 5:45:16PM  
 Report Time: 5/30/2017 6:36:34PM  
 Free Space Diff.: -3.4360 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 710.080 mmHg  
 Sample Mass: 0.2030 g  
 Sample Density: 2.000 g/cm<sup>3</sup>  
 Gemini Model: 2390 t

#### Isotherm Tabular Report

| Relative Pressure (P/Po) | Absolute Pressure (mmHg) | Quantity Adsorbed (cm <sup>3</sup> /g STP) | Elapsed Time (h:min) | Saturation Pressure (mmHg) |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------------------------|----------------------|----------------------------|
|                          |                          |                                            |                      | 710.079529                 |
| 0.058887365              | 41.814713                | 13.1242                                    | 00:33                |                            |
| 0.098990160              | 70.290886                | 16.8515                                    | 00:35                |                            |
| 0.139308992              | 98.920464                | 19.2951                                    | 00:38                |                            |
| 0.179521036              | 127.474213               | 21.4919                                    | 00:41                |                            |
| 0.219615761              | 155.944656               | 23.5686                                    | 00:44                |                            |
| 0.259666220              | 184.383667               | 25.6214                                    | 00:47                |                            |
| 0.299926732              | 212.971832               | 27.6794                                    | 00:50                |                            |
| 0.350026642              | 248.546753               | 30.3908                                    | 00:54                |                            |
| 0.450287233              | 319.739746               | 36.3614                                    | 00:59                |                            |
| 0.550640570              | 390.998596               | 43.9056                                    | 01:06                |                            |
| 0.650522656              | 461.922821               | 54.4460                                    | 01:15                |                            |
| 0.739918444              | 525.400940               | 69.0250                                    | 01:28                |                            |
| 0.800088843              | 568.126709               | 85.6130                                    | 01:46                |                            |
| 0.874891857              | 621.242798               | 132.6919                                   | 02:26                |                            |
| 0.904866476              | 642.527161               | 152.5197                                   | 02:48                |                            |
| 0.939759375              | 667.303894               | 156.8275                                   | 02:52                |                            |
| 0.964797661              | 685.083069               | 157.2658                                   | 02:54                |                            |
| 0.976702997              | 693.536804               | 157.5611                                   | 02:56                |                            |
| 0.984698653              | 699.214355               | 157.8356                                   | 02:57                |                            |
| 0.977142315              | 693.848755               | 157.6834                                   | 03:01                |                            |
| 0.965293882              | 685.435425               | 157.4364                                   | 03:03                |                            |
| 0.940224479              | 667.634155               | 157.0410                                   | 03:04                |                            |
| 0.905422607              | 642.922058               | 156.5985                                   | 03:06                |                            |
| 0.875515378              | 621.685547               | 156.2290                                   | 03:07                |                            |
| 0.800762992              | 568.605408               | 147.7414                                   | 03:22                |                            |
| 0.740596460              | 525.882385               | 86.6864                                    | 04:03                |                            |
| 0.651227834              | 462.423553               | 61.2918                                    | 04:17                |                            |
| 0.551348240              | 391.501099               | 49.5008                                    | 04:26                |                            |
| 0.451069212              | 320.295013               | 39.4092                                    | 04:37                |                            |
| 0.350789109              | 249.088165               | 30.8769                                    | 04:43                |                            |
| 0.300790906              | 213.585464               | 28.1658                                    | 04:47                |                            |



Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

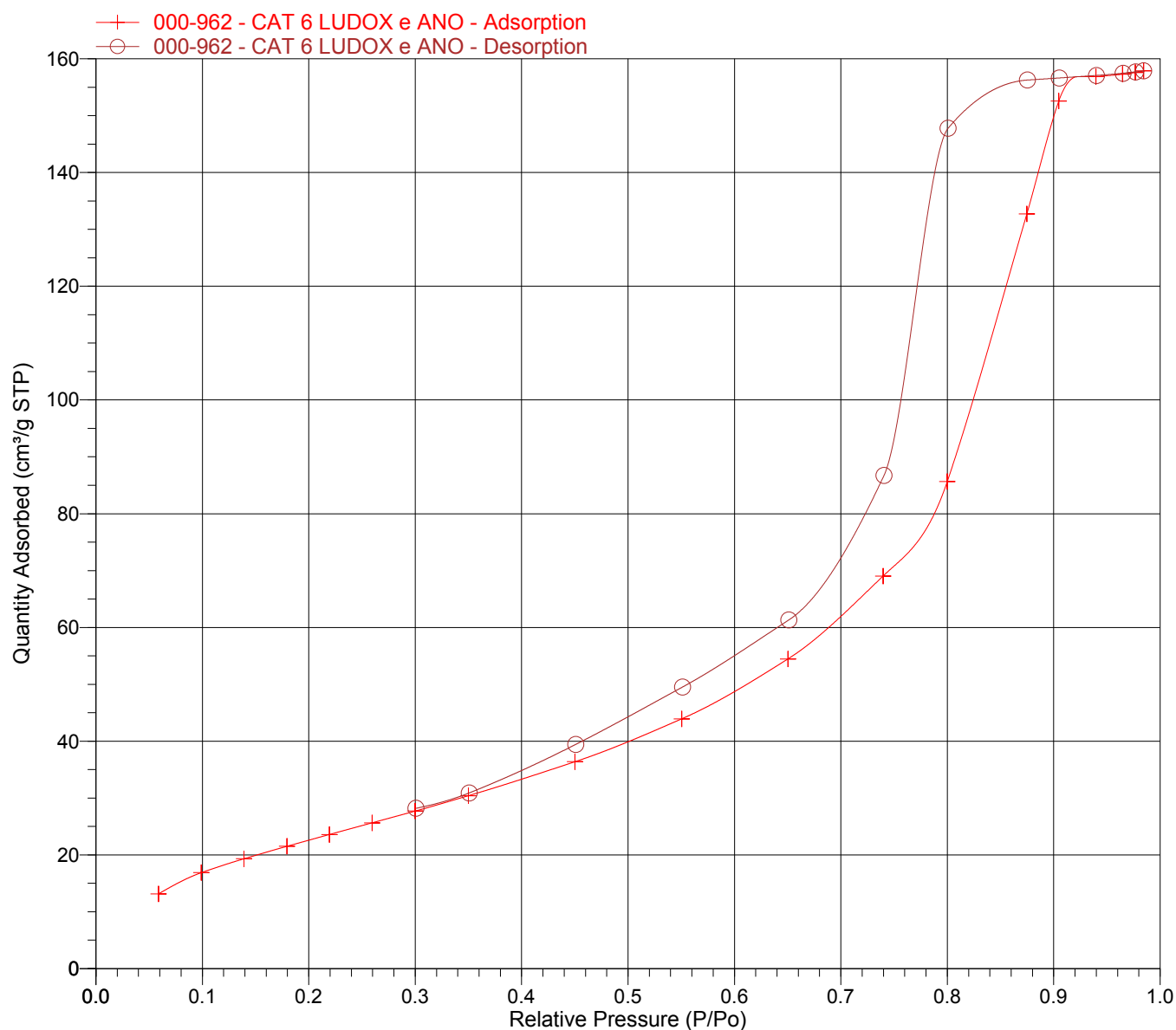
Page 3

Sample: 000-962 - CAT 6 LUDOX e ANO  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-962.SMP

Started: 5/29/2017 12:56:19PM  
 Completed: 5/29/2017 5:45:16PM  
 Report Time: 5/30/2017 6:36:34PM  
 Free Space Diff.: -3.4360 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 710.080 mmHg  
 Sample Mass: 0.2030 g  
 Sample Density: 2.000 g/cm<sup>3</sup>  
 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

Page 4

Sample: 000-962 - CAT 6 LUDOX e ANO  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-962.SMP

|                                           |                                         |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Started: 5/29/2017 12:56:19PM             | Analysis Adsorptive: N2                 |
| Completed: 5/29/2017 5:45:16PM            | Equilibration Time: 5 s                 |
| Report Time: 5/30/2017 6:36:34PM          | Sat. Pressure: 710.080 mmHg             |
| Free Space Diff.: -3.4360 cm <sup>3</sup> | Sample Mass: 0.2030 g                   |
| Free Space Type: Measured                 | Sample Density: 2.000 g/cm <sup>3</sup> |
| Evac. Rate: 500.0 mmHg/min                | Gemini Model: 2390 t                    |

#### BET Surface Area Report

BET Surface Area: 93.1849 ± 0.4105 m<sup>2</sup>/g  
 Slope: 0.044569 ± 0.000203 g/cm<sup>3</sup> STP  
 Y-Intercept: 0.002146 ± 0.000035 g/cm<sup>3</sup> STP  
 C: 21.764611  
 Qm: 21.4061 cm<sup>3</sup>/g STP  
 Correlation Coefficient: 0.9999586  
 Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm<sup>2</sup>

| Relative Pressure<br>(P/Po) | Quantity Adsorbed<br>(cm <sup>3</sup> /g STP) | 1/[Q(Po/P - 1)] |
|-----------------------------|-----------------------------------------------|-----------------|
| 0.058887365                 | 13.1242                                       | 0.004768        |
| 0.098990160                 | 16.8515                                       | 0.006520        |
| 0.139308992                 | 19.2951                                       | 0.008389        |
| 0.179521036                 | 21.4919                                       | 0.010181        |
| 0.219615761                 | 23.5686                                       | 0.011940        |
| 0.259666220                 | 25.6214                                       | 0.013689        |



Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

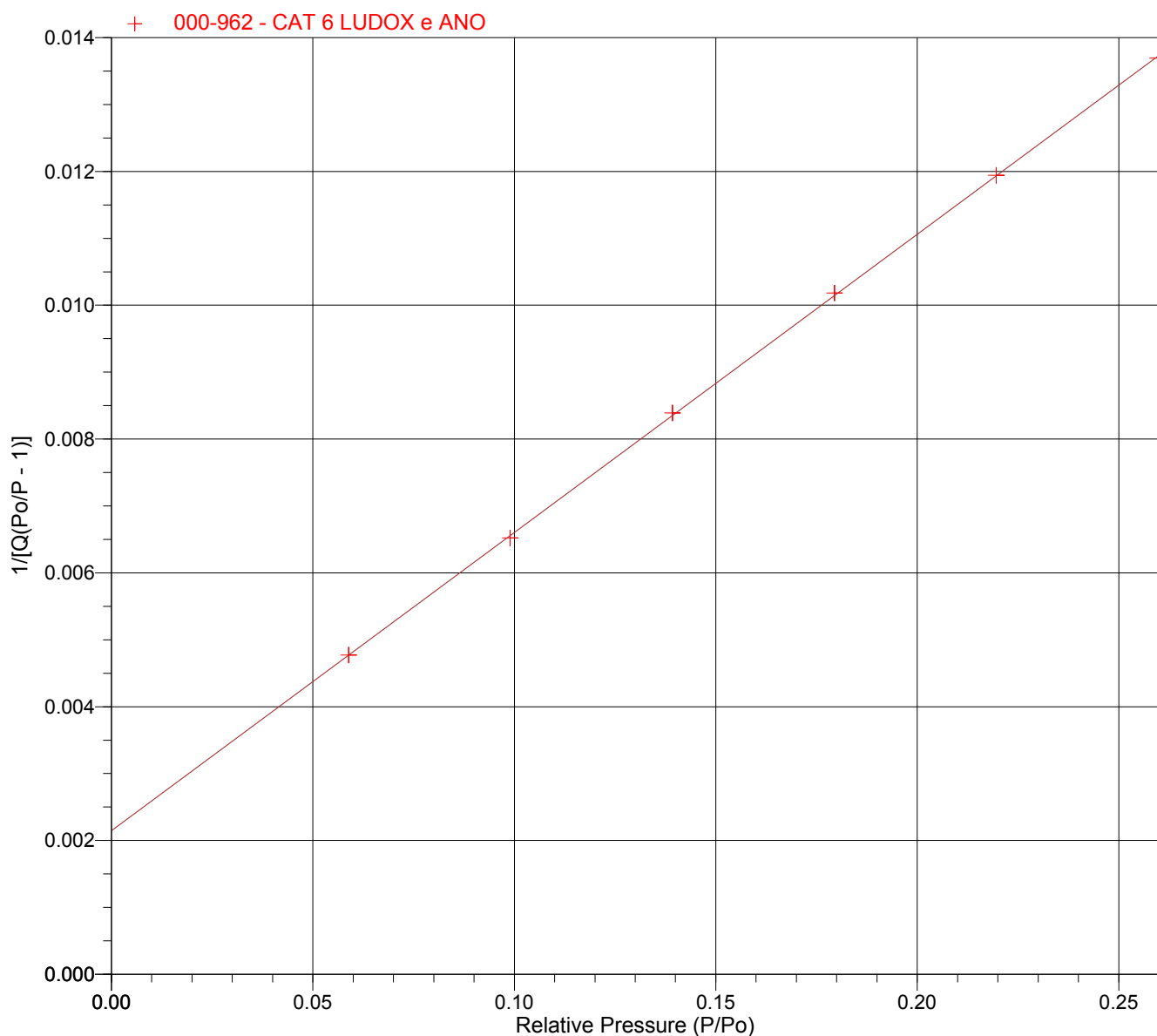
Page 5

Sample: 000-962 - CAT 6 LUDOX e ANO  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-962.SMP

Started: 5/29/2017 12:56:19PM  
 Completed: 5/29/2017 5:45:16PM  
 Report Time: 5/30/2017 6:36:34PM  
 Free Space Diff.: -3.4360 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 710.080 mmHg  
 Sample Mass: 0.2030 g  
 Sample Density: 2.000 g/cm<sup>3</sup>  
 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

Page 6

Sample: 000-962 - CAT 6 LUDOX e ANO  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-962.SMP

|                                           |                                         |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Started: 5/29/2017 12:56:19PM             | Analysis Adsorptive: N2                 |
| Completed: 5/29/2017 5:45:16PM            | Equilibration Time: 5 s                 |
| Report Time: 5/30/2017 6:36:34PM          | Sat. Pressure: 710.080 mmHg             |
| Free Space Diff.: -3.4360 cm <sup>3</sup> | Sample Mass: 0.2030 g                   |
| Free Space Type: Measured                 | Sample Density: 2.000 g/cm <sup>3</sup> |
| Evac. Rate: 500.0 mmHg/min                | Gemini Model: 2390 t                    |

#### t-Plot Report

Micropore Volume: -0.019878 cm<sup>3</sup>/g  
 Micropore Area: \*  
 External Surface Area: 125.3134 m<sup>2</sup>/g  
 Slope: 81.014625 ± 0.391141 cm<sup>3</sup>/g·nm STP  
 Y-Intercept: -12.850940 ± 0.165870 cm<sup>3</sup>/g STP  
 Correlation Coefficient: 0.999965  
 Surface Area Correction Factor: 1.000  
 Density Conversion Factor: 0.0015468  
 Total Surface Area (BET): 93.1849 m<sup>2</sup>/g  
 Thickness Range: 0.35000 nm to 0.50000 nm  
 Thickness Equation: Harkins and Jura  

$$t = [ 13.99 / ( 0.034 - \log(P/P_o) ) ] ^{0.5}$$

| Relative<br>Pressure (P/P <sub>o</sub> ) | Statistical<br>Thickness (nm) | Quantity<br>Adsorbed<br>(cm <sup>3</sup> /g STP) |
|------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------------|
| 0.058887365                              | 0.33269                       | 13.1242                                          |
| 0.098990160                              | 0.36705                       | 16.8515                                          |
| 0.139308992                              | 0.39647                       | 19.2951                                          |
| 0.179521036                              | 0.42354                       | 21.4919                                          |
| 0.219615761                              | 0.44952                       | 23.5686                                          |
| 0.259666220                              | 0.47518                       | 25.6214                                          |
| 0.299926732                              | 0.50117                       | 27.6794                                          |
| 0.350026642                              | 0.53439                       | 30.3908                                          |
| 0.450287233                              | 0.60635                       | 36.3614                                          |
| 0.550640570                              | 0.69084                       | 43.9056                                          |

\* The micropore area is not reported because either the micropore volume is negative or the calculated external surface area is larger than the total surface area.



Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

Page 7

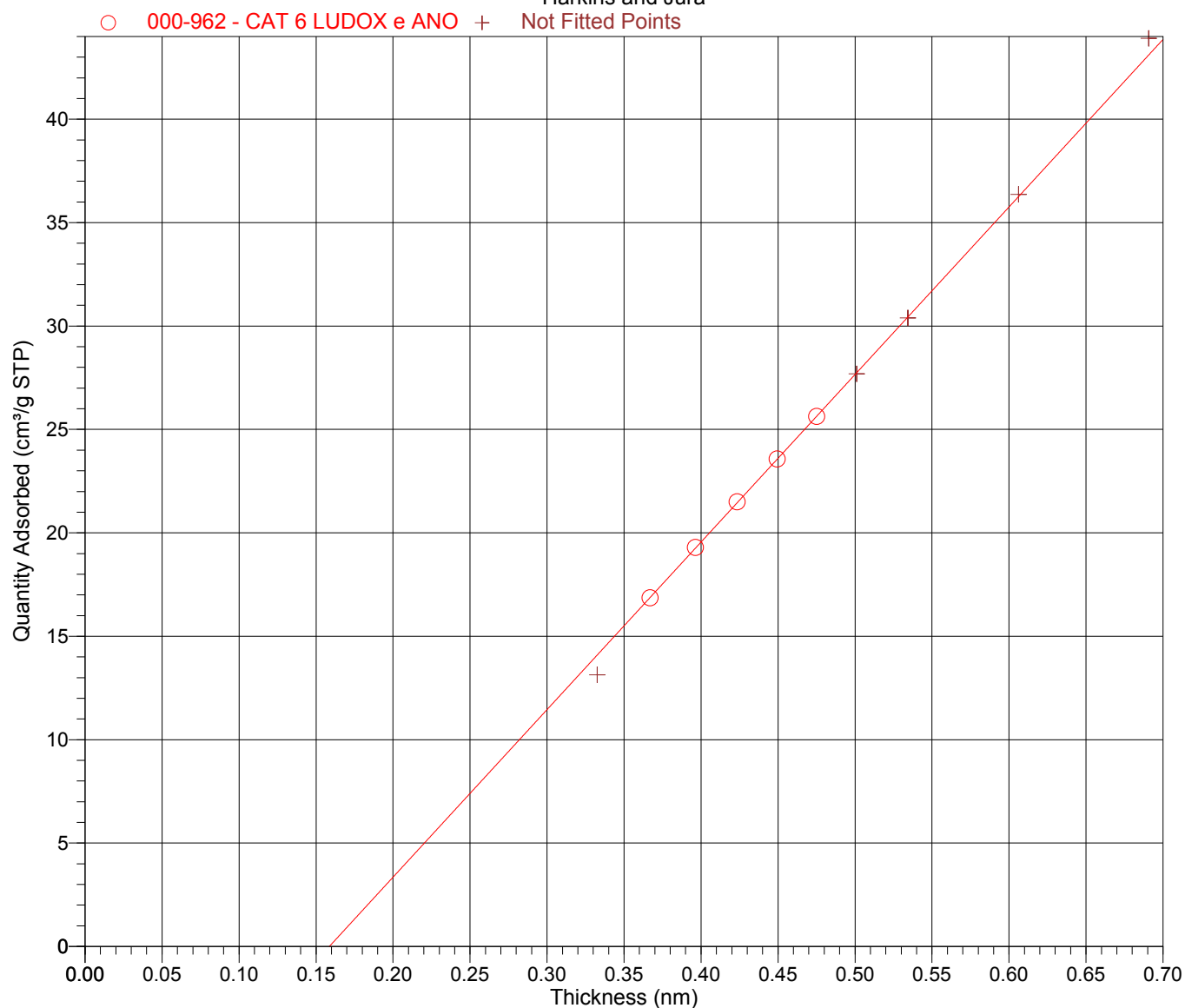
Sample: 000-962 - CAT 6 LUDOX e ANO  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-962.SMP

Started: 5/29/2017 12:56:19PM  
 Completed: 5/29/2017 5:45:16PM  
 Report Time: 5/30/2017 6:36:34PM  
 Free Space Diff.: -3.4360 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N<sub>2</sub>  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 710.080 mmHg  
 Sample Mass: 0.2030 g  
 Sample Density: 2.000 g/cm<sup>3</sup>  
 Gemini Model: 2390 t

### t-Plot

Harkins and Jura





Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

Page 1

Sample: 000-963 - CAT 1 - LUDOX + NB2O5  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-963.SMP

|                                           |                                         |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Started: 5/29/2017 5:52:35PM              | Analysis Adsorptive: N2                 |
| Completed: 5/29/2017 9:35:11PM            | Equilibration Time: 5 s                 |
| Report Time: 5/30/2017 6:33:46PM          | Sat. Pressure: 710.080 mmHg             |
| Free Space Diff.: -0.2895 cm <sup>3</sup> | Sample Mass: 0.1719 g                   |
| Free Space Type: Measured                 | Sample Density: 2.000 g/cm <sup>3</sup> |
| Evac. Rate: 500.0 mmHg/min                | Gemini Model: 2390 t                    |

### Summary Report

#### Surface Area

Single point surface area at P/Po = 0.259579792: 178.7036 m<sup>2</sup>/g

BET Surface Area: 184.6375 m<sup>2</sup>/g

Langmuir Surface Area: 278.6288 m<sup>2</sup>/g

t-Plot Micropore Area: 0.4869 m<sup>2</sup>/g

t-Plot External Surface Area: 184.1506 m<sup>2</sup>/g

BJH Adsorption cumulative surface area of pores  
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 176.877 m<sup>2</sup>/g

BJH Desorption cumulative surface area of pores  
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 233.1594 m<sup>2</sup>/g

#### Pore Volume

Single point adsorption total pore volume of pores  
 less than 129.9691 nm width at P/Po = 0.984879073: 0.232680 cm<sup>3</sup>/g

t-Plot micropore volume: -0.001784 cm<sup>3</sup>/g

BJH Adsorption cumulative volume of pores  
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.229591 cm<sup>3</sup>/g

BJH Desorption cumulative volume of pores  
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.249669 cm<sup>3</sup>/g

#### Pore Size

Adsorption average pore width (4V/A by BET): 5.04079 nm

BJH Adsorption average pore width (4V/A): 5.1921 nm

BJH Desorption average pore width (4V/A): 4.2832 nm





Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

Page 2

Sample: 000-963 - CAT 1 - LUDOX + NB2O5  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-963.SMP

Started: 5/29/2017 5:52:35PM  
 Completed: 5/29/2017 9:35:11PM  
 Report Time: 5/30/2017 6:33:46PM  
 Free Space Diff.: -0.2895 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 710.080 mmHg  
 Sample Mass: 0.1719 g  
 Sample Density: 2.000 g/cm<sup>3</sup>  
 Gemini Model: 2390 t

#### Isotherm Tabular Report

| Relative Pressure (P/Po) | Absolute Pressure (mmHg) | Quantity Adsorbed (cm <sup>3</sup> /g STP) | Elapsed Time (h:min) | Saturation Pressure (mmHg) |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------------------------|----------------------|----------------------------|
|                          |                          |                                            |                      | 710.079529                 |
| 0.058842926              | 41.783157                | 38.3130                                    | 00:33                |                            |
| 0.098940800              | 70.255836                | 42.5574                                    | 00:37                |                            |
| 0.139249801              | 98.878433                | 46.0456                                    | 00:41                |                            |
| 0.179470806              | 127.438545               | 49.2369                                    | 00:44                |                            |
| 0.219604867              | 155.936920               | 52.3404                                    | 00:49                |                            |
| 0.259579792              | 184.322296               | 55.4430                                    | 00:53                |                            |
| 0.299992079              | 213.018234               | 58.7394                                    | 00:58                |                            |
| 0.350097770              | 248.597260               | 63.1501                                    | 01:04                |                            |
| 0.450336958              | 319.775055               | 73.9142                                    | 01:12                |                            |
| 0.550698504              | 391.039734               | 88.7397                                    | 01:25                |                            |
| 0.650574100              | 461.959351               | 109.3202                                   | 01:41                |                            |
| 0.740091472              | 525.523804               | 130.5838                                   | 01:57                |                            |
| 0.800243477              | 568.236511               | 139.0272                                   | 02:05                |                            |
| 0.875100299              | 621.390808               | 143.6805                                   | 02:09                |                            |
| 0.905004864              | 642.625427               | 145.2917                                   | 02:13                |                            |
| 0.939862435              | 667.377075               | 147.3943                                   | 02:16                |                            |
| 0.964946106              | 685.188477               | 149.0024                                   | 02:20                |                            |
| 0.976858663              | 693.647339               | 149.7848                                   | 02:22                |                            |
| 0.984879073              | 699.342468               | 150.4265                                   | 02:24                |                            |
| 0.977470923              | 694.082092               | 150.3405                                   | 02:28                |                            |
| 0.965493814              | 685.577393               | 149.9790                                   | 02:30                |                            |
| 0.940395015              | 667.755249               | 149.2547                                   | 02:31                |                            |
| 0.905629330              | 643.068848               | 148.1759                                   | 02:34                |                            |
| 0.875728289              | 621.836731               | 146.9170                                   | 02:36                |                            |
| 0.800921235              | 568.717773               | 143.6644                                   | 02:40                |                            |
| 0.740738544              | 525.983276               | 140.7552                                   | 02:44                |                            |
| 0.651347441              | 462.508484               | 134.1718                                   | 02:50                |                            |
| 0.551462905              | 391.582520               | 118.8797                                   | 03:04                |                            |
| 0.451214433              | 320.398132               | 78.6310                                    | 03:27                |                            |
| 0.350931902              | 249.189560               | 63.7677                                    | 03:36                |                            |
| 0.300977601              | 213.718033               | 59.3456                                    | 03:41                |                            |



Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

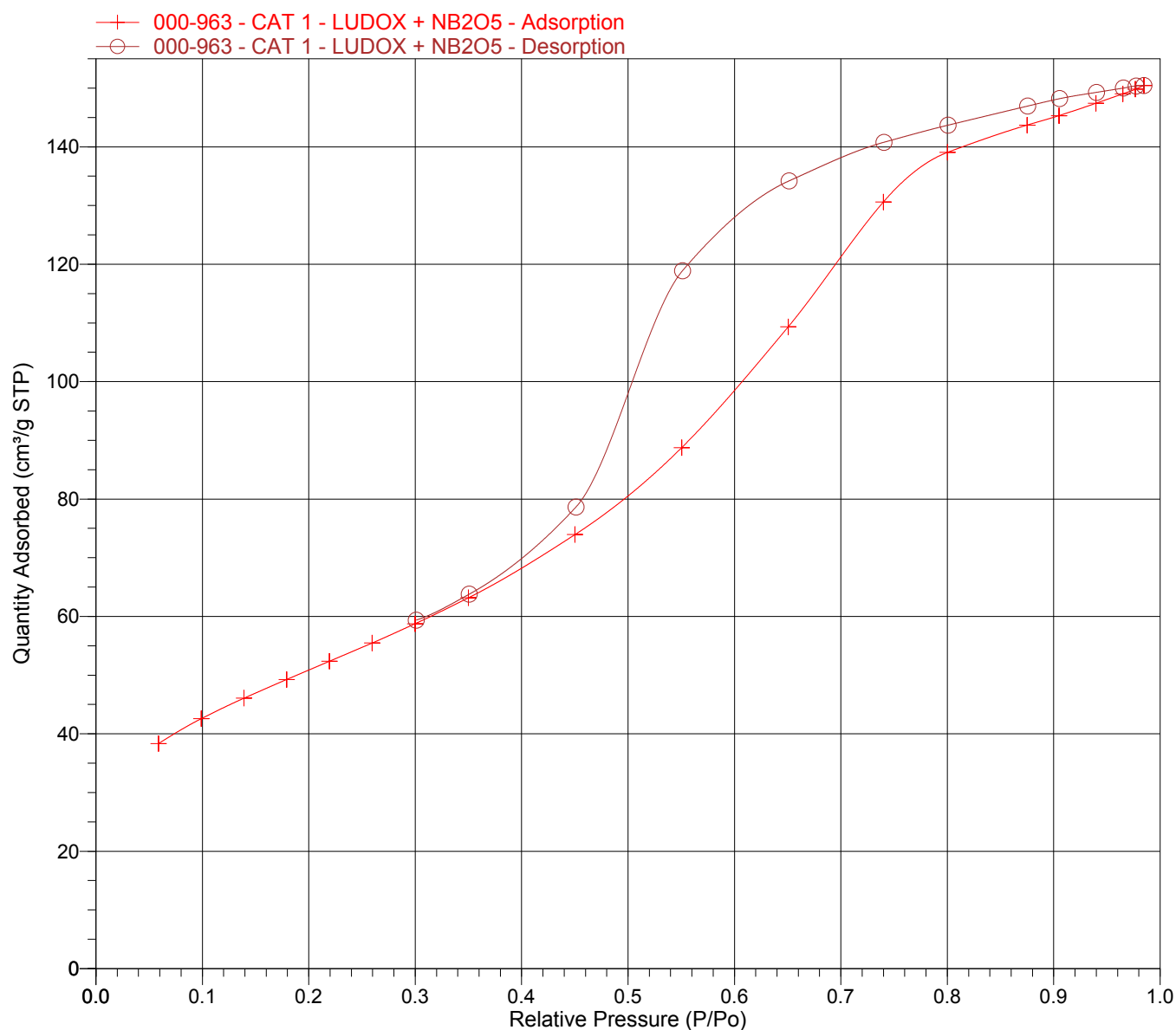
Page 3

Sample: 000-963 - CAT 1 - LUDOX + NB2O5  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-963.SMP

Started: 5/29/2017 5:52:35PM  
 Completed: 5/29/2017 9:35:11PM  
 Report Time: 5/30/2017 6:33:46PM  
 Free Space Diff.: -0.2895 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 710.080 mmHg  
 Sample Mass: 0.1719 g  
 Sample Density: 2.000 g/cm<sup>3</sup>  
 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

Page 4

Sample: 000-963 - CAT 1 - LUDOX + NB2O5  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-963.SMP

|                                           |                                         |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Started: 5/29/2017 5:52:35PM              | Analysis Adsorptive: N2                 |
| Completed: 5/29/2017 9:35:11PM            | Equilibration Time: 5 s                 |
| Report Time: 5/30/2017 6:33:46PM          | Sat. Pressure: 710.080 mmHg             |
| Free Space Diff.: -0.2895 cm <sup>3</sup> | Sample Mass: 0.1719 g                   |
| Free Space Type: Measured                 | Sample Density: 2.000 g/cm <sup>3</sup> |
| Evac. Rate: 500.0 mmHg/min                | Gemini Model: 2390 t                    |

#### BET Surface Area Report

BET Surface Area: 184.6375 ± 0.3810 m<sup>2</sup>/g  
 Slope: 0.023312 ± 0.000048 g/cm<sup>3</sup> STP  
 Y-Intercept: 0.000265 ± 0.000008 g/cm<sup>3</sup> STP  
 C: 89.073459  
 Qm: 42.4142 cm<sup>3</sup>/g STP  
 Correlation Coefficient: 0.9999915  
 Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm<sup>2</sup>

| Relative Pressure<br>(P/Po) | Quantity Adsorbed<br>(cm <sup>3</sup> /g STP) | 1/[Q(Po/P - 1)] |
|-----------------------------|-----------------------------------------------|-----------------|
| 0.058842926                 | 38.3130                                       | 0.001632        |
| 0.098940800                 | 42.5574                                       | 0.002580        |
| 0.139249801                 | 46.0456                                       | 0.003513        |
| 0.179470806                 | 49.2369                                       | 0.004442        |
| 0.219604867                 | 52.3404                                       | 0.005376        |
| 0.259579792                 | 55.4430                                       | 0.006323        |



Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

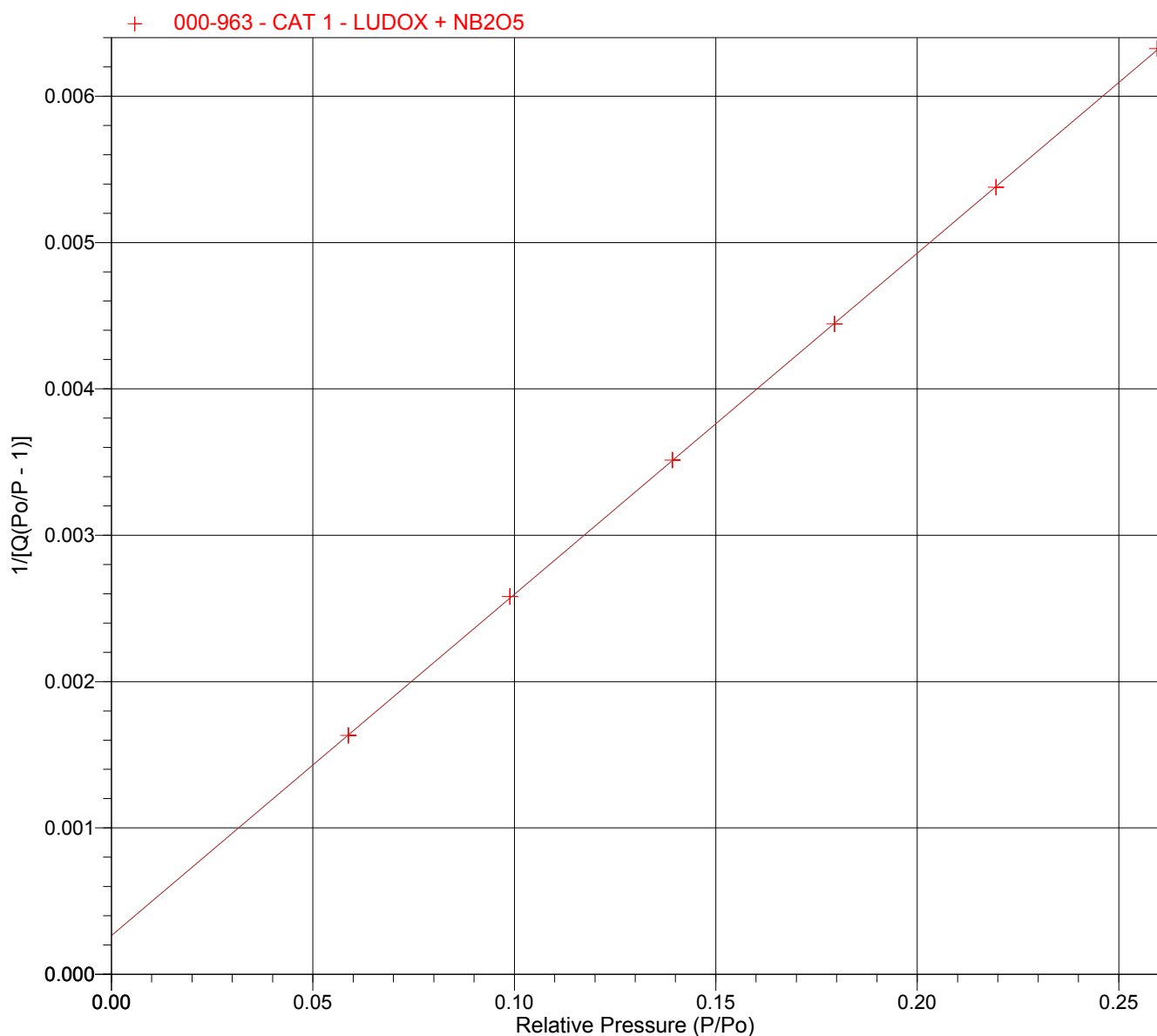
Page 5

Sample: 000-963 - CAT 1 - LUDOX + NB2O5  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-963.SMP

Started: 5/29/2017 5:52:35PM  
 Completed: 5/29/2017 9:35:11PM  
 Report Time: 5/30/2017 6:33:46PM  
 Free Space Diff.: -0.2895 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 710.080 mmHg  
 Sample Mass: 0.1719 g  
 Sample Density: 2.000 g/cm<sup>3</sup>  
 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

Page 6

Sample: 000-963 - CAT 1 - LUDOX + NB2O5  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-963.SMP

|                                           |                                         |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Started: 5/29/2017 5:52:35PM              | Analysis Adsorptive: N2                 |
| Completed: 5/29/2017 9:35:11PM            | Equilibration Time: 5 s                 |
| Report Time: 5/30/2017 6:33:46PM          | Sat. Pressure: 710.080 mmHg             |
| Free Space Diff.: -0.2895 cm <sup>3</sup> | Sample Mass: 0.1719 g                   |
| Free Space Type: Measured                 | Sample Density: 2.000 g/cm <sup>3</sup> |
| Evac. Rate: 500.0 mmHg/min                | Gemini Model: 2390 t                    |

#### Langmuir Surface Area Report

Langmuir Surface Area: 278.6288 ± 12.1110 m<sup>2</sup>/g  
 Slope: 0.015624 ± 0.000679 g/cm<sup>3</sup> STP  
 Y-Intercept: 0.529745 ± 0.083629 mmHg·g/cm<sup>3</sup> STP  
 b: 0.029493 1/mmHg  
 Qm: 64.0055 cm<sup>3</sup>/g STP  
 Correlation Coefficient: 0.996243  
 Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm<sup>2</sup>

| Pressure<br>(mmHg) | Quantity<br>Adsorbed<br>(cm <sup>3</sup> /g STP) | P/Q<br>(mmHg·g/cm <sup>3</sup><br>STP) |
|--------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------|
| 41.783157          | 38.3130                                          | 1.091                                  |
| 70.255836          | 42.5574                                          | 1.651                                  |
| 98.878433          | 46.0456                                          | 2.147                                  |
| 127.438545         | 49.2369                                          | 2.588                                  |
| 155.936920         | 52.3404                                          | 2.979                                  |
| 184.322296         | 55.4430                                          | 3.325                                  |



Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

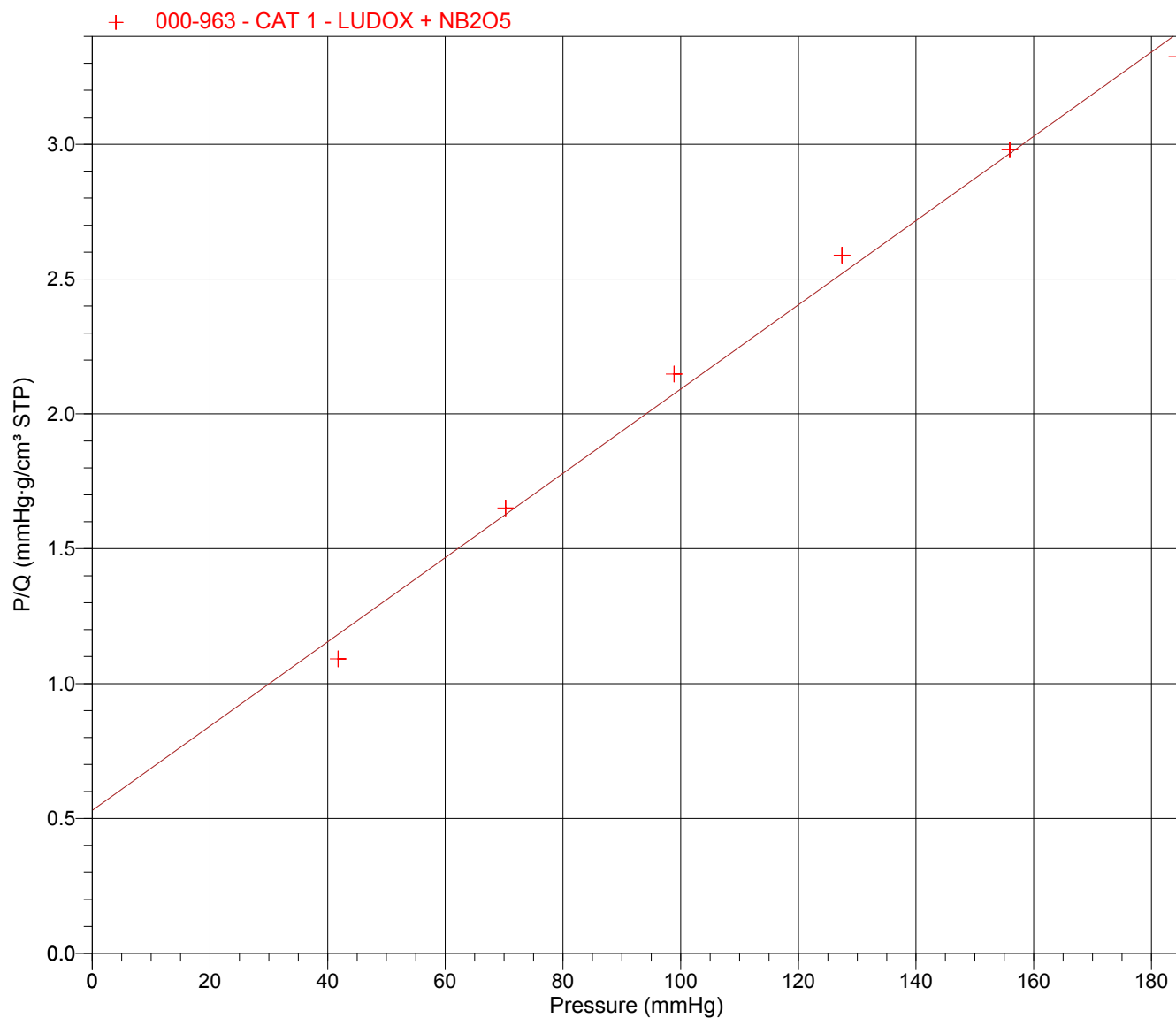
Page 7

Sample: 000-963 - CAT 1 - LUDOX + NB2O5  
Operator: Centro Universitario da FEI  
Submitter:  
File: C:\WIN2390\DATA\000-963.SMP

Started: 5/29/2017 5:52:35PM  
Completed: 5/29/2017 9:35:11PM  
Report Time: 5/30/2017 6:33:46PM  
Free Space Diff.: -0.2895 cm<sup>3</sup>  
Free Space Type: Measured  
Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
Equilibration Time: 5 s  
Sat. Pressure: 710.080 mmHg  
Sample Mass: 0.1719 g  
Sample Density: 2.000 g/cm<sup>3</sup>  
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 #: 254

Page 8

Sample: 000-963 - CAT 1 - LUDOX + NB2O5  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-963.SMP

|                                           |                                         |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Started: 5/29/2017 5:52:35PM              | Analysis Adsorptive: N2                 |
| Completed: 5/29/2017 9:35:11PM            | Equilibration Time: 5 s                 |
| Report Time: 5/30/2017 6:33:46PM          | Sat. Pressure: 710.080 mmHg             |
| Free Space Diff.: -0.2895 cm <sup>3</sup> | Sample Mass: 0.1719 g                   |
| Free Space Type: Measured                 | Sample Density: 2.000 g/cm <sup>3</sup> |
| Evac. Rate: 500.0 mmHg/min                | Gemini Model: 2390 t                    |

#### t-Plot Report

Micropore Volume: -0.001784 cm<sup>3</sup>/g  
 Micropore Area: \*  
 External Surface Area: 184.1506 m<sup>2</sup>/g  
 Slope: 119.052606 ± 0.347782 cm<sup>3</sup>/g·nm STP  
 Y-Intercept: -1.153270 ± 0.147471 cm<sup>3</sup>/g STP  
 Correlation Coefficient: 0.999987  
 Surface Area Correction Factor: 1.000  
 Density Conversion Factor: 0.0015468  
 Total Surface Area (BET): 184.6375 m<sup>2</sup>/g  
 Thickness Range: 0.35000 nm to 0.50000 nm  
 Thickness Equation: Harkins and Jura  

$$t = [ 13.99 / ( 0.034 - \log(P/P_o) ) ] ^{0.5}$$

| Relative<br>Pressure (P/P <sub>o</sub> ) | Statistical<br>Thickness (nm) | Quantity<br>Adsorbed<br>(cm <sup>3</sup> /g STP) |
|------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------------|
| 0.058842926                              | 0.33265                       | 38.3130                                          |
| 0.098940800                              | 0.36701                       | 42.5574                                          |
| 0.139249801                              | 0.39643                       | 46.0456                                          |
| 0.179470806                              | 0.42351                       | 49.2369                                          |
| 0.219604867                              | 0.44951                       | 52.3404                                          |
| 0.259579792                              | 0.47513                       | 55.4430                                          |
| 0.299992079                              | 0.50122                       | 58.7394                                          |
| 0.350097770                              | 0.53443                       | 63.1501                                          |
| 0.450336958                              | 0.60639                       | 73.9142                                          |
| 0.550698504                              | 0.69089                       | 88.7397                                          |

\* The micropore area is not reported because either the micropore volume is negative or the calculated external surface area is larger than the total surface area.



Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

Page 9

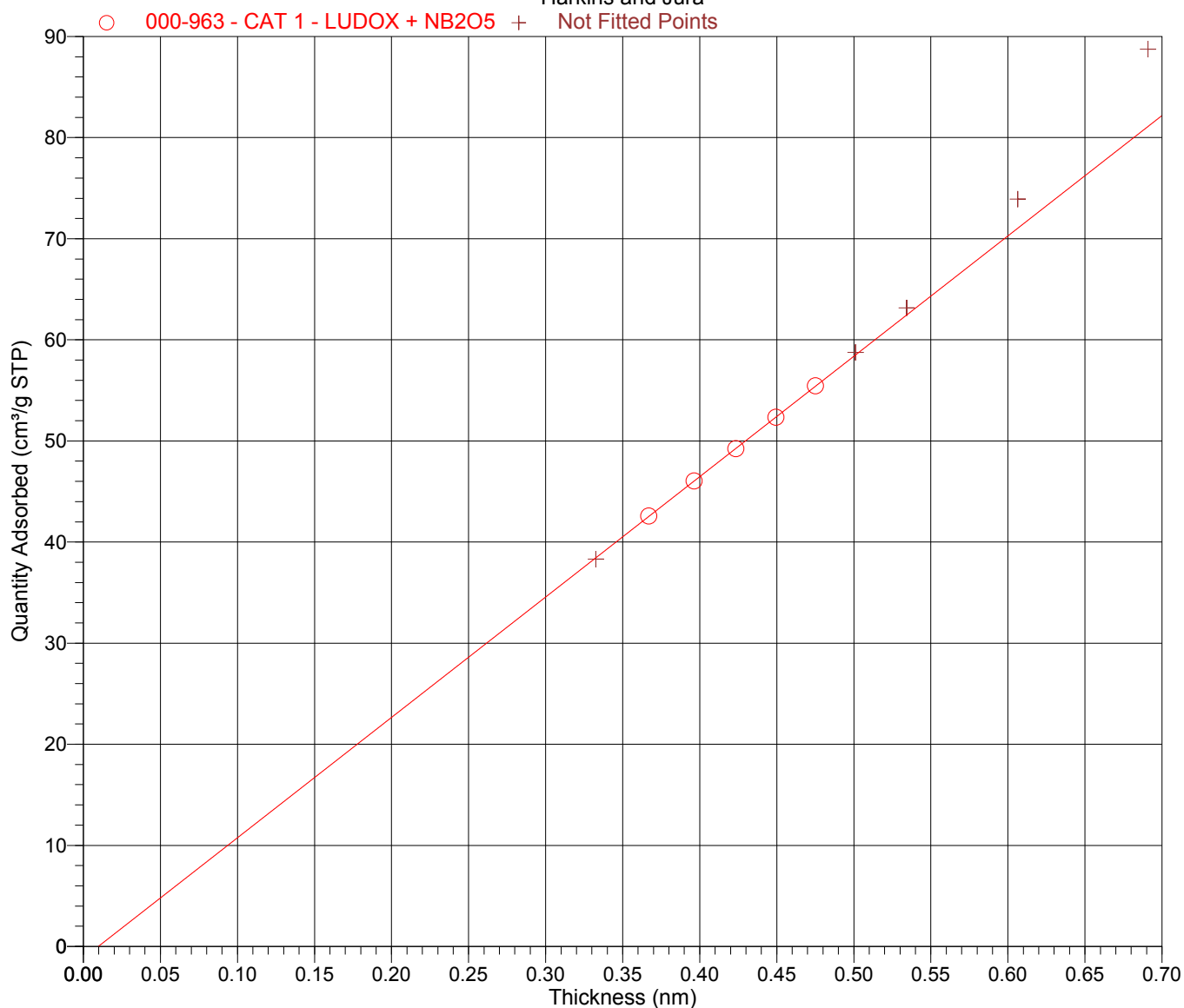
Sample: 000-963 - CAT 1 - LUDOX + NB2O5  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-963.SMP

Started: 5/29/2017 5:52:35PM  
 Completed: 5/29/2017 9:35:11PM  
 Report Time: 5/30/2017 6:33:46PM  
 Free Space Diff.: -0.2895 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 710.080 mmHg  
 Sample Mass: 0.1719 g  
 Sample Density: 2.000 g/cm<sup>3</sup>  
 Gemini Model: 2390 t

### t-Plot

Harkins and Jura







Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

Page 1

Sample: 000-964 - CAT5 - ZRNO3 + LUDOX  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-964.SMP

|                                           |                                         |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Started: 5/29/2017 10:23:05PM             | Analysis Adsorptive: N2                 |
| Completed: 5/30/2017 2:26:12AM            | Equilibration Time: 5 s                 |
| Report Time: 5/30/2017 6:37:58PM          | Sat. Pressure: 710.080 mmHg             |
| Free Space Diff.: -3.1622 cm <sup>3</sup> | Sample Mass: 0.1333 g                   |
| Free Space Type: Measured                 | Sample Density: 2.000 g/cm <sup>3</sup> |
| Evac. Rate: 500.0 mmHg/min                | Gemini Model: 2390 t                    |

### Summary Report

#### Surface Area

Single point surface area at P/Po = 0.259722241: 74.9015 m<sup>2</sup>/g

BET Surface Area: 92.7732 m<sup>2</sup>/g

Langmuir Surface Area: 172.0503 m<sup>2</sup>/g

t-Plot External Surface Area: 139.7097 m<sup>2</sup>/g

BJH Adsorption cumulative surface area of pores  
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 145.730 m<sup>2</sup>/g

BJH Desorption cumulative surface area of pores  
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 181.6249 m<sup>2</sup>/g

#### Pore Volume

Single point adsorption total pore volume of pores  
 less than 130.1232 nm width at P/Po = 0.984897296: 0.224103 cm<sup>3</sup>/g

t-Plot micropore volume: -0.030376 cm<sup>3</sup>/g

BJH Adsorption cumulative volume of pores  
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.226799 cm<sup>3</sup>/g

BJH Desorption cumulative volume of pores  
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.226368 cm<sup>3</sup>/g

#### Pore Size

Adsorption average pore width (4V/A by BET): 9.66242 nm

BJH Adsorption average pore width (4V/A): 6.2252 nm

BJH Desorption average pore width (4V/A): 4.9854 nm



Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

Page 2

Sample: 000-964 - CAT5 - ZRNO3 + LUDOX  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-964.SMP

Started: 5/29/2017 10:23:05PM  
 Completed: 5/30/2017 2:26:12AM  
 Report Time: 5/30/2017 6:37:58PM  
 Free Space Diff.: -3.1622 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 710.080 mmHg  
 Sample Mass: 0.1333 g  
 Sample Density: 2.000 g/cm<sup>3</sup>  
 Gemini Model: 2390 t

#### Isotherm Tabular Report

| Relative Pressure (P/Po) | Absolute Pressure (mmHg) | Quantity Adsorbed (cm <sup>3</sup> /g STP) | Elapsed Time (h:min) | Saturation Pressure (mmHg) |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------------------------|----------------------|----------------------------|
|                          |                          |                                            |                      | 710.079529                 |
| 0.058969211              | 41.872829                | 9.6111                                     | 00:39                |                            |
| 0.099102568              | 70.370705                | 13.4709                                    | 00:43                |                            |
| 0.139377144              | 98.968857                | 16.2196                                    | 00:45                |                            |
| 0.179574081              | 127.511879               | 18.6533                                    | 00:48                |                            |
| 0.219756965              | 156.044922               | 20.9880                                    | 00:51                |                            |
| 0.259722241              | 184.423447               | 23.2427                                    | 00:54                |                            |
| 0.300016491              | 213.035568               | 25.5612                                    | 00:58                |                            |
| 0.350074412              | 248.580673               | 28.5998                                    | 01:02                |                            |
| 0.450424246              | 319.837036               | 35.7476                                    | 01:08                |                            |
| 0.550734347              | 391.065186               | 45.8898                                    | 01:16                |                            |
| 0.650681587              | 462.035675               | 62.9149                                    | 01:29                |                            |
| 0.740044197              | 525.490234               | 92.4510                                    | 01:52                |                            |
| 0.800198609              | 568.204651               | 124.1787                                   | 02:19                |                            |
| 0.875099955              | 621.390564               | 143.6231                                   | 02:27                |                            |
| 0.904997729              | 642.620361               | 144.0830                                   | 02:29                |                            |
| 0.939907390              | 667.408997               | 144.4014                                   | 02:31                |                            |
| 0.964950146              | 685.191345               | 144.6230                                   | 02:32                |                            |
| 0.976906798              | 693.681519               | 144.7602                                   | 02:34                |                            |
| 0.984897296              | 699.355408               | 144.8819                                   | 02:35                |                            |
| 0.977354797              | 693.999634               | 144.8010                                   | 02:39                |                            |
| 0.965509802              | 685.588745               | 144.6992                                   | 02:40                |                            |
| 0.940400430              | 667.759094               | 144.4808                                   | 02:42                |                            |
| 0.905570794              | 643.027283               | 144.1924                                   | 02:44                |                            |
| 0.875680670              | 621.802917               | 143.9387                                   | 02:45                |                            |
| 0.800851869              | 568.668518               | 143.2677                                   | 02:47                |                            |
| 0.740715164              | 525.966675               | 142.4892                                   | 02:48                |                            |
| 0.651378729              | 462.530701               | 89.2529                                    | 03:24                |                            |
| 0.551472919              | 391.589630               | 50.7169                                    | 03:43                |                            |
| 0.451186885              | 320.378571               | 36.5246                                    | 03:52                |                            |
| 0.350920836              | 249.181702               | 28.9684                                    | 03:57                |                            |
| 0.300867836              | 213.640091               | 25.9724                                    | 04:01                |                            |



Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

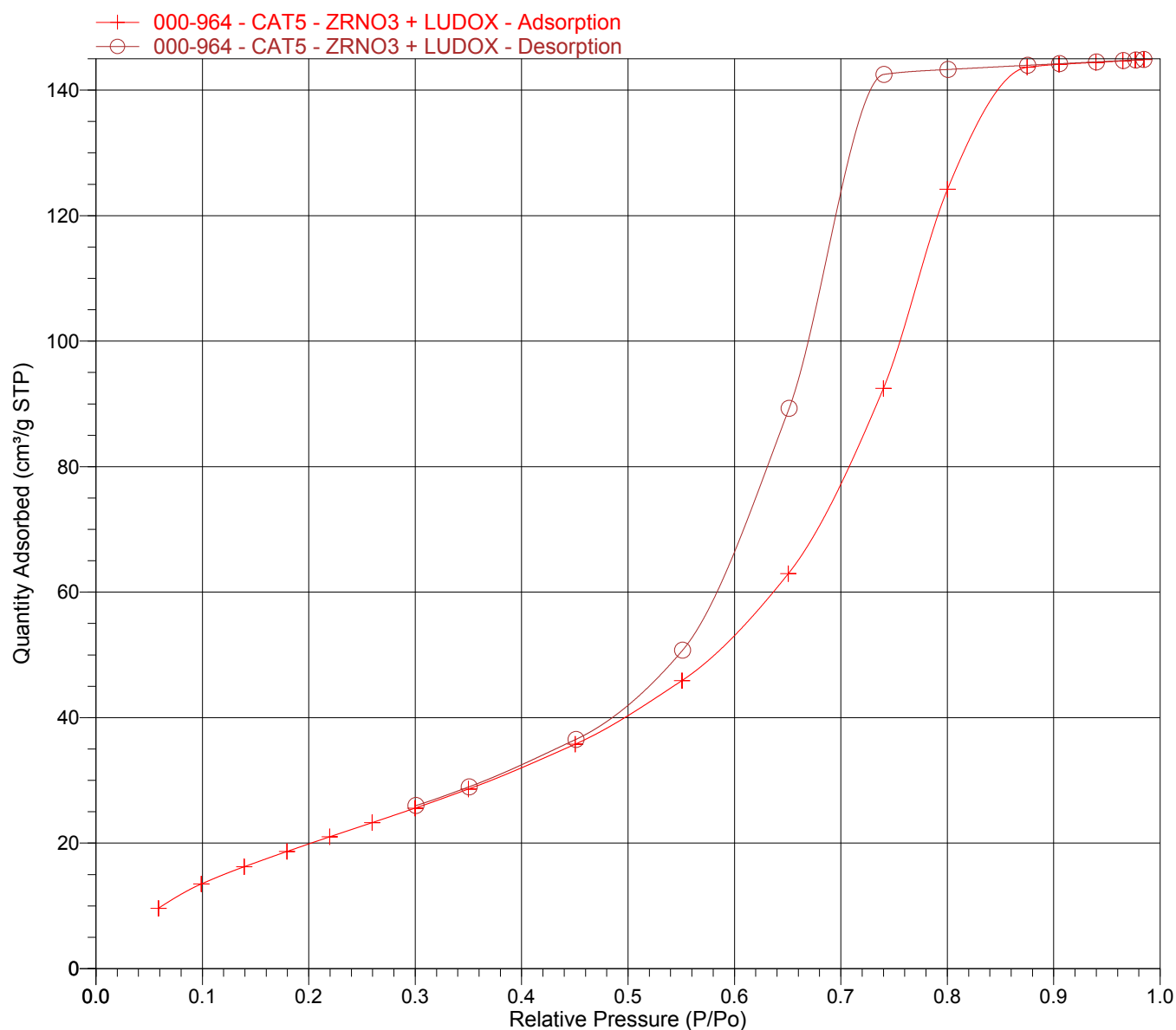
Page 3

Sample: 000-964 - CAT5 - ZRNO3 + LUDOX  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-964.SMP

Started: 5/29/2017 10:23:05PM  
 Completed: 5/30/2017 2:26:12AM  
 Report Time: 5/30/2017 6:37:58PM  
 Free Space Diff.: -3.1622 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 710.080 mmHg  
 Sample Mass: 0.1333 g  
 Sample Density: 2.000 g/cm<sup>3</sup>  
 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

Page 4

Sample: 000-964 - CAT5 - ZRNO3 + LUDOX  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-964.SMP

|                                           |                                         |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Started: 5/29/2017 10:23:05PM             | Analysis Adsorptive: N2                 |
| Completed: 5/30/2017 2:26:12AM            | Equilibration Time: 5 s                 |
| Report Time: 5/30/2017 6:37:58PM          | Sat. Pressure: 710.080 mmHg             |
| Free Space Diff.: -3.1622 cm <sup>3</sup> | Sample Mass: 0.1333 g                   |
| Free Space Type: Measured                 | Sample Density: 2.000 g/cm <sup>3</sup> |
| Evac. Rate: 500.0 mmHg/min                | Gemini Model: 2390 t                    |

#### BET Surface Area Report

BET Surface Area: 92.7732 ± 0.5467 m<sup>2</sup>/g  
 Slope: 0.042950 ± 0.000272 g/cm<sup>3</sup> STP  
 Y-Intercept: 0.003973 ± 0.000047 g/cm<sup>3</sup> STP  
 C: 11.810714  
 Qm: 21.3115 cm<sup>3</sup>/g STP  
 Correlation Coefficient: 0.9999195  
 Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm<sup>2</sup>

| Relative Pressure<br>(P/Po) | Quantity Adsorbed<br>(cm <sup>3</sup> /g STP) | 1/[Q(Po/P - 1)] |
|-----------------------------|-----------------------------------------------|-----------------|
| 0.058969211                 | 9.6111                                        | 0.006520        |
| 0.099102568                 | 13.4709                                       | 0.008166        |
| 0.139377144                 | 16.2196                                       | 0.009985        |
| 0.179574081                 | 18.6533                                       | 0.011734        |
| 0.219756965                 | 20.9880                                       | 0.013420        |
| 0.259722241                 | 23.2427                                       | 0.015095        |



Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

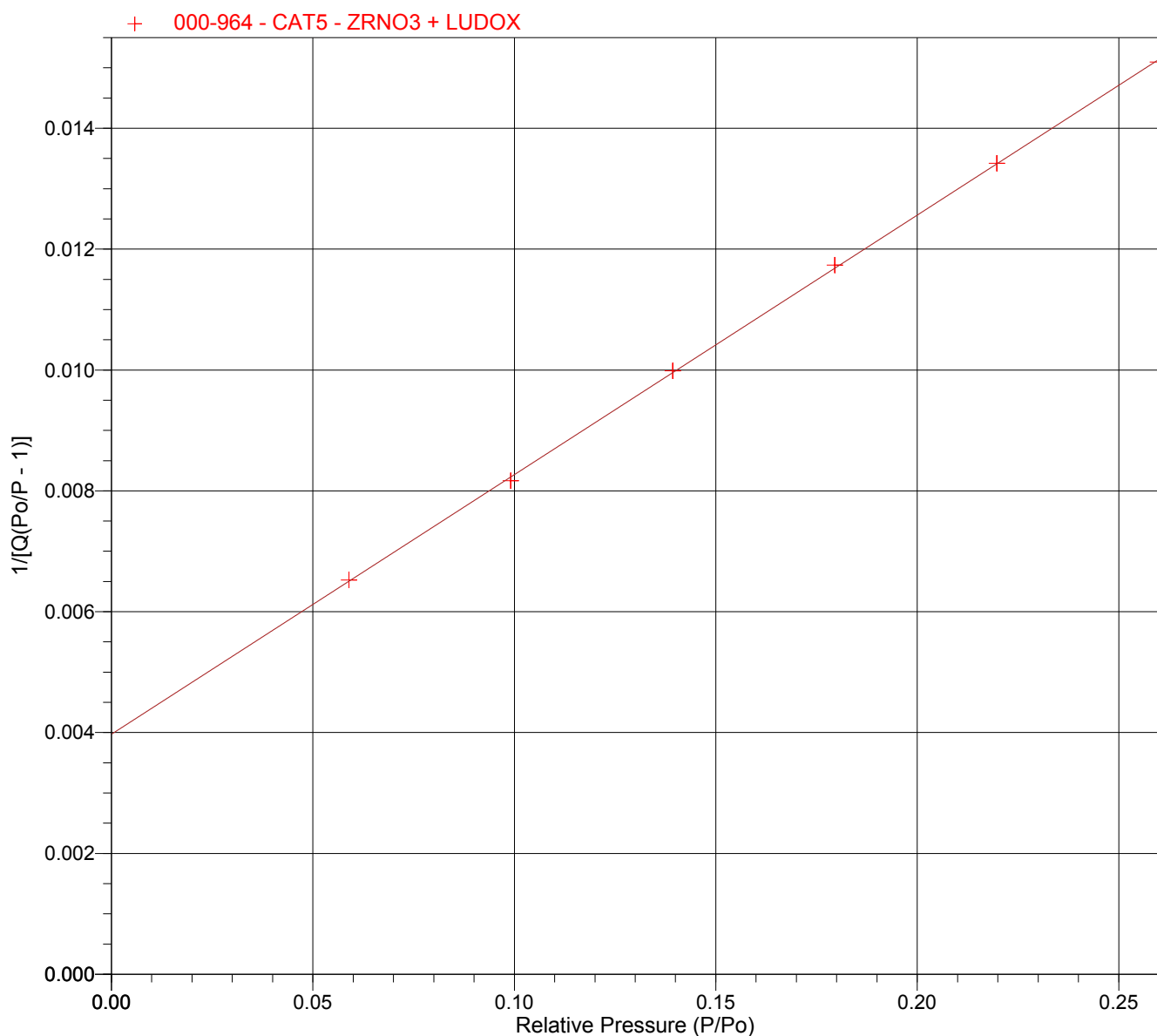
Page 5

Sample: 000-964 - CAT5 - ZRNO3 + LUDOX  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-964.SMP

Started: 5/29/2017 10:23:05PM  
 Completed: 5/30/2017 2:26:12AM  
 Report Time: 5/30/2017 6:37:58PM  
 Free Space Diff.: -3.1622 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 710.080 mmHg  
 Sample Mass: 0.1333 g  
 Sample Density: 2.000 g/cm<sup>3</sup>  
 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

Page 6

Sample: 000-964 - CAT5 - ZRNO3 + LUDOX  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-964.SMP

|                                           |                                         |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Started: 5/29/2017 10:23:05PM             | Analysis Adsorptive: N2                 |
| Completed: 5/30/2017 2:26:12AM            | Equilibration Time: 5 s                 |
| Report Time: 5/30/2017 6:37:58PM          | Sat. Pressure: 710.080 mmHg             |
| Free Space Diff.: -3.1622 cm <sup>3</sup> | Sample Mass: 0.1333 g                   |
| Free Space Type: Measured                 | Sample Density: 2.000 g/cm <sup>3</sup> |
| Evac. Rate: 500.0 mmHg/min                | Gemini Model: 2390 t                    |

#### Langmuir Surface Area Report

Langmuir Surface Area: 172.0503 ± 9.2320 m<sup>2</sup>/g  
 Slope: 0.025302 ± 0.001358 g/cm<sup>3</sup> STP  
 Y-Intercept: 3.450516 ± 0.167313 mmHg·g/cm<sup>3</sup> STP  
 b: 0.007333 1/mmHg  
 Qm: 39.5227 cm<sup>3</sup>/g STP  
 Correlation Coefficient: 0.994291  
 Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm<sup>2</sup>

| Pressure<br>(mmHg) | Quantity<br>Adsorbed<br>(cm <sup>3</sup> /g STP) | P/Q<br>(mmHg·g/cm <sup>3</sup><br>STP) |
|--------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------|
| 41.872829          | 9.6111                                           | 4.357                                  |
| 70.370705          | 13.4709                                          | 5.224                                  |
| 98.968857          | 16.2196                                          | 6.102                                  |
| 127.511879         | 18.6533                                          | 6.836                                  |
| 156.044922         | 20.9880                                          | 7.435                                  |
| 184.423447         | 23.2427                                          | 7.935                                  |



Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

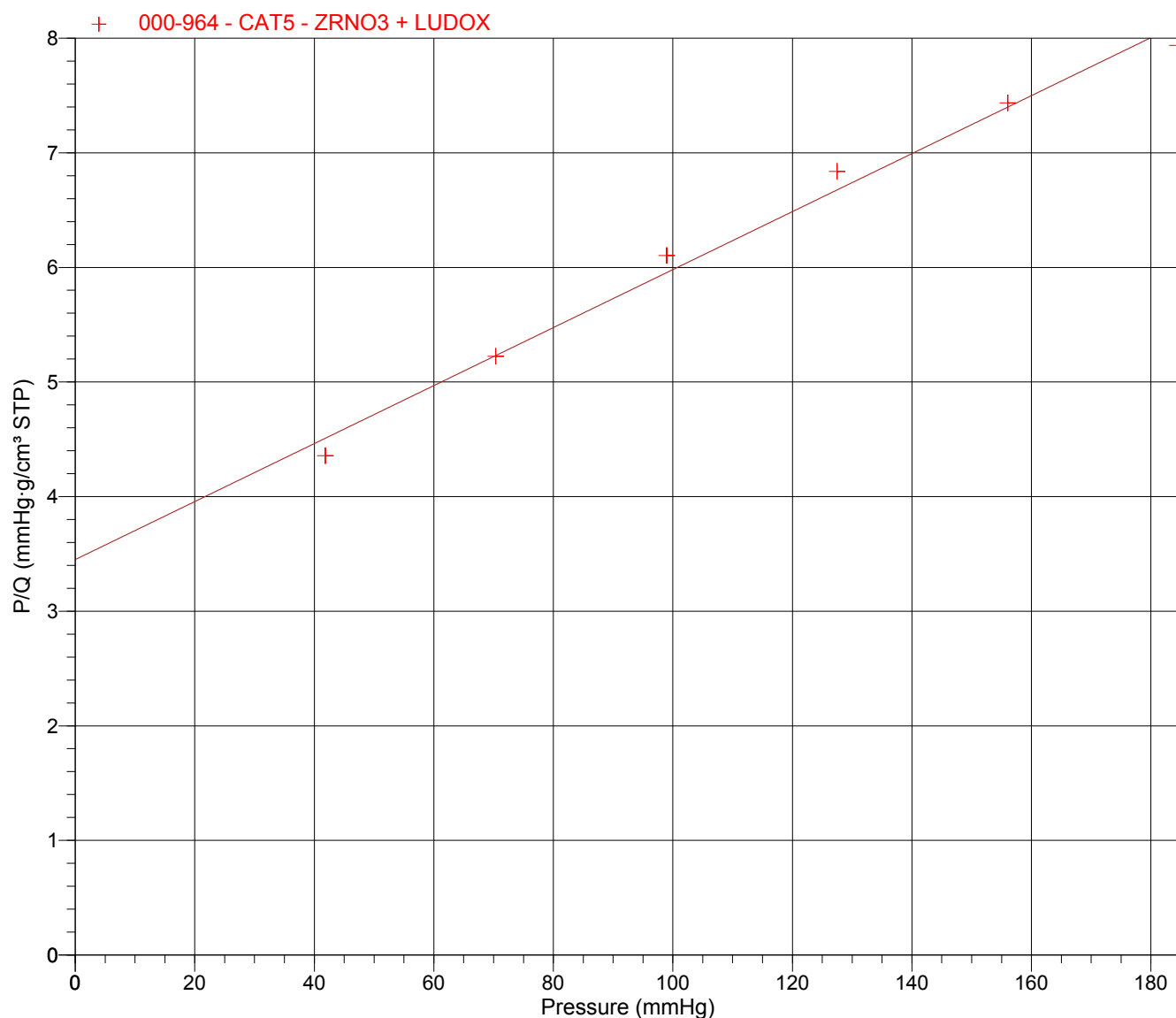
Page 7

Sample: 000-964 - CAT5 - ZRNO3 + LUDOX  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-964.SMP

Started: 5/29/2017 10:23:05PM  
 Completed: 5/30/2017 2:26:12AM  
 Report Time: 5/30/2017 6:37:58PM  
 Free Space Diff.: -3.1622 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 710.080 mmHg  
 Sample Mass: 0.1333 g  
 Sample Density: 2.000 g/cm<sup>3</sup>  
 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 #: 254

Page 8

Sample: 000-964 - CAT5 - ZRNO3 + LUDOX  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-964.SMP

|                                           |                                         |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Started: 5/29/2017 10:23:05PM             | Analysis Adsorptive: N2                 |
| Completed: 5/30/2017 2:26:12AM            | Equilibration Time: 5 s                 |
| Report Time: 5/30/2017 6:37:58PM          | Sat. Pressure: 710.080 mmHg             |
| Free Space Diff.: -3.1622 cm <sup>3</sup> | Sample Mass: 0.1333 g                   |
| Free Space Type: Measured                 | Sample Density: 2.000 g/cm <sup>3</sup> |
| Evac. Rate: 500.0 mmHg/min                | Gemini Model: 2390 t                    |

#### t-Plot Report

Micropore Volume: -0.030376 cm<sup>3</sup>/g  
 Micropore Area: \*  
 External Surface Area: 139.7097 m<sup>2</sup>/g  
 Slope: 90.321773 ± 0.593638 cm<sup>3</sup>/g·nm STP  
 Y-Intercept: -19.638005 ± 0.251777 cm<sup>3</sup>/g STP  
 Correlation Coefficient: 0.999935  
 Surface Area Correction Factor: 1.000  
 Density Conversion Factor: 0.0015468  
 Total Surface Area (BET): 92.7732 m<sup>2</sup>/g  
 Thickness Range: 0.35000 nm to 0.50000 nm  
 Thickness Equation: Harkins and Jura  

$$t = [ 13.99 / ( 0.034 - \log(P/P_o) ) ] ^{0.5}$$

| Relative<br>Pressure (P/P <sub>o</sub> ) | Statistical<br>Thickness (nm) | Quantity<br>Adsorbed<br>(cm <sup>3</sup> /g STP) |
|------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------------|
| 0.058969211                              | 0.33277                       | 9.6111                                           |
| 0.099102568                              | 0.36714                       | 13.4709                                          |
| 0.139377144                              | 0.39652                       | 16.2196                                          |
| 0.179574081                              | 0.42357                       | 18.6533                                          |
| 0.219756965                              | 0.44961                       | 20.9880                                          |
| 0.259722241                              | 0.47522                       | 23.2427                                          |
| 0.300016491                              | 0.50123                       | 25.5612                                          |
| 0.350074412                              | 0.53442                       | 28.5998                                          |
| 0.450424246                              | 0.60646                       | 35.7476                                          |
| 0.550734347                              | 0.69093                       | 45.8898                                          |

\* The micropore area is not reported because either the micropore volume is negative or the calculated external surface area is larger than the total surface area.





Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

Page 9

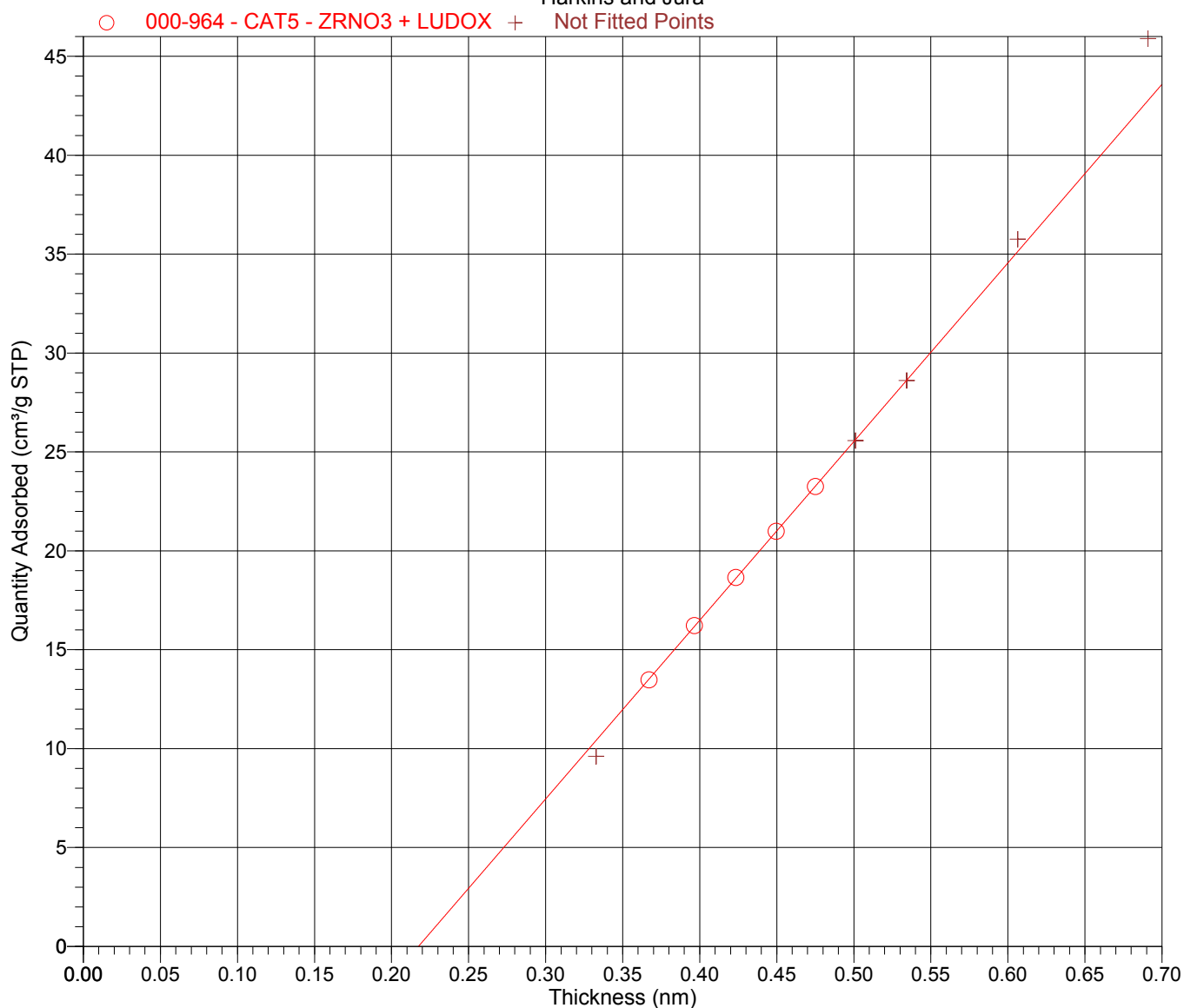
Sample: 000-964 - CAT5 - ZRNO3 + LUDOX  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-964.SMP

Started: 5/29/2017 10:23:05PM  
 Completed: 5/30/2017 2:26:12AM  
 Report Time: 5/30/2017 6:37:58PM  
 Free Space Diff.: -3.1622 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 710.080 mmHg  
 Sample Mass: 0.1333 g  
 Sample Density: 2.000 g/cm<sup>3</sup>  
 Gemini Model: 2390 t

### t-Plot

Harkins and Jura





Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

Page 1

Sample: 001-175 - MCM - NB  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\001-175.SMP

|                                          |                                         |
|------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Started: 3/5/2018 7:41:19PM              | Analysis Adsorptive: N2                 |
| Completed: 3/5/2018 11:49:33PM           | Equilibration Time: 5 s                 |
| Report Time: 4/20/2018 3:43:47PM         | Sat. Pressure: 698.942 mmHg             |
| Free Space Diff.: 0.0219 cm <sup>3</sup> | Sample Mass: 0.1235 g                   |
| Free Space Type: Measured                | Sample Density: 1.000 g/cm <sup>3</sup> |
| Evac. Rate: 500.0 mmHg/min               | Gemini Model: 2390 t                    |

### Summary Report

#### Surface Area

Single point surface area at P/Po = 0.259909414: 505.8652 m<sup>2</sup>/g

BET Surface Area: 521.1563 m<sup>2</sup>/g

Langmuir Surface Area: 790.7842 m<sup>2</sup>/g

t-Plot External Surface Area: 549.6285 m<sup>2</sup>/g

BJH Adsorption cumulative surface area of pores  
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 471.913 m<sup>2</sup>/g

BJH Desorption cumulative surface area of pores  
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 495.6371 m<sup>2</sup>/g

#### Pore Volume

Single point adsorption total pore volume of pores  
 less than 133.3552 nm width at P/Po = 0.985269737: 0.506351 cm<sup>3</sup>/g

t-Plot micropore volume: -0.020422 cm<sup>3</sup>/g

BJH Adsorption cumulative volume of pores  
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.455397 cm<sup>3</sup>/g

BJH Desorption cumulative volume of pores  
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.461031 cm<sup>3</sup>/g

#### Pore Size

Adsorption average pore width (4V/A by BET): 3.88636 nm

BJH Adsorption average pore width (4V/A): 3.8600 nm

BJH Desorption average pore width (4V/A): 3.7207 nm



Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

Page 2

Sample: 001-175 - MCM - NB  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\001-175.SMP

Started: 3/5/2018 7:41:19PM  
 Completed: 3/5/2018 11:49:33PM  
 Report Time: 4/20/2018 3:43:47PM  
 Free Space Diff.: 0.0219 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 698.942 mmHg  
 Sample Mass: 0.1235 g  
 Sample Density: 1.000 g/cm<sup>3</sup>  
 Gemini Model: 2390 t

#### Isotherm Tabular Report

| Relative Pressure (P/Po) | Absolute Pressure (mmHg) | Quantity Adsorbed (cm <sup>3</sup> /g STP) | Elapsed Time (h:min) | Saturation Pressure (mmHg) |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------------------------|----------------------|----------------------------|
|                          |                          |                                            |                      | 698.941589                 |
| 0.059260451              | 41.419594                | 106.7580                                   | 00:40                |                            |
| 0.099277295              | 69.389030                | 118.0994                                   | 00:45                |                            |
| 0.139692768              | 97.637085                | 127.6194                                   | 00:49                |                            |
| 0.179807929              | 125.675240               | 136.4355                                   | 00:54                |                            |
| 0.219859037              | 153.668625               | 145.5463                                   | 00:58                |                            |
| 0.259909414              | 181.661499               | 157.0151                                   | 01:05                |                            |
| 0.300353082              | 209.929260               | 175.8047                                   | 01:17                |                            |
| 0.350278139              | 244.823959               | 214.6318                                   | 01:34                |                            |
| 0.450897305              | 315.150879               | 255.9437                                   | 01:45                |                            |
| 0.550979749              | 385.102661               | 268.8559                                   | 01:50                |                            |
| 0.650858375              | 454.911987               | 275.4107                                   | 01:54                |                            |
| 0.740525814              | 517.584290               | 280.0473                                   | 01:57                |                            |
| 0.800439926              | 559.460754               | 282.8865                                   | 01:59                |                            |
| 0.875389939              | 611.846436               | 286.9880                                   | 02:02                |                            |
| 0.905369001              | 632.800049               | 289.3263                                   | 02:05                |                            |
| 0.940273811              | 657.196472               | 294.3575                                   | 02:09                |                            |
| 0.965295252              | 674.684998               | 306.0542                                   | 02:19                |                            |
| 0.977279052              | 683.060974               | 318.2795                                   | 02:32                |                            |
| 0.985269737              | 688.645996               | 327.3536                                   | 02:42                |                            |
| 0.977993372              | 683.560242               | 326.5748                                   | 02:46                |                            |
| 0.965831428              | 675.059753               | 323.4444                                   | 02:50                |                            |
| 0.940897837              | 657.632629               | 308.1704                                   | 03:02                |                            |
| 0.905988224              | 633.232849               | 293.4893                                   | 03:12                |                            |
| 0.876053348              | 612.310120               | 289.6024                                   | 03:15                |                            |
| 0.801121412              | 559.937073               | 284.9717                                   | 03:18                |                            |
| 0.741206426              | 518.059998               | 282.4232                                   | 03:20                |                            |
| 0.651577148              | 455.414368               | 278.8454                                   | 03:23                |                            |
| 0.550112523              | 384.496521               | 274.1309                                   | 03:26                |                            |
| 0.450043265              | 314.553955               | 267.4403                                   | 03:29                |                            |
| 0.351182827              | 245.456284               | 220.0167                                   | 03:47                |                            |
| 0.301278859              | 210.576324               | 178.2862                                   | 04:06                |                            |



Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

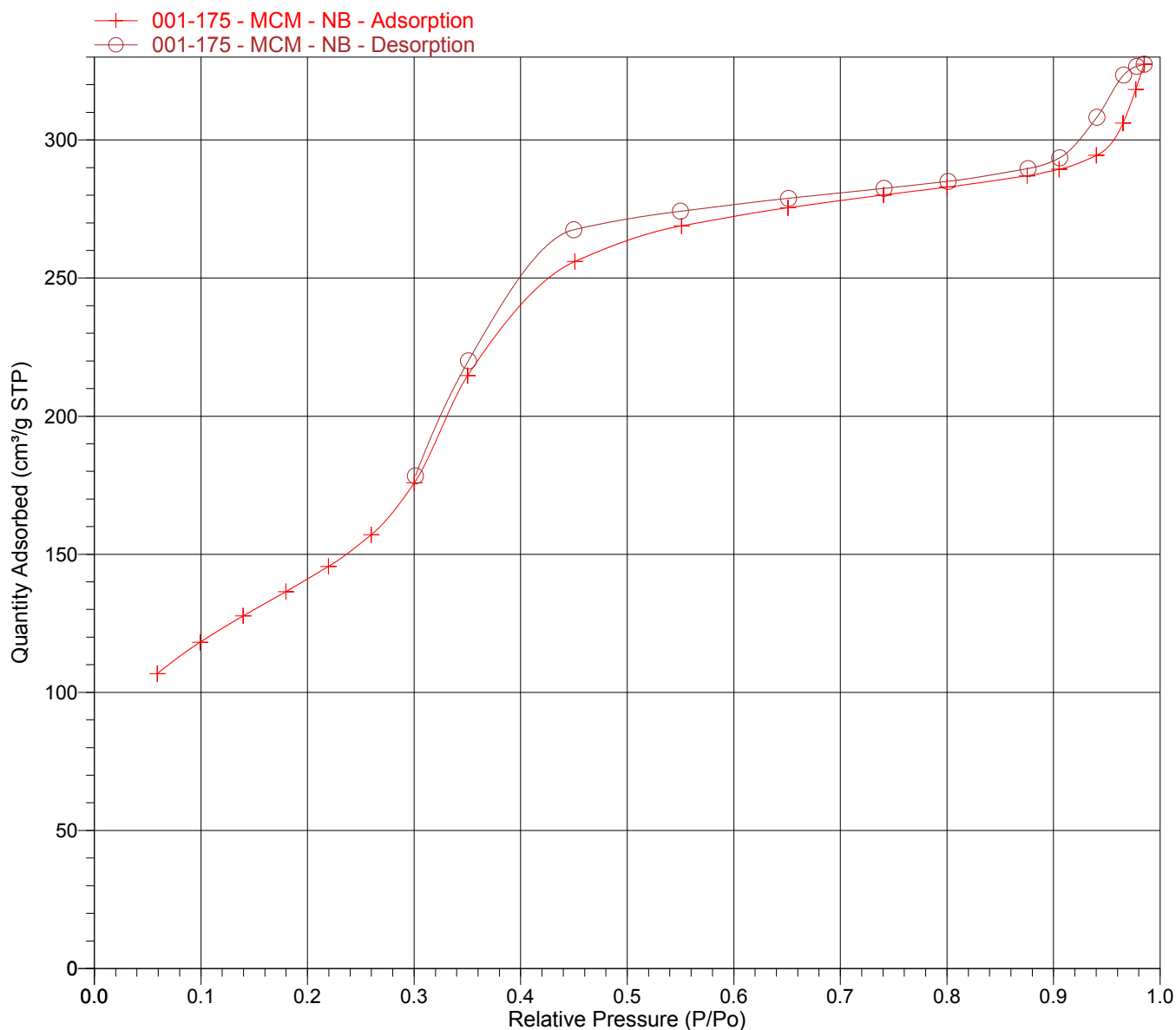
Page 3

Sample: 001-175 - MCM - NB  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\001-175.SMP

Started: 3/5/2018 7:41:19PM  
 Completed: 3/5/2018 11:49:33PM  
 Report Time: 4/20/2018 3:43:47PM  
 Free Space Diff.: 0.0219 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N<sub>2</sub>  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 698.942 mmHg  
 Sample Mass: 0.1235 g  
 Sample Density: 1.000 g/cm<sup>3</sup>  
 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

Page 4

Sample: 001-175 - MCM - NB  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\001-175.SMP

|                                          |                                         |
|------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Started: 3/5/2018 7:41:19PM              | Analysis Adsorptive: N2                 |
| Completed: 3/5/2018 11:49:33PM           | Equilibration Time: 5 s                 |
| Report Time: 4/20/2018 3:43:47PM         | Sat. Pressure: 698.942 mmHg             |
| Free Space Diff.: 0.0219 cm <sup>3</sup> | Sample Mass: 0.1235 g                   |
| Free Space Type: Measured                | Sample Density: 1.000 g/cm <sup>3</sup> |
| Evac. Rate: 500.0 mmHg/min               | Gemini Model: 2390 t                    |

#### **BET Surface Area Report**

BET Surface Area: 521.1563 ± 5.3480 m<sup>2</sup>/g  
 Slope: 0.008239 ± 0.000084 g/cm<sup>3</sup> STP  
 Y-Intercept: 0.000114 ± 0.000015 g/cm<sup>3</sup> STP  
 C: 73.260833  
 Qm: 119.7180 cm<sup>3</sup>/g STP  
 Correlation Coefficient: 0.9997899  
 Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm<sup>2</sup>

| Relative<br>Pressure<br>(P/Po) | Quantity<br>Adsorbed<br>(cm <sup>3</sup> /g STP) | 1/[Q(Po/P - 1)] |
|--------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------|
| 0.059260451                    | 106.7580                                         | 0.000590        |
| 0.099277295                    | 118.0994                                         | 0.000933        |
| 0.139692768                    | 127.6194                                         | 0.001272        |
| 0.179807929                    | 136.4355                                         | 0.001607        |
| 0.219859037                    | 145.5463                                         | 0.001936        |
| 0.259909414                    | 157.0151                                         | 0.002237        |



Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

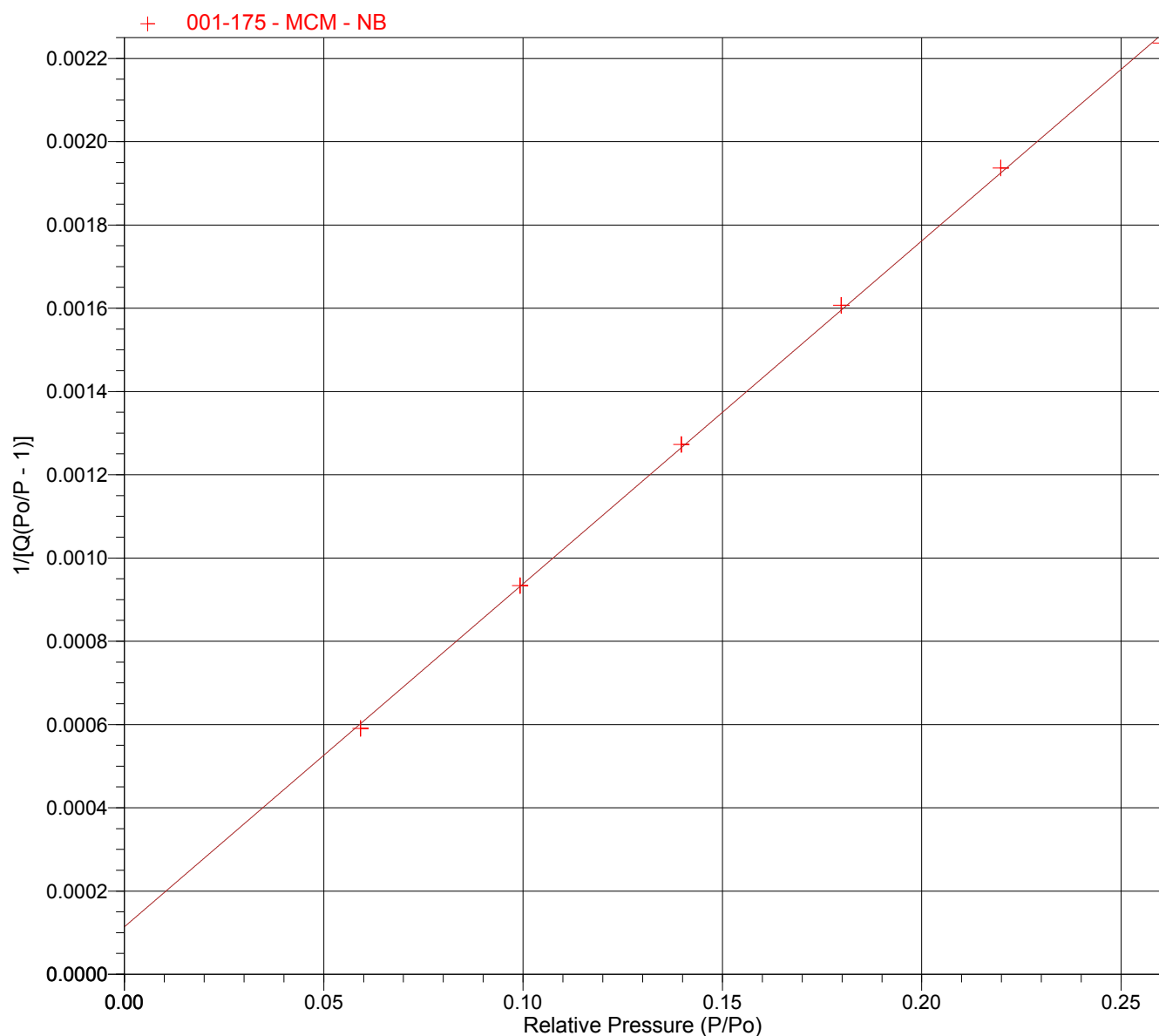
Page 5

Sample: 001-175 - MCM - NB  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\001-175.SMP

Started: 3/5/2018 7:41:19PM  
 Completed: 3/5/2018 11:49:33PM  
 Report Time: 4/20/2018 3:43:47PM  
 Free Space Diff.: 0.0219 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 698.942 mmHg  
 Sample Mass: 0.1235 g  
 Sample Density: 1.000 g/cm<sup>3</sup>  
 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

Page 6

Sample: 001-175 - MCM - NB  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\001-175.SMP

|                                          |                                         |
|------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Started: 3/5/2018 7:41:19PM              | Analysis Adsorptive: N2                 |
| Completed: 3/5/2018 11:49:33PM           | Equilibration Time: 5 s                 |
| Report Time: 4/20/2018 3:43:47PM         | Sat. Pressure: 698.942 mmHg             |
| Free Space Diff.: 0.0219 cm <sup>3</sup> | Sample Mass: 0.1235 g                   |
| Free Space Type: Measured                | Sample Density: 1.000 g/cm <sup>3</sup> |
| Evac. Rate: 500.0 mmHg/min               | Gemini Model: 2390 t                    |

#### Langmuir Surface Area Report

Langmuir Surface Area: 790.7842 ± 44.0631 m<sup>2</sup>/g  
 Slope: 0.005505 ± 0.000307 g/cm<sup>3</sup> STP  
 Y-Intercept: 0.198204 ± 0.037247 mmHg·g/cm<sup>3</sup> STP  
 b: 0.027774 1/mmHg  
 Qm: 181.6559 cm<sup>3</sup>/g STP  
 Correlation Coefficient: 0.993848  
 Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm<sup>2</sup>

| Pressure<br>(mmHg) | Quantity<br>Adsorbed<br>(cm <sup>3</sup> /g STP) | P/Q<br>(mmHg·g/cm <sup>3</sup><br>STP) |
|--------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------|
| 41.419594          | 106.7580                                         | 0.388                                  |
| 69.389030          | 118.0994                                         | 0.588                                  |
| 97.637085          | 127.6194                                         | 0.765                                  |
| 125.675240         | 136.4355                                         | 0.921                                  |
| 153.668625         | 145.5463                                         | 1.056                                  |
| 181.661499         | 157.0151                                         | 1.157                                  |



Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

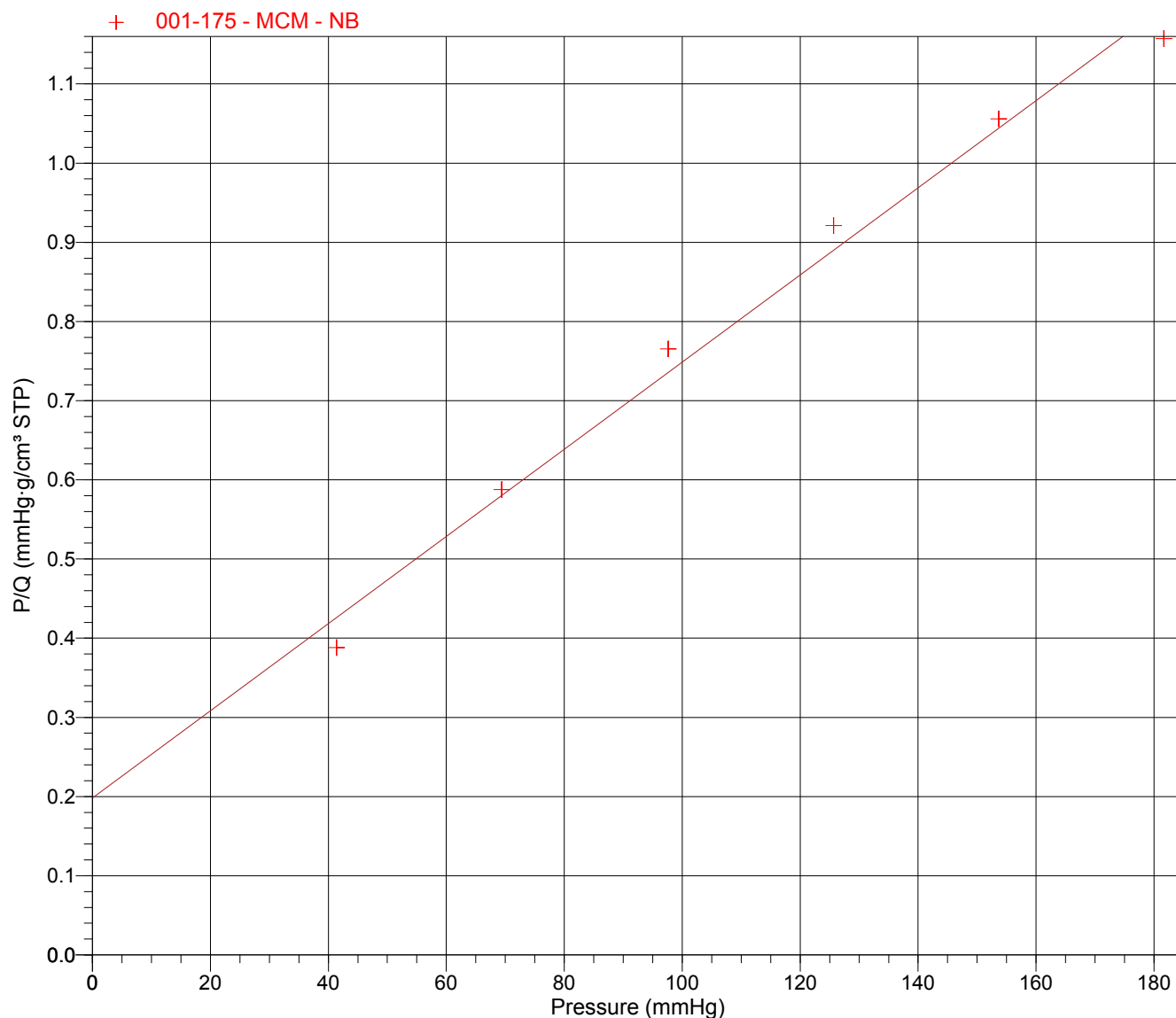
Page 7

Sample: 001-175 - MCM - NB  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\001-175.SMP

Started: 3/5/2018 7:41:19PM  
 Completed: 3/5/2018 11:49:33PM  
 Report Time: 4/20/2018 3:43:47PM  
 Free Space Diff.: 0.0219 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 698.942 mmHg  
 Sample Mass: 0.1235 g  
 Sample Density: 1.000 g/cm<sup>3</sup>  
 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 #: 254

Page 8

Sample: 001-175 - MCM - NB  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\001-175.SMP

|                                          |                                         |
|------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Started: 3/5/2018 7:41:19PM              | Analysis Adsorptive: N2                 |
| Completed: 3/5/2018 11:49:33PM           | Equilibration Time: 5 s                 |
| Report Time: 4/20/2018 3:43:47PM         | Sat. Pressure: 698.942 mmHg             |
| Free Space Diff.: 0.0219 cm <sup>3</sup> | Sample Mass: 0.1235 g                   |
| Free Space Type: Measured                | Sample Density: 1.000 g/cm <sup>3</sup> |
| Evac. Rate: 500.0 mmHg/min               | Gemini Model: 2390 t                    |

#### t-Plot Report

Micropore Volume: -0.020422 cm<sup>3</sup>/g  
 Micropore Area: \*  
 External Surface Area: 549.6285 m<sup>2</sup>/g  
 Slope: 355.332593 ± 14.098715 cm<sup>3</sup>/g·nm STP  
 Y-Intercept: -13.202560 ± 5.981535 cm<sup>3</sup>/g STP  
 Correlation Coefficient: 0.997647  
 Surface Area Correction Factor: 1.000  
 Density Conversion Factor: 0.0015468  
 Total Surface Area (BET): 521.1563 m<sup>2</sup>/g  
 Thickness Range: 0.35000 nm to 0.50000 nm  
 Thickness Equation: Harkins and Jura  

$$t = [ 13.99 / ( 0.034 - \log(P/P_o) ) ] ^{0.5}$$

| Relative<br>Pressure (P/P <sub>o</sub> ) | Statistical<br>Thickness (nm) | Quantity<br>Adsorbed<br>(cm <sup>3</sup> /g STP) |
|------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------------|
| 0.059260451                              | 0.33305                       | 106.7580                                         |
| 0.099277295                              | 0.36727                       | 118.0994                                         |
| 0.139692768                              | 0.39673                       | 127.6194                                         |
| 0.179807929                              | 0.42373                       | 136.4355                                         |
| 0.219859037                              | 0.44968                       | 145.5463                                         |
| 0.259909414                              | 0.47534                       | 157.0151                                         |
| 0.300353082                              | 0.50145                       | 175.8047                                         |
| 0.350278139                              | 0.53456                       | 214.6318                                         |
| 0.450897305                              | 0.60682                       | 255.9437                                         |
| 0.550979749                              | 0.69116                       | 268.8559                                         |

\* The micropore area is not reported because either the micropore volume is negative or the calculated external surface area is larger than the total surface area.



Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

Page 9

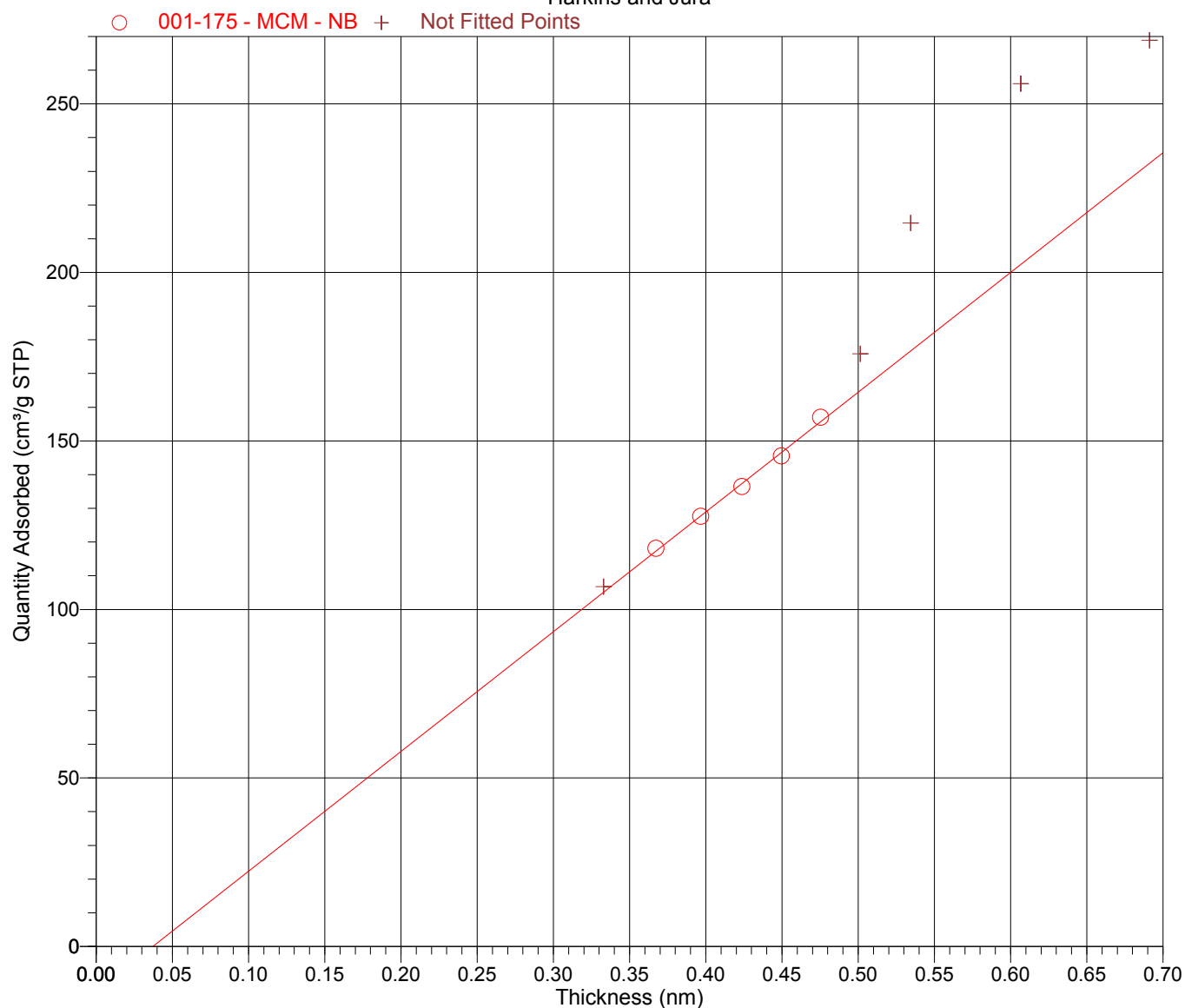
Sample: 001-175 - MCM - NB  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\001-175.SMP

Started: 3/5/2018 7:41:19PM  
 Completed: 3/5/2018 11:49:33PM  
 Report Time: 4/20/2018 3:43:47PM  
 Free Space Diff.: 0.0219 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 698.942 mmHg  
 Sample Mass: 0.1235 g  
 Sample Density: 1.000 g/cm<sup>3</sup>  
 Gemini Model: 2390 t

### t-Plot

Harkins and Jura





Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

Page 1

Sample: 001-174 - MCM-ZR  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\001-174.SMP

|                                          |                                         |
|------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Started: 3/5/2018 3:28:11PM              | Analysis Adsorptive: N2                 |
| Completed: 3/5/2018 7:17:48PM            | Equilibration Time: 5 s                 |
| Report Time: 4/20/2018 3:42:55PM         | Sat. Pressure: 698.942 mmHg             |
| Free Space Diff.: 0.0340 cm <sup>3</sup> | Sample Mass: 0.1271 g                   |
| Free Space Type: Measured                | Sample Density: 1.000 g/cm <sup>3</sup> |
| Evac. Rate: 500.0 mmHg/min               | Gemini Model: 2390 t                    |

### Summary Report

#### Surface Area

Single point surface area at P/Po = 0.259952596: 536.8261 m<sup>2</sup>/g

BET Surface Area: 553.6496 m<sup>2</sup>/g

Langmuir Surface Area: 841.1868 m<sup>2</sup>/g

t-Plot External Surface Area: 587.7410 m<sup>2</sup>/g

BJH Adsorption cumulative surface area of pores  
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 464.354 m<sup>2</sup>/g

BJH Desorption cumulative surface area of pores  
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 479.2475 m<sup>2</sup>/g

#### Pore Volume

Single point adsorption total pore volume of pores  
 less than 133.3016 nm width at P/Po = 0.985263712: 0.519983 cm<sup>3</sup>/g

t-Plot micropore volume: -0.023862 cm<sup>3</sup>/g

BJH Adsorption cumulative volume of pores  
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.447020 cm<sup>3</sup>/g

BJH Desorption cumulative volume of pores  
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.446885 cm<sup>3</sup>/g

#### Pore Size

Adsorption average pore width (4V/A by BET): 3.75676 nm

BJH Adsorption average pore width (4V/A): 3.8507 nm

BJH Desorption average pore width (4V/A): 3.7299 nm



Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

Page 2

Sample: 001-174 - MCM-ZR  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\001-174.SMP

Started: 3/5/2018 3:28:11PM  
 Completed: 3/5/2018 7:17:48PM  
 Report Time: 4/20/2018 3:42:55PM  
 Free Space Diff.: 0.0340 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 698.942 mmHg  
 Sample Mass: 0.1271 g  
 Sample Density: 1.000 g/cm<sup>3</sup>  
 Gemini Model: 2390 t

#### Isotherm Tabular Report

| Relative Pressure (P/Po) | Absolute Pressure (mmHg) | Quantity Adsorbed (cm <sup>3</sup> /g STP) | Elapsed Time (h:min) | Saturation Pressure (mmHg) |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------------------------|----------------------|----------------------------|
|                          |                          |                                            |                      | 698.941589                 |
| 0.059281687              | 41.434437                | 112.7172                                   | 00:34                |                            |
| 0.099369903              | 69.453758                | 125.0983                                   | 00:38                |                            |
| 0.139778783              | 97.697205                | 135.1307                                   | 00:43                |                            |
| 0.179938731              | 125.766663               | 144.4649                                   | 00:47                |                            |
| 0.219918637              | 153.710281               | 154.4308                                   | 00:52                |                            |
| 0.259952596              | 181.691681               | 166.6347                                   | 00:58                |                            |
| 0.300351488              | 209.928146               | 187.5608                                   | 01:07                |                            |
| 0.350267245              | 244.816345               | 228.7797                                   | 01:25                |                            |
| 0.450743132              | 315.043121               | 265.5969                                   | 01:34                |                            |
| 0.550966519              | 385.093414               | 277.6676                                   | 01:38                |                            |
| 0.650797728              | 454.869598               | 284.0720                                   | 01:42                |                            |
| 0.740433599              | 517.519836               | 288.7677                                   | 01:45                |                            |
| 0.800395827              | 559.429932               | 291.6284                                   | 01:47                |                            |
| 0.875288380              | 611.775452               | 295.8637                                   | 01:50                |                            |
| 0.905284820              | 632.741211               | 298.2952                                   | 01:53                |                            |
| 0.940206746              | 657.149597               | 303.7077                                   | 01:57                |                            |
| 0.965168718              | 674.596558               | 316.4559                                   | 02:08                |                            |
| 0.977193474              | 683.001160               | 328.0936                                   | 02:19                |                            |
| 0.985263712              | 688.641785               | 336.1666                                   | 02:28                |                            |
| 0.977835837              | 683.450134               | 335.3978                                   | 02:32                |                            |
| 0.965713539              | 674.977356               | 332.2868                                   | 02:35                |                            |
| 0.940824658              | 657.581482               | 318.5502                                   | 02:45                |                            |
| 0.905925000              | 633.188660               | 302.9274                                   | 02:56                |                            |
| 0.875964015              | 612.247681               | 298.6407                                   | 02:59                |                            |
| 0.801037492              | 559.878418               | 293.7286                                   | 03:02                |                            |
| 0.741109321              | 517.992126               | 291.1304                                   | 03:04                |                            |
| 0.651479519              | 455.346130               | 287.5007                                   | 03:07                |                            |
| 0.551701185              | 385.606903               | 282.9762                                   | 03:09                |                            |
| 0.450080597              | 314.580048               | 276.1708                                   | 03:13                |                            |
| 0.351090765              | 245.391937               | 233.9780                                   | 03:28                |                            |
| 0.301208016              | 210.526810               | 191.2029                                   | 03:47                |                            |



Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

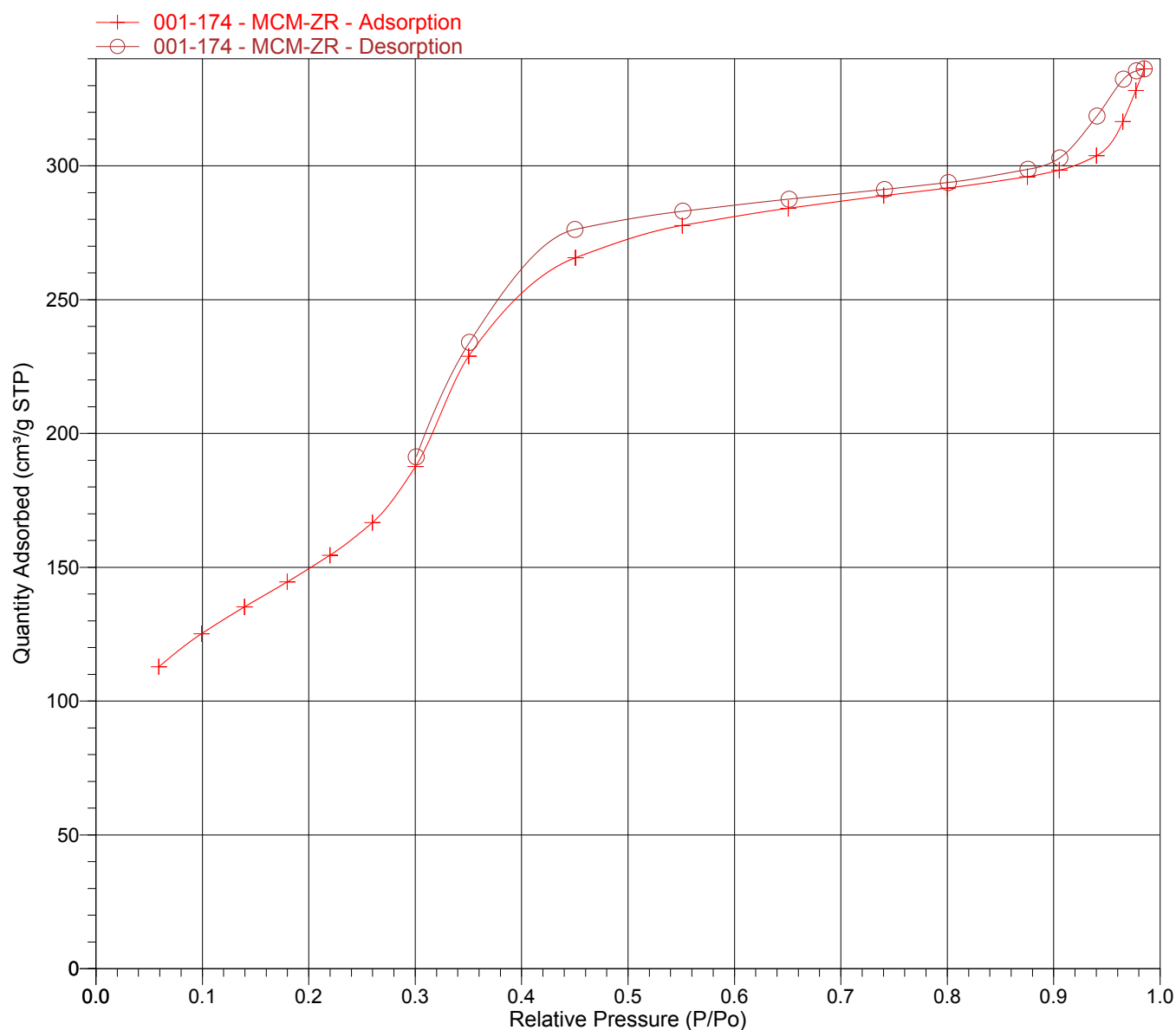
Page 3

Sample: 001-174 - MCM-ZR  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\001-174.SMP

Started: 3/5/2018 3:28:11PM  
 Completed: 3/5/2018 7:17:48PM  
 Report Time: 4/20/2018 3:42:55PM  
 Free Space Diff.: 0.0340 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N<sub>2</sub>  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 698.942 mmHg  
 Sample Mass: 0.1271 g  
 Sample Density: 1.000 g/cm<sup>3</sup>  
 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

Page 4

Sample: 001-174 - MCM-ZR  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\001-174.SMP

|                                          |                                         |
|------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Started: 3/5/2018 3:28:11PM              | Analysis Adsorptive: N2                 |
| Completed: 3/5/2018 7:17:48PM            | Equilibration Time: 5 s                 |
| Report Time: 4/20/2018 3:42:55PM         | Sat. Pressure: 698.942 mmHg             |
| Free Space Diff.: 0.0340 cm <sup>3</sup> | Sample Mass: 0.1271 g                   |
| Free Space Type: Measured                | Sample Density: 1.000 g/cm <sup>3</sup> |
| Evac. Rate: 500.0 mmHg/min               | Gemini Model: 2390 t                    |

#### **BET Surface Area Report**

BET Surface Area: 553.6496 ± 5.9680 m<sup>2</sup>/g  
 Slope: 0.007751 ± 0.000084 g/cm<sup>3</sup> STP  
 Y-Intercept: 0.000111 ± 0.000015 g/cm<sup>3</sup> STP  
 C: 70.598096  
 Qm: 127.1822 cm<sup>3</sup>/g STP  
 Correlation Coefficient: 0.9997680  
 Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm<sup>2</sup>

| Relative<br>Pressure<br>(P/Po) | Quantity<br>Adsorbed<br>(cm <sup>3</sup> /g STP) | 1/[Q(Po/P - 1)] |
|--------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------|
| 0.059281687                    | 112.7172                                         | 0.000559        |
| 0.099369903                    | 125.0983                                         | 0.000882        |
| 0.139778783                    | 135.1307                                         | 0.001202        |
| 0.179938731                    | 144.4649                                         | 0.001519        |
| 0.219918637                    | 154.4308                                         | 0.001826        |
| 0.259952596                    | 166.6347                                         | 0.002108        |



Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

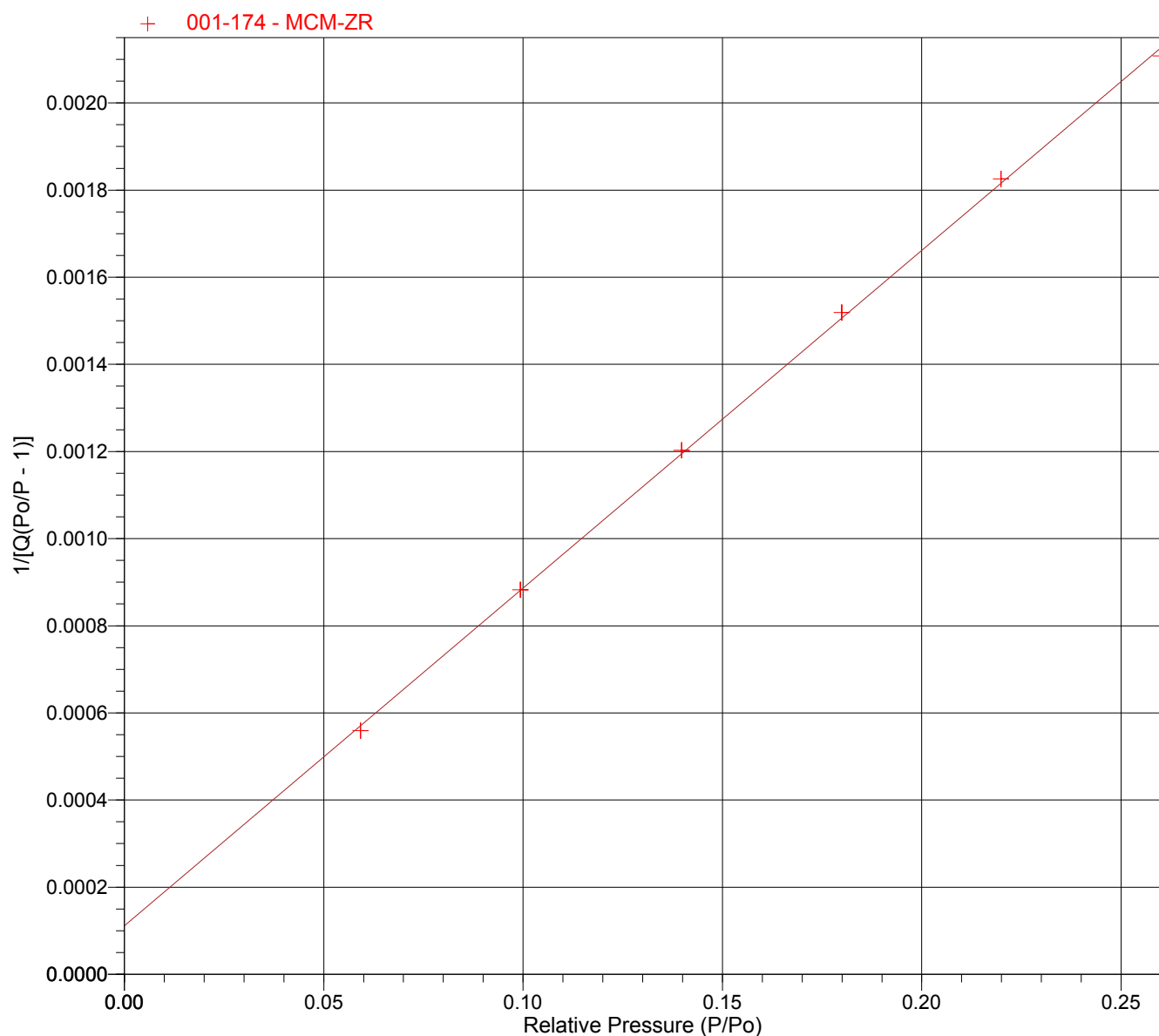
Page 5

Sample: 001-174 - MCM-ZR  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\001-174.SMP

Started: 3/5/2018 3:28:11PM  
 Completed: 3/5/2018 7:17:48PM  
 Report Time: 4/20/2018 3:42:55PM  
 Free Space Diff.: 0.0340 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 698.942 mmHg  
 Sample Mass: 0.1271 g  
 Sample Density: 1.000 g/cm<sup>3</sup>  
 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

Page 6

Sample: 001-174 - MCM-ZR  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\001-174.SMP

|                                          |                                         |
|------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Started: 3/5/2018 3:28:11PM              | Analysis Adsorptive: N2                 |
| Completed: 3/5/2018 7:17:48PM            | Equilibration Time: 5 s                 |
| Report Time: 4/20/2018 3:42:55PM         | Sat. Pressure: 698.942 mmHg             |
| Free Space Diff.: 0.0340 cm <sup>3</sup> | Sample Mass: 0.1271 g                   |
| Free Space Type: Measured                | Sample Density: 1.000 g/cm <sup>3</sup> |
| Evac. Rate: 500.0 mmHg/min               | Gemini Model: 2390 t                    |

#### Langmuir Surface Area Report

Langmuir Surface Area: 841.1868 ± 47.5194 m<sup>2</sup>/g  
 Slope: 0.005175 ± 0.000292 g/cm<sup>3</sup> STP  
 Y-Intercept: 0.189336 ± 0.035513 mmHg·g/cm<sup>3</sup> STP  
 b: 0.027333 1/mmHg  
 Qm: 193.2342 cm<sup>3</sup>/g STP  
 Correlation Coefficient: 0.993678  
 Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm<sup>2</sup>

| Pressure<br>(mmHg) | Quantity<br>Adsorbed<br>(cm <sup>3</sup> /g STP) | P/Q<br>(mmHg·g/cm <sup>3</sup><br>STP) |
|--------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------|
| 41.434437          | 112.7172                                         | 0.368                                  |
| 69.453758          | 125.0983                                         | 0.555                                  |
| 97.697205          | 135.1307                                         | 0.723                                  |
| 125.766663         | 144.4649                                         | 0.871                                  |
| 153.710281         | 154.4308                                         | 0.995                                  |
| 181.691681         | 166.6347                                         | 1.090                                  |





Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

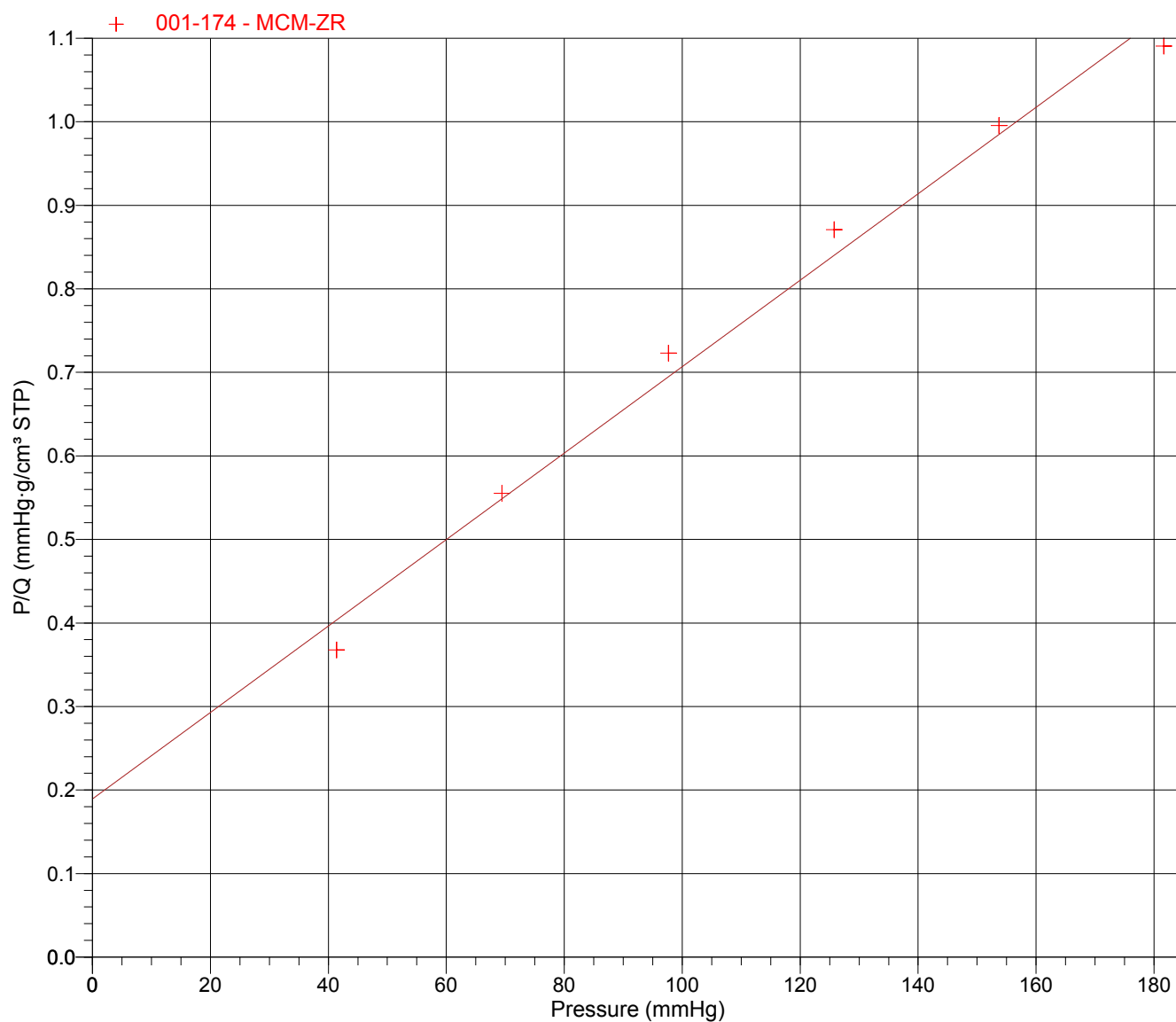
Page 7

Sample: 001-174 - MCM-ZR  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\001-174.SMP

Started: 3/5/2018 3:28:11PM  
 Completed: 3/5/2018 7:17:48PM  
 Report Time: 4/20/2018 3:42:55PM  
 Free Space Diff.: 0.0340 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 698.942 mmHg  
 Sample Mass: 0.1271 g  
 Sample Density: 1.000 g/cm<sup>3</sup>  
 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 #: 254

Page 8

Sample: 001-174 - MCM-ZR  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\001-174.SMP

|                                          |                                         |
|------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Started: 3/5/2018 3:28:11PM              | Analysis Adsorptive: N2                 |
| Completed: 3/5/2018 7:17:48PM            | Equilibration Time: 5 s                 |
| Report Time: 4/20/2018 3:42:55PM         | Sat. Pressure: 698.942 mmHg             |
| Free Space Diff.: 0.0340 cm <sup>3</sup> | Sample Mass: 0.1271 g                   |
| Free Space Type: Measured                | Sample Density: 1.000 g/cm <sup>3</sup> |
| Evac. Rate: 500.0 mmHg/min               | Gemini Model: 2390 t                    |

#### t-Plot Report

Micropore Volume: -0.023862 cm<sup>3</sup>/g  
 Micropore Area: \*  
 External Surface Area: 587.7410 m<sup>2</sup>/g  
 Slope: 379.972203 ± 15.706484 cm<sup>3</sup>/g·nm STP  
 Y-Intercept: -15.426810 ± 6.664514 cm<sup>3</sup>/g STP  
 Correlation Coefficient: 0.997447  
 Surface Area Correction Factor: 1.000  
 Density Conversion Factor: 0.0015468  
 Total Surface Area (BET): 553.6496 m<sup>2</sup>/g  
 Thickness Range: 0.35000 nm to 0.50000 nm  
 Thickness Equation: Harkins and Jura  

$$t = [ 13.99 / ( 0.034 - \log(P/P_o) ) ] ^{0.5}$$

| Relative<br>Pressure (P/P <sub>o</sub> ) | Statistical<br>Thickness (nm) | Quantity<br>Adsorbed<br>(cm <sup>3</sup> /g STP) |
|------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------------|
| 0.059281687                              | 0.33307                       | 112.7172                                         |
| 0.099369903                              | 0.36734                       | 125.0983                                         |
| 0.139778783                              | 0.39679                       | 135.1307                                         |
| 0.179938731                              | 0.42381                       | 144.4649                                         |
| 0.219918637                              | 0.44972                       | 154.4308                                         |
| 0.259952596                              | 0.47536                       | 166.6347                                         |
| 0.300351488                              | 0.50145                       | 187.5608                                         |
| 0.350267245                              | 0.53455                       | 228.7797                                         |
| 0.450743132                              | 0.60670                       | 265.5969                                         |
| 0.550966519                              | 0.69114                       | 277.6676                                         |

\* The micropore area is not reported because either the micropore volume is negative or the calculated external surface area is larger than the total surface area.



Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

Page 9

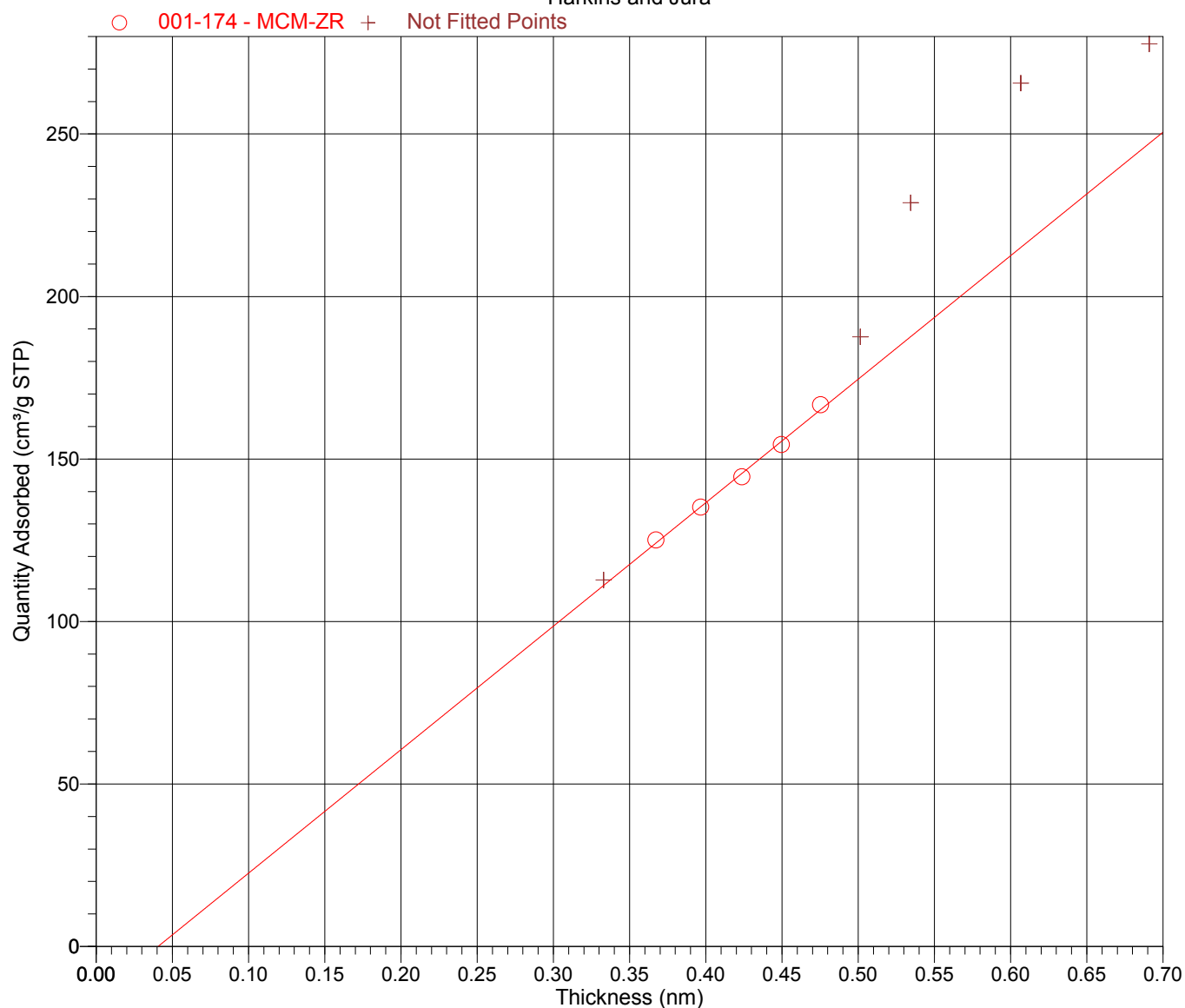
Sample: 001-174 - MCM-ZR  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\001-174.SMP

Started: 3/5/2018 3:28:11PM  
 Completed: 3/5/2018 7:17:48PM  
 Report Time: 4/20/2018 3:42:55PM  
 Free Space Diff.: 0.0340 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 698.942 mmHg  
 Sample Mass: 0.1271 g  
 Sample Density: 1.000 g/cm<sup>3</sup>  
 Gemini Model: 2390 t

### t-Plot

Harkins and Jura





Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

Page 1

Sample: 000-994 CT275H2  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-994.SMP

|                                           |                                         |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Started: 6/5/2017 6:30:36PM               | Analysis Adsorptive: N2                 |
| Completed: 6/6/2017 12:57:25AM            | Equilibration Time: 5 s                 |
| Report Time: 6/6/2017 11:19:24AM          | Sat. Pressure: 704.837 mmHg             |
| Free Space Diff.: -0.3239 cm <sup>3</sup> | Sample Mass: 0.1134 g                   |
| Free Space Type: Measured                 | Sample Density: 1.000 g/cm <sup>3</sup> |
| Evac. Rate: 500.0 mmHg/min                | Gemini Model: 2390 t                    |

### Summary Report

#### Surface Area

Single point surface area at P/Po = 0.259520269: 22.3210 m<sup>2</sup>/g

BET Surface Area: 22.9686 m<sup>2</sup>/g

Langmuir Surface Area: 34.3835 m<sup>2</sup>/g

t-Plot Micropore Area: 2.4670 m<sup>2</sup>/g

t-Plot External Surface Area: 20.5017 m<sup>2</sup>/g

BJH Adsorption cumulative surface area of pores  
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 17.628 m<sup>2</sup>/g

BJH Desorption cumulative surface area of pores  
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 18.7880 m<sup>2</sup>/g

#### Pore Volume

Single point adsorption total pore volume of pores  
 less than 127.4353 nm width at P/Po = 0.984572975: 0.150935 cm<sup>3</sup>/g

t-Plot micropore volume: 0.000996 cm<sup>3</sup>/g

BJH Adsorption cumulative volume of pores  
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.149141 cm<sup>3</sup>/g

BJH Desorption cumulative volume of pores  
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.134813 cm<sup>3</sup>/g

#### Pore Size

Adsorption average pore width (4V/A by BET): 26.28546 nm

BJH Adsorption average pore width (4V/A): 33.8418 nm

BJH Desorption average pore width (4V/A): 28.7019 nm



Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

Page 2

Sample: 000-994 CT275H2  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-994.SMP

Started: 6/5/2017 6:30:36PM  
 Completed: 6/6/2017 12:57:25AM  
 Report Time: 6/6/2017 11:19:24AM  
 Free Space Diff.: -0.3239 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 704.837 mmHg  
 Sample Mass: 0.1134 g  
 Sample Density: 1.000 g/cm<sup>3</sup>  
 Gemini Model: 2390 t

#### Isotherm Tabular Report

| Relative Pressure (P/Po) | Absolute Pressure (mmHg) | Quantity Adsorbed (cm <sup>3</sup> /g STP) | Elapsed Time (h:min) | Saturation Pressure (mmHg) |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------------------------|----------------------|----------------------------|
|                          |                          |                                            |                      | 704.836792                 |
| 0.058857349              | 41.484825                | 4.8919                                     | 00:34                |                            |
| 0.098881534              | 69.695343                | 5.4873                                     | 00:35                |                            |
| 0.139438687              | 98.281517                | 5.9153                                     | 00:38                |                            |
| 0.179449785              | 126.482811               | 6.2762                                     | 00:40                |                            |
| 0.219610573              | 154.789612               | 6.6055                                     | 00:42                |                            |
| 0.259520269              | 182.919434               | 6.9246                                     | 00:44                |                            |
| 0.299988608              | 211.443008               | 7.2385                                     | 00:45                |                            |
| 0.349945891              | 246.654739               | 7.6354                                     | 00:47                |                            |
| 0.450304060              | 317.390869               | 8.5021                                     | 00:49                |                            |
| 0.550668962              | 388.131744               | 9.4629                                     | 00:51                |                            |
| 0.650569369              | 458.545227               | 10.5941                                    | 00:54                |                            |
| 0.740174831              | 521.702454               | 11.9170                                    | 00:57                |                            |
| 0.800170696              | 563.989746               | 13.1131                                    | 01:00                |                            |
| 0.874964128              | 616.706909               | 15.5361                                    | 01:04                |                            |
| 0.904946776              | 637.839783               | 17.5877                                    | 01:10                |                            |
| 0.939750240              | 662.370544               | 24.0992                                    | 01:23                |                            |
| 0.964801924              | 680.027893               | 41.1664                                    | 02:00                |                            |
| 0.976716927              | 688.426025               | 64.1670                                    | 02:51                |                            |
| 0.984572975              | 693.963257               | 97.5791                                    | 04:02                |                            |
| 0.977623574              | 689.065063               | 87.4668                                    | 04:29                |                            |
| 0.965323917              | 680.395813               | 62.3651                                    | 05:08                |                            |
| 0.940292756              | 662.752930               | 30.0586                                    | 05:48                |                            |
| 0.905435171              | 638.184021               | 18.6682                                    | 06:02                |                            |
| 0.875328346              | 616.963623               | 15.5257                                    | 06:08                |                            |
| 0.800588775              | 564.284424               | 12.6849                                    | 06:12                |                            |
| 0.740435655              | 521.886292               | 11.5328                                    | 06:16                |                            |
| 0.651075645              | 458.902069               | 10.2659                                    | 06:17                |                            |
| 0.551255728              | 388.545319               | 9.0736                                     | 06:19                |                            |
| 0.450875975              | 317.793976               | 8.1030                                     | 06:22                |                            |
| 0.350536900              | 247.071304               | 7.2530                                     | 06:23                |                            |
| 0.300713385              | 211.953857               | 6.8656                                     | 06:25                |                            |



Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

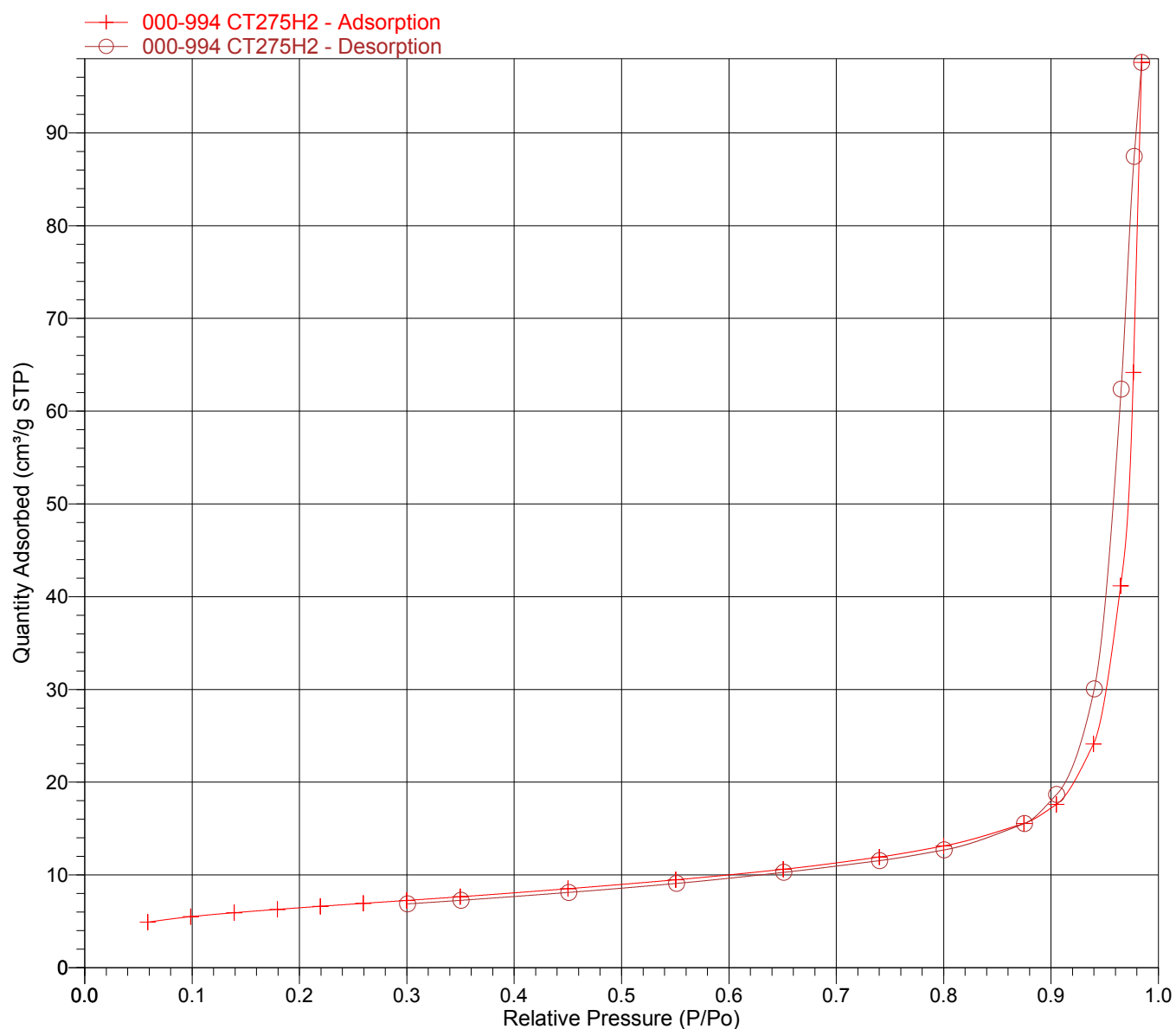
Page 3

Sample: 000-994 CT275H2  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-994.SMP

Started: 6/5/2017 6:30:36PM  
 Completed: 6/6/2017 12:57:25AM  
 Report Time: 6/6/2017 11:19:24AM  
 Free Space Diff.: -0.3239 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 704.837 mmHg  
 Sample Mass: 0.1134 g  
 Sample Density: 1.000 g/cm<sup>3</sup>  
 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

Page 4

Sample: 000-994 CT275H2  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-994.SMP

|                                           |                                         |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Started: 6/5/2017 6:30:36PM               | Analysis Adsorptive: N2                 |
| Completed: 6/6/2017 12:57:25AM            | Equilibration Time: 5 s                 |
| Report Time: 6/6/2017 11:19:24AM          | Sat. Pressure: 704.837 mmHg             |
| Free Space Diff.: -0.3239 cm <sup>3</sup> | Sample Mass: 0.1134 g                   |
| Free Space Type: Measured                 | Sample Density: 1.000 g/cm <sup>3</sup> |
| Evac. Rate: 500.0 mmHg/min                | Gemini Model: 2390 t                    |

#### BET Surface Area Report

BET Surface Area: 22.9686 ± 0.2368 m<sup>2</sup>/g  
 Slope: 0.188122 ± 0.001925 g/cm<sup>3</sup> STP  
 Y-Intercept: 0.001406 ± 0.000334 g/cm<sup>3</sup> STP  
 C: 134.803076  
 Qm: 5.2763 cm<sup>3</sup>/g STP  
 Correlation Coefficient: 0.9997906  
 Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm<sup>2</sup>

| Relative Pressure<br>(P/Po) | Quantity Adsorbed<br>(cm <sup>3</sup> /g STP) | 1/[Q(Po/P - 1)] |
|-----------------------------|-----------------------------------------------|-----------------|
| 0.058857349                 | 4.8919                                        | 0.012784        |
| 0.098881534                 | 5.4873                                        | 0.019998        |
| 0.139438687                 | 5.9153                                        | 0.027392        |
| 0.179449785                 | 6.2762                                        | 0.034845        |
| 0.219610573                 | 6.6055                                        | 0.042603        |
| 0.259520269                 | 6.9246                                        | 0.050613        |



Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

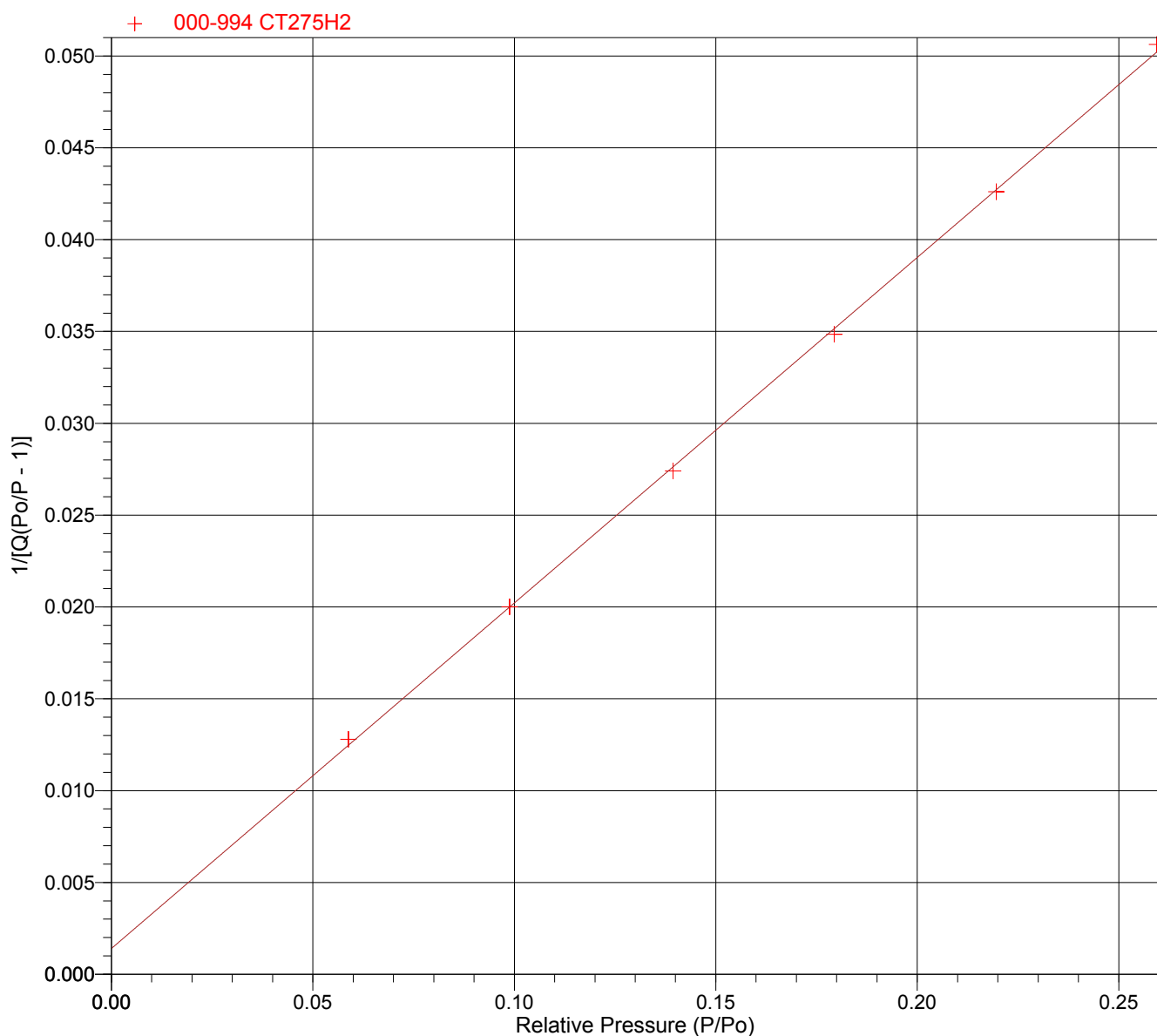
Page 5

Sample: 000-994 CT275H2  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-994.SMP

Started: 6/5/2017 6:30:36PM  
 Completed: 6/6/2017 12:57:25AM  
 Report Time: 6/6/2017 11:19:24AM  
 Free Space Diff.: -0.3239 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 704.837 mmHg  
 Sample Mass: 0.1134 g  
 Sample Density: 1.000 g/cm<sup>3</sup>  
 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

Page 6

Sample: 000-994 CT275H2  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-994.SMP

|                                           |                                         |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Started: 6/5/2017 6:30:36PM               | Analysis Adsorptive: N2                 |
| Completed: 6/6/2017 12:57:25AM            | Equilibration Time: 5 s                 |
| Report Time: 6/6/2017 11:19:24AM          | Sat. Pressure: 704.837 mmHg             |
| Free Space Diff.: -0.3239 cm <sup>3</sup> | Sample Mass: 0.1134 g                   |
| Free Space Type: Measured                 | Sample Density: 1.000 g/cm <sup>3</sup> |
| Evac. Rate: 500.0 mmHg/min                | Gemini Model: 2390 t                    |

#### Langmuir Surface Area Report

Langmuir Surface Area: 34.3835 ± 1.0685 m<sup>2</sup>/g  
 Slope: 0.126607 ± 0.003935 g/cm<sup>3</sup> STP  
 Y-Intercept: 3.751568 ± 0.480954 mmHg·g/cm<sup>3</sup> STP  
 b: 0.033748 1/mmHg  
 Qm: 7.8985 cm<sup>3</sup>/g STP  
 Correlation Coefficient: 0.998074  
 Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm<sup>2</sup>

| Pressure<br>(mmHg) | Quantity<br>Adsorbed<br>(cm <sup>3</sup> /g STP) | P/Q<br>(mmHg·g/cm <sup>3</sup><br>STP) |
|--------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------|
| 41.484825          | 4.8919                                           | 8.480                                  |
| 69.695343          | 5.4873                                           | 12.701                                 |
| 98.281517          | 5.9153                                           | 16.615                                 |
| 126.482811         | 6.2762                                           | 20.153                                 |
| 154.789612         | 6.6055                                           | 23.434                                 |
| 182.919434         | 6.9246                                           | 26.416                                 |

Centro Universitário da **FEI****Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

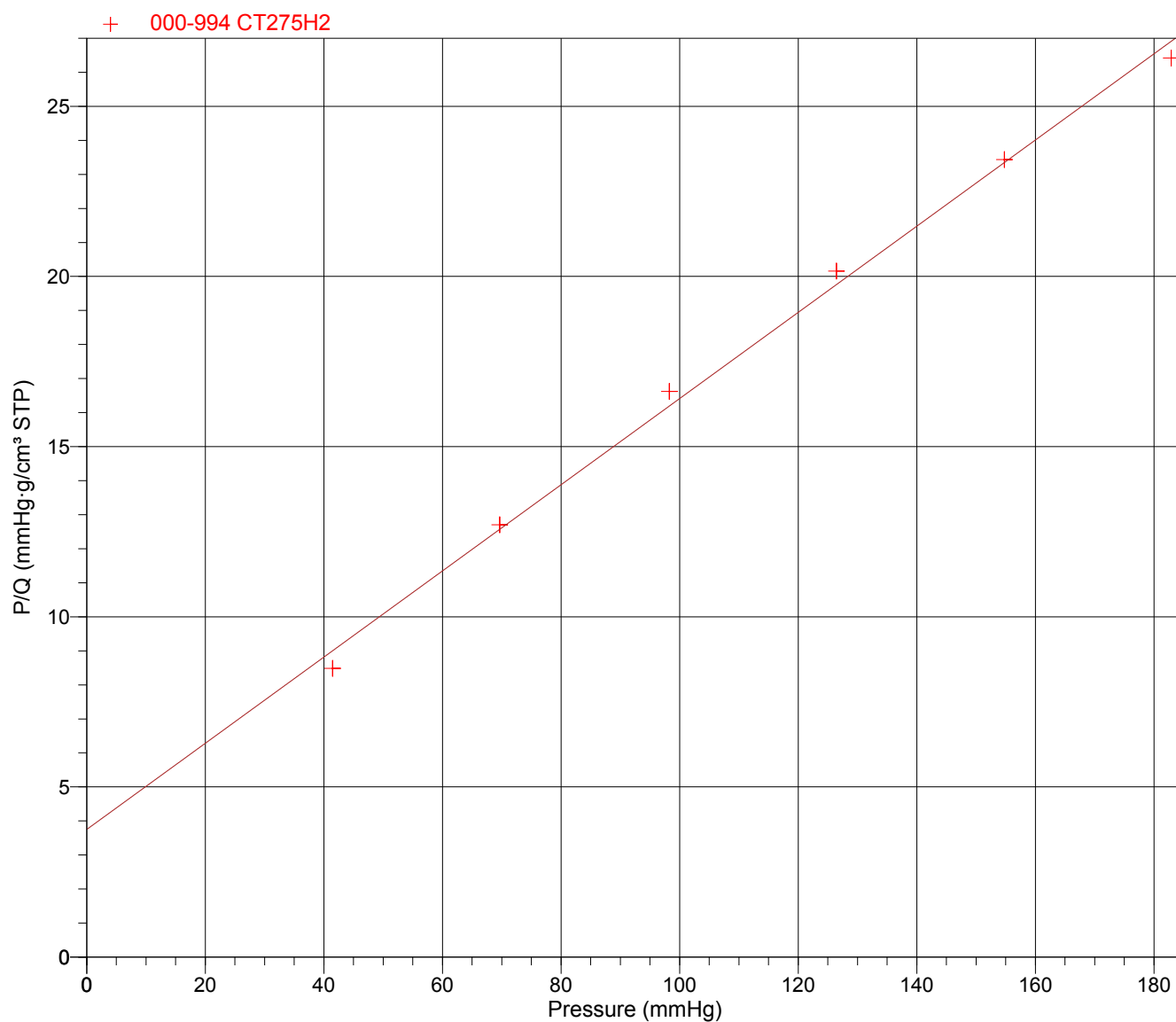
Serial #: 254

Page 7

Sample: 000-994 CT275H2  
Operator: Centro Universitario da FEI  
Submitter:  
File: C:\WIN2390\DATA\000-994.SMP

Started: 6/5/2017 6:30:36PM  
Completed: 6/6/2017 12:57:25AM  
Report Time: 6/6/2017 11:19:24AM  
Free Space Diff.: -0.3239 cm<sup>3</sup>  
Free Space Type: Measured  
Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
Equilibration Time: 5 s  
Sat. Pressure: 704.837 mmHg  
Sample Mass: 0.1134 g  
Sample Density: 1.000 g/cm<sup>3</sup>  
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 #: 254

Page 8

Sample: 000-994 CT275H2  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-994.SMP

|                                           |                                         |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Started: 6/5/2017 6:30:36PM               | Analysis Adsorptive: N2                 |
| Completed: 6/6/2017 12:57:25AM            | Equilibration Time: 5 s                 |
| Report Time: 6/6/2017 11:19:24AM          | Sat. Pressure: 704.837 mmHg             |
| Free Space Diff.: -0.3239 cm <sup>3</sup> | Sample Mass: 0.1134 g                   |
| Free Space Type: Measured                 | Sample Density: 1.000 g/cm <sup>3</sup> |
| Evac. Rate: 500.0 mmHg/min                | Gemini Model: 2390 t                    |

#### t-Plot Report

Micropore Volume: 0.000996 cm<sup>3</sup>/g  
 Micropore Area: 2.4670 m<sup>2</sup>/g  
 External Surface Area: 20.5017 m<sup>2</sup>/g  
 Slope: 13.254239 ± 0.244551 cm<sup>3</sup>/g·nm STP  
 Y-Intercept: 0.644176 ± 0.103699 cm<sup>3</sup>/g STP  
 Correlation Coefficient: 0.999490  
 Surface Area Correction Factor: 1.000  
 Density Conversion Factor: 0.0015468  
 Total Surface Area (BET): 22.9686 m<sup>2</sup>/g  
 Thickness Range: 0.35000 nm to 0.50000 nm  
 Thickness Equation: Harkins and Jura  

$$t = [ 13.99 / ( 0.034 - \log(P/P_o) ) ] ^{0.5}$$

| Relative<br>Pressure (P/P <sub>o</sub> ) | Statistical<br>Thickness (nm) | Quantity<br>Adsorbed<br>(cm <sup>3</sup> /g STP) |
|------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------------|
| 0.058857349                              | 0.33266                       | 4.8919                                           |
| 0.098881534                              | 0.36697                       | 5.4873                                           |
| 0.139438687                              | 0.39656                       | 5.9153                                           |
| 0.179449785                              | 0.42349                       | 6.2762                                           |
| 0.219610573                              | 0.44952                       | 6.6055                                           |
| 0.259520269                              | 0.47509                       | 6.9246                                           |
| 0.299988608                              | 0.50121                       | 7.2385                                           |
| 0.349945891                              | 0.53433                       | 7.6354                                           |
| 0.450304060                              | 0.60637                       | 8.5021                                           |
| 0.550668962                              | 0.69087                       | 9.4629                                           |



Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

Page 9

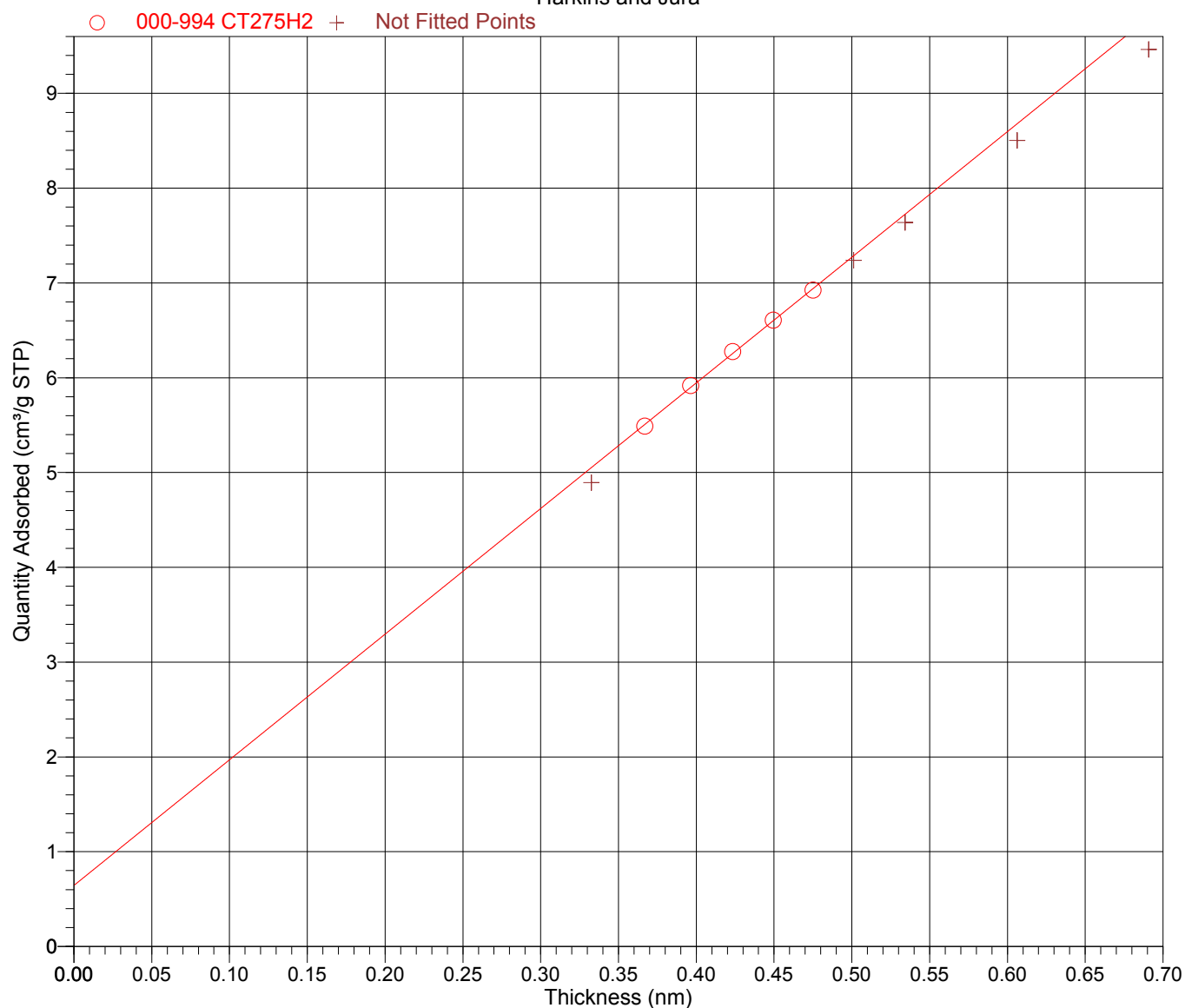
Sample: 000-994 CT275H2  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-994.SMP

Started: 6/5/2017 6:30:36PM  
 Completed: 6/6/2017 12:57:25AM  
 Report Time: 6/6/2017 11:19:24AM  
 Free Space Diff.: -0.3239 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 704.837 mmHg  
 Sample Mass: 0.1134 g  
 Sample Density: 1.000 g/cm<sup>3</sup>  
 Gemini Model: 2390 t

### t-Plot

Harkins and Jura





Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

Page 1

Sample: 000-990 - CT275H  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-990.SMP

|                                           |                                         |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Started: 6/2/2017 11:01:32AM              | Analysis Adsorptive: N2                 |
| Completed: 6/2/2017 7:05:21PM             | Equilibration Time: 5 s                 |
| Report Time: 6/6/2017 11:16:29AM          | Sat. Pressure: 710.272 mmHg             |
| Free Space Diff.: -0.4857 cm <sup>3</sup> | Sample Mass: 0.1412 g                   |
| Free Space Type: Measured                 | Sample Density: 1.000 g/cm <sup>3</sup> |
| Evac. Rate: 500.0 mmHg/min                | Gemini Model: 2390 t                    |

### Summary Report

#### Surface Area

Single point surface area at P/Po = 0.259473111: 23.7142 m<sup>2</sup>/g

BET Surface Area: 24.4094 m<sup>2</sup>/g

Langmuir Surface Area: 36.6069 m<sup>2</sup>/g

t-Plot Micropore Area: 2.0011 m<sup>2</sup>/g

t-Plot External Surface Area: 22.4083 m<sup>2</sup>/g

BJH Adsorption cumulative surface area of pores  
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 19.954 m<sup>2</sup>/g

BJH Desorption cumulative surface area of pores  
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 23.6030 m<sup>2</sup>/g

#### Pore Volume

Single point adsorption total pore volume of pores  
 less than 126.7866 nm width at P/Po = 0.984492609: 0.193772 cm<sup>3</sup>/g

t-Plot micropore volume: 0.000739 cm<sup>3</sup>/g

BJH Adsorption cumulative volume of pores  
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.192582 cm<sup>3</sup>/g

BJH Desorption cumulative volume of pores  
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.224020 cm<sup>3</sup>/g

#### Pore Size

Adsorption average pore width (4V/A by BET): 31.75368 nm

BJH Adsorption average pore width (4V/A): 38.6056 nm

BJH Desorption average pore width (4V/A): 37.9647 nm



Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

Page 2

Sample: 000-990 - CT275H  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-990.SMP

Started: 6/2/2017 11:01:32AM  
 Completed: 6/2/2017 7:05:21PM  
 Report Time: 6/6/2017 11:16:29AM  
 Free Space Diff.: -0.4857 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 710.272 mmHg  
 Sample Mass: 0.1412 g  
 Sample Density: 1.000 g/cm<sup>3</sup>  
 Gemini Model: 2390 t

#### Isotherm Tabular Report

| Relative Pressure (P/Po) | Absolute Pressure (mmHg) | Quantity Adsorbed (cm <sup>3</sup> /g STP) | Elapsed Time (h:min) | Saturation Pressure (mmHg) |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------------------------|----------------------|----------------------------|
|                          |                          |                                            |                      | 710.271973                 |
| 0.058714777              | 41.703461                | 5.1544                                     | 00:31                |                            |
| 0.098750163              | 70.139473                | 5.7816                                     | 00:33                |                            |
| 0.139106011              | 98.803101                | 6.2300                                     | 00:35                |                            |
| 0.179344217              | 127.383171               | 6.6204                                     | 00:37                |                            |
| 0.219483559              | 155.893021               | 6.9832                                     | 00:39                |                            |
| 0.259473111              | 184.296478               | 7.3563                                     | 00:41                |                            |
| 0.299799473              | 212.939163               | 7.7059                                     | 00:42                |                            |
| 0.349813626              | 248.462814               | 8.1418                                     | 00:44                |                            |
| 0.450293226              | 319.830658               | 9.0864                                     | 00:46                |                            |
| 0.550535245              | 391.029755               | 10.1321                                    | 00:48                |                            |
| 0.650400624              | 461.961334               | 11.3566                                    | 00:50                |                            |
| 0.739869638              | 525.508667               | 12.7790                                    | 00:54                |                            |
| 0.800075809              | 568.271423               | 14.0449                                    | 00:57                |                            |
| 0.875021397              | 621.503174               | 16.7753                                    | 01:02                |                            |
| 0.904829435              | 642.674988               | 19.2205                                    | 01:07                |                            |
| 0.939577108              | 667.355286               | 27.2751                                    | 01:23                |                            |
| 0.964646936              | 685.161682               | 48.7382                                    | 01:56                |                            |
| 0.976517251              | 693.592834               | 74.4445                                    | 03:14                |                            |
| 0.984492609              | 699.257507               | 125.2726                                   | 04:55                |                            |
| 0.977612026              | 694.370422               | 144.5729                                   | 05:11                |                            |
| 0.965323307              | 685.642090               | 92.1476                                    | 06:13                |                            |
| 0.940204326              | 667.800781               | 35.2896                                    | 07:22                |                            |
| 0.905393923              | 643.075928               | 21.3035                                    | 07:40                |                            |
| 0.875452690              | 621.809509               | 17.5762                                    | 07:47                |                            |
| 0.800553420              | 568.610657               | 14.3476                                    | 07:52                |                            |
| 0.740430516              | 525.907043               | 13.0915                                    | 07:54                |                            |
| 0.651043654              | 462.418060               | 11.6313                                    | 07:55                |                            |
| 0.551215870              | 391.513184               | 10.3570                                    | 07:57                |                            |
| 0.450894493              | 320.257721               | 9.2728                                     | 07:59                |                            |
| 0.350611892              | 249.029800               | 8.3148                                     | 08:00                |                            |
| 0.300656538              | 213.547913               | 7.8560                                     | 08:02                |                            |



Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

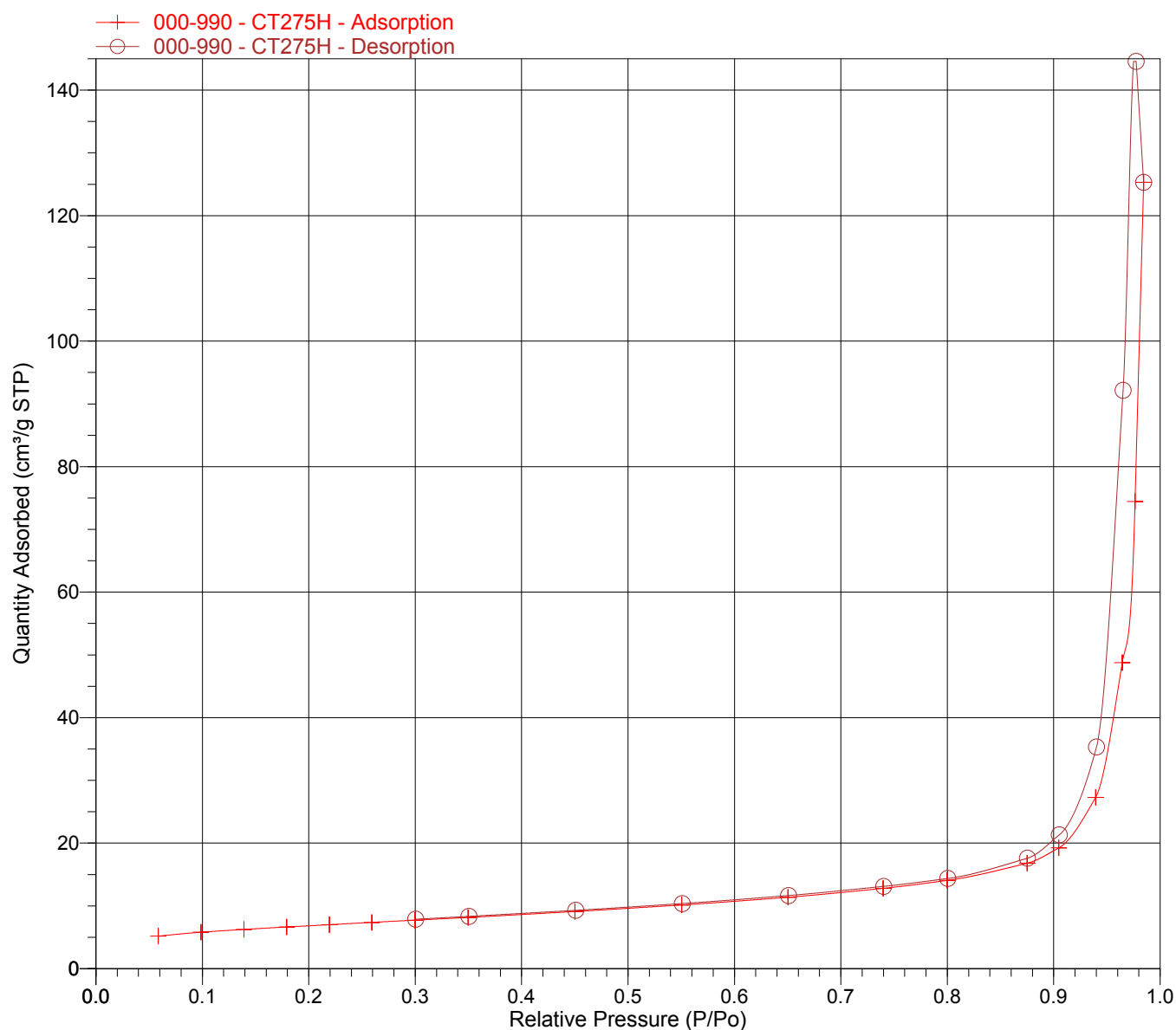
Page 3

Sample: 000-990 - CT275H  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-990.SMP

Started: 6/2/2017 11:01:32AM  
 Completed: 6/2/2017 7:05:21PM  
 Report Time: 6/6/2017 11:16:29AM  
 Free Space Diff.: -0.4857 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 710.272 mmHg  
 Sample Mass: 0.1412 g  
 Sample Density: 1.000 g/cm<sup>3</sup>  
 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

Page 4

Sample: 000-990 - CT275H  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-990.SMP

|                                           |                                         |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Started: 6/2/2017 11:01:32AM              | Analysis Adsorptive: N2                 |
| Completed: 6/2/2017 7:05:21PM             | Equilibration Time: 5 s                 |
| Report Time: 6/6/2017 11:16:29AM          | Sat. Pressure: 710.272 mmHg             |
| Free Space Diff.: -0.4857 cm <sup>3</sup> | Sample Mass: 0.1412 g                   |
| Free Space Type: Measured                 | Sample Density: 1.000 g/cm <sup>3</sup> |
| Evac. Rate: 500.0 mmHg/min                | Gemini Model: 2390 t                    |

#### **BET Surface Area Report**

BET Surface Area: 24.4094 ± 0.1748 m<sup>2</sup>/g  
 Slope: 0.176834 ± 0.001259 g/cm<sup>3</sup> STP  
 Y-Intercept: 0.001508 ± 0.000218 g/cm<sup>3</sup> STP  
 C: 118.298300  
 Qm: 5.6072 cm<sup>3</sup>/g STP  
 Correlation Coefficient: 0.9998987  
 Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm<sup>2</sup>

| Relative<br>Pressure<br>(P/Po) | Quantity<br>Adsorbed<br>(cm <sup>3</sup> /g STP) | 1/[Q(Po/P - 1)] |
|--------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------|
| 0.058714777                    | 5.1544                                           | 0.012102        |
| 0.098750163                    | 5.7816                                           | 0.018952        |
| 0.139106011                    | 6.2300                                           | 0.025936        |
| 0.179344217                    | 6.6204                                           | 0.033010        |
| 0.219483559                    | 6.9832                                           | 0.040268        |
| 0.259473111                    | 7.3563                                           | 0.047631        |





Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

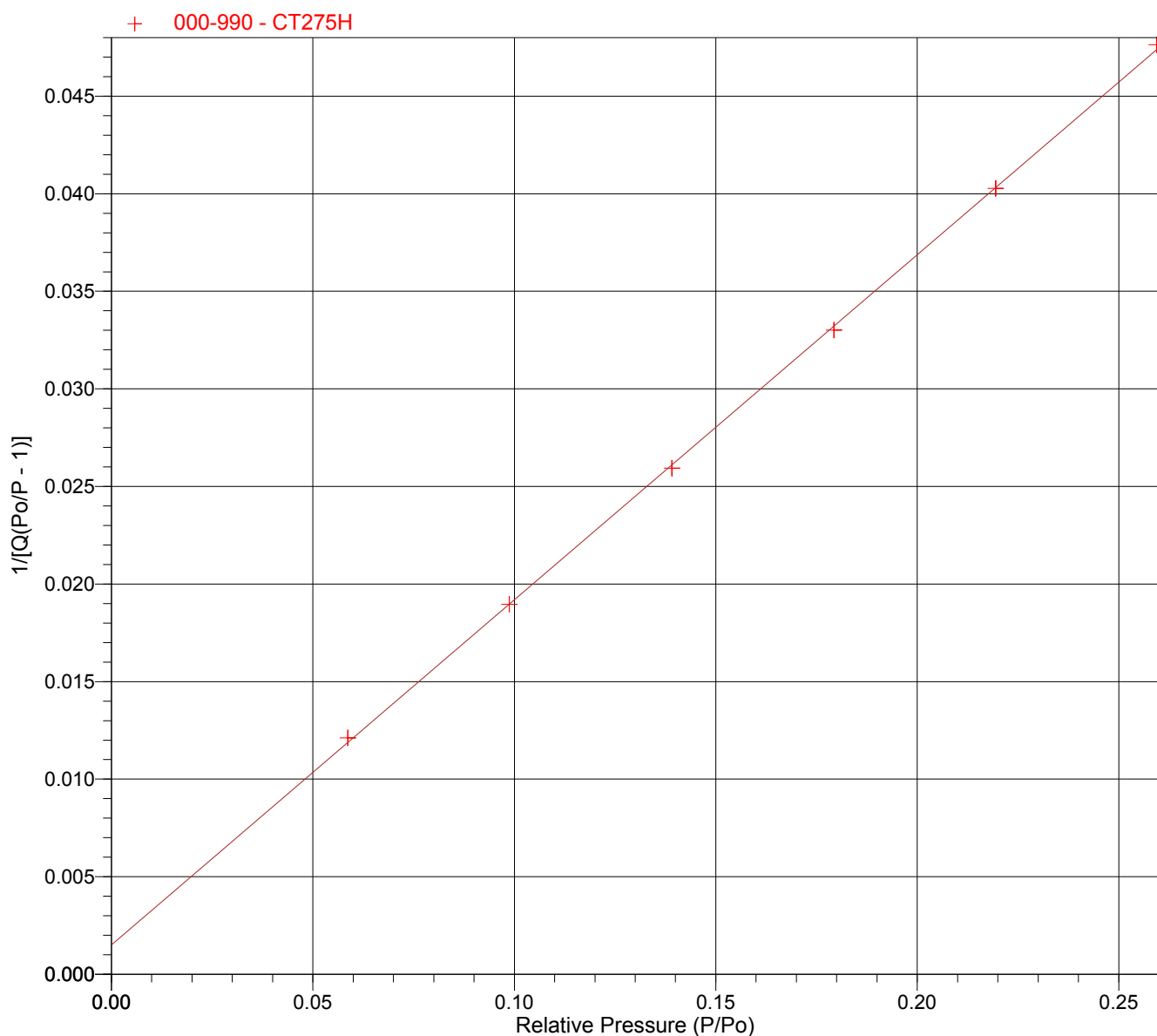
Page 5

Sample: 000-990 - CT275H  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-990.SMP

Started: 6/2/2017 11:01:32AM  
 Completed: 6/2/2017 7:05:21PM  
 Report Time: 6/6/2017 11:16:29AM  
 Free Space Diff.: -0.4857 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 710.272 mmHg  
 Sample Mass: 0.1412 g  
 Sample Density: 1.000 g/cm<sup>3</sup>  
 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

Page 6

Sample: 000-990 - CT275H  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-990.SMP

|                                           |                                         |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Started: 6/2/2017 11:01:32AM              | Analysis Adsorptive: N2                 |
| Completed: 6/2/2017 7:05:21PM             | Equilibration Time: 5 s                 |
| Report Time: 6/6/2017 11:16:29AM          | Sat. Pressure: 710.272 mmHg             |
| Free Space Diff.: -0.4857 cm <sup>3</sup> | Sample Mass: 0.1412 g                   |
| Free Space Type: Measured                 | Sample Density: 1.000 g/cm <sup>3</sup> |
| Evac. Rate: 500.0 mmHg/min                | Gemini Model: 2390 t                    |

#### Langmuir Surface Area Report

Langmuir Surface Area: 36.6069 ± 1.2727 m<sup>2</sup>/g  
 Slope: 0.118917 ± 0.004134 g/cm<sup>3</sup> STP  
 Y-Intercept: 3.674581 ± 0.508917 mmHg·g/cm<sup>3</sup> STP  
 b: 0.032362 1/mmHg  
 Qm: 8.4092 cm<sup>3</sup>/g STP  
 Correlation Coefficient: 0.997591  
 Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm<sup>2</sup>

| Pressure<br>(mmHg) | Quantity<br>Adsorbed<br>(cm <sup>3</sup> /g STP) | P/Q<br>(mmHg·g/cm <sup>3</sup><br>STP) |
|--------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------|
| 41.703461          | 5.1544                                           | 8.091                                  |
| 70.139473          | 5.7816                                           | 12.132                                 |
| 98.803101          | 6.2300                                           | 15.859                                 |
| 127.383171         | 6.6204                                           | 19.241                                 |
| 155.893021         | 6.9832                                           | 22.324                                 |
| 184.296478         | 7.3563                                           | 25.053                                 |



Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

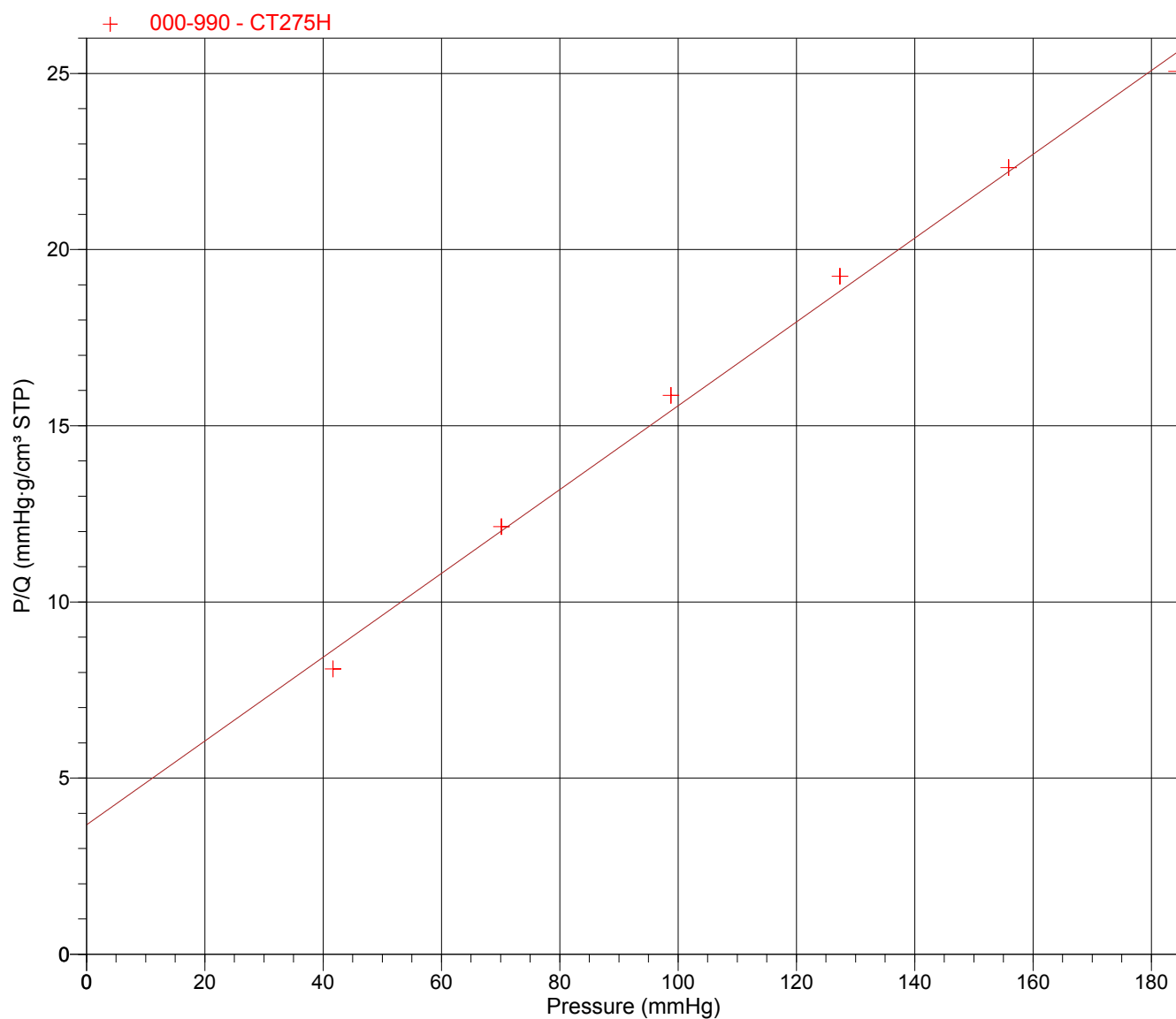
Page 7

Sample: 000-990 - CT275H  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-990.SMP

Started: 6/2/2017 11:01:32AM  
 Completed: 6/2/2017 7:05:21PM  
 Report Time: 6/6/2017 11:16:29AM  
 Free Space Diff.: -0.4857 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 710.272 mmHg  
 Sample Mass: 0.1412 g  
 Sample Density: 1.000 g/cm<sup>3</sup>  
 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 #: 254

Page 8

Sample: 000-990 - CT275H  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-990.SMP

|                                           |                                         |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Started: 6/2/2017 11:01:32AM              | Analysis Adsorptive: N2                 |
| Completed: 6/2/2017 7:05:21PM             | Equilibration Time: 5 s                 |
| Report Time: 6/6/2017 11:16:29AM          | Sat. Pressure: 710.272 mmHg             |
| Free Space Diff.: -0.4857 cm <sup>3</sup> | Sample Mass: 0.1412 g                   |
| Free Space Type: Measured                 | Sample Density: 1.000 g/cm <sup>3</sup> |
| Evac. Rate: 500.0 mmHg/min                | Gemini Model: 2390 t                    |

#### t-Plot Report

Micropore Volume: 0.000739 cm<sup>3</sup>/g  
 Micropore Area: 2.0011 m<sup>2</sup>/g  
 External Surface Area: 22.4083 m<sup>2</sup>/g  
 Slope: 14.486847 ± 0.126612 cm<sup>3</sup>/g·nm STP  
 Y-Intercept: 0.477639 ± 0.053676 cm<sup>3</sup>/g STP  
 Correlation Coefficient: 0.999885  
 Surface Area Correction Factor: 1.000  
 Density Conversion Factor: 0.0015468  
 Total Surface Area (BET): 24.4094 m<sup>2</sup>/g  
 Thickness Range: 0.35000 nm to 0.50000 nm  
 Thickness Equation: Harkins and Jura  

$$t = [ 13.99 / ( 0.034 - \log(P/P_o) ) ] ^{0.5}$$

| Relative<br>Pressure (P/P <sub>o</sub> ) | Statistical<br>Thickness (nm) | Quantity<br>Adsorbed<br>(cm <sup>3</sup> /g STP) |
|------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------------|
| 0.058714777                              | 0.33252                       | 5.1544                                           |
| 0.098750163                              | 0.36686                       | 5.7816                                           |
| 0.139106011                              | 0.39633                       | 6.2300                                           |
| 0.179344217                              | 0.42342                       | 6.6204                                           |
| 0.219483559                              | 0.44944                       | 6.9832                                           |
| 0.259473111                              | 0.47506                       | 7.3563                                           |
| 0.299799473                              | 0.50109                       | 7.7059                                           |
| 0.349813626                              | 0.53424                       | 8.1418                                           |
| 0.450293226                              | 0.60636                       | 9.0864                                           |
| 0.550535245                              | 0.69074                       | 10.1321                                          |



Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

Page 9

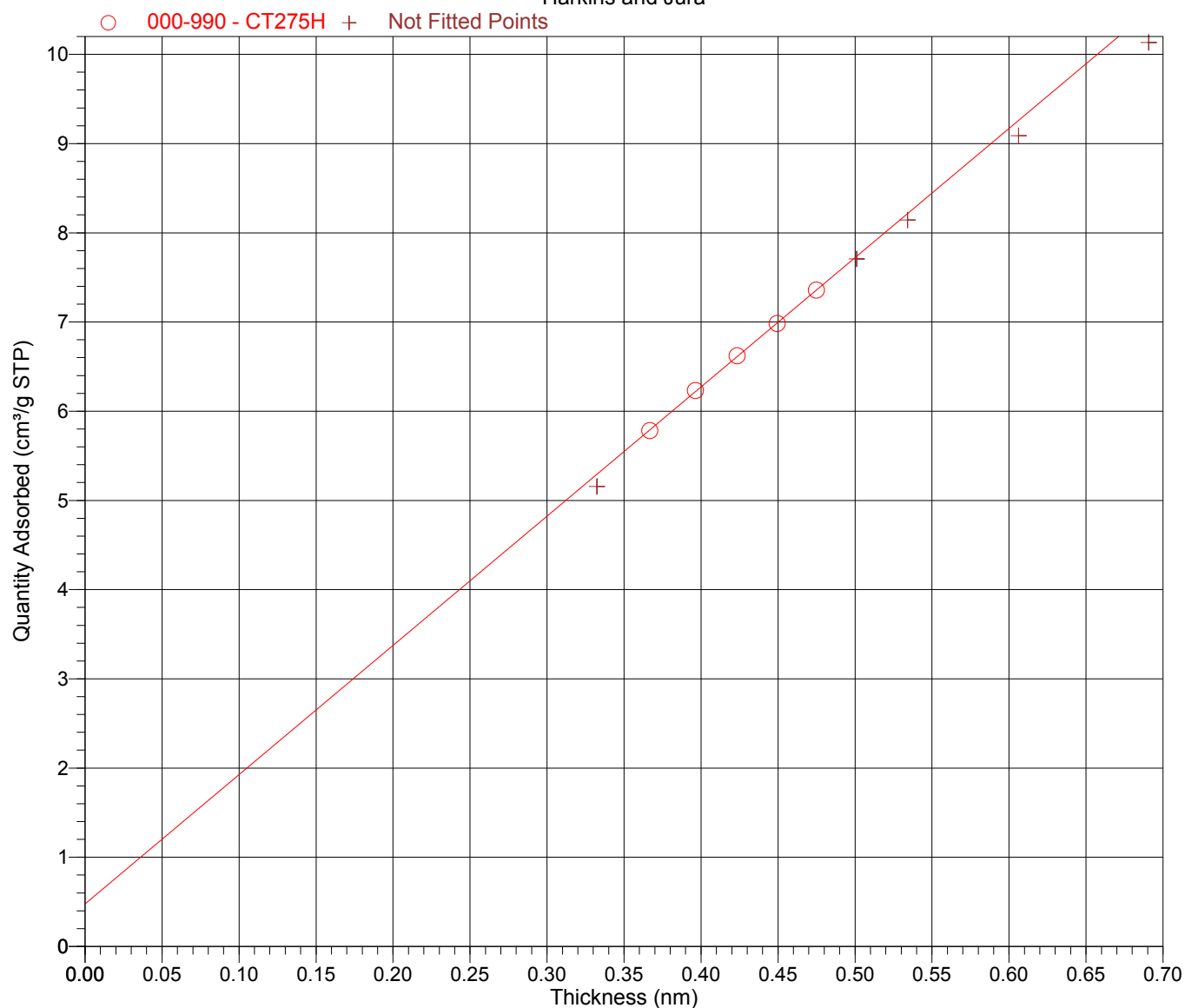
Sample: 000-990 - CT275H  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\000-990.SMP

Started: 6/2/2017 11:01:32AM  
 Completed: 6/2/2017 7:05:21PM  
 Report Time: 6/6/2017 11:16:29AM  
 Free Space Diff.: -0.4857 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 710.272 mmHg  
 Sample Mass: 0.1412 g  
 Sample Density: 1.000 g/cm<sup>3</sup>  
 Gemini Model: 2390 t

### t-Plot

Harkins and Jura





Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

Page 1

Sample: 001-176 - SBA NB GYRO + NB  
Operator: Centro Universitario da FEI  
Submitter:  
File: C:\WIN2390\DATA\001-176.SMP

|                                           |                                         |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Started: 3/6/2018 12:39:54PM              | Analysis Adsorptive: N2                 |
| Completed: 3/6/2018 4:37:30PM             | Equilibration Time: 5 s                 |
| Report Time: 4/20/2018 3:45:06PM          | Sat. Pressure: 700.917 mmHg             |
| Free Space Diff.: -0.2462 cm <sup>3</sup> | Sample Mass: 0.2756 g                   |
| Free Space Type: Measured                 | Sample Density: 1.000 g/cm <sup>3</sup> |
| Evac. Rate: 500.0 mmHg/min                | Gemini Model: 2390 t                    |

### Summary Report

#### Surface Area

Single point surface area at P/Po = 0.260004523: 392.4430 m<sup>2</sup>/g

BET Surface Area: 401.9673 m<sup>2</sup>/g

Langmuir Surface Area: 600.4283 m<sup>2</sup>/g

t-Plot Micropore Area: 46.6746 m<sup>2</sup>/g

t-Plot External Surface Area: 355.2927 m<sup>2</sup>/g

BJH Adsorption cumulative surface area of pores  
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 368.875 m<sup>2</sup>/g

BJH Desorption cumulative surface area of pores  
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 514.5328 m<sup>2</sup>/g

#### Pore Volume

Single point adsorption total pore volume of pores  
less than 134.2646 nm width at P/Po = 0.985371258: 0.410627 cm<sup>3</sup>/g

t-Plot micropore volume: 0.019842 cm<sup>3</sup>/g

BJH Adsorption cumulative volume of pores  
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.393874 cm<sup>3</sup>/g

BJH Desorption cumulative volume of pores  
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.460168 cm<sup>3</sup>/g

#### Pore Size

Adsorption average pore width (4V/A by BET): 4.08617 nm

BJH Adsorption average pore width (4V/A): 4.2711 nm

BJH Desorption average pore width (4V/A): 3.5774 nm



Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

Page 2

Sample: 001-176 - SBA NB GYRO + NB  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\001-176.SMP

Started: 3/6/2018 12:39:54PM      Analysis Adsorptive: N2  
 Completed: 3/6/2018 4:37:30PM      Equilibration Time: 5 s  
 Report Time: 4/20/2018 3:45:06PM      Sat. Pressure: 700.917 mmHg  
 Free Space Diff.: -0.2462 cm<sup>3</sup>      Sample Mass: 0.2756 g  
 Free Space Type: Measured      Sample Density: 1.000 g/cm<sup>3</sup>  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min      Gemini Model: 2390 t

#### Isotherm Tabular Report

| Relative Pressure (P/Po) | Absolute Pressure (mmHg) | Quantity Adsorbed (cm <sup>3</sup> /g STP) | Elapsed Time (h:min) | Saturation Pressure (mmHg) |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------------------------|----------------------|----------------------------|
|                          |                          |                                            |                      | 700.917419                 |
| 0.059276500              | 41.547932                | 87.8440                                    | 00:35                |                            |
| 0.099415234              | 69.681870                | 96.9896                                    | 00:40                |                            |
| 0.139774447              | 97.970345                | 104.1144                                   | 00:45                |                            |
| 0.179914601              | 126.105278               | 110.3899                                   | 00:49                |                            |
| 0.219950490              | 154.167130               | 116.1905                                   | 00:54                |                            |
| 0.260004523              | 182.241699               | 121.8257                                   | 00:58                |                            |
| 0.300448953              | 210.589905               | 127.5636                                   | 01:03                |                            |
| 0.350332742              | 245.554321               | 134.8313                                   | 01:09                |                            |
| 0.450782714              | 315.961456               | 152.1274                                   | 01:18                |                            |
| 0.551100804              | 386.276154               | 220.7143                                   | 01:59                |                            |
| 0.650949670              | 456.261963               | 255.3983                                   | 02:08                |                            |
| 0.740573246              | 519.080688               | 257.9716                                   | 02:10                |                            |
| 0.800499067              | 561.083740               | 259.5372                                   | 02:13                |                            |
| 0.875598483              | 613.722229               | 261.3595                                   | 02:15                |                            |
| 0.905464561              | 634.655884               | 262.1273                                   | 02:16                |                            |
| 0.940320613              | 659.087097               | 263.1110                                   | 02:18                |                            |
| 0.965328643              | 676.615662               | 264.0397                                   | 02:20                |                            |
| 0.977319154              | 685.020020               | 264.7715                                   | 02:21                |                            |
| 0.985371258              | 690.663879               | 265.4686                                   | 02:23                |                            |
| 0.978097814              | 685.565796               | 265.2520                                   | 02:26                |                            |
| 0.965835617              | 676.971008               | 264.6547                                   | 02:28                |                            |
| 0.940872606              | 659.473999               | 263.7610                                   | 02:29                |                            |
| 0.906037541              | 635.057495               | 262.8226                                   | 02:31                |                            |
| 0.876065748              | 614.049744               | 262.0764                                   | 02:33                |                            |
| 0.801180721              | 561.561523               | 260.4464                                   | 02:34                |                            |
| 0.741289122              | 519.582458               | 259.0168                                   | 02:36                |                            |
| 0.651657709              | 456.758240               | 256.6355                                   | 02:39                |                            |
| 0.550037614              | 385.530945               | 253.2334                                   | 02:41                |                            |
| 0.450108679              | 315.489014               | 217.8971                                   | 03:24                |                            |
| 0.351266402              | 246.208740               | 136.0910                                   | 03:48                |                            |
| 0.301430485              | 211.277878               | 128.4669                                   | 03:55                |                            |



Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

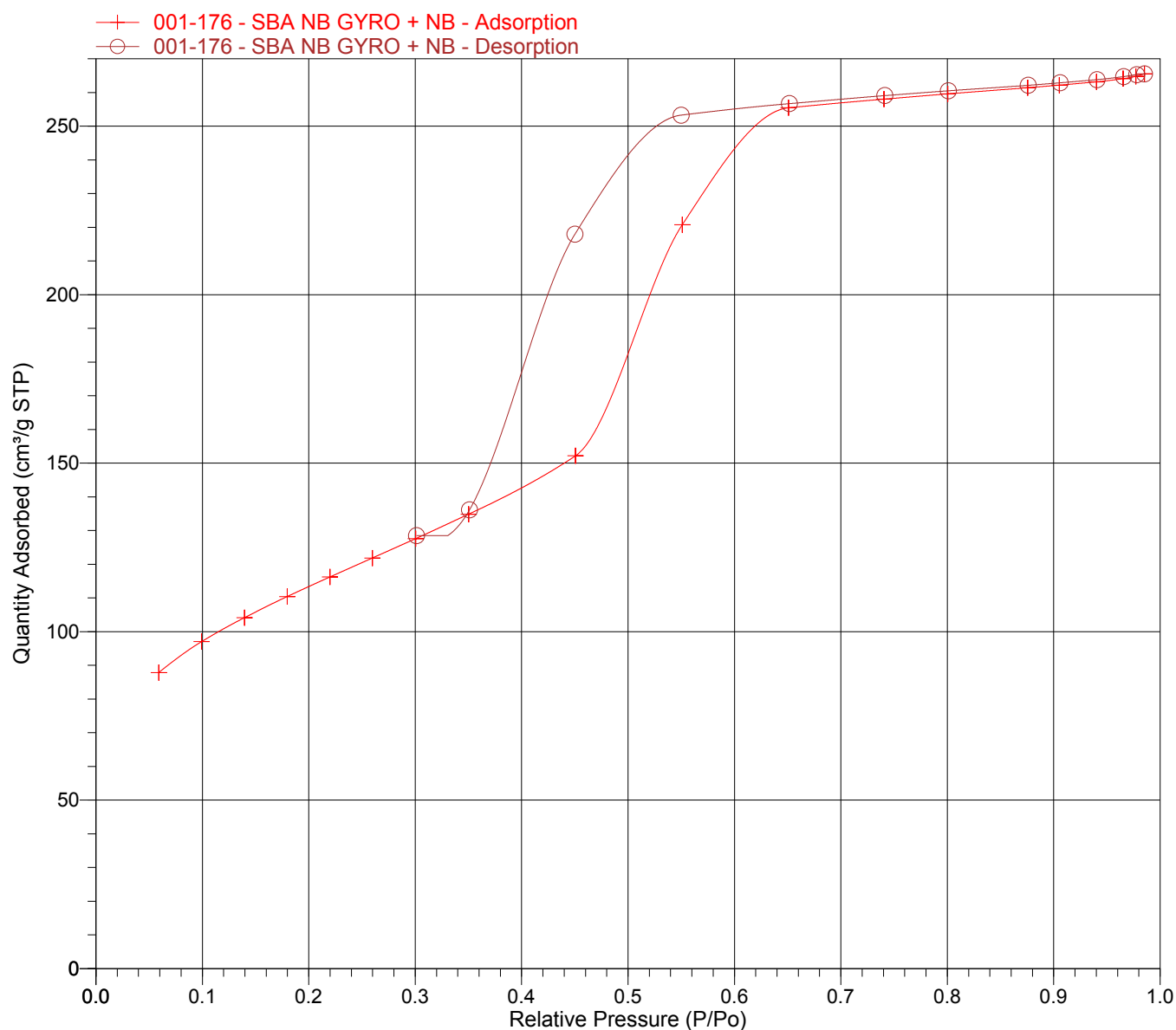
Page 3

Sample: 001-176 - SBA NB GYRO + NB  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\001-176.SMP

Started: 3/6/2018 12:39:54PM  
 Completed: 3/6/2018 4:37:30PM  
 Report Time: 4/20/2018 3:45:06PM  
 Free Space Diff.: -0.2462 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N<sub>2</sub>  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 700.917 mmHg  
 Sample Mass: 0.2756 g  
 Sample Density: 1.000 g/cm<sup>3</sup>  
 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

Page 4

Sample: 001-176 - SBA NB GYRO + NB  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\001-176.SMP

|                                           |                                         |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Started: 3/6/2018 12:39:54PM              | Analysis Adsorptive: N2                 |
| Completed: 3/6/2018 4:37:30PM             | Equilibration Time: 5 s                 |
| Report Time: 4/20/2018 3:45:06PM          | Sat. Pressure: 700.917 mmHg             |
| Free Space Diff.: -0.2462 cm <sup>3</sup> | Sample Mass: 0.2756 g                   |
| Free Space Type: Measured                 | Sample Density: 1.000 g/cm <sup>3</sup> |
| Evac. Rate: 500.0 mmHg/min                | Gemini Model: 2390 t                    |

#### BET Surface Area Report

BET Surface Area: 401.9673 ± 3.4227 m<sup>2</sup>/g  
 Slope: 0.010763 ± 0.000091 g/cm<sup>3</sup> STP  
 Y-Intercept: 0.000067 ± 0.000016 g/cm<sup>3</sup> STP  
 C: 162.561594  
 Qm: 92.3384 cm<sup>3</sup>/g STP  
 Correlation Coefficient: 0.9998575  
 Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm<sup>2</sup>

| Relative Pressure<br>(P/Po) | Quantity Adsorbed<br>(cm <sup>3</sup> /g STP) | 1/[Q(Po/P - 1)] |
|-----------------------------|-----------------------------------------------|-----------------|
| 0.059276500                 | 87.8440                                       | 0.000717        |
| 0.099415234                 | 96.9896                                       | 0.001138        |
| 0.139774447                 | 104.1144                                      | 0.001561        |
| 0.179914601                 | 110.3899                                      | 0.001987        |
| 0.219950490                 | 116.1905                                      | 0.002427        |
| 0.260004523                 | 121.8257                                      | 0.002884        |



Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

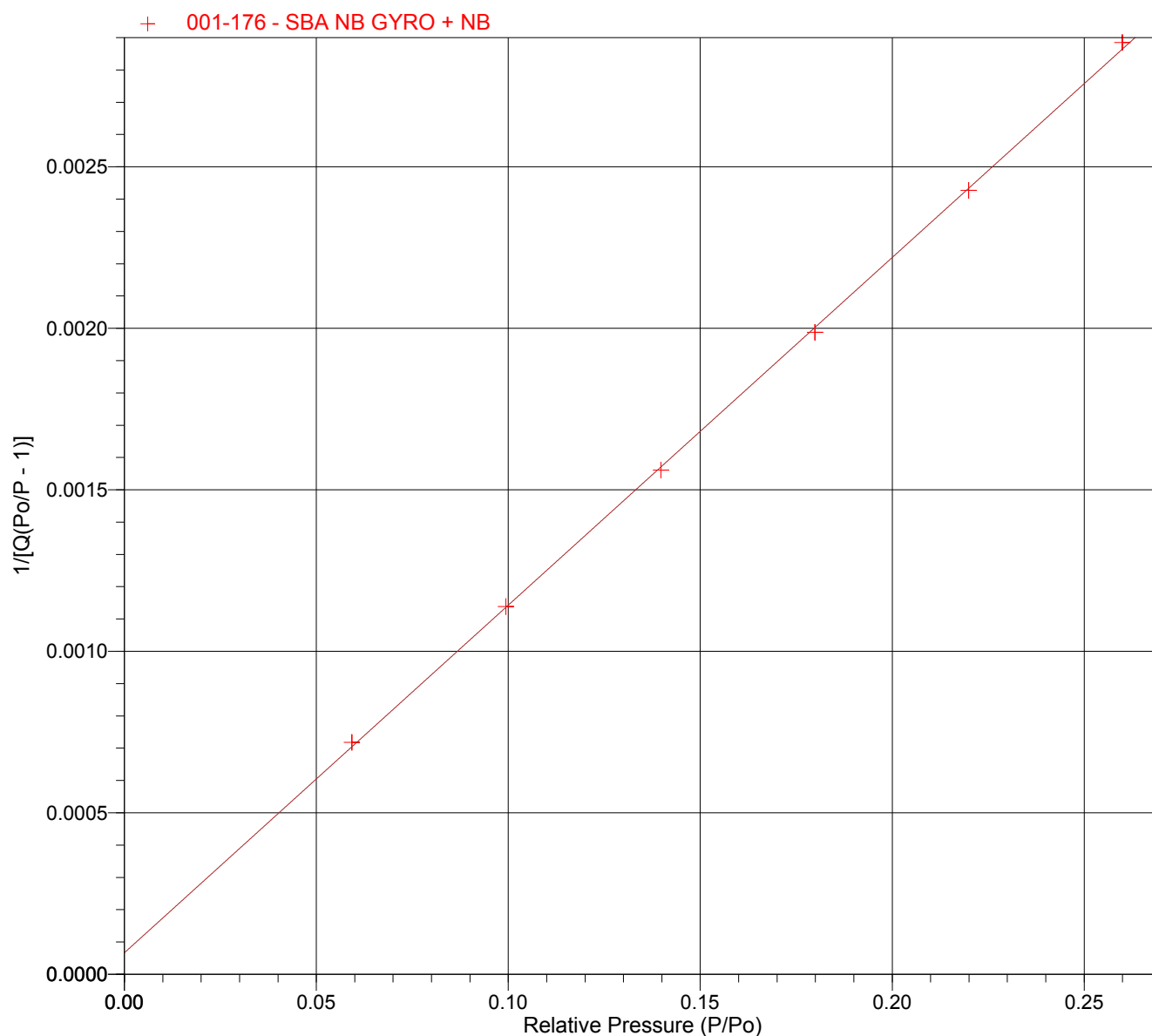
Page 5

Sample: 001-176 - SBA NB GYRO + NB  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\001-176.SMP

Started: 3/6/2018 12:39:54PM  
 Completed: 3/6/2018 4:37:30PM  
 Report Time: 4/20/2018 3:45:06PM  
 Free Space Diff.: -0.2462 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 700.917 mmHg  
 Sample Mass: 0.2756 g  
 Sample Density: 1.000 g/cm<sup>3</sup>  
 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

Page 6

Sample: 001-176 - SBA NB GYRO + NB  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\001-176.SMP

|                                           |                                         |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Started: 3/6/2018 12:39:54PM              | Analysis Adsorptive: N2                 |
| Completed: 3/6/2018 4:37:30PM             | Equilibration Time: 5 s                 |
| Report Time: 4/20/2018 3:45:06PM          | Sat. Pressure: 700.917 mmHg             |
| Free Space Diff.: -0.2462 cm <sup>3</sup> | Sample Mass: 0.2756 g                   |
| Free Space Type: Measured                 | Sample Density: 1.000 g/cm <sup>3</sup> |
| Evac. Rate: 500.0 mmHg/min                | Gemini Model: 2390 t                    |

#### Langmuir Surface Area Report

Langmuir Surface Area: 600.4283 ± 20.2155 m<sup>2</sup>/g  
 Slope: 0.007250 ± 0.000244 g/cm<sup>3</sup> STP  
 Y-Intercept: 0.204585 ± 0.029740 mmHg·g/cm<sup>3</sup> STP  
 b: 0.035438 1/mmHg  
 Qm: 137.9281 cm<sup>3</sup>/g STP  
 Correlation Coefficient: 0.997741  
 Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm<sup>2</sup>

| Pressure<br>(mmHg) | Quantity<br>Adsorbed<br>(cm <sup>3</sup> /g STP) | P/Q<br>(mmHg·g/cm <sup>3</sup><br>STP) |
|--------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------|
| 41.547932          | 87.8440                                          | 0.473                                  |
| 69.681870          | 96.9896                                          | 0.718                                  |
| 97.970345          | 104.1144                                         | 0.941                                  |
| 126.105278         | 110.3899                                         | 1.142                                  |
| 154.167130         | 116.1905                                         | 1.327                                  |
| 182.241699         | 121.8257                                         | 1.496                                  |



Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

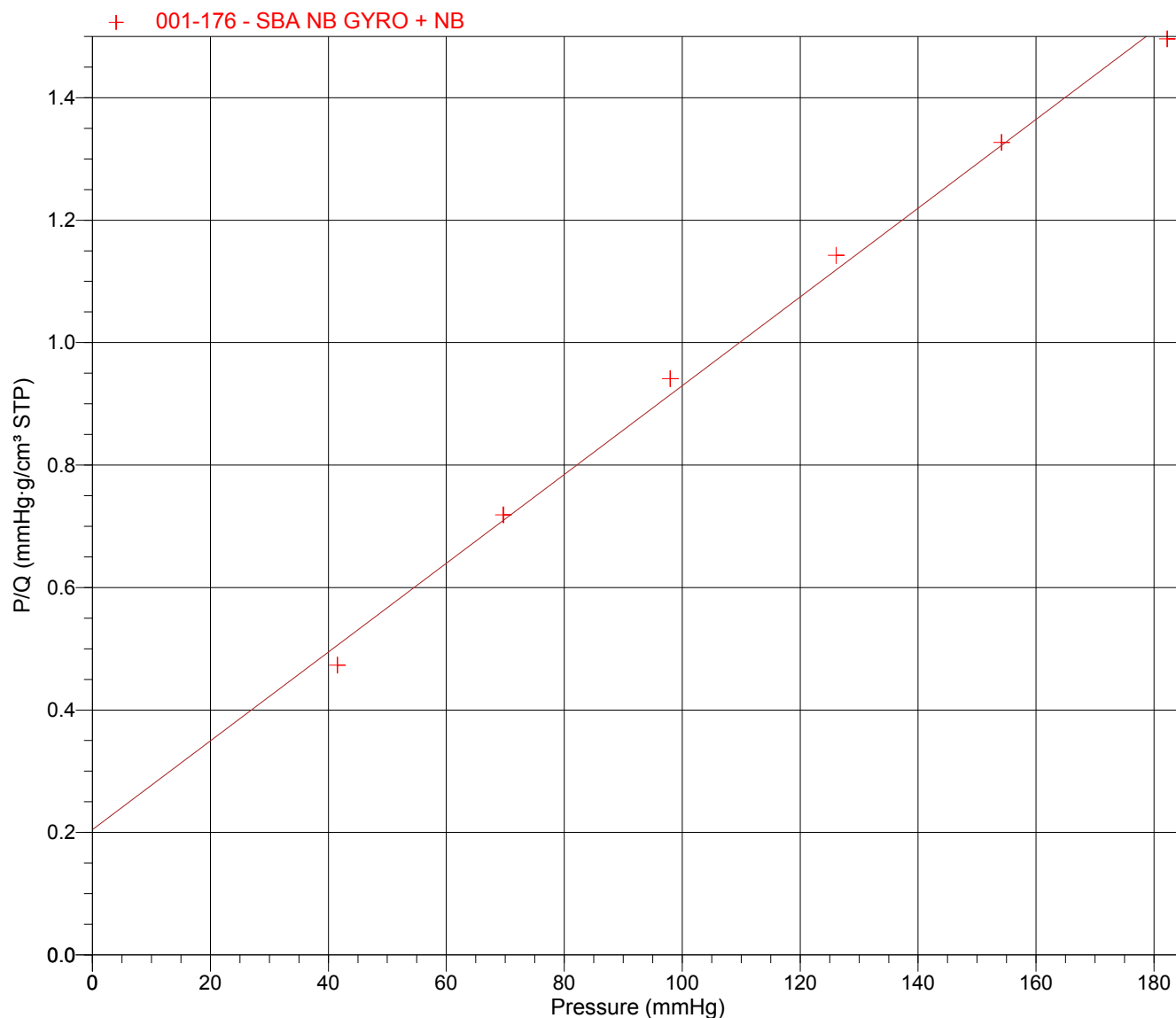
Page 7

Sample: 001-176 - SBA NB GYRO + NB  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\001-176.SMP

Started: 3/6/2018 12:39:54PM  
 Completed: 3/6/2018 4:37:30PM  
 Report Time: 4/20/2018 3:45:06PM  
 Free Space Diff.: -0.2462 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 700.917 mmHg  
 Sample Mass: 0.2756 g  
 Sample Density: 1.000 g/cm<sup>3</sup>  
 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 #: 254

Page 8

Sample: 001-176 - SBA NB GYRO + NB  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\001-176.SMP

|                                           |                                         |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Started: 3/6/2018 12:39:54PM              | Analysis Adsorptive: N2                 |
| Completed: 3/6/2018 4:37:30PM             | Equilibration Time: 5 s                 |
| Report Time: 4/20/2018 3:45:06PM          | Sat. Pressure: 700.917 mmHg             |
| Free Space Diff.: -0.2462 cm <sup>3</sup> | Sample Mass: 0.2756 g                   |
| Free Space Type: Measured                 | Sample Density: 1.000 g/cm <sup>3</sup> |
| Evac. Rate: 500.0 mmHg/min                | Gemini Model: 2390 t                    |

#### t-Plot Report

Micropore Volume: 0.019842 cm<sup>3</sup>/g  
 Micropore Area: 46.6746 m<sup>2</sup>/g  
 External Surface Area: 355.2927 m<sup>2</sup>/g  
 Slope: 229.695322 ± 2.727242 cm<sup>3</sup>/g·nm STP  
 Y-Intercept: 12.828088 ± 1.157251 cm<sup>3</sup>/g STP  
 Correlation Coefficient: 0.999789  
 Surface Area Correction Factor: 1.000  
 Density Conversion Factor: 0.0015468  
 Total Surface Area (BET): 401.9673 m<sup>2</sup>/g  
 Thickness Range: 0.35000 nm to 0.50000 nm  
 Thickness Equation: Harkins and Jura  

$$t = [ 13.99 / ( 0.034 - \log(P/P_o) ) ] ^{0.5}$$

| Relative<br>Pressure (P/P <sub>o</sub> ) | Statistical<br>Thickness (nm) | Quantity<br>Adsorbed<br>(cm <sup>3</sup> /g STP) |
|------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------------|
| 0.059276500                              | 0.33307                       | 87.8440                                          |
| 0.099415234                              | 0.36738                       | 96.9896                                          |
| 0.139774447                              | 0.39679                       | 104.1144                                         |
| 0.179914601                              | 0.42380                       | 110.3899                                         |
| 0.219950490                              | 0.44974                       | 116.1905                                         |
| 0.260004523                              | 0.47540                       | 121.8257                                         |
| 0.300448953                              | 0.50151                       | 127.5636                                         |
| 0.350332742                              | 0.53459                       | 134.8313                                         |
| 0.450782714                              | 0.60673                       | 152.1274                                         |
| 0.551100804                              | 0.69127                       | 220.7143                                         |



Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

Page 9

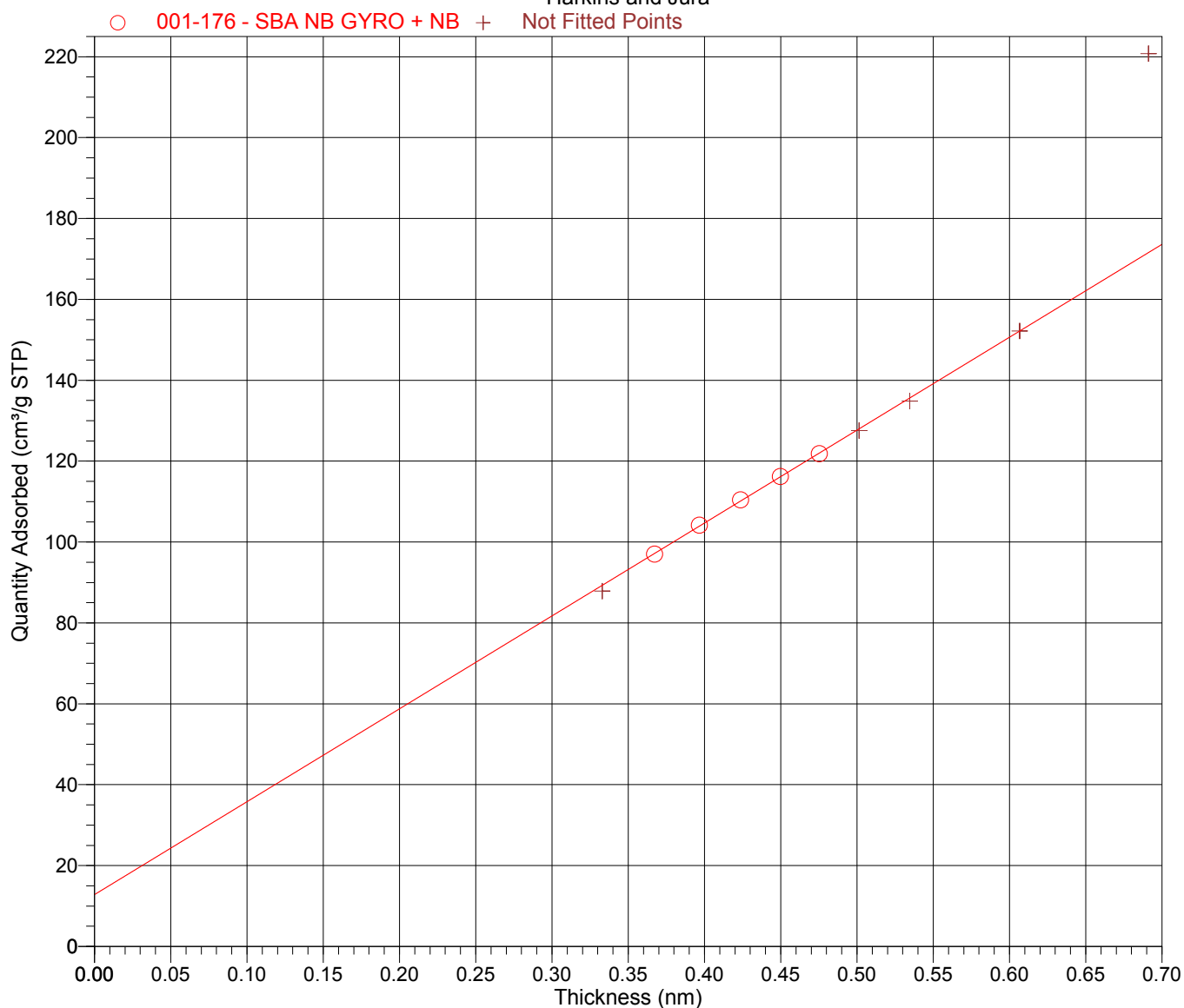
Sample: 001-176 - SBA NB GYRO + NB  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\001-176.SMP

Started: 3/6/2018 12:39:54PM  
 Completed: 3/6/2018 4:37:30PM  
 Report Time: 4/20/2018 3:45:06PM  
 Free Space Diff.: -0.2462 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N<sub>2</sub>  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 700.917 mmHg  
 Sample Mass: 0.2756 g  
 Sample Density: 1.000 g/cm<sup>3</sup>  
 Gemini Model: 2390 t

### t-Plot

Harkins and Jura





Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

Page 1

Sample: 001-177 - SBA - NB GYRO - ZR  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\001-177.SMP

|                                           |                                         |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Started: 3/6/2018 5:01:19PM               | Analysis Adsorptive: N2                 |
| Completed: 3/6/2018 8:46:43PM             | Equilibration Time: 5 s                 |
| Report Time: 4/20/2018 3:46:12PM          | Sat. Pressure: 699.287 mmHg             |
| Free Space Diff.: -0.0077 cm <sup>3</sup> | Sample Mass: 0.2469 g                   |
| Free Space Type: Measured                 | Sample Density: 1.000 g/cm <sup>3</sup> |
| Evac. Rate: 500.0 mmHg/min                | Gemini Model: 2390 t                    |

### Summary Report

#### Surface Area

Single point surface area at P/Po = 0.259972463: 384.8878 m<sup>2</sup>/g

BET Surface Area: 394.3365 m<sup>2</sup>/g

Langmuir Surface Area: 589.4394 m<sup>2</sup>/g

t-Plot Micropore Area: 43.9800 m<sup>2</sup>/g

t-Plot External Surface Area: 350.3565 m<sup>2</sup>/g

BJH Adsorption cumulative surface area of pores  
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 359.495 m<sup>2</sup>/g

BJH Desorption cumulative surface area of pores  
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 502.7527 m<sup>2</sup>/g

#### Pore Volume

Single point adsorption total pore volume of pores  
 less than 133.0317 nm width at P/Po = 0.985233292: 0.397714 cm<sup>3</sup>/g

t-Plot micropore volume: 0.018497 cm<sup>3</sup>/g

BJH Adsorption cumulative volume of pores  
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.379354 cm<sup>3</sup>/g

BJH Desorption cumulative volume of pores  
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.447944 cm<sup>3</sup>/g

#### Pore Size

Adsorption average pore width (4V/A by BET): 4.03426 nm

BJH Adsorption average pore width (4V/A): 4.2210 nm

BJH Desorption average pore width (4V/A): 3.5639 nm



Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

Page 2

Sample: 001-177 - SBA - NB GYRO - ZR  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\001-177.SMP

Started: 3/6/2018 5:01:19PM  
 Completed: 3/6/2018 8:46:43PM  
 Report Time: 4/20/2018 3:46:12PM  
 Free Space Diff.: -0.0077 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 699.287 mmHg  
 Sample Mass: 0.2469 g  
 Sample Density: 1.000 g/cm<sup>3</sup>  
 Gemini Model: 2390 t

#### Isotherm Tabular Report

| Relative Pressure (P/Po) | Absolute Pressure (mmHg) | Quantity Adsorbed (cm <sup>3</sup> /g STP) | Elapsed Time (h:min) | Saturation Pressure (mmHg) |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------------------------|----------------------|----------------------------|
|                          |                          |                                            |                      | 699.287354                 |
| 0.059410219              | 41.544815                | 85.9684                                    | 00:38                |                            |
| 0.099473437              | 69.560516                | 94.9796                                    | 00:43                |                            |
| 0.139822743              | 97.776276                | 101.9898                                   | 00:48                |                            |
| 0.179943032              | 125.831886               | 108.1334                                   | 00:52                |                            |
| 0.220002507              | 153.844971               | 113.8632                                   | 00:56                |                            |
| 0.259972463              | 181.795456               | 119.4752                                   | 01:01                |                            |
| 0.300590358              | 210.199036               | 125.3844                                   | 01:06                |                            |
| 0.350381213              | 245.017151               | 133.0594                                   | 01:11                |                            |
| 0.450829894              | 315.259644               | 150.4008                                   | 01:20                |                            |
| 0.551011580              | 385.315430               | 218.4215                                   | 01:58                |                            |
| 0.650827817              | 455.115662               | 246.8012                                   | 02:06                |                            |
| 0.740507827              | 517.827759               | 249.3218                                   | 02:09                |                            |
| 0.800425133              | 559.727173               | 250.8135                                   | 02:11                |                            |
| 0.875348211              | 612.119934               | 252.6146                                   | 02:13                |                            |
| 0.905334620              | 633.089050               | 253.3958                                   | 02:14                |                            |
| 0.940283006              | 657.528015               | 254.4342                                   | 02:16                |                            |
| 0.965247387              | 674.985291               | 255.5349                                   | 02:18                |                            |
| 0.977288803              | 683.405701               | 256.3840                                   | 02:20                |                            |
| 0.985233292              | 688.961182               | 257.1205                                   | 02:21                |                            |
| 0.977883804              | 683.821777               | 256.9394                                   | 02:25                |                            |
| 0.965788535              | 675.363708               | 256.3807                                   | 02:27                |                            |
| 0.940801461              | 657.890564               | 255.3349                                   | 02:28                |                            |
| 0.905890693              | 633.477905               | 254.1718                                   | 02:30                |                            |
| 0.875952290              | 612.542358               | 253.3969                                   | 02:32                |                            |
| 0.801051643              | 560.165283               | 251.7398                                   | 02:34                |                            |
| 0.741141494              | 518.270874               | 250.3558                                   | 02:35                |                            |
| 0.651490941              | 455.579376               | 248.0137                                   | 02:38                |                            |
| 0.550084297              | 384.666992               | 244.7844                                   | 02:41                |                            |
| 0.449961832              | 314.652618               | 217.0228                                   | 03:14                |                            |
| 0.351098365              | 245.518646               | 134.0503                                   | 03:38                |                            |
| 0.301231727              | 210.647537               | 126.2052                                   | 03:43                |                            |





Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

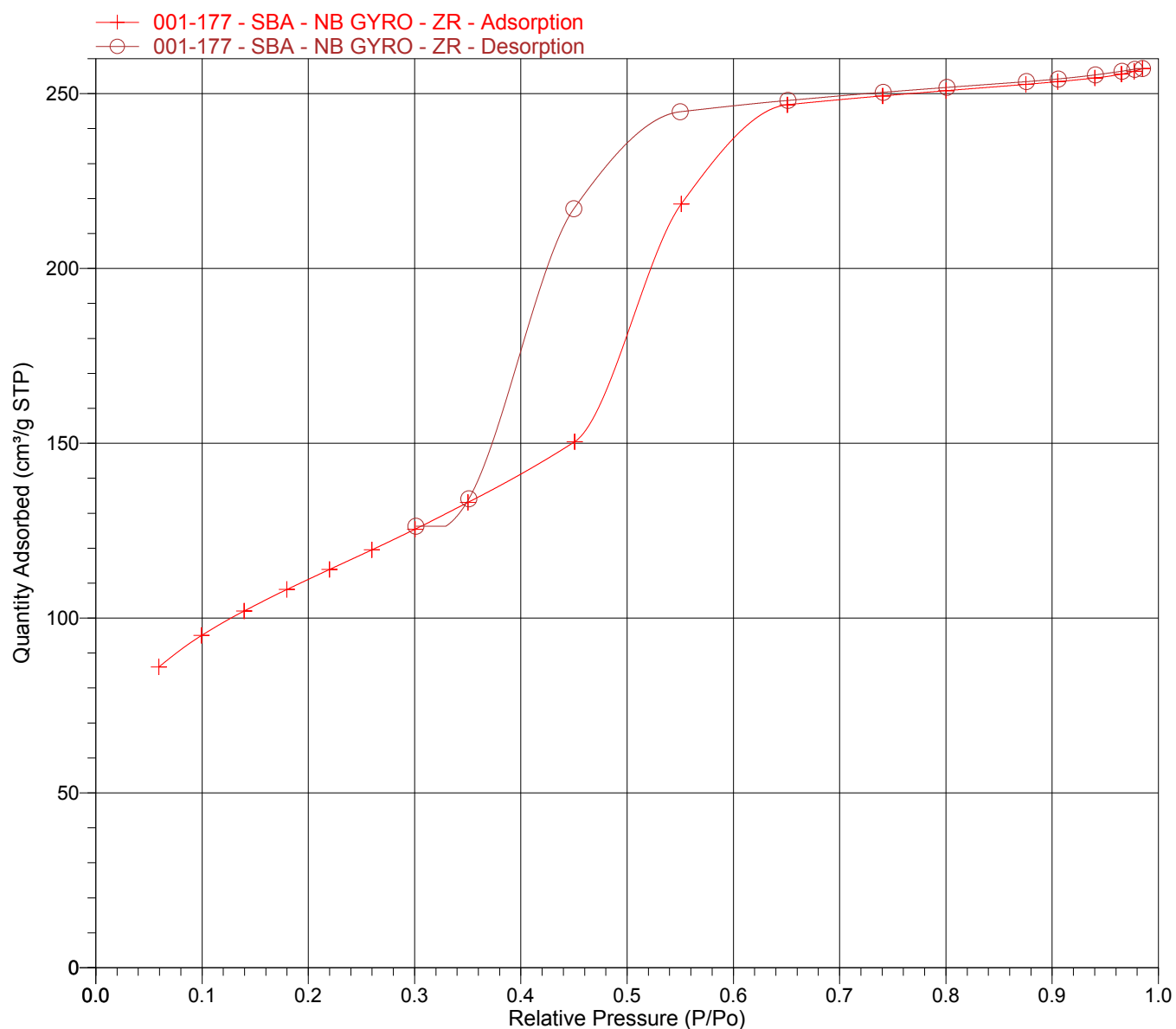
Page 3

Sample: 001-177 - SBA - NB GYRO - ZR  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\001-177.SMP

Started: 3/6/2018 5:01:19PM  
 Completed: 3/6/2018 8:46:43PM  
 Report Time: 4/20/2018 3:46:12PM  
 Free Space Diff.: -0.0077 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 699.287 mmHg  
 Sample Mass: 0.2469 g  
 Sample Density: 1.000 g/cm<sup>3</sup>  
 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

Page 4

Sample: 001-177 - SBA - NB GYRO - ZR  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\001-177.SMP

|                                           |                                         |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Started: 3/6/2018 5:01:19PM               | Analysis Adsorptive: N2                 |
| Completed: 3/6/2018 8:46:43PM             | Equilibration Time: 5 s                 |
| Report Time: 4/20/2018 3:46:12PM          | Sat. Pressure: 699.287 mmHg             |
| Free Space Diff.: -0.0077 cm <sup>3</sup> | Sample Mass: 0.2469 g                   |
| Free Space Type: Measured                 | Sample Density: 1.000 g/cm <sup>3</sup> |
| Evac. Rate: 500.0 mmHg/min                | Gemini Model: 2390 t                    |

#### BET Surface Area Report

BET Surface Area: 394.3365 ± 3.1859 m<sup>2</sup>/g  
 Slope: 0.010969 ± 0.000088 g/cm<sup>3</sup> STP  
 Y-Intercept: 0.000071 ± 0.000015 g/cm<sup>3</sup> STP  
 C: 156.453493  
 Qm: 90.5855 cm<sup>3</sup>/g STP  
 Correlation Coefficient: 0.9998717  
 Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm<sup>2</sup>

| Relative<br>Pressure<br>(P/Po) | Quantity<br>Adsorbed<br>(cm <sup>3</sup> /g STP) | 1/[Q(Po/P - 1)] |
|--------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------|
| 0.059410219                    | 85.9684                                          | 0.000735        |
| 0.099473437                    | 94.9796                                          | 0.001163        |
| 0.139822743                    | 101.9898                                         | 0.001594        |
| 0.179943032                    | 108.1334                                         | 0.002029        |
| 0.220002507                    | 113.8632                                         | 0.002477        |
| 0.259972463                    | 119.4752                                         | 0.002940        |



Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

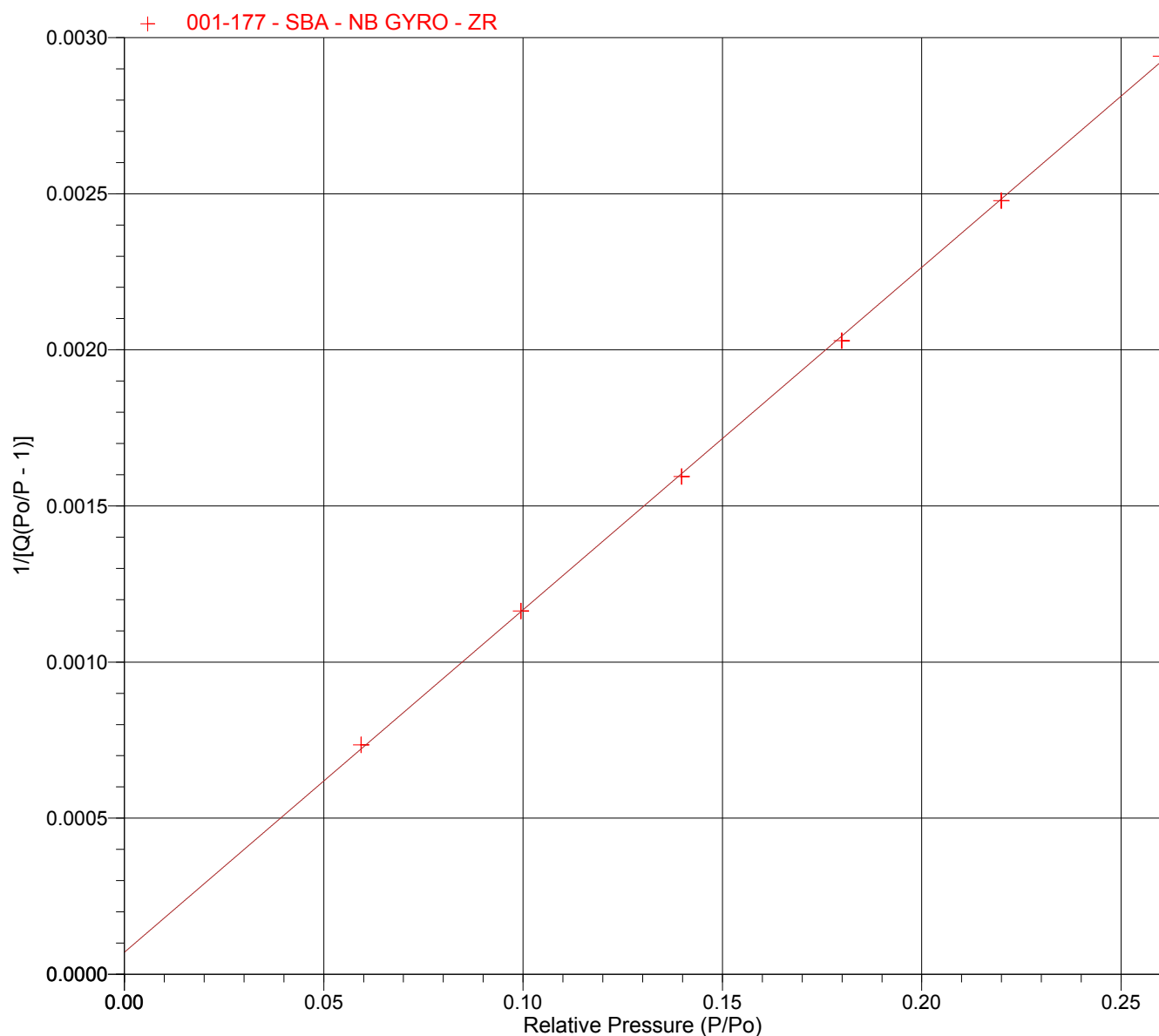
Page 5

Sample: 001-177 - SBA - NB GYRO - ZR  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\001-177.SMP

Started: 3/6/2018 5:01:19PM  
 Completed: 3/6/2018 8:46:43PM  
 Report Time: 4/20/2018 3:46:12PM  
 Free Space Diff.: -0.0077 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 699.287 mmHg  
 Sample Mass: 0.2469 g  
 Sample Density: 1.000 g/cm<sup>3</sup>  
 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

Page 6

Sample: 001-177 - SBA - NB GYRO - ZR  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\001-177.SMP

|                                           |                                         |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Started: 3/6/2018 5:01:19PM               | Analysis Adsorptive: N2                 |
| Completed: 3/6/2018 8:46:43PM             | Equilibration Time: 5 s                 |
| Report Time: 4/20/2018 3:46:12PM          | Sat. Pressure: 699.287 mmHg             |
| Free Space Diff.: -0.0077 cm <sup>3</sup> | Sample Mass: 0.2469 g                   |
| Free Space Type: Measured                 | Sample Density: 1.000 g/cm <sup>3</sup> |
| Evac. Rate: 500.0 mmHg/min                | Gemini Model: 2390 t                    |

#### Langmuir Surface Area Report

Langmuir Surface Area: 589.4394 ± 20.0735 m<sup>2</sup>/g  
 Slope: 0.007385 ± 0.000252 g/cm<sup>3</sup> STP  
 Y-Intercept: 0.209994 ± 0.030576 mmHg·g/cm<sup>3</sup> STP  
 b: 0.035169 1/mmHg  
 Qm: 135.4037 cm<sup>3</sup>/g STP  
 Correlation Coefficient: 0.997689  
 Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm<sup>2</sup>

| Pressure<br>(mmHg) | Quantity<br>Adsorbed<br>(cm <sup>3</sup> /g STP) | P/Q<br>(mmHg·g/cm <sup>3</sup><br>STP) |
|--------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------|
| 41.544815          | 85.9684                                          | 0.483                                  |
| 69.560516          | 94.9796                                          | 0.732                                  |
| 97.776276          | 101.9898                                         | 0.959                                  |
| 125.831886         | 108.1334                                         | 1.164                                  |
| 153.844971         | 113.8632                                         | 1.351                                  |
| 181.795456         | 119.4752                                         | 1.522                                  |



Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

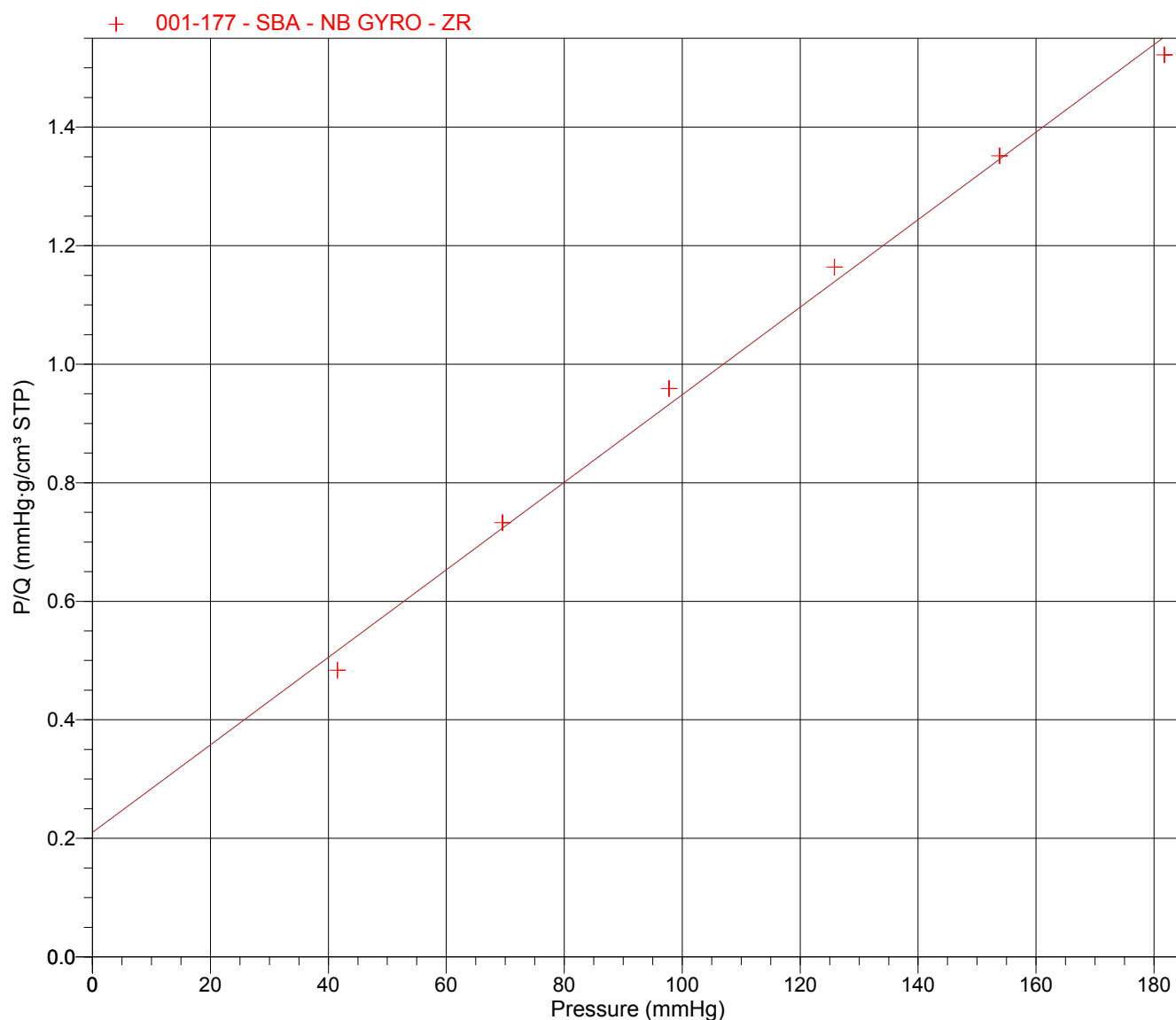
Page 7

Sample: 001-177 - SBA - NB GYRO - ZR  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\001-177.SMP

Started: 3/6/2018 5:01:19PM  
 Completed: 3/6/2018 8:46:43PM  
 Report Time: 4/20/2018 3:46:12PM  
 Free Space Diff.: -0.0077 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 699.287 mmHg  
 Sample Mass: 0.2469 g  
 Sample Density: 1.000 g/cm<sup>3</sup>  
 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 #: 254

Page 8

Sample: 001-177 - SBA - NB GYRO - ZR  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\001-177.SMP

|                                           |                                         |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Started: 3/6/2018 5:01:19PM               | Analysis Adsorptive: N2                 |
| Completed: 3/6/2018 8:46:43PM             | Equilibration Time: 5 s                 |
| Report Time: 4/20/2018 3:46:12PM          | Sat. Pressure: 699.287 mmHg             |
| Free Space Diff.: -0.0077 cm <sup>3</sup> | Sample Mass: 0.2469 g                   |
| Free Space Type: Measured                 | Sample Density: 1.000 g/cm <sup>3</sup> |
| Evac. Rate: 500.0 mmHg/min                | Gemini Model: 2390 t                    |

#### t-Plot Report

Micropore Volume: 0.018497 cm<sup>3</sup>/g  
 Micropore Area: 43.9800 m<sup>2</sup>/g  
 External Surface Area: 350.3565 m<sup>2</sup>/g  
 Slope: 226.504049 ± 2.359314 cm<sup>3</sup>/g·nm STP  
 Y-Intercept: 11.958012 ± 1.001176 cm<sup>3</sup>/g STP  
 Correlation Coefficient: 0.999837  
 Surface Area Correction Factor: 1.000  
 Density Conversion Factor: 0.0015468  
 Total Surface Area (BET): 394.3365 m<sup>2</sup>/g  
 Thickness Range: 0.35000 nm to 0.50000 nm  
 Thickness Equation: Harkins and Jura  

$$t = [ 13.99 / ( 0.034 - \log(P/P_o) ) ] ^{0.5}$$

| Relative<br>Pressure (P/P <sub>o</sub> ) | Statistical<br>Thickness (nm) | Quantity<br>Adsorbed<br>(cm <sup>3</sup> /g STP) |
|------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------------|
| 0.059410219                              | 0.33320                       | 85.9684                                          |
| 0.099473437                              | 0.36742                       | 94.9796                                          |
| 0.139822743                              | 0.39683                       | 101.9898                                         |
| 0.179943032                              | 0.42382                       | 108.1334                                         |
| 0.220002507                              | 0.44977                       | 113.8632                                         |
| 0.259972463                              | 0.47538                       | 119.4752                                         |
| 0.300590358                              | 0.50160                       | 125.3844                                         |
| 0.350381213                              | 0.53463                       | 133.0594                                         |
| 0.450829894                              | 0.60677                       | 150.4008                                         |
| 0.551011580                              | 0.69118                       | 218.4215                                         |



Centro Universitário da **FEI**

**Micromeritics Instrument Corp.**

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

Unit 1

Serial #: 254

Page 9

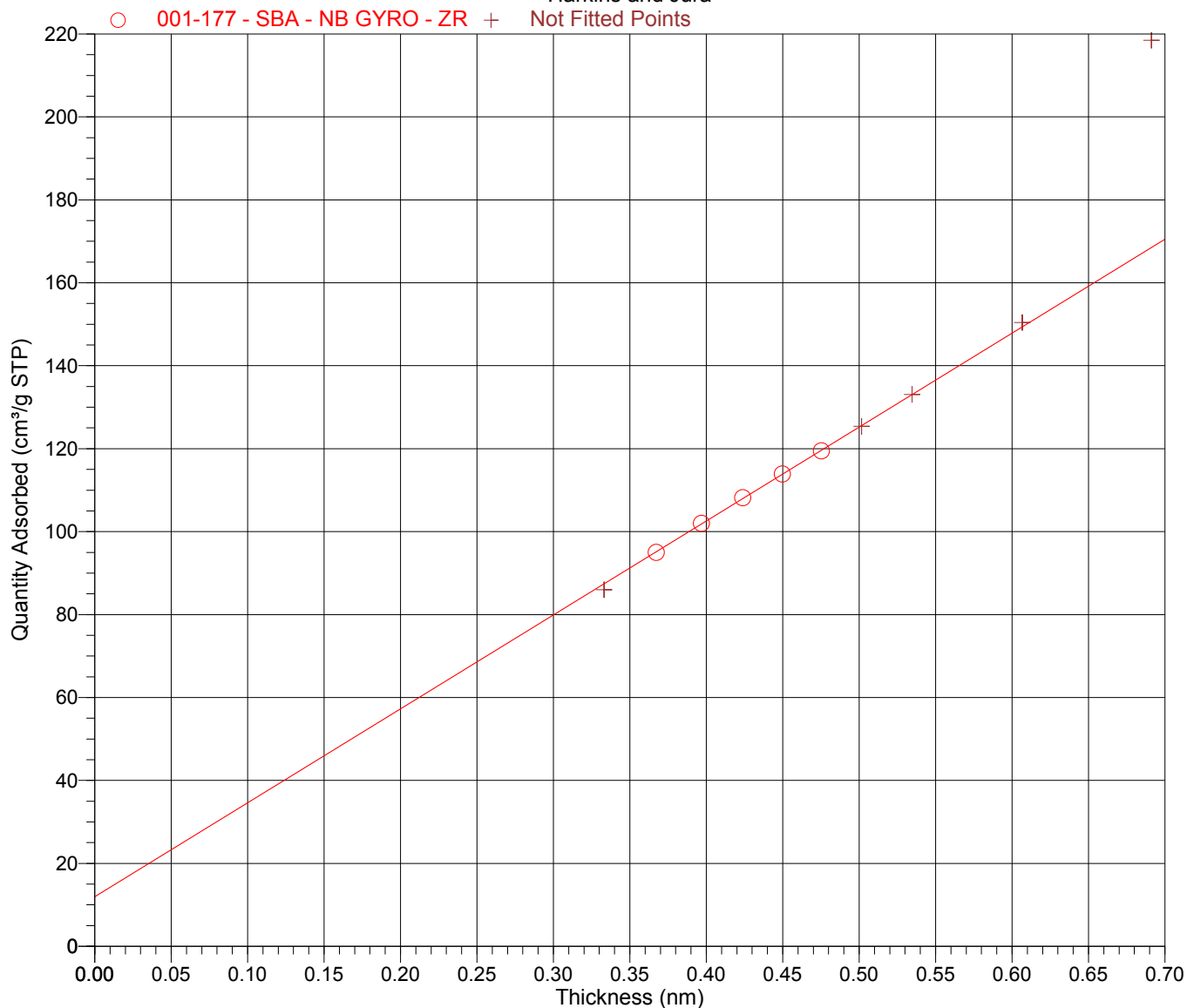
Sample: 001-177 - SBA - NB GYRO - ZR  
 Operator: Centro Universitario da FEI  
 Submitter:  
 File: C:\WIN2390\DATA\001-177.SMP

Started: 3/6/2018 5:01:19PM  
 Completed: 3/6/2018 8:46:43PM  
 Report Time: 4/20/2018 3:46:12PM  
 Free Space Diff.: -0.0077 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 699.287 mmHg  
 Sample Mass: 0.2469 g  
 Sample Density: 1.000 g/cm<sup>3</sup>  
 Gemini Model: 2390 t

### t-Plot

Harkins and Jura



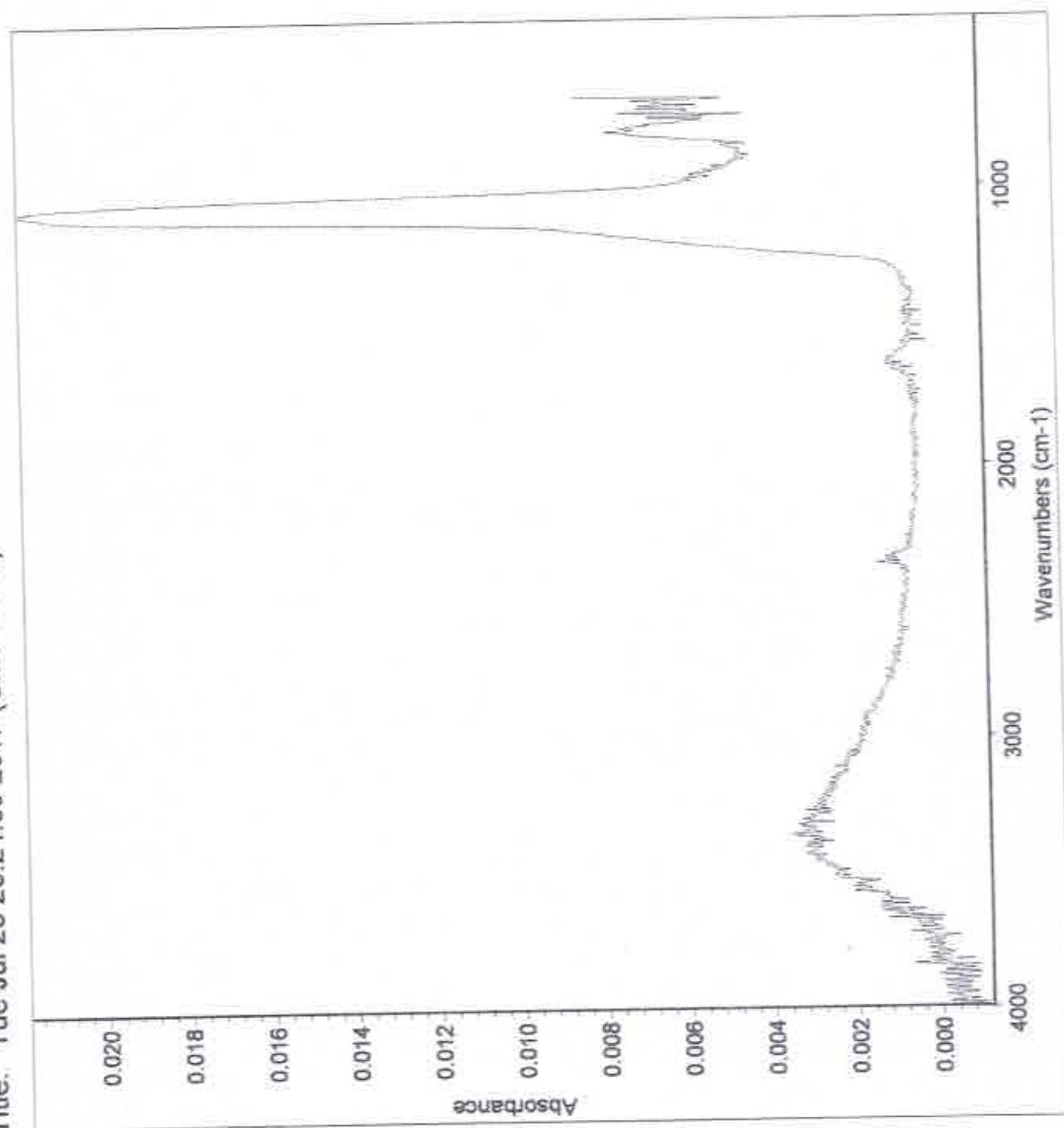
Title: Tue Jul 25 20:24:09 2017 (GMT-03:00)

THOMSON  
SCIENTIFIC

Number of sample scans: 32  
Number of background scans: 32  
Resolution: 4.000  
Sample gain: 8.0  
Optical velocity: 0.6329  
Aperture: 69.00

Detector: DTGS KBr  
Beamsplitter: KBr  
Source: IR

Comment:





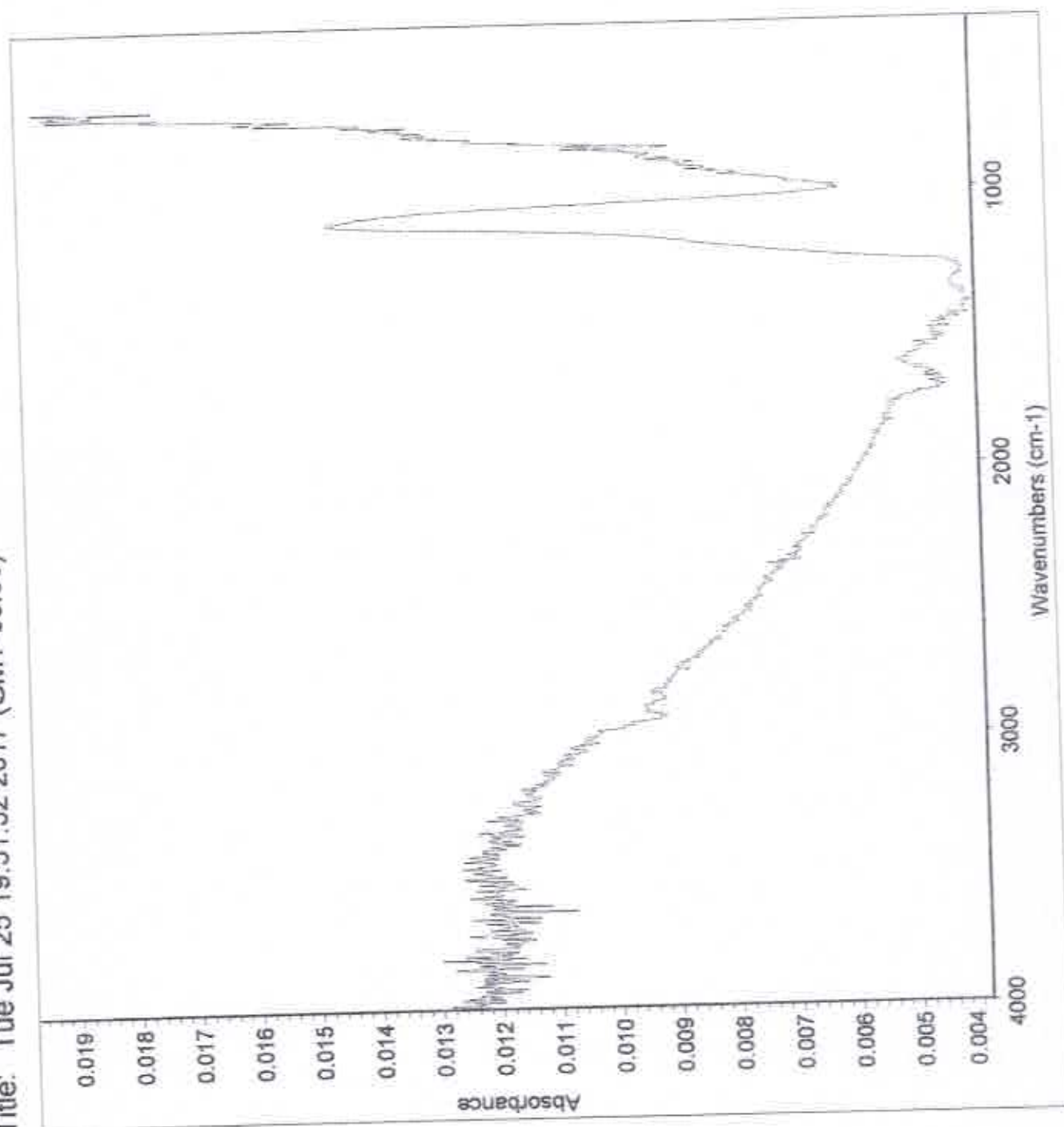
Title: Tue Jul 25 19:51:32 2017 (GMT-03:00)

THE WATKINS  
SCIENTIFIC

Number of sample scans: 32  
Number of background scans: 32  
Resolution: 4.000  
Sample gain: 8.0  
Optical velocity: 0.6329  
Aperture: 69.00

Detector: DTGS KBr  
Beamsplitter: KBr  
Source: IR

Comment:

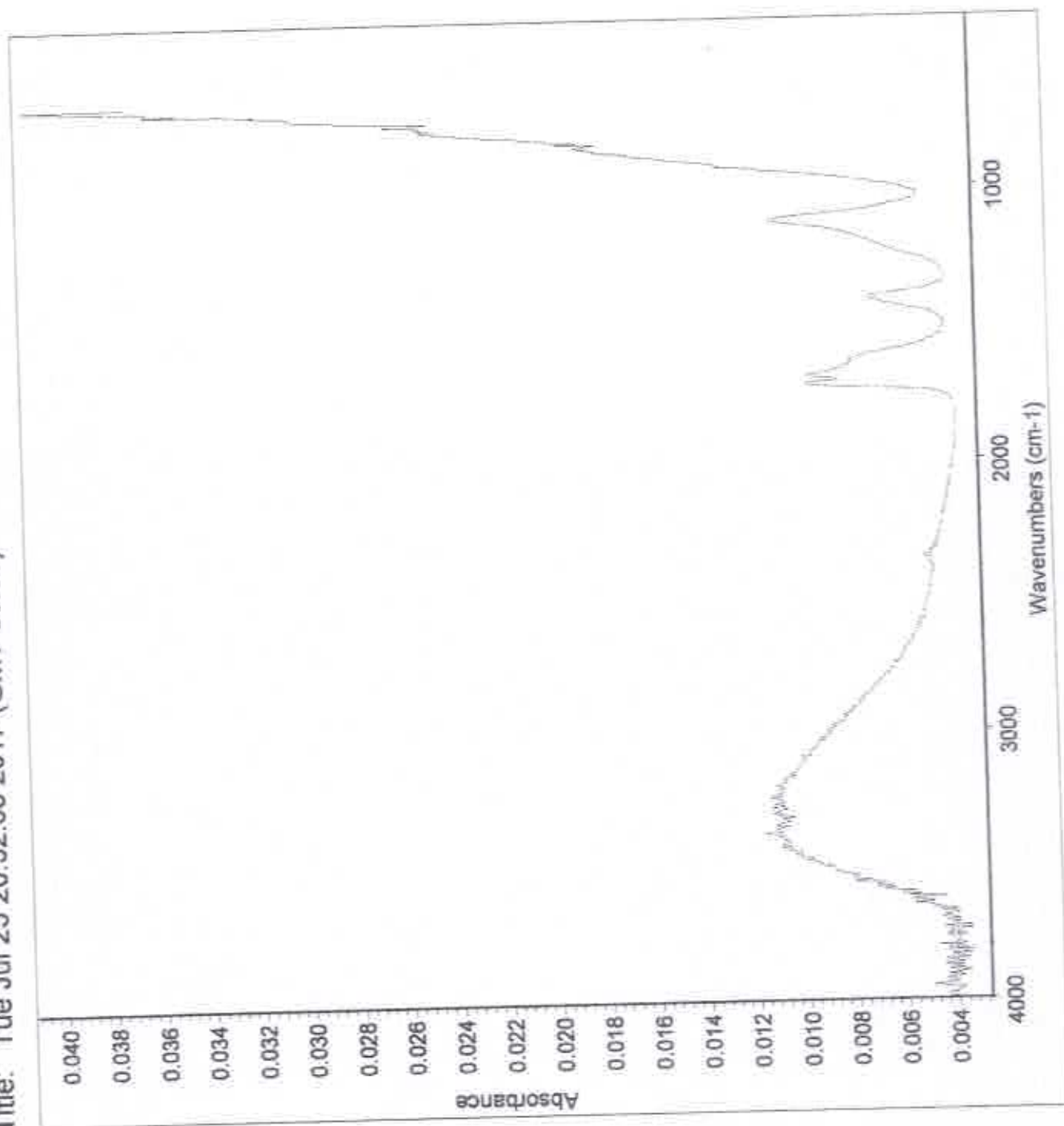


Title: Tue Jul 25 20:52:58 2017 (GMT-03:00)

Number of sample scans: 32  
 Number of background scans: 32  
 Resolution: 4.000  
 Sample gain: 8.0  
 Optical velocity: 0.6329  
 Aperture: 69.00

Detector: DTGS KBr  
 Beamsplitter: KBr  
 Source: IR

Comment:



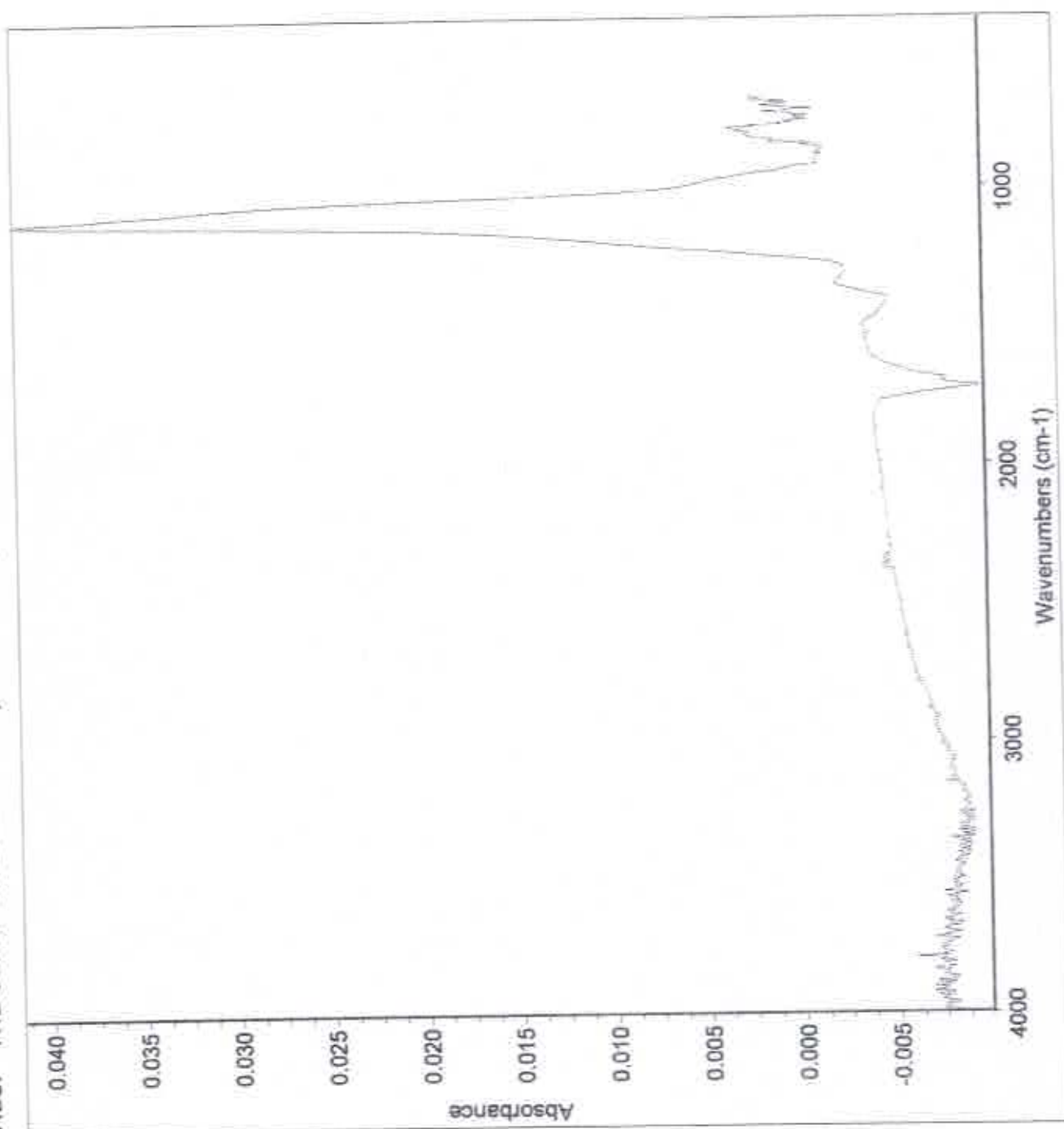
Title: Thu Jul 27 20:03:08 2017 (GMT-03:00)

ThermoFisher Scientific

Number of sample scans: 32  
Number of background scans: 32  
Resolution: 4.000  
Sample gain: 8.0  
Optical velocity: 0.6329  
Aperture: 69.00

Detector: DTGS KBr  
Beamsplitter: KBr  
Source: IR

Comment:

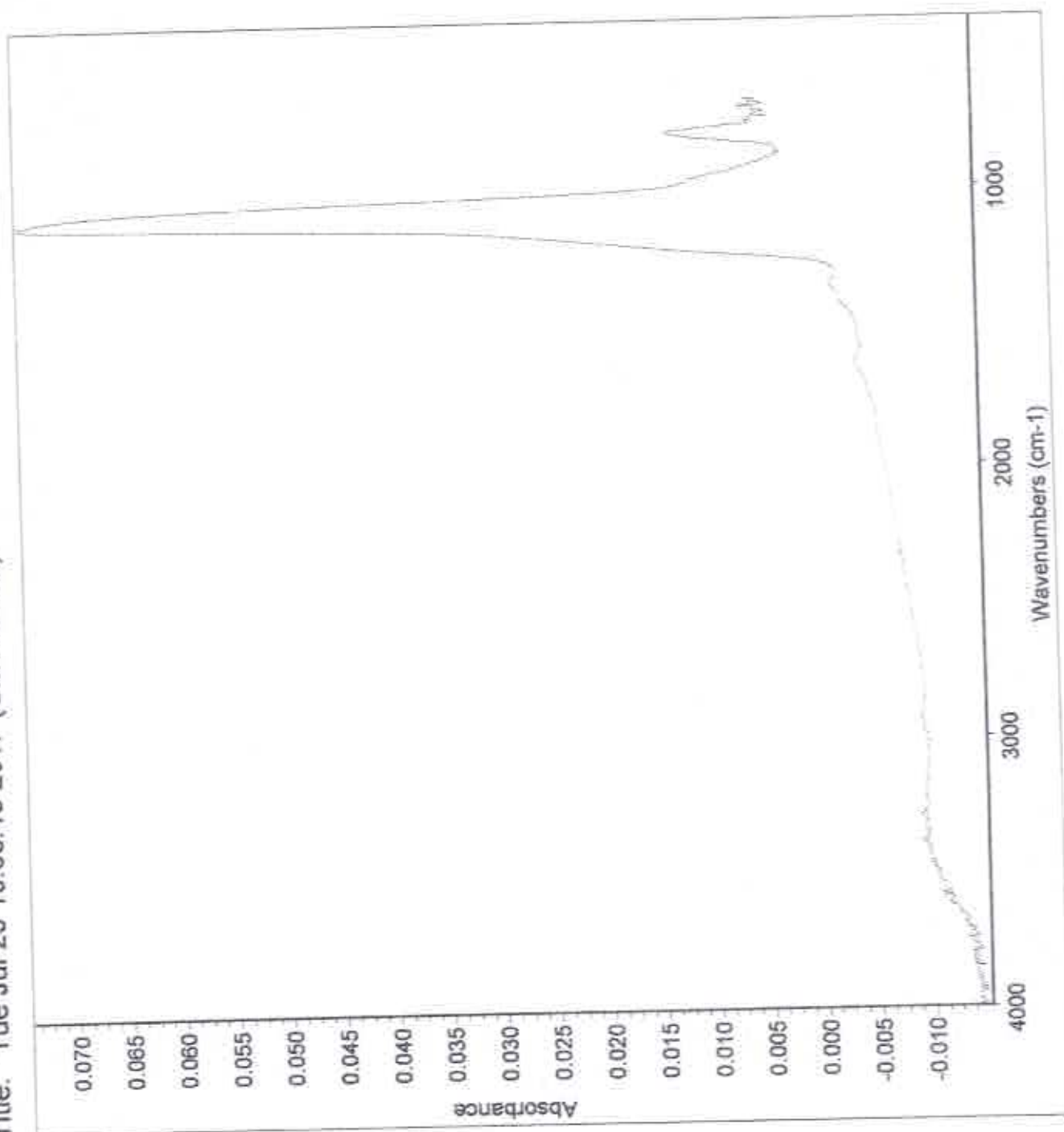


Title: Tue Jul 25 19:58:40 2017 (GMT-03:00)

Number of sample scans: 32  
 Number of background scans: 32  
 Resolution: 4.000  
 Sample gain: 8.0  
 Optical velocity: 0.6329  
 Aperture: 69.00

Detector: DTGS KBr  
 Beamsplitter: KBr  
 Source: IR

Comment:



**Cliente: ILIDIO LAZARIEVIEZ ANTONIO**

Endereço: Rua Comendador Alfaya Rodrigues, 240 – Apto 36 – Santos / SP.

Ordem de Serviço: SSD. 0413.17

**Data da apresentação para análise:** 29/08/2017**Data da análise:** 30/08/2017**Método de Análise:** Cromatografia Líquida de Alta Resolução e Detector de Ultravioleta

| Identificação da amostra                                                                                          | Concentração de Hidroximetilfurfural, µg/mL |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Amostra N°1<br>Catalisador: Ludox+ANO+ZrNO <sub>3</sub><br>Solução: DMSO+4,5% Frutose<br>Q=2,0mL/min              | 275                                         |
| Amostra N°2<br>Catalisador: Ludox+ANO+ZrNO <sub>3</sub><br>Solução: DMSO+4,5% Frutose<br>Q=1,0mL/min              | 855                                         |
| Amostra N°3<br>Catalisador: Ludox+ANO+ZrNO <sub>3</sub><br>Solução: DMSO+4,5% Frutose<br>Q=0,5mL/min              | 644                                         |
| Amostra N°4<br>Catalisador: Ludox+ANO+ZrNO <sub>3</sub><br>Solução: DMSO+4,5% Frutose<br>Q=0,25mL/min             | 1653                                        |
| Catalisador: Ludox AM+ANO+ZrNO <sub>3</sub><br>Solução: DMSO+H <sub>2</sub> O(80:20)+4,5% Frutose<br>Q=0,25mL/min | 107                                         |
| Catalisador: Ludox AM+ANO+ZrNO <sub>3</sub><br>Solução: DMSO+H <sub>2</sub> O(80:20)+4,5% Frutose<br>Q=2,0mL/min  | 75                                          |
| Catalisador: Ludox AM+ANO+ZrNO <sub>3</sub><br>Solução: DMSO+H <sub>2</sub> O(80:20)+4,5% Frutose<br>Q=1,0mL/min  | 49                                          |
| Catalisador: Ludox AM+ANO+ZrNO <sub>3</sub><br>Solução: DMSO+H <sub>2</sub> O(80:20)+4,5% Frutose<br>Q=0,5mL/min  | 199                                         |
| Catalisador: Ludox AM+ANO+ZrNO <sub>3</sub><br>Solução: DMSO+H <sub>2</sub> O(9:1)+4,5% Frutose<br>Q=0,5mL/min    | 83                                          |
| Catalisador: Ludox AM+ANO+ZrNO <sub>3</sub><br>Solução: DMSO+H <sub>2</sub> O(9:1)+4,5% Frutose<br>Q=0,25mL/min   | 278                                         |

| Identificação da amostra                                                                                                  | Concentração de Hidroximetilfurfural, µg/mL |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Catalisador: Ludox AM+ANO+ZrNO <sub>3</sub><br>Solução: DMSO+H <sub>2</sub> O(9:1)+4,5% Frutose<br>Q=1,0mL/min            | 47                                          |
| Catalisador: Ludox AM+ANO+ZrNO <sub>3</sub><br>Solução: DMSO+H <sub>2</sub> O(9:1)+4,5% Frutose<br>Q=2,0mL/min            | 40                                          |
| Catalisador: Ludox+ZrNO <sub>3</sub><br>Solução: DMSO+4,5% Frutose<br>Q=2,0mL/min                                         | 1989                                        |
| Catalisador: Ludox+ZrNO <sub>3</sub><br>Solução: DMSO+4,5% Frutose<br>Q=1,0mL/min                                         | 3458                                        |
| Amostra N°3<br>Catalisador: Ludox+ZrNO <sub>3</sub><br>Solução: DMSO+4,5% Frutose<br>Q=0,5mL/min                          | 11654                                       |
| Amostra N°4<br>Catalisador: Ludox+ZrNO <sub>3</sub><br>Solução: DMSO+4,5% Frutose<br>Q=0,25mL/min                         | 14316                                       |
| Amostra N°5<br>Catalisador: Ludox+ZrNO <sub>3</sub><br>Solução: DMSO+H <sub>2</sub> O(9:1)+4,5% Frutose<br>Q=2,0mL/min    | 163                                         |
| Amostra N°6<br>Catalisador: Ludox+ZrNO <sub>3</sub><br>Solução: DMSO+H <sub>2</sub> O(9:1)+4,5% Frutose<br>Q=1,0mL/min    | 208                                         |
| Amostra N°7<br>Catalisador: Ludox+ZrNO <sub>3</sub><br>Solução: DMSO+H <sub>2</sub> O(9:1)+4,5% Frutose<br>Q=0,5mL/min    | 569                                         |
| Amostra N°8<br>Catalisador: Ludox+ZrNO <sub>3</sub><br>Solução: DMSO+H <sub>2</sub> O(9:1)+4,5% Frutose<br>Q=0,25mL/min   | 1054                                        |
| Amostra N°9<br>Catalisador: Ludox+ZrNO <sub>3</sub><br>Solução: DMSO+H <sub>2</sub> O(80:20)+4,5% Frutose<br>Q=2,0mL/min  | 54                                          |
| Amostra N°10<br>Catalisador: Ludox+ZrNO <sub>3</sub><br>Solução: DMSO+H <sub>2</sub> O(80:20)+4,5% Frutose<br>Q=2,0mL/min | 61                                          |
| Amostra N°11<br>Catalisador: Ludox+ZrNO <sub>3</sub><br>Solução: DMSO+H <sub>2</sub> O(80:20)+4,5% Frutose<br>Q=2,0mL/min | 240                                         |
| Amostra N°12<br>Catalisador: Ludox+ZrNO <sub>3</sub><br>Solução: DMSO+H <sub>2</sub> O(80:20)+4,5% Frutose<br>Q=2,0mL/min | 365                                         |

| Identificação da amostra                                                                                                                | Concentração de Hidroximetilfurfural, µg/mL |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Amostra N°7<br>Solução: DMSO+4,5% Frutose<br>Q=2,0mL/min                                                                                | 16705                                       |
| Amostra N°8<br>Solução: DMSO+4,5% Frutose<br>Q=1,0mL/min                                                                                | 25281                                       |
| Amostra N°9<br>Solução: DMSO+4,5% Frutose<br>Q=0,5mL/min                                                                                | 34586                                       |
| Amostra N°10<br>Solução: DMSO+4,5% Frutose<br>Q=0,25mL/min                                                                              | 38139                                       |
| Amostra N°11<br>Solução: DMSO+H <sub>2</sub> O(9:1)+4,5% Frutose<br>Q=2,0mL/min                                                         | 4200                                        |
| Amostra N°12<br>Solução: DMSO+H <sub>2</sub> O(9:1)+4,5% Frutose<br>Q=1,0mL/min                                                         | 14036                                       |
| Amostra N°13<br>Solução: DMSO+H <sub>2</sub> O(9:1)+4,5% Frutose<br>Q=0,5mL/min                                                         | 13816                                       |
| Amostra N°14<br>Solução: DMSO+H <sub>2</sub> O(9:1)+4,5% Frutose<br>Q=0,25mL/min                                                        | 20250                                       |
| Amostra N°15<br>Solução: DMSO+H <sub>2</sub> O(80:20)+4,5% Frutose<br>Q=2,0mL/min                                                       | 1522                                        |
| Amostra N°16<br>Solução: DMSO+H <sub>2</sub> O(80:20)+4,5% Frutose<br>Q=1,0mL/min                                                       | 3208                                        |
| Amostra N°17<br>Solução: DMSO+H <sub>2</sub> O(80:20)+4,5% Frutose<br>Q=0,5mL/min                                                       | 10664                                       |
| Amostra N°18<br>Solução: DMSO+H <sub>2</sub> O(80:20)+4,5% Frutose<br>Q=0,25mL/min                                                      | 14051                                       |
| Amostra N°19<br>Solução: DMSO+4,5% Frutose<br>Q=2,0mL/min                                                                               | 52                                          |
| Amostra N°20<br>Solução: DMSO+4,5% Frutose<br>Q=1,0mL/min                                                                               | 31                                          |
| Amostra N°21<br>Solução: DMSO+4,5% Frutose<br>Q=0,5mL/min                                                                               | 38                                          |
| Amostra N°22<br>Solução: DMSO+4,5% Frutose<br>Q=0,25mL/min                                                                              | 65                                          |
| Amostra N°23<br>Catalisador: Ludox AM+Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>Solução: DMSO+H <sub>2</sub> O(9:1)+4,5% Frutose<br>Q=2,0mL/min | 54                                          |



| Identificação da amostra                                                                           | Concentração de Hidroximetilfurfural, µg/mL |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Amostra N°24<br>Catalisador: Ludox AM+Nb2O5<br>Solução: DMSO+H2O(9:1)+4,5% Frutose<br>Q=1,0mL/min  | 68                                          |
| Amostra N°25<br>Catalisador: Ludox AM+Nb2O5<br>Solução: DMSO+H2O(9:1)+4,5% Frutose<br>Q=0,5mL/min  | 62                                          |
| Amostra N°26<br>Catalisador: Ludox AM+Nb2O5<br>Solução: DMSO+H2O(9:1)+4,5% Frutose<br>Q=0,25mL/min | 15                                          |
| Amostra N°27<br>Catalisador: NiO2<br>Solução: DMSO+H2O(80:20)+4,5% Frutose<br>Q=2,0mL/min          | 8                                           |
| Amostra N°28<br>Catalisador: NiO2<br>Solução: DMSO+H2O(80:20)+4,5% Frutose<br>Q=1,0mL/min          | 80                                          |
| Amostra N°29<br>Catalisador: NiO2<br>Solução: DMSO+H2O(80:20)+4,5% Frutose<br>Q=0,5mL/min          | 555                                         |
| Amostra N°30<br>Catalisador: NiO2<br>Solução: DMSO+H2O(80:20)+4,5% Frutose<br>Q=0,25mL/min         | 71                                          |
| Catalisador: Ludox AM+ANO+Nb2O5<br>Solução: DMSO+H2O(80:20)+4,5% Frutose<br>Q=1,0mL/min            | 45                                          |
| Catalisador: Ludox AM+ANO+Nb2O5<br>Solução: DMSO+H2O(80:20)+4,5% Frutose<br>Q=0,25mL/min           | 71                                          |
| Catalisador: Ludox AM+ANO+Nb2O5<br>Solução: DMSO+H2O(80:20)+4,5% Frutose<br>Q=0,5mL/min            | 30                                          |
| Catalisador: Ludox AM+ANO+Nb2O5<br>Solução: DMSO+H2O(80:20)+4,5% Frutose<br>Q=2,0mL/min            | 15                                          |
| Amostra N°31<br>Catalisador: Ludox AM+ANO+Nb2O5<br>Solução: DMSO+4,5% Frutose<br>Q=2,0mL/min       | 51                                          |
| Amostra N°32<br>Catalisador: Ludox AM+ANO+Nb2O5<br>Solução: DMSO+4,5% Frutose<br>Q=1,0mL/min       | 61                                          |
| Amostra N°33<br>Catalisador: Ludox AM+ANO+Nb2O5<br>Solução: DMSO+4,5% Frutose<br>Q=0,5mL/min       | 138                                         |



| Identificação da amostra                                                                               | Concentração de Hidroximetilfurfural, µg/mL |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Amostra N°34<br>Catalisador: Ludox AM+ANO+Nb2O5<br>Solução: DMSO+4,5% Frutose<br>Q=0,25mL/min          | 323                                         |
| Amostra N°37<br>Catalisador: Ludox AM+ANO+Nb2O5<br>Solução: DMSO+H2O(9:1)+4,5% Frutose<br>Q=2,0mL/min  | 43                                          |
| Amostra N°38<br>Catalisador: Ludox AM+ANO+Nb2O5<br>Solução: DMSO+H2O(9:1)+4,5% Frutose<br>Q=1,0mL/min  | 16                                          |
| Amostra N°39<br>Catalisador: Ludox AM+ANO+Nb2O5<br>Solução: DMSO+H2O(9:1)+4,5% Frutose<br>Q=0,5mL/min  | 21                                          |
| Amostra N°40<br>Catalisador: Ludox AM+ANO+Nb2O5<br>Solução: DMSO+H2O(9:1)+4,5% Frutose<br>Q=0,25mL/min | 28                                          |
| Catalisador: Ludox+ANO(1:1)<br>Solução: DMSO+H2O(80:20)+4,5% Frutose<br>Q=2,0mL/min                    | 6                                           |
| Catalisador: Ludox+ANO(1:1)<br>Solução: DMSO+H2O(80:20)+4,5% Frutose<br>Q=1,0mL/min                    | 32                                          |
| Catalisador: Ludox+ANO(1:1)<br>Solução: DMSO+H2O(80:20)+4,5% Frutose<br>Q=0,5mL/min                    | 10                                          |
| Catalisador: Ludox+ANO(1:1)<br>Solução: DMSO+H2O(80:20)+4,5% Frutose<br>Q=0,25mL/min                   | 157                                         |
| Catalisador: Ludox+ANO(1:1)<br>Solução: DMSO+H2O(9:1)+4,5% Frutose<br>Q=2,0mL/min                      | 14                                          |
| Catalisador: Ludox+ANO(1:1)<br>Solução: DMSO+H2O(9:1)+4,5% Frutose<br>Q=1,0mL/min                      | 8                                           |
| Catalisador: Ludox+ANO(1:1)<br>Solução: DMSO+H2O(9:1)+4,5% Frutose<br>Q=0,5mL/min                      | 12                                          |
| Catalisador: Ludox+ANO(1:1)<br>Solução: DMSO+H2O(9:1)+4,5% Frutose<br>Q=0,25mL/min                     | 9                                           |
| Catalisador: Ludox AM+ANO(1:1)<br>Solução: DMSO+4,5% Frutose<br>Q=2,0mL/min                            | 205                                         |
| Catalisador: Ludox AM+ANO(1:1)<br>Solução: DMSO+4,5% Frutose<br>Q=1,0mL/min                            | 387                                         |

| Identificação da amostra                                                     | Concentração de Hidroximetilfurfural, µg/mL |
|------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Catalisador: Ludox AM+ANO(1:1)<br>Solução: DMSO+4,5% Frutose<br>Q=0,5mL/min  | 296                                         |
| Catalisador: Ludox AM+ANO(1:1)<br>Solução: DMSO+4,5% Frutose<br>Q=0,25mL/min | 321                                         |

**Notas:**

- 1 - A amostra foi fornecida pelo interessado. O resultado e dados são válidos somente para a amostra analisada.
- 2 - O remanescente da amostra foi devolvido para o Cliente.
- 3 - Limite de quantificação 1µg/mL.

**Siglas**

µg/mL = microgramas por mililitro.

Santo André, 1 de setembro de 2017.

Antonio Carlos Cardille  
CRQ IV 04212703  
Químico Responsável

Não é permitida a reprodução parcial deste documento sem a autorização por escrito.

**Cliente:** ILIDIO LAZARIEVIEZ ANTONIO

Endereço: Rua Comendador Alfaya Rodrigues, 240 – Apto 36 – Santos / SP.

Ordem de Serviço: SSD. 0221.18

**Data da apresentação para análise:** 06/06/2018**Data da análise:** 08/06/2018**Método de Análise:** Cromatografia Líquida de Alta Resolução e Detector de Ultravioleta

| Identificação da amostra               | Concentração de Hidroximetilfurfural, µg/mL |
|----------------------------------------|---------------------------------------------|
| Amostra N°1<br>SGC65OH ácida - Q = 1   | 16108,9                                     |
| Amostra N°2<br>SGC65OH ácida - Q = 3   | 23436,9                                     |
| Amostra N°3<br>SGC65OH ácida - Q = 4   | 25562,9                                     |
| Amostra N°4<br>SGC65OH ácida - Q = 2   | 33370,2                                     |
| Amostra N°5<br>SGC65OH ácida - Q = 7   | 11311,8                                     |
| Amostra N°6<br>SGC65OH ácida - Q = 11  | 58212,2                                     |
| Amostra N°7<br>SGC65OH ácida - Q = 6   | 26068,4                                     |
| Amostra N°8<br>SGC65OH ácida - Q = 9   | 5895,7                                      |
| Amostra N°9<br>SGC65OH ácida - Q = 8   | 67165,5                                     |
| Amostra N°10<br>SGC65OH ácida - Q = 5  | 47459,7                                     |
| Amostra N°11<br>SGC65OH ácida - Q = 10 | 19677,9                                     |
| Amostra N°12<br>SGC65OH ácida - Q = 12 | 29892,9                                     |
| Amostra N°1<br>MCM41 Nb - Q = 3        | 37,4                                        |
| Amostra N°2<br>MCM41 Nb - Q = 8        | 186,9                                       |
| Amostra N°3<br>MCM41 Nb - Q = 5        | 47,6                                        |
| Amostra N°4<br>MCM41 Nb - Q = 2        | 68,2                                        |
| Identificação da amostra               | Concentração de Hidroximetilfurfural, µg/mL |
| Amostra N°5<br>MCM41 Nb - Q = 6        | 5211                                        |

|                                                                                                                                                                                    |                                                    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Amostra N°6<br>MCM41 Nb - Q = 12                                                                                                                                                   | 5,9                                                |
| Amostra N°7<br>MCM41 Nb - Q = 11                                                                                                                                                   | 13,8                                               |
| Amostra N°8<br>MCM41 Nb - Q = 9                                                                                                                                                    | 39,1                                               |
| Amostra N°9<br>MCM41 Nb - Q = 10                                                                                                                                                   | 11,7                                               |
| Amostra N°10<br>MCM41 Nb - Q = 1                                                                                                                                                   | 7,7                                                |
| Amostra N°11<br>MCM41 Nb - Q = 7                                                                                                                                                   | 30,6                                               |
| Amostra N°12<br>MCM41 Nb - Q = 4                                                                                                                                                   | 14,3                                               |
| Amostra N°1<br>SBA Nb - Q = 5                                                                                                                                                      | 7,3                                                |
| Amostra N°2<br>SBA Nb - Q = 4                                                                                                                                                      | 22,2                                               |
| Amostra N°3<br>SBA Nb - Q = 1                                                                                                                                                      | 12,7                                               |
| Amostra N°4<br>SBA Nb - Q = 10                                                                                                                                                     | 5,9                                                |
| Amostra N°5<br>SBA Nb - Q = 12                                                                                                                                                     | 12,5                                               |
| Amostra N°6<br>SBA Nb - Q = 3                                                                                                                                                      | 19,2                                               |
| Amostra N°7<br>SBA Nb - Q = 7                                                                                                                                                      | 24,8                                               |
| Amostra N°8<br>SBA Nb - Q = 2                                                                                                                                                      | 24,3                                               |
| Amostra N°9<br>SBA Nb - Q = 9                                                                                                                                                      | 21,8                                               |
| Amostra N°10<br>SBA Nb - Q = 8                                                                                                                                                     | 76,8                                               |
| Amostra N°11<br>SBA Nb - Q = 6                                                                                                                                                     | 37,6                                               |
| Amostra N°12<br>SBA Nb - Q = 11                                                                                                                                                    | 24,6                                               |
| Amostra N°1<br>SBA Zr - Q = 3                                                                                                                                                      | 3203,8                                             |
| <b>Identificação da amostra</b>                                                                                                                                                    | <b>Concentração de Hidroximetilfurfural, µg/mL</b> |
| Amostra N°2<br>SBA Zr - Q = 6                                                                                                                                                      | 5,7                                                |
| Amostra N°3<br>SBA Zr - Q = 2                                                                                                                                                      | 465,7                                              |
| Amostra N°4<br>SBA Zr - Q = 1                                                                                                                                                      | 287,6                                              |
| Avenida da Paz, 465, 7 - Bairro Campestre<br>CEP: 09080-607 • Santo André • SP<br>Tel.: 11 4991-5280 • Fax: 11 4991-1890<br>solutech@287,6techlab.com.br<br>www.solutechlab.com.br |                                                    |

|                                 |                                                    |
|---------------------------------|----------------------------------------------------|
| Amostra N°5<br>SBA Zr - Q = 8   | 2970,6                                             |
| Amostra N°6<br>SBA Zr - Q = 10  | 2918,3                                             |
| Amostra N°7<br>SBA Zr - Q = 4   | 2744,7                                             |
| Amostra N°8<br>SBA Zr - Q = 5   | 64,6                                               |
| Amostra N°9<br>SBA Zr - Q = 11  | 266,4                                              |
| Amostra N°10<br>SBA Zr - Q = 9  | 59,7                                               |
| Amostra N°11<br>SBA Zr - Q = 7  | 105,0                                              |
| Amostra N°12<br>SBA Zr - Q = 12 | 151,5                                              |
| Amostra N°1<br>MCM Zr - Q = 6   | 179,4                                              |
| Amostra N°2<br>MCM Zr - Q = 7   | 995,9                                              |
| Amostra N°3<br>MCM Zr - Q = 11  | 727,5                                              |
| Amostra N°4<br>MCM Zr - Q = 3   | 94,8                                               |
| Amostra N°5<br>MCM Zr - Q = 2   | 1171,6                                             |
| Amostra N°6<br>MCM Zr - Q = 10  | 1421,8                                             |
| Amostra N°7<br>MCM Zr - Q = 8   | 258,5                                              |
| Amostra N°8<br>MCM Zr - Q = 4   | 281,9                                              |
| Amostra N°9<br>MCM Zr - Q = 1   | 232,7                                              |
| Amostra N°10<br>MCM Zr - Q = 5  | 1794,4                                             |
| <b>Identificação da amostra</b> | <b>Concentração de Hidroximetilfurfural, µg/mL</b> |
| Amostra N°11<br>MCM Zr - Q = 12 | 616,8                                              |
| Amostra N°12<br>MCM Zr - Q = 9  | 1,8                                                |

**Notas:**

1 - A amostra foi fornecida pelo interessado. O resultado e dados são válidos somente para a amostra analisada.

2 - O remanescente da amostra foi devolvido para o Cliente.

3 - Limite de quantificação 1µg/mL.

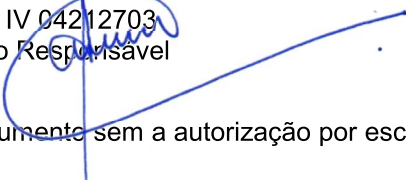
Avenida da Paz, 152 • Bairro Campestre  
 CEP: 09080-607 • Santo André • SP  
 Tel.: 11 4991-5280 • Fax: 11 4991-1890  
 solutech@solutechlab.com.br  
 www.solutechlab.com.br

**Siglas**

µg/mL = microgramas por mililitro.

Santo André, 12 de junho de 2018.

Antonio Carlos Cardille  
CRQ IV 04212703  
Químico Responsável



Não é permitida a reprodução parcial deste documento sem a autorização por escrito.

# Enzytec™ Liquid D-Glucose/D-Fructose

17.03.2017

Ref. E8160

page 1 / 1

Enzymatic assay for foodstuff and other sample materials  
2 x 50 ml R1 + 2 x 12.5 ml R2 + 2 x 12.5 ml R3 (50 assays)

For *in vitro* use only  
Store between +2 and +8°C

## Principle

Enzymatic test with Hexokinase (HK), Phosphoglucose Isomerase (PGI) and Glucose-6-Phosphate Dehydrogenase (G6P-DH). NADH is produced and is measured at 340 nm:

D-Fructose + ATP  $\xrightarrow{\text{HK}}$  Fructose-6-Phosphate + ADP

D-Glucose + ATP  $\xrightarrow{\text{HK}}$  Glucose-6-Phosphate + ADP

Fructose-6-Phosphate  $\xrightarrow{\text{PGI}}$  Glucose-6-Phosphate

G-6-P + NAD<sup>+</sup>  $\xrightarrow{\text{G6P-DH}}$  Gluconate-6-P + NADH + H<sup>+</sup>

## Reagents

The reagents are ready-to-use:

#1: Reagent 1, approx. 50 ml x 2 vials (NAD, buffer)

#2: Reagent 2, approx. 12.5 ml x 2 vials (HK, G6P-DH)

#3: Reagent 3, approx. 12.5 ml x 2 vials (PGI)

The reagents are stable up to the end of the indicated month of expiry, if stored at 2 - 8 °C. Do not freeze the reagents. Let the reagents reach the laboratory temperature before use (20 - 25 °C).

The general safety rules for working in chemical laboratories should be applied. Do not swallow! Avoid contact with skin and mucous membranes.

This kit may contain further hazardous substances. For hazard notes on the contained substances, please refer to the appropriate material safety data sheets (MSDS) for this product, available online at [www.r-biopharm.com](http://www.r-biopharm.com). After use, the reagents can be disposed of with the laboratory waste. Packaging materials may be recycled.

## Sample preparation

- Use clear, colourless and pH-neutral liquid samples directly, or after dilution into the relevant measuring range (see test performance)
- Filter or centrifuge turbid solutions
- Degas samples containing carbon dioxide
- Clarify samples containing proteins or fat with Carrez clarification
- Crush and homogenize solid or semi-solid samples and extract with water; filtrate or centrifuge, or use Carrez clarification if necessary
- For fat containing samples, weigh sample into a volumetric flask (min. 50 ml) and extract with hot water; cool to allow the fat to separate; make up to the mark with water, remove the fatty layer on the top and filter the aqueous part
- Adjust the pH to approx. 8.0 by adding KOH / NaOH to acidic samples or by adding HCl to alkaline samples

## Assay procedure

Wavelength: 340 nm, Hg 334 nm, Hg 365 nm  
Optical path: 1 cm  
Temperature: 20 - 25 °C / 37 °C  
Measurement: Against air or against water  
Sample solution: 20 - 1500 mg/l

|                                                                                                                                                         | Reagent Blank (RB) | Samples |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|---------|
| <b>Sample / Standard</b>                                                                                                                                | -                  | 100 µl  |
| <b>Dist. water</b>                                                                                                                                      | 100 µl             | -       |
| <b>Reagent 1</b>                                                                                                                                        | 2000 µl            | 2000 µl |
| Mix, incubate for 1 min. at 37 °C or 3 min. at 20 - 25 °C. Read absorbance A1, then add:                                                                |                    |         |
| <b>Reagent 2</b>                                                                                                                                        | 500 µl             | 500 µl  |
| Mix, wait until the end of the reaction (incubation for approx. <b>10 min. at 37°C</b> or approx. 15 min. at 20 - 25 °C). Read absorbance A2, then add: |                    |         |
| <b>Reagent 3</b>                                                                                                                                        | 500 µl             | 500 µl  |
| Mix, wait till the end of the reaction (incubation for approx. <b>10 min. at 37°C</b> or approx. 15 min. at 20 - 25°C). Read absorbance A3.             |                    |         |

Reagent blank must be performed once for every run, and subtracted from every sample during calculation of results.

## Calculation of results

### D-Glucose

$$\Delta A = (A_2 - df \times A_1)_{\text{sample}} - (A_2 - df \times A_1)_{\text{RB}}$$

With df = dilution factor of optical densities, because of reagent volumes:

$$df = (\text{sample volume} + R1) / (\text{sample volume} + R1 + R2) = 0.808.$$

$$c = (V \times MW \times \Delta A) / (\epsilon \times d \times v \times 1000) \quad [\text{in g/l of D-glucose}]$$

$$c = (2.600 \times 180.16 \times \Delta A) / (\epsilon \times 1 \times 0.1 \times 1000)$$

It results for the determination at 340 nm ( $\epsilon = 6.3 \text{ l} \times \text{mmol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ ):

$$C_{\text{D-Glucose}} [\text{g/l}] = 0.744 \times \Delta A$$

### D-Fructose

$$\Delta A = (A_3 - df \times A_2)_{\text{sample}} - (A_3 - df \times A_2)_{\text{RB}}$$

With df = dilution factor of optical densities, because of reagent volumes:

$$df = (\text{sample volume} + R1 + R2) / (\text{sample volume} + R1 + R2 + R3) = 0.839.$$

$$c = (V \times MW \times \Delta A) / (\epsilon \times d \times v \times 1000) \quad [\text{in g/l of D-Fructose}]$$

$$c = (3.100 \times 180.16 \times \Delta A) / (\epsilon \times 1 \times 0.1 \times 1000)$$

It results for the determination at 340 nm ( $\epsilon = 6.3 \text{ l} \times \text{mmol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ ):

$$C_{\text{D-Fructose}} [\text{g/l}] = 0.887 \times \Delta A$$

### D-Glucose and D-Fructose without differentiation

Add reagent 2 and reagent 3 simultaneously and incubate only once.

$$\Delta A = (A_2 - df \times A_1)_{\text{sample}} - (A_2 - df \times A_1)_{\text{RB}}$$

With df = dilution factor of optical densities, because of reagent volumes:

$$df = (\text{sample volume} + R1) / (\text{sample volume} + R1 + R2 + R3) = 0.677.$$

$$c = (V \times MW \times \Delta A) / (\epsilon \times d \times v \times 1000) \quad [\text{g/l of D-glucose/D-Fructose}]$$

$$c = (3.100 \times 180.16 \times \Delta A) / (\epsilon \times 1 \times 0.1 \times 1000)$$

It results for the determination at 340 nm ( $\epsilon = 6.3 \text{ l} \times \text{mmol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ ):

$$C_{\text{D-Glucose / D-Fructose}} [\text{g/l}] = 0.887 \times \Delta A$$

### Calculation in solid samples

$$\text{Content } [\text{g}/100 \text{ g}] = \frac{C_{\text{D-Glucose / D-Fructose}} [\text{g/l}]}{\text{weight}_{\text{sample}} [\text{g/l}]} \times 100$$

## Test performance

### Specificity

The test is specific for D-Glucose and D-Fructose. No interference was observed for Galactose, Lactose, Maltose, Mannitol, Sorbitol and Sucrose. Mannose shows no interferences up to 5 g/l but leads to low recoveries at higher concentrations. If the D-Glucose/ D-Fructose ratio is higher than 10:1, the precision of the D-Fructose determination decreases.

### Measuring range

The test determines Glucose and Fructose concentrations from 20 to 1500 mg/l (total for the two sugars). When values exceed this range, samples should be diluted into the range 100 - 1500 mg/l with dist. water. The dilution factor has to be considered in the calculation.

### Sensitivity

The Limit of Detection (LoD) and Limit of Quantification (LoQ) were determined according to the method DIN 32645:2008-11:

- LoD = 4.0 mg/l
- LoQ = 10 mg/l

### Automation

Application sheets for automated systems are available on request.

### Disclaimer

The data corresponds to our present state of technology and provides information on our products and their uses. R-Biopharm makes no warranty of any kind, either expressed or implied, except that the materials from which its products are made are of standard quality. Defective products will be replaced. There is no warranty of merchantability of this product, or of the fitness of the product for any purpose. R-Biopharm shall not be liable for any damages, including special or consequential damage, or expense arising directly or indirectly from the use of this product.