

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

“Estudo do efeito dos parâmetros de síntese da Sn-MCM-41 e Sn-SBA-15 em suas propriedades estruturais, texturais e catalíticas na isomerização de glicose”

Eduardo Scolari*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA INORGÂNICA.

Orientador: Prof. Dr. Jean Marcel Ribeiro Gallo

*** bolsista CAPES**

**São Carlos – SP
2019**

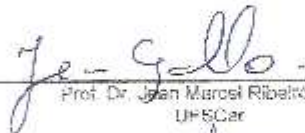



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Eduardo Soriani, realizada em 19/02/2019.


Prof. Dr. Jean Marcel Ribello Gallo
UFSCar


Prof. Dr. Edson Fabrício Sitta
UFSCar


Profa. Dra. Maria Inês Trapp
UFSCar

Dedico aos meus pais.

“Life is what happens while you’re busy making other plans”
John Lennon.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Agradeço aos meus pais por tudo que fizeram e fazem por mim. Priorizando meu bem-estar ao deles. Sem este apoio atingir meus objetivos seria impossível.

Agradeço ao meu orientador Jean Marcel Ribeiro Gallo: Pela acolhida ao seu grupo de pesquisa e a academia, pelos ensinamentos repassados de forma atenciosa, compreensão e paciência comigo.

Agradeço a UFSCar pela oportunidade de estar em um centro acadêmico de excelência e poder viver esta experiência por completo. Agregou muito ao meu crescimento profissional e principalmente como cidadão.

Agradeço a CAPES pela bolsa de estudos concedida, o que viabilizou a minha permanência junto ao programa de Pós-Graduação em Química da UFSCAR.

Agradeço a FAPESP pelo financiamento do grupo de pesquisa GreenCat através do processo 2016/02128-2.

Agradeço a ajuda e amizade dos membros do grupo de pesquisa GreenCat. Em especial ao amigo Pedro H. Finger que me auxiliou do começo ao fim dessa etapa, e a amiga Juliana Pimenta Lorenti pela parceria no desenvolvimento do projeto.

Agradeço as demais pessoas que de alguma forma tenham me auxiliado na conclusão deste trabalho.

Meu muito obrigado a todos.

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1.: Relação parâmetros de síntese e nomenclatura atribuída para MCM-41 sintetizada com NH_4OH	27
Tabela 4.2.: Relação parâmetros de síntese e nomenclatura atribuída para MCM-41 sintetizada com TMAOH.....	27
Tabela 4.3.: Relação parâmetros de síntese e nomenclatura atribuída para amostras SBA-15.....	28
Tabela 5.1.: Valores encontrados para: Diâmetro de poro (D_p), parâmetro de cela unitária (a_0), área superficial (SBET) e espessura de parede (Epd) para as amostras MCM-41 sintetizadas com NH_4OH	40
Tabela 5.2.: Valores encontrados para: Diâmetro de poro (D_p), parâmetro de cela unitária (a_0), área superficial (SBET) e espessura de parede (Epd) para as amostras MCM-41 sintetizadas com TMAOH.	44
Tabela 5.3.: Valores encontrados para: Diâmetro de poro (D_p), parâmetro de cela unitária (a_0), área superficial (SBET) e espessura de parede (Epd) para as amostras SBA-15.....	46
Tabela 5.4.: Quantificação de estanho obtida por fluorescência de Raio-X para amostras MCM-41.....	47

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Consumo mundial de petróleo em barris/dia para o ano de 2016. (Adaptado http://www.anp.gov.br/images/publicacoes/anuário_estatístico/2017/anuário_estatístico)	6
Figura 3.3: Constituintes da biomassa lignocelulósica em suas frações.	11
Figura 3.4 Mecanismo de isomerização da glicose pela transferência de hidreto intramolecular, adaptado de (Roman-Leshkov et al., 2010).....	17
Figura 3.5. Exemplificação dos sítios abertos e fechados.	18
Figura 3.6: Rede tetraédrica e a inserção de estanho.....	21
Figura 3.7: Mecanismo de formação da MCM-41. Adaptado de (Yang et al., 2012).....	22
Figura 3.8: (A) Resultado de DRX para uma amostra de SBA-15. Adaptado referência (GALLO, 2010), (B) ilustração do sistema estrutural da SBA-15. Adaptado referência (Chen et al., 2009) e (C) TEM de uma amostra de SBA-15. Adaptado referência (Chen et al., 2009)	24
Figura 3.9: (A) Resultado de DRX para uma amostra de MCM-41. Adaptado referência (ZEMTSOVA et al., 2015), e (B) TEM de uma amostra de MCM-41. Adaptado referência (Chen et al., 1993b).	25
Figura 5.1: Difratoograma de raio X para amostras sintetizadas com NH ₄ OH..	32
Figura 5.2: Difratoograma de raio X para amostras sintetizadas com TMAOH ..	33
Figura 5.3: Difratoograma de raio X para amostras Sn-SBA-15	35
Figura 5.4: Espectro de UV-Vis refletância difusa para amostras sintetizadas com NH ₄ OH.	37
Figura 5.5: Espectro de UV-Vis refletância difusa para amostras sintetizadas com TMAOH	37
Figura 5.6: Espectro de UV-Vis refletância difusa para as Sn-SBA-15.....	38
Figura 5.7: Gráfico de Fisissorção de N ₂ para as sílicas mesoporosas Sn-MCM-41 sintetizadas com NH ₄ OH	39
Figura 5.8: Gráfico de Fisissorção de N ₂ para as sílicas mesoporosas Sn-MCM-41 sintetizadas com TMAOH.....	39
Figura 5.9: Distribuição de poros para as amostras sintetizadas com NH ₄ OH.	42
Figura 5.10: Distribuição de poros para as amostras sintetizadas com TMAOH	43
Figura 5.11: Gráfico de fisissorção de N ₂ para amostras Sn-SBA-15.....	45
Figura 5.12: Distribuição de poros para as amostras Sn-SBA-15.....	46

Figura 5.13: Resultados para Conversão de glicose, seletividade a frutose e 5-HMF para Sn-MCM-41 sintetizadas com TMAOH.	49
Figura 5.14: Resultados para Conversão de glicose, seletividade a frutose e 5-HMF para Sn-MCM-41 sintetizadas com NH ₄ OH.	50
Figura 5.15: Resultados para Conversão de glicose, seletividade a frutose e 5-HMF para Sn-SBA-15.....	52
Figura 5.16: Avaliação de conversão de glicose e seletividade a frutose para a amostra TMAOH 12,9-3%Sn-25°C em função do tempo.	54
Figura 5.17: Avaliação de conversão de glicose e seletividade a frutose para a amostra NH ₄ OH 12,9-3%-50°C em função do tempo.	54
Figura 5.18: Avaliação de conversão de glicose e seletividade a frutose para a amostra SBA15-0,07-3% em função do tempo.	56
Figura 5.19: Resultados obtidos de conversão de glicose e seletividade a frutose utilizando THF para amostras NH ₄ OH 12,9-3%-50°C (A), SBA15-0,07-3% (B) e TMAOH 12,9-3%Sn-25°C (C).....	58
Figura 5.20: Resultados obtidos de conversão de glicose e seletividade a frutose utilizando GVL para amostras NH ₄ OH 12,9-3%-50°C (A), SBA15-0,07-3% (B) e TMAOH 12,9-3%Sn-25°C (C).....	60

RESUMO

ESTUDO DO EFEITO DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE DA Sn-MCM-41 E Sn-SBA-15 EM SUAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, TEXTURAIS E CATALÍTICAS NA ISOMERIZAÇÃO DA GLICOSE.

O 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) é uma molécula plataforma que apresenta grande potencial de originar uma grande gama de compostos com potencial interesse na biorrefinaria, bem como compostos atualmente produzidos exclusivamente de fontes de carbono não-renováveis. O 5-HMF pode ser obtido via desidratação de hexoses, porém com baixa seletividade (<30 %). Por outro lado, a frutose, um isômero da glicose, pode ser desidratada a 5-HMF com alta seletividade (> 70 %). Recentemente, descobriu-se a utilização de uma combinação de ácido de Lewis e ácido Brønsted na proporção correta permite a conversão direta da glicose em 5-HMF com seletividades superiores a 60 %. Nesse processo, o ácido de Lewis isomeriza a glicose a frutose, a qual é subsequentemente desidratada pelo ácido de Brønsted. Enquanto são conhecidos diversos catalisadores ácidos de Brønsted eficientes na desidratação da frutose, a Zeolita Sn-Beta aparece quase que exclusivamente como catalisador ácido de Lewis para a isomerização da glicose. Porém, a Sn-beta tem uma síntese longa, complicada e com reprodutibilidade questionável. Dessa forma, neste trabalho propusemos o uso de estanossílicas amorfas mesoporosas como catalisadores da isomerização da glicose. Foram avaliados os efeitos dos parâmetros de síntese de estanossilicatos mesoporosos Sn-MCM-41 e Sn-SBA-15, frente suas propriedades texturais, estruturais e catalíticas na isomerização de glicose. Obtiveram-se as estruturas características para todos os silicatos, embora o uso de uma base orgânica e concentrações e mais elevadas de ácido tenham diminuído o ordenamento respectivamente para amostras MCM-41 e SBA-15. Observou-se a presença de estanho tetraédrico, indicando inserção na rede, além de espécies penta e hexacoordenadas. As Isotermas obtidas estão conforme esperadas para estes materiais. Alterações de pH e razão Si:Sn não apresentaram grandes efeitos

nas MCM-41 nos parâmetros de cela e espessura das paredes, embora tratamento térmico tenha reduzido a última. As variações de parâmetros de síntese apresentam efeitos mais visíveis para os silicatos SBA-15. Os materiais em geral apresentaram valores de seletividade para frutose acima de 75 %, que podem ser considerados muito bons. Cabe ressaltar que MCM-41 sintetizadas com TMAOH mostraram estes valores mesmo com conversões maiores. Os Materiais mais promissores (TMAOH 12,9-3%Sn-25°C; NH₄OH 12,9-3%-50°C e SBA15-0,07-3%) foram estudados mais a fundo em relação a suas propriedades catalíticas. Os testes cinéticos apontaram que em geral a reação entra em equilíbrio aos 110 minutos. Apenas troca do solvente orgânico GVL e THF (polares aproticos) ao pôr metanol (polar prótico) acarretou significantes mudanças de comportamento nas taxas de conversão de glicose e seletividade, sendo GVL o solvente mais interessante.

ABSTRACT

STUDY OF THE EFFECT OF Sn-MCM-41 AND Sn-SBA-15 SYNTHESIS PARAMETERS ON THEIR STRUCTURAL, TEXTURAL AND CATALYTIC PROPERTIES ON GLUCOSE ISOMERIZATION.

The 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) is a platform molecule that has great potential to originate a wide range of compounds with potential interest in biorefinery, as well as compounds currently produced exclusively from non-renewable carbon sources. The 5-HMF can be obtained via dehydration of hexoses, but with low selectivity (< 30%). On the other hand, fructose, a glucose isomer, can be dehydrated to 5-HMF with high selectivity (> 70%). Recently it has been discovered that using a combination of Lewis acids and Brønsted acids, in the right proportion, allows the direct conversion of glucose into 5-HMF with selectivities higher than 60%. In this process, the Lewis acid isomerizes the glucose to fructose, which is subsequently dehydrated by the Brønsted acid. While several brønsted acid catalysts are known to be efficient in the dehydration of fructose, Sn-Beta zeolite appears almost exclusively as a heterogeneous Lewis acid catalyst for glucose isomerization. However, Sn-Beta has a long, complicated synthesis with questionable reproducibility. Thus, in this study, we proposed the use of mesoporous amorphous stannosilicates as catalysts of glucose isomerization. The effects of the synthesis parameters of mesoporous stannosilicates Sn-MCM-41 and Sn-SBA-15 were evaluated, in the face of its textural, structural and catalytic properties in the isomerization of glucose. The characteristic structures were obtained for all silicates, although the use of an organic base and higher concentrations of acid decreased the ordering respectively for samples MCM-41 and SBA-15. It was observed the presence of tetrahedral tin, indicating insertion in the framework, besides penta and hexacoordinated tin species. The isotherms obtained are as expected for these materials. Changes in pH and Si:Sn ratio didn't present great effects on the MCM-41 cell parameters and wall thickness, although thermal treatment reduced the last. Variations in

synthesis parameters have more visible effects for SBA-15 silicates. The materials in general showed values of selectivity for fructose above 75%, which can be considered very good. It is worth mentioning MCM-41 synthesized with TMAOH showed these values even with larger conversions. The most promising materials (TMAOH 12.9-3% Sn-25 ° C; NH₄OH 12.9-3%-50 ° C and SBA15-0.07-3%) were studied more deeply in relation to their catalytic properties. The kinetic tests and indicated that in general the reaction goes into equilibrium at 110 minutes. Only exchange of the organic solvent GVL and THF (polar aprotic) to methanol (polar protic) resulted in significant changes in the behavior of the rates of glucose conversion and selectivity, being GVL the most interesting solvent.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	4
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1	Contexto ambiental e econômico	5
3.2	Biomassa lignocelulósica e açucares derivados	10
3.2.1	Isomerização de glicose em frutose.....	14
3.2.2	Isomerização de glicose em frutose: Estanossilicato	15
3.4	MCM-41 e SBA-15: Síntese, histórico e definição	21
4	MATERIAIS E MÉTODOS	26
4.1	Reagentes utilizados na preparação dos catalisadores	26
4.2	Preparação dos catalisadores	26
4.2.1	Síntese Sn-MCM-41	26
4.2.2	Síntese Sn-SBA-15	28
4.3	Caracterização dos catalisadores	29
4.3.1	Difração de raios X.....	29
4.3.2	Espectrometria de Refletância Difusa UV-Vis	29
4.3.3	Fisissorção de nitrogênio a -196 °C.....	29
4.3.4	Fluorescência de Raio-X	30
4.4	Testes catalíticos	30
4.4.1	Tratamento dos resultados	30
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1	Resultados para os catalisadores Sn-MCM-41 e Sn-SBA-15	32
5.1.1	Caracterização das amostras de Sn-MCM-41 e Sn-SBA-15: Difratogramas de Raio-X.....	32
5.1.2	Caracterização das amostras de Sn-MCM-41 e Sn-SBA-15: Espectros de Refletância difusa UV-Vis:.....	35

5.1.3	Caracterização das amostras Sn-MCM-41 : Área superficial e porosidade	38
5.1.4	Caracterização das amostras Sn-MCM-41 e Sn-SBA-15: Fluorescência de Raio-x	47
5.2	Isomerização da glicose em frutose	48
5.2.1	Reação utilizando catalisadores selecionados	53
5.2.2	Testes catalíticos, testes com outros solventes	56
6	CONCLUSÃO	63
7	REFERÊNCIAS	65

1. INTRODUÇÃO

A busca pela substituição das matérias primas relacionadas diretamente a fontes fósseis é atualmente um tema tratado com grande interesse por grupos de pesquisa e agências governamentais em todo globo. Tal interesse é fomentado principalmente por questões geopolíticas que envolvem os principais países produtores de petróleo e gás natural, a flutuação de preços, além de uma especulação internacional acerca das commodities (WERPY e PETERSEN, 2004).

Porem tal tarefa não é de fácil cunho, visto que o mercado petrolífero além de já bem estabelecido nos âmbitos logísticos, produtivos e comerciais, supre a necessidade da sociedade moderna por energia e insumos. Porém é inquietante que todo o estilo de vida atual seja baseado nestas fontes de carbono não renováveis (GALLO e TRAPP, 2017).

Neste ponto de vista o Brasil mostra-se, de certo modo, na vanguarda ao utilizar o etanol como combustível em larga escala e possuir o menor custo de produção mundial para esta fonte de energia (GALLO et al., 2014; GALLO and TRAPP, 2017). Além de adicionar biodiesel ao diesel fóssil, que em 2019 irá atingir 10% na mistura final de acordo com a Lei nº 13.263/2016, explicitando a considerável relevância atual destes bioquímicos no cenário brasileiro.

Embora esteja visível a necessidade de alternativas para o petróleo, tal viés não é tarefa fácil. No entanto governos, indústrias e a academia vêm buscando tais alternativas baseadas em fontes de carbono renováveis que possam substituir ou atuar de forma semelhante ao emprego do carbono fóssil nos moldes atuais. Uma alternativa promissora encontra-se na utilização de biomassa lignocelulósica como matéria prima para as biorrefinarias (BINDER e RAINES, 2009; BOZELL e PATEL, 2006; CORMA et al., 2007; GALLEZOT, 2012; WERPYP e PETERSEN, 2004).

Avaliando-se de perto a biomassa, abre-se um leque de moléculas que apresentam potencial de emprego direto na substituição de moléculas

derivadas de petróleo. Porém tais moléculas ainda carecem de tecnologias para apresentar preços competitivos comparados aos oferecidos pelos derivados de petróleo (BOZELL e PETERSEN, 2010). Papel em que a catalise mostra-se fundamental, principalmente por viabilizar rendimentos mais satisfatórios de novas rotas químicas ou das já propostas tradicionalmente, o que pode vir a culminar na redução dos custos na obtenção destas biomoléculas.

O 5-Hidroxiacetilfurfural (5-HMF) é uma molécula plataforma que apresenta grande potencial de originar compostos que hoje têm como sua fonte exclusiva derivados de petróleo. O 5-HMF pode ser obtido via desidratação de hexoses (Pagán-Torres et al., 2012), sendo que o mecanismo acontece pela reação do monossacarídeo na sua forma furanósica (anel de cinco membros).

Embora a glicose seja a hexose mais abundante e barata, seu isômero, frutose é o candidato mais atraente para a desidratação em 5-HMF, visto que apresenta em solução aquosa aproximadamente 21,5% tautômero furanósico comparado a glicose que contém apenas aproximadamente 1%. (ROBYT, 1998).

Um obstáculo no emprego direto de frutose na reação é seu elevado custo comparado ao da glicose, devido ao fato da frutose ser obtida por um processo enzimático de isomerização da própria glicose, necessitando de parâmetros reacionais muito estreitos, além de rigorosa purificação previa para remoção de impurezas (BHOSALE et al., 1996).

Um dos métodos químicos de isomerização da glicose em frutose já conhecido há muito tempo baseia-se na utilização de bases inorgânicas, que são pouco seletivas e geram subprodutos indesejados (KIEBOOM e VAN BEKKUM, 1984). Utilização de sais que atuam como ácidos de Lewis são boas alternativas em reações anidras, porém seus sítios são desativados na presença de água, intrinsicamente presente na biomassa, além de geralmente apresentarem toxicidade acentuada (BINDER e RAINES, 2009; ZHAO et al., 2007).

Uma classe de materiais que mostrou promissores resultados na isomerização da glicose em frutose foram os estanossilicatos, com a Zeólita Sn-

Beta sendo um catalisador extremamente ativo e seletivo para essa reação (BERMEJO-DEVAL et al., 2012; NIKOLLA et al., 2011). No processo de isomerização, sugere-se que o estanho atue com um centro ácido de Lewis mesmo em meio aquoso e em condições reacionais mais agressivas (MOLINER et al., 2010), o que desativaria catalisadores baseados em sais ácidos de Lewis, por exemplo. O mecanismo reacional proposto relaciona a acidez do heteroátomo com a polarização da carbonila da cetona e a transferência do próton da hidroxila do álcool a esta carbonila (ROMAN-LESHKOV et al., 2010), tendo um grupo silanol vizinho atuando como estabilizador do estado de transição, sendo benéfica esta presença na vizinhança do sitio ativo para a reação de isomerização de glicose em frutose.

Porem a Sn-Beta apresenta síntese difícil e longa (aproximadamente 40 dias com utilização de núcleos, além de ser pouco reprodutível e necessitar o uso de ácido fluorídrico para redução de defeitos na estrutura. (DAPSENS et al., 2015)

Neste contexto torna-se interessante o desenvolvimento de estanossilicatos de simples preparação e com poros grandes (> 1 nm), a fim de facilitar a difusão da molécula de glicose ($\approx 0,86$ nm). (CORMA, 1997), e que sejam estáveis em condições reacionais. Neste trabalho propõem-se avaliar os efeitos dos parâmetros de síntese das sílicas mesoporosas MCM-41 e SBA-15 para a inserção de estanho na sua rede tetraédrica. Tais materiais podem unir características interessantes como facilidade de difusão pelo mesoporo, acidez de Lewis do estanho, facilidade de síntese e reprodutibilidade. Além da grande quantidade de grupos silanóis na superfície que podem ser úteis na isomerização da glicose em frutose.

Serão correlacionadas aos parâmetros de síntese as propriedades texturais e estruturais dos catalisadores preparados, frente a sua atividade catalítica na reação de isomerização de glicose em frutose.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo verificar os efeitos da variação dos parâmetros de síntese da Sn-MCM-41 e Sn-SBA-15 nas suas propriedades estruturais e catalíticas. Foram variados a razão molar Estanho:Silício, o pH, o tipo do hidróxido empregado e o tratamento térmico do gel reacional. Tais parâmetros foram correlacionadas as propriedades catalíticas destes materiais frente a reação de isomerização de glicose em frutose, em que também foram avaliados os efeitos da mudança de solvente na reação e o comportamento cinético.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Contexto ambiental e econômico.

O emprego de fontes fósseis de carbono impulsionou uma era de desenvolvimento socioeconômico e populacional sem precedentes no globo. Através da queima de carvão, gás natural e petróleo foi possível obter energia para mover toda uma sociedade e seu estilo de vida de consumo acelerado. Consumo em que uma fatia considerável utilizava também petróleo como matéria prima.

Embora atualmente o cenário global exponha que fontes não renováveis de energia e de matérias prima não tenham um futuro sustentável e amigável ao meio ambiente, elas ainda são o carro chefe das matrizes energéticas e provavelmente ainda serão nas próximas décadas.

Sendo o petróleo o combustível que faz com que os meios atuais de locomoção de pessoas e mercadorias em todo seja mundo possível. Seu uso também é destacado na indústria química na produção de dezenas de produtos como: tintas, plásticos, borrachas, fibras, detergentes, solventes industriais.

O consumo de petróleo em 2016 foi de 96 milhões de barris/dia, sendo os Estados Unidos o líder em consumo com 19,6 milhões de barris, o que constituindo 20,3% do total mundial. O Brasil encontra-se na sétima posição, com consumo de cerca de 3 milhões de barris/dia, o que representa aproximadamente 3,1% do total mundial (Relatório ANP, 2017). Este consumo está primariamente focado na utilização como gasolina, diesel e outros combustíveis líquidos. Sendo a indústria petroquímica o segundo maior mercado. A informação completa de consumo está apresentada conforme a FIGURA 3.1

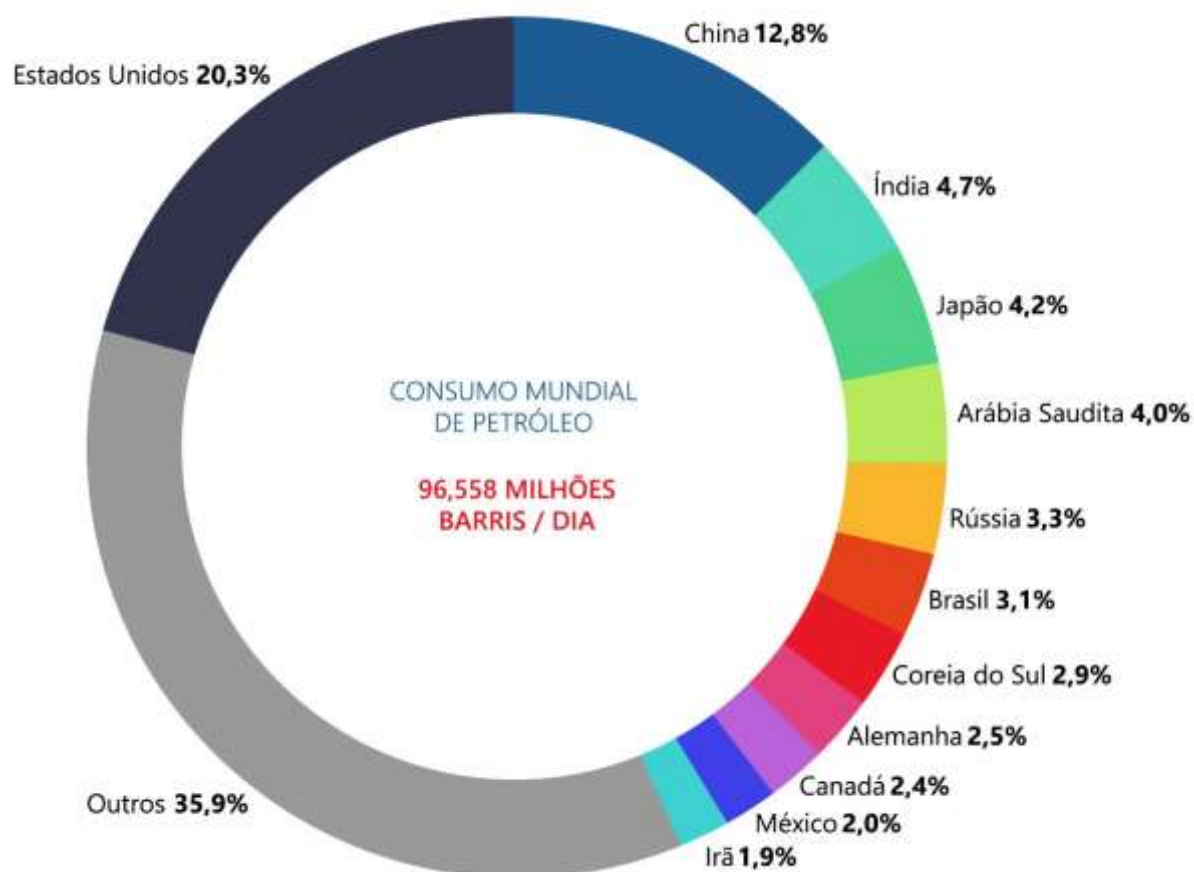


Figura 3.1: Consumo mundial de petróleo em barris/dia para o ano de 2016. (Adaptado http://www.anp.gov.br/images/publicacoes/anuário_estatístico/2017/anuário_estatístico)

Além das negativas ambientais que englobam o uso destas fontes, outros fatores pejorativos estão ligados à dependência de petróleo frente ao seu uso. Flutuações do preço, principalmente em países emergentes com moeda fraca como o Brasil, impactam toda a cadeia produtiva. Conflitos e tensões geopolíticas em países líderes de produção e economicamente dependente dela, são corriqueiros. Neste contexto, opções diversificadas que possam de alguma maneira substituir ou diminuir a demanda de produtos oriundos de fontes fósseis apresentam grande interesse principalmente em nações importadoras.

A partir do lançamento, em 2004, pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos do relatório “*Top value added chemicals from biomass, volume I – Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas*”

(WERPY e PETERSEN, 2004), nota-se que a ideia previamente tida como futurística do emprego de fontes alternativas de carbono já estava batendo a porta e bem fundamentada.

A abordagem inicial deste relatório consiste na listagem das mais diversificadas moléculas que poderiam vir a ter algum potencial como molécula plataforma ou combustível. Seleções com critérios baseados principalmente em: (i) Na direta substituição e/ou inserção no mercado; (ii) Possibilidade de novas propriedades equivalentes ou melhores que as de moléculas já estabelecidas; (iii) Potencial de aplicação como um intermediário de uma ou uma molécula plataforma.

O relatório ainda abordou as tecnologias e técnicas a disposição na época para a viabilidade inserção de todas as propostas de rotas reacionais. Este paralelo de informações deu um norte para onde se havia necessidade de desenvolvimento tecnológico e possibilitar uma chance real de produtos derivados da biomassa competirem com os de fontes fósseis.

Em 2010, as moléculas propostas como as mais promissoras em 2004 (WERPY e PETERSEN, 2004) por equilibrarem os critérios previamente mencionados e o estado que se encontrava na época a tecnologia foram revisitadas e avaliadas de forma similar por (BOZELL e PETERSEN, 2010). O que acarretou na alteração da lista inicial, evidenciando o caráter dinâmico do cenário que envolve a biorrefinaria. Reavaliação que teve sua mudança principalmente relacionada ao avanço do cunho tecnológico das rotas reacionais de obtenção de moléculas consideradas estratégicas. Reafirmando o potencial de umas e indicando novas emergentes candidatas.

A incorporação dos produtos químicos provenientes de fontes renováveis de carbono ao mercado, segundo (BOZELL e PETERSEN, 2010), enfrentava possivelmente dois grandes desafios:

1. A indústria sofre com a falta de tecnologias de conversão. Relacionada à grande complexidade em lidar com moléculas altamente funcionalizadas

- (Característica intrínseca a estas biomoléculas). Diferença gritante se comparar aos processos existentes para os hidrocarbonetos não renováveis.
2. A abundância de matéria biológica proporciona uma quantidade enorme de alvos para serem analisados. O que pode confundir a seleção das matrizes mais promissoras para promover a identificação de químicos primários e secundários a fim de integra-los à processos já conhecidos pela indústria química. Tal ação incentivaria uma incorporação mais rápida ao mercado, visto o fato de não ser necessário criar uma cadeia totalmente nova.

Ao observarmos o óleo cru de petróleo, vemos que ele é composto por hidrocarbonetos de cadeias de diversos tamanhos, geralmente cadeias longas. Oposto a biomassa que é altamente funcionalizada. Neste intuito comparar características físico químicas de moléculas provenientes do petróleo utilizadas em rotas já estabelecidas ou como combustíveis, com características de moléculas com potencial de ter sua matéria prima conectada a biomassa pode fornecer alvos mais factíveis(BOZELL et al., 2014).

Discriminações desse tipo tornam-se particularmente úteis quando a ideia é de fato ordenar moléculas quanto ao seu possível uso como: combustível, um intermediário, molécula plataforma, etc. Por esta ótica observa-se que a produção de químicos e combustíveis derivados de fontes fósseis e de biomassa necessitam de processos distintos entre si (VENNESTRØM et al., 2011). Isto fortalece a importância de uma análise pontual sobre quais moléculas, que podem derivar da biomassa, possibilitariam a substituição de moléculas derivadas de petróleo em rotas já estabelecidas comercialmente. Ou que se crie novas rotas em que o produto final apresente características semelhantes ou superiores ao produto clássico.

Hidrocarbonetos de diferentes pesos moleculares são separados por processos principalmente de destilação (geralmente assistidos por reações de reforma, alquilação e craqueamento). Porém para a produção de químicos, estes

hidrocarbonetos podem por vezes necessitar de funcionalização, processo que consome demasiada energia e envolvimento de outros químicos que usualmente são agressivos.

Convencionalmente, produtos químicos com valor agregado são obtidos a partir de estruturas mais simples avançando-se para as de maior complexidade, ponto em que moléculas provenientes da biomassa algumas vezes já se encontram. Grupos funcionais tornam-se atraentes ao já estarem inseridos as moléculas, o que cortaria etapas e custos envolvendo estas mesmas funcionalizações (GALLO e TRAPP, 2017).

Por outro lado, em biorrefinaria a matéria prima é polimérica e, portanto, necessita ser despolimerizada. Sendo geralmente necessários processos que controlem este grau de funcionalização e eventuais otimizações de um ou mais grupos presentes para adequação a rotas reacionais ou “polimento” da molécula. (GALLO e TRAPP, 2017)

No setor de biocombustíveis, casos de sucesso como os programas Proálcool (bioetanol) e ProÓleo (biodiesel) criados pelo governo brasileiro proporcionaram um grande desenvolvimento tecnológico e logístico no setor, além de estimular a autossuficiência nacional (ROSILLO-CALLE e CORTEZ, 1998). Subsídios e incentivos por parte do setor público conferiram a viabilidade econômica, garantindo a presença destas biomoléculas no combustível que o consumidor brasileiro adquire nos postos de combustível. Embora o bioetanol brasileiro seja o mais barato produzido no mundo (GALLO et al., 2014), ele sofre com a sazonalidade de safra, clima adequado para que o desenvolvimento da planta/matéria prima seja economicamente viável e conflitos éticos devido a utilização pelo uso de áreas produtivas de alimentos serem destinada à produção de químicos.

Além disso, biocombustíveis em geral, demandam processos que consomem muita energia, além de outros fatores que agregam custo elevado ao produto final. O que dificulta a substituição dos derivados de petróleo e todos os

passivos pejorativos ligados à dependência dessa fonte. Uma perspectiva a longo prazo indica a biomassa como a sucessora em fonte de carbono para a manufatura de químicos. Contudo, ainda há um longo caminho a ser percorrido até que se faça possível beneficiar e valorizar plenamente essa matriz.

3.2 Biomassa lignocelulósica e açúcares derivados

Biomassa é uma matéria prima extremamente abundante e barata, visto que toda espécie vegetal apresenta em sua constituição frações de celulose, hemicelulose e lignina. A produção destas cadeias carbônicas parte do princípio fundamental em que as plantas usam luz solar, gás carbônico e água disponível em seu ambiente como matéria prima, para produzir compostos orgânicos.

Embora toda a vasta gama de materiais a natura disponível na natureza, a biomassa lignocelulósica deve ser quebrada em seus constituintes primários para que possa então ser processada em quaisquer estratégias desejadas pela biorrefinaria (ALONSO et al., 2010). Tarefa não tão simples de ser realizada. Já que a é biomassa geralmente composta pelas frações de hemicelulose (pentoses 25-35%), celulose (hexoses 40-50%) e lignina (polímeros fenólicos 15-20%). (WYMAN et al., 2005) Conforme ilustrado na FIGURA 3.2

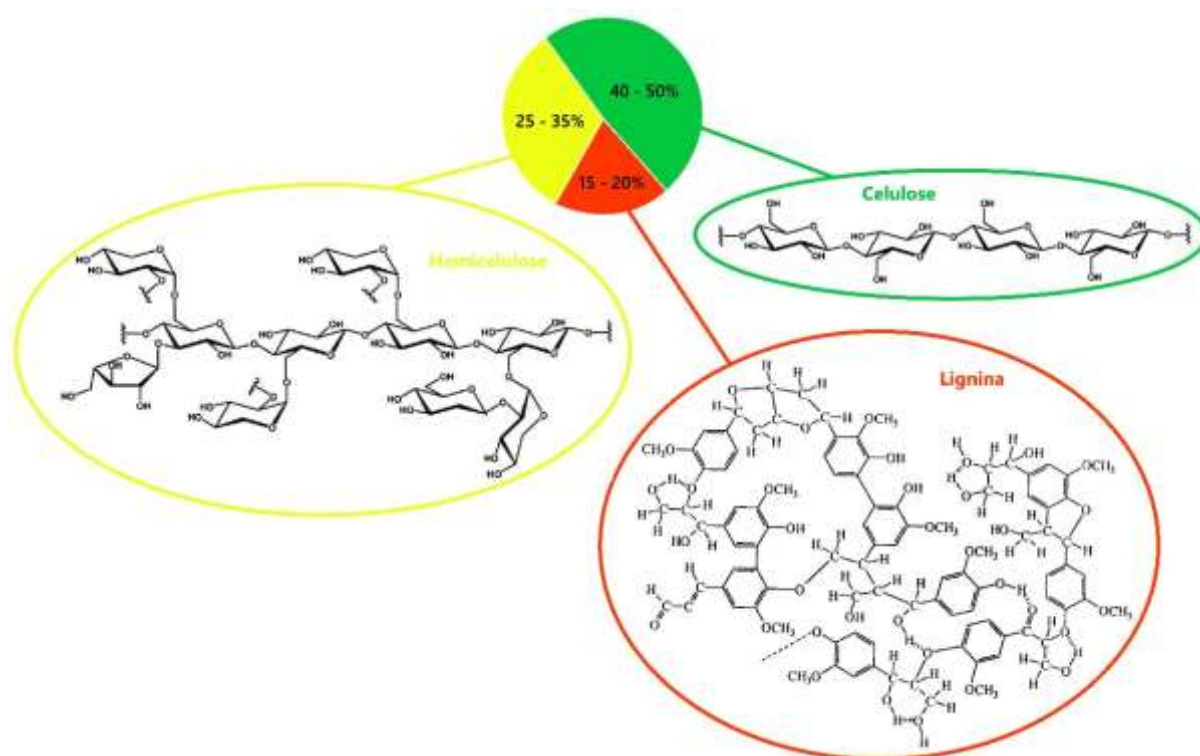


Figura 3.2: Constituintes da biomassa lignocelulósica em suas frações.

A fração de lignina é formada pela polimerização dos álcoois cumarílico, coniferílico e sinapílico e a proporção destes três compostos resulta nos diferentes tipos de ligninas. Esta conformação provém as plantas rigidez, resistência e possibilita um sistema hidrofóbico de vascularização para o transporte de água e solutos (AZADI et al., 2013).

A separação da lignina dos outros constituintes da biomassa geralmente se dá por pré-tratamento seguido de hidrólise. O estágio de pré-tratamento consiste de métodos físicos (moagem, vapor e trituração) e químicos (hidrólise ácida e básica) (HUBER et al., 2006). O método mais comum empregado consiste no uso de soluções fortemente alcalinas para remover a fração de lignina, similar ao processo *kraft* utilizado na fabricação de papel. (CHAKAR e RAGAUSKAS, 2004). Feito isso será possível um maior acesso as frações compostas por carboidratos das plantas (MOSIER et al., 2005).

A fração de hemicelulose consiste em um polímero amorfo geralmente formado por diferentes pentoses, sendo a xilose a mais

abundante(LYND et al., 1991). A hemicelulose está ligada a lignina e entrelaçada às fitas de celulose. A separação desta fração pode ser obtida tanto por métodos físicos (explosão a vapor, fervura, moagem) ou uma combinação destes métodos físicos a métodos químicos (Ex: utilização de ácidos diluídos) (MOSIER et al., 2005). A produção de monômeros de xilose através destes processos pode ser obtida em boas quantidades comparadas, por exemplo, a digestão de celulose cristalina (ALONSO et al., 2010).

A fração de celulose consiste em um polissacarídeo com ligações β -1,4 de monômeros de d-glucopiranosose(WYMAN et al., 2005). A celulose é um material cristalino com uma estrutura plana, extensa e uma conformação helicoidal 2-fold (WYMAN et al., 2005). Com várias cadeias estendidas lado a lado, uma rede estabilizadora de ligações de hidrogênio intra e intermolecular produz fibras supramoleculares retas, estáveis e essencialmente hidrofóbicas (O'sullivan, 1997). Esta combinação de fatores impede, por exemplo, a ocorrência de hidrólise em glicose simplesmente pelo contato com água.

Para atingir bons rendimentos de glicose a partir de celulose é necessário que esta seja primeiramente pré-tratada (LOOW et al., 2016). Por estar tipicamente isolada dentro da complexa matriz de lignina/hemicelulose, a hidrólise da celulose torna-se praticamente inviável na biomassa não tratada. (HUBER et al., 2006) Este tratamento prévio irá diminuir a cristalinidade da celulose (promovendo áreas suscetíveis à quebra), aumento da área superficial (descompactação das camadas), além do fracionamento junto as demais partes (hemicelulose e lignina). (MOSIER et al., 2005)

Após o isolamento da fração de celulose, esta pode ser hidrolisada atingindo valores altos de glicose por via enzimática (>90 % do valor teórico)(BHOSALE et al., 1996). Pode-se também utilizar soluções de ácidos inorgânicos em temperaturas altas, embora tal uso favoreça a formação de subprodutos: HMF, ácido levulínico e huminas insolúveis (RINALDI e SCHUTH, 2009). O ajuste de parâmetros como concentração do ácido

empregado, temperatura de reação favorecem e tempo de retenção no reator pode ter grande influência na seletividade final favorável aos monossacarídeos (ALONSO et al., 2010).

A D-Glicose é o monossacarídeo mais abundante na natureza e conseqüentemente é o componente constitutivo principal das plantas. (O'Sullivan, 1997) Podemos encontrar na natureza outras diversas aldoses e cetoses. Porém sete monossacarídeos predominam significativamente (D-Glicose, D-frutose, D-Xilose, L-Arabinose, D-Ribose, D-Mannose e D-Galactose). (ROBYT, 1998)

Isomerização é uma maneira eficiente de produzir monossacarídeos mais raros baseados nos mais abundantes. Além disso, compostos com valor agregado interessante podem ser obtidos através dos produtos da isomerização destes açúcares. Exemplos destas relações: D-xilose pode ser convertida em D-xilulose e desidratada a furfural em condições muito mais brandas do que as tipicamente empregadas para produção de furfural (CHOUDHARY et al., 2011) Isomerização de Glicose em Frutose para produção de 5-hidroximetilfurfural (5-HMF). Tanto furfural como 5-HMF são moléculas plataforma derivadas da biomassa de enorme interesse atual pelo potencial de substituir derivados de petróleo na fabricação plásticos e fibras. (BOZELL e PETERSEN, 2010) D-Tagatose mostra ser possível aplicá-la em formulações cosméticas e farmacêuticas, atualmente D-tagatose é produzida a partir da D-galactose catalisada pela L-arabinose isomerase (OH, 2007).

A epimerização de alguns de alguns monossacarídeos derivados da biomassa na posição C2 pode acarretar em monossacarídeos mais raros que apresentam propriedades interessantes. Por exemplo, D-lixose, D-arabinose e D-Talose podem ser usadas como materiais de partida para síntese de agentes antitumorais (ZAKARIA, 2001). L-arabinose pode ser epimerizada para L-ribose, a qual está sendo empregada na síntese de agentes antivirais aos vírus da hepatite B e o vírus Epstein-Barr (MA et al., 1996).

3.2.1 Isomerização de glicose em frutose

A isomerização de glicose em frutose é um exemplo de um processo de isomerização implementado em escala industrial. A produção de frutose tendo como base a glicose mostra-se economicamente atraente, visto a diferença de preços entre os monossacarídeos (HANOVER e WHITE, 1993). Ela pode ser realizada sob condições brandas usando catalisadores biológicos ou químicos. A reação é levemente endotérmica ($\Delta H = 3 \text{ kJ/mol}$) e reversível ($K_{eq} \approx 1$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$). Indicando que a conversão máxima alcançável é governada pelo equilíbrio termodinâmico entre os açúcares a uma dada temperatura (TEWARI, 1990).

Atualmente a maior parte da produção está focada nos xaropes concentrados de frutose, empregados como adoçantes. O processamento ocorre em 3 fases, sendo: a hidrólise enzimática do amido para quebra em glicose; a isomerização da glicose obtida com a enzima imobilizada D-xilose isomerase (HANOVER e WHITE, 1993). Este método atinge em $60 \text{ }^\circ\text{C}$ o equilíbrio reacional constituído de uma mistura de 42% de frutose (g/g), 50% de glicose (g/g) e 8% de manose e outros sacarídeos (g/g); e, por fim, a utilização de colunas para o enriquecimento da fração de frutose do xarope à uma taxa de 90% frutose e 10% glicose (Bhosale et al., 1996). A imobilização da D-xilose isomerase junto a tecnologia de separação possibilitou a produção contínua de frutose desde o lançamento deste processo em 1967.

Hoje a D-xilose isomerase mantém-se como um dos maiores processos biocatalíticos, principalmente pela alta demanda como adoçante dos xaropes concentrados de frutose. No entanto o interesse da pesquisa na frutose está baseado em seu potencial como um intermediário chave para a valorização da biomassa lignocelulósica (GALLEZOT, 2012), devido ao fato de ser possível converter frutose em 5-HMF por simples desidratação com ácidos inorgânicos (GALLO et al., 2013). Sendo 5-HMF Uma molécula plataforma de alto valor agregado que pode servir como base para produtos tais como combustíveis e monômeros para polímeros verdes (BOZELL e PETERSEN, 2010).

A produção enzimática de frutose embora tenha uma alta produção, apresenta algumas desvantagens. *i*: A necessidade de vários estágios pré reação para a purificação do substrato para remover impurezas que inibem fortemente a atividade enzimática, como por exemplo a presença de determinados cátions (Ag^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+})(BHOSALE et al., 1996).; *ii*: Utilização de soluções tampão para a manutenção do pH ótimo de funcionamento (entre 7.0 e 8.0); Utilização de cátions de tais como Mg^{2+} e Co^{2+} ou uma combinação entre ambos para ativação da enzima (BHOSALE et al., 1996). Isto requer procedimento de troca de íons para remoção de tais cátions pós-reação; *iii*: Faixa de temperatura ótima de reação baixa (60°C). O aumento de temperatura poderia acelerar as taxas de reação de isomerização; *iv*: Necessidade de troca constante do leito catalítico referente a morte ou desativação irreversível sofrida pela enzima ao longo do tempo.

Todos estes fatores implicam em uma flexibilidade operacional muito pequena. Isto limita a incorporação eficiente/rentável do modelo enzimático a isomerização de glicose em esquemas de processamento da biomassa lignocelulósica tais como a hidrólise da celulose e desidratação de carboidratos que geralmente envolvem meios ácidos. Em contraponto, os empecilhos ao acoplamento do sistema biológicos podem ser desfeitos utilizando-se de catalisadores químicos. Principalmente o uso de catalisadores heterogêneos inorgânicos. (ROMAN-LESHKOV and DAVIS, 2011)

3.2.2 Isomerização de glicose em frutose: Estanossilicato

A atividade catalítica dos ácidos de Lewis em monossacarídeos foi verificada muito após a utilização de catalisadores básicos para as mesmas reações. Não sendo uma surpresa levando em conta que geralmente ácidos de Lewis (Ex: AlCl_3 e FeCl_3) são desativados em presença de água. (SHRIVER et al., 1994). Em meio aquoso, moléculas de água se coordenam ao cátion metálico, o que leva a hidrólise. Devido a este fato reações envolvendo ácidos de Lewis

usualmente são realizadas em meio anidro afim de evitar desativação do catalisador (ROMAN-LESHKOV et al., 2010). No entanto, a água é o solvente de escolha para dissolução de monossacarídeos, devido ao fato de serem altamente polares, pois apresentam baixíssima solubilidade em solventes orgânicos. (ROMAN-LESHKOV and DAVIS, 2011).

A resolução do impasse, referente a utilização de ácidos de Lewis e a solubilização da glicose em um meio aquoso homogêneo, foi indexada à hipótese de utilização de catalisadores heterogêneos com acidez de lewis, porem resistentes a desativação da água.

Foi demonstrado por (MOLINER et al., 2010) eficiência similar ao método enzimático, de um estanossilicato para a isomerização de glicose em frutose em meio aquoso. O material constituía de uma zeólita de topologia β , referida como Sn- β . Tendo o estanho inserido na matriz hidrofóbica da zeólita, observou-se a não desativação dos íons em presença de água. Havia-se verificado também que materiais contendo estanho tinham atividade frente a compostos carbonílicos (CORMA et al., 2005; CORMA et al., 2003; CORMA et al., 2001; CORMA e RENZ, 2007) e também a capacidade de converter trioses (Taarning et al., 2009). Suportando a hipótese dos autores da possibilidade acerca da interação desse centro metálico (Sn) e as hidroxilas/carbonilas presentes na glicose.

A primeira proposta do mecanismo de isomerização foi investigada principalmente por meios de espectroscopia e ferramentas computacionais. Conforme proposto por (ROMAN-LESHKOV et al., 2010) através de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C em glicose isotopicamente marcada. O estudo observou que a reação de isomerização de glicose em frutose na presença do estanossilicato ocorreu através do deslocamento de hidreto intramolecular. Cabe ressaltar que em solução aquosa a glicose e frutose encontram-se majotariamente em suas formas de anéis de piranose e furanose (ROBYT, 1998), no entanto ao serem adsorvidas na Sn- β foi mostrado

que elas se encontram em suas formas da cadeia aberta. (ROMAN-LESHKOV et al., 2010).

Ocorrendo a transferência do hidrogênio a partir da posição C-2 para C-1 e a partir da posição O-2 para O-1 do α -hidroxialdeído para criar a referente α -hidroxicetose (NAGORSKI and RICHARD, 2001). Podemos visualizar o mecanismo conforme a FIGURA 3.3 (Adaptado de ROMAN- LESHKOV).

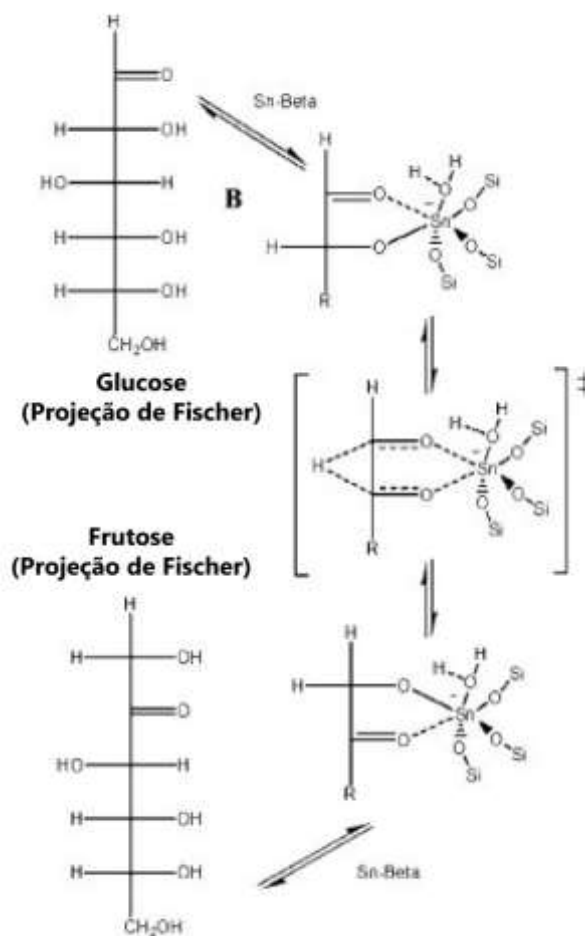


Figura 3.3 Mecanismo de isomerização da glicose pela transferência de hidreto intramolecular, adaptado de (Roman-Leshkov et al., 2010)

Investigações através do efeito isotópico cinético mostraram que a etapa de transferência do hidreto é a mais relevante cineticamente. (ROMAN-LESHKOV et al., 2010). O mecanismo de isomerização da glicose pela Zeólita Sn- β pode ser descrito de forma sucinta através dos seguintes passos: Primeiramente a coordenação da glicose a um sítio ativo (Sn), seguida da

transferência intramolecular do hidreto e pôr fim a dessorção da frutose. As etapas de abertura e fechamento das formas cíclicas dos anéis de glicose não apresentam barreiras reacionais significativas. (LI et al., 2014b).

A estrutura que cerca os sítios ativos dos estanhossilicatos pode ser dada por dois tipos, conforme primeiramente proposto por (BORONAT et al., 2005). Sendo um tipo o estanho desidratado tetraedricamente coordenado a 4 grupos Oxigênio – Silício de matriz do silicato, sendo esta relação denominada de sítio fechado. A hidrolise parcial deste sitio fechado da origem a um sitio aberto consistindo de grupamento $(\text{SiO})_3\text{Sn}(\text{OH})$ adjacente a possíveis grupos silanóis SiOH (Boronat et al., 2007), conforme FIGURA 3.4. Ambos sítios, abertos ou fechados, podem coordenar duas moléculas de água alterando a sua geometria de tetraédrica para uma geometria octaédrica.

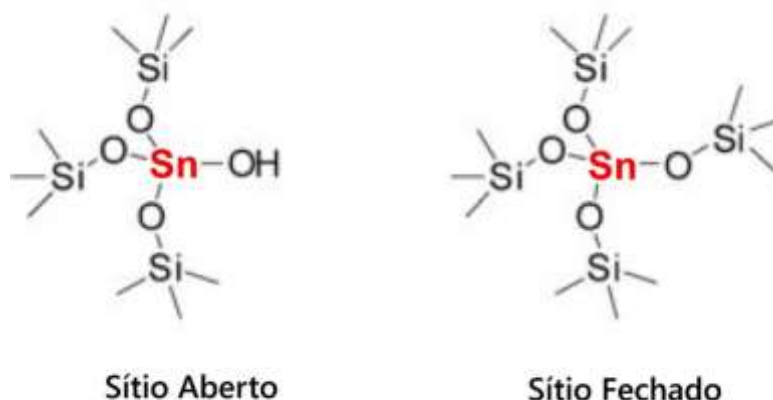


Figura 3.4. Exemplificação dos sítios abertos e fechados.

Evidências obtidas em outras reações de ativação do grupo carbonila sugeriam que sítios abertos apresentam maior atividade frente aos sítios fechados (CORMA e GARCIA, 2003; CORMA et al., 2005). Nesta linha, estudos computacionais corroboraram com a ideia de que sítios abertos são mais ativos que sítios fechados para isomerização de glicose em frutose.

Diferentemente do mecanismo proposto por ROMAN-LESHKOV., 2010, em que apenas o estanho atuava na transferência de hidretos, propôs-se então uma ação cooperativa entre o sito ativo de estanho e um doador de próton próximo na

estabilização do estado de transição, (em que há a redistribuição de carga negativa de O1 a O2) na etapa de transferência de hidrogênio, diminuindo então a barreira energética da etapa. (LI et al., 2014a; RAI et al., 2013). Estes doadores de próton podem ser um silanol adjacente ou uma molécula de água adsorvida no próprio grupamento $(\text{SiO})_3\text{Sn}(\text{OH})$.

O estudo de (RAI et al., 2013)) propôs que grupamentos silanóis adjacentes aos sítios abertos de estanho, tem papel direto na etapa de transferência de hidreto na reação de isomerização de glicose em frutose. O mesmo grupo realizou os cálculos considerando o grupamento silanol como um expectador, o resultado apresentado pelos autores foi que a epimerização de glicose em manose era mais energeticamente favorável que a isomerização em frutose. Tal reação é conhecida como mecanismo de Bilik (ROBYT, 1998).

Estes dados experimentais obtidos através de cálculos computacionais analisando a Zeólita Sn- β , (BERMEJO-DEVAL et al., 2014) apresentou evidências experimentais que corroboravam com os dados obtidos por (RAI et al., 2013). Neste estudo realizado por Bermejo-Deval e colaboradores, os autores realizaram a troca catiônica dos H^+ presentes nos grupos silanol pelo cátion Na^+ , desta forma teoricamente excluindo a possibilidade do grupamento silanol participar da reação de isomerização. Sendo os resultados comparados com Sn- β inalteradas

Os resultados encontrados mostraram que os catalisadores que passaram pela troca catiônica não isomerizaram a glicose em frutose, mas sim epimerizaram a glicose em manose. Conforme proposto pelos estudos teóricos por (RAI et al., 2013). Estes dados experimentais também reforçaram o mecanismo reacional em que a isomerização da glicose na Sn- β acontece via transferência de hidreto intramolecular conforme previamente sugerido (ROMAN-LESHKOV et al., 2010). O estudo foi além e adicionalmente realizou uma sondagem em que os catalisadores foram tratados com amônia antes dos testes catalíticos, o que resultou em um bloqueio dos sítios abertos. O resultado observado foi uma queda

expressiva na atividade catalítica, fortalecendo a importante relação destes sítios com a reação. (BERMEJO-DEVAL et al., 2014).

Embora muito se tenha avaliado sobre a enorme capacidade da Sn- β na reação de isomerização de glicose em frutose, ela apresenta algumas inconveniências relacionadas à sua síntese.

Acredita-se que a capacidade dos sítios ativos de não perderem sua acidez em presença de água deva-se principalmente a matriz hidrofóbica que o cerca, derivada de uma alta cristalinidade e uma baixa taxa de defeito na estrutura. Tal característica só é obtida através do uso de ácido fluorídrico, que é de difícil manejo e controle. A síntese tradicional em meio alcalino da origem a superfícies hidrofílicas, mais propensas à adsorção de água.

Outros fatores que podem apresentar uma desvantagem ao material é seu elevado tempo de síntese e preparo (aproximadamente 40 dias) para se obter as características hidrofóbicas desejadas. Embora avanços para visando a redução do tempo final de obtenção do material e metodologias mais verdes de síntese estejam sendo realizadas (DAPSENS et al., 2015). Torna-se interessante avaliar outras estruturas de estanhossilicatos, que possam desempenhar a reação de isomerização de glicose em frutose e sejam de preparo mais simplificado. Sendo a MCM-41 e SBA-15 silicatos mesoporosos em que também é possível substituir átomos de silício da rede por átomos de estanho. Podemos verificar uma ilustração da estrutura destes silicatos conforme FIGURA 3.5.

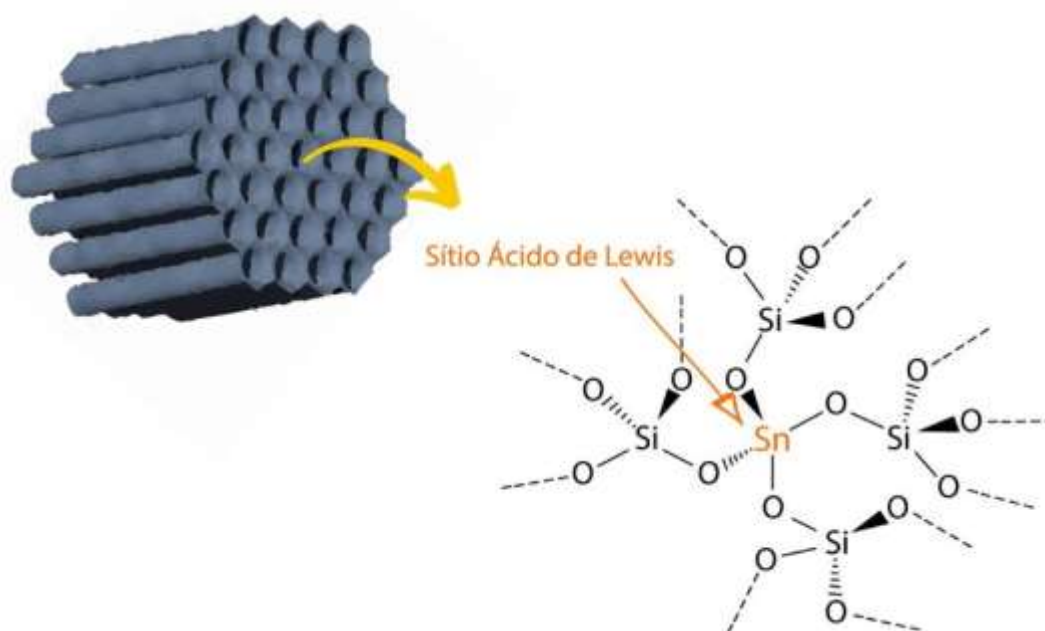


Figura 3.5: Rede tetraédrica e a inserção de estanho.

3.4 MCM-41 e SBA-15: Síntese, histórico e definição.

Em 1992 pesquisadores da Corporação Mobil, atualmente ExxonMobil, apresentaram uma nova família de materiais denominada M41S. Sendo a MCM-41 (*Mobil Composition of Matter* No. 41) sendo um dos componentes desta família. Este silicato exhibe uma matriz hexagonal altamente ordenada de poros distribuídas em uma única direção. Deve ressaltar que apesar do alto ordenamento, as paredes da MCM-41 são amorfas. Outras fases relacionadas, tais como a lamelar (MCM-50) e cúbica (MCM-48) também foram obtidas alterando-se parâmetros reacionais da síntese, como concentração do surfactante e temperatura.

A abordagem adotada para a síntese destes materiais mesoporosos ordenados é o uso de um template de cristal líquido. Através do uso de surfactantes de amônio, geralmente o brometo de cetiltrimetilamônio – CTAB. Com cadeias variando entre 8 a 16 carbonos (CTAB $n = 16$), é possível obter a formação específica dos poros com tamanho pré-determinados.

Para a formação da MCM-41, prepara-se uma solução alcalina de pH elevado contendo quantidade de surfactante necessária para a formação dos cristais líquidos a um ponto que estes estejam agrupados em formato de bastonetes. Após a obtenção desta conformação adiciona-se a fonte de silício que irá hidrolisar-se. As espécies aniônicas se organizarão em volta das micelas, ocorrendo então a deposição da sílica sobre o surfactante, finalizando na condensação da sílica (BECK et al., 1992; KRESGE et al., 1992). A FIGURA 3.6 mostra o mecanismo que culmina na estrutura da MCM-41.

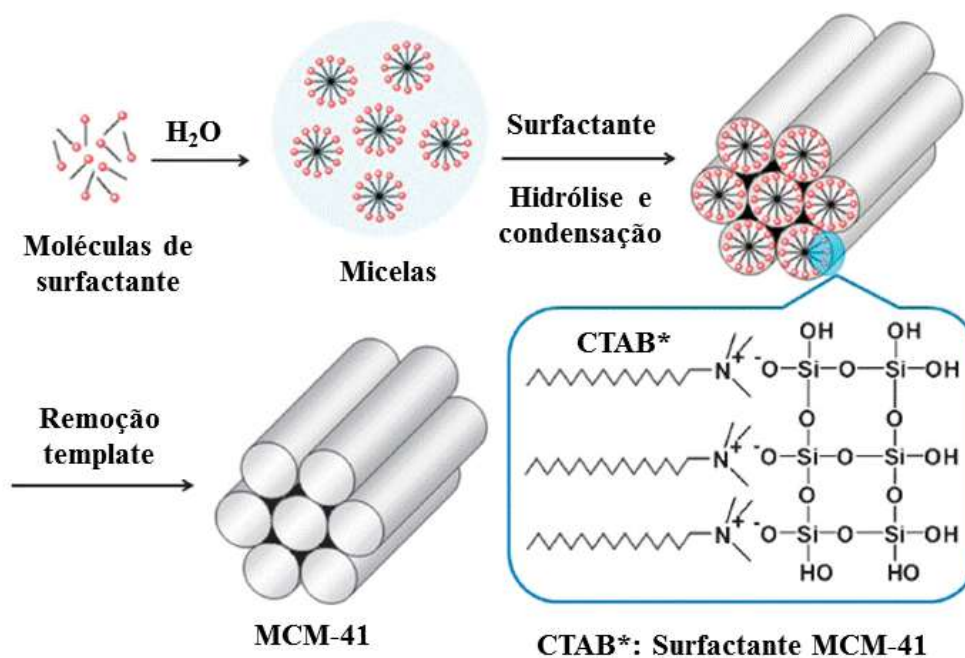


Figura 3.6: Mecanismo de formação da MCM-41. Adaptado de (Yang et al., 2012).

Outra etapa proposta de mecanismo de síntese feita por (Chen et al., 1993a) baseou-se no efeito cooperativo entre as espécies de sílica com as micelas do surfactante. Estando estas dispostas em meio aquoso em formato cilíndrico ou esférico, após a adição do silicato ocorre o deslocamento do contra íon do surfactante, ocasionado pelo ânion do silicato, resultando em uma diminuição na repulsão eletrostática das micelas e, conseqüentemente o seu crescimento (CHEN et al., 1993). Outro apontamento que surge, sugere que a estrutura e propriedades

de algum sistema em particular (hexagonal, cúbica ou lamelar) não é estritamente direcionada pelo template orgânico, mas sim pela dinâmica interação entre os pares iônicos das espécies orgânicas e inorgânicas presentes (CORMA, 1997). Logo podemos obter as diferentes fases através da variação de parâmetros de síntese como a composição da mistura e temperatura. (GLINKA et al., 1996; HUO et al., 1994; MONNIER et al., 1993)

A SBA-15 (*Santa Barbara Airport 15*) é uma outra estrutura de sílica mesoporosa largamente estudada. Ela também apresenta estrutura hexagonal unidimensional altamente ordenada, sendo também amorfa como os materiais da família M41S. Além da SBA-15, existem outros materiais mesoporosos da família SBA, porém não apresentam mesmo destaque que a No° 15.

Embora haja uma grande semelhança entre SBA-15 e MCM-41, podemos destacar algumas diferenças importantes que a SBA-15 apresenta: (i) Síntese realizada em meio ácido e uso de surfactante não iônico; (ii) Poros muito maiores que a MCM-41 e presença de microporos conectando os maiores geralmente acarretando em maiores áreas superficiais; (iii) Paredes mais espessas implicando em maior estabilidade térmica. (ZHAO et al., 1998a; Zhao et al., 1998b)

Uma imagem exemplificando um resultado de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de uma SBA-15 é mostrado na FIGURA 3.7C.

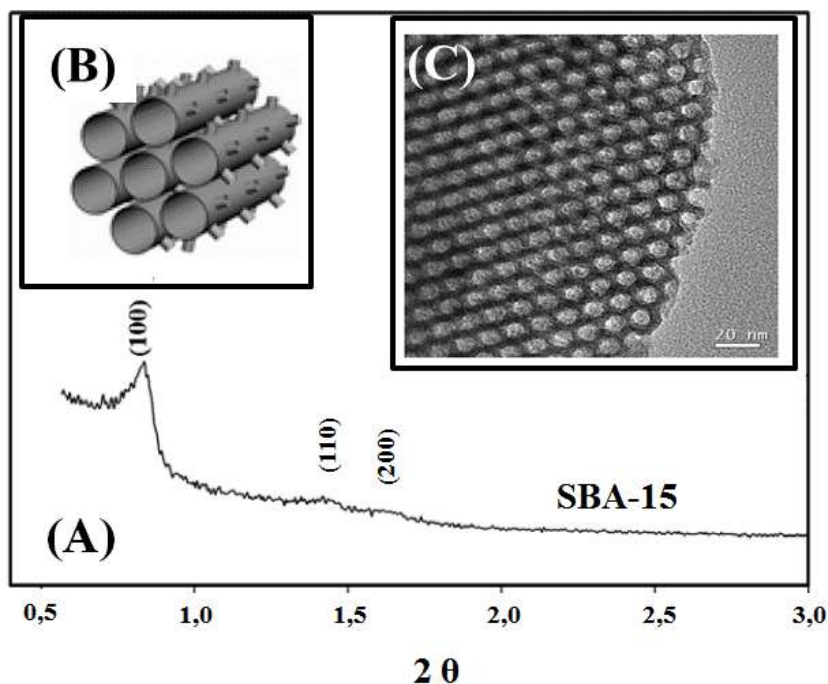


Figura 3.7: (A) Resultado de DRX para uma amostra de SBA-15. Adaptado referência (GALLO, 2010), (B) ilustração do sistema estrutural da SBA-15. Adaptado referência (Chen et al., 2009) e (C) TEM de uma amostra de SBA-15. Adaptado referência (Chen et al., 2009)

Tanto a MCM-41 quanto a SBA-15, conforme previamente mencionado, são altamente ordenadas porém apresentam paredes amorfas. Esse resultado sendo refletido no seu difratograma de raios X (DRX), em que se observa a baixos ângulos, a presença de picos largos, associados à organização periódica dos poros pelas paredes amorfas de sílica (BECK et al., 1992; ZHAO et al., 1998; ZHAO 1998b) conforme mostrado na FIGURA 3.7 (A) para a SBA-15 e na FIGURA 3.8 (A) para a MCM-41. Na FIGURA 3.8 (B) é mostrado um resultado de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para uma amostra de MCM-41.

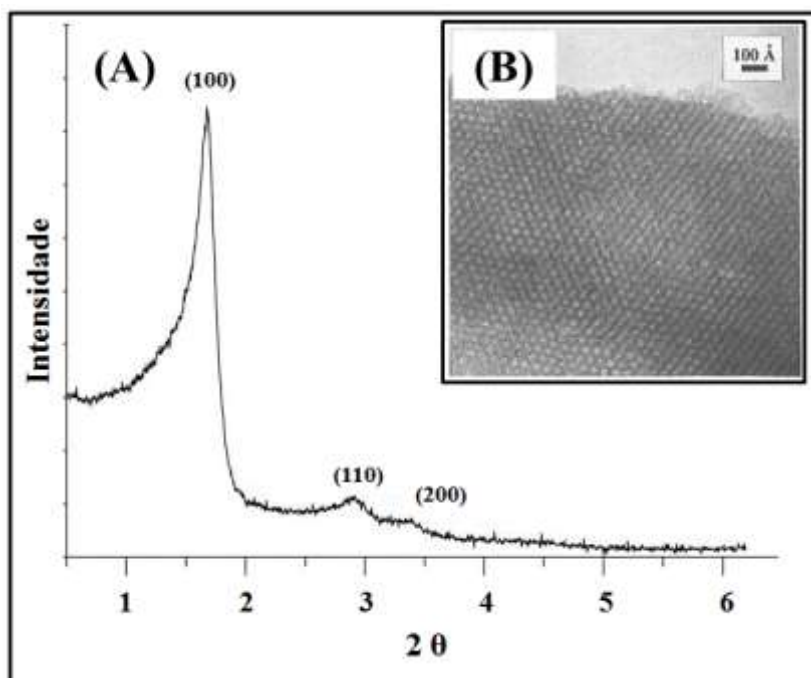


Figura 3.8: (A) Resultado de DRX para uma amostra de MCM-41. Adaptado referência (ZEMTSOVA et al., 2015), e (B) TEM de uma amostra de MCM-41. Adaptado referência (Chen et al., 1993b).

Ao observarmos estes materiais, é possível unirmos qualidades interessantes como: grande presença de grupos silanóis, devido as paredes em ambas MCM-41 e SBA-15 serem amorfas, o que pode favorecer a reação de isomerização da glicose em frutose. O Mesoporo destes materiais serem notavelmente maiores que o tamanho da molécula de glicose facilitando sua difusão e encontro ao sítio ativo. Pôr fim a facilidade e tempo notavelmente reduzido de síntese destes estanosilicatos comparados a Sn Beta.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes utilizados na preparação dos catalisadores

Os reagentes utilizados para a síntese das Sn-MCM-41 e Sn-SBA-15 consistiram em: poli(etileglicol)-poli(propilenoglicol)-poli(etilenoglicol) – Pluronic P123 (Sigma-Aldrich); ácido clorídrico (HCl – Synth 36,5 – 38%); Tetraetil ortosilicato (TEOS – Sigma Aldrich 98%); brometo de cetiltrimetilamônio (C₁₉H₄₂Br – CTAB – Vetec); hidróxido de amônio (NH₄OH 27% - Synth); hidróxido de Tetrametilamônio (TMAOH 25% Sigma-Aldrich) e tetracloreto de estanho penta hidratado (SnCl₄ . 5 H₂O 98% Sigma-Aldrich).

4.2 Preparação dos catalisadores

4.2.1 Síntese Sn-MCM-41

Para a síntese da Sn-MCM-41 foi adaptado a rota proposta por (Gallo et al., 2008). Em um béquer, CTAB (1,0 g) foi dissolvido em 237,5 mL de uma solução aquosa em pH 12,4; 12,9; ou 13,4, ajustada utilizando hidróxido de amônio ou hidróxido de tetrametilamônio. Separando assim os materiais pelo tipo de base utilizada, afim de aferir o efeito do emprego de uma base inorgânica e uma orgânica.

Em seguida, sob agitação, foram adicionados 5,0 mL de TEOS e a quantidade adequada de SnCl₄ . 5 H₂O para se obter a carga molar de 1,5%, 3,0%, 4,5 mol % baseado na fonte de sílica. As misturas reacionais foram agitadas por 24 horas em temperatura ambiente. Após esse período, algumas amostras foram tratadas por mais 24 h a 25, 50 ou 75 °C, com intuito de avaliar o efeito nas características mecânicas da permanência prolongada em agitação e temperatura. Após a síntese as amostras foram filtradas, lavadas com 4 L de água destilada, secas a temperatura ambiente por 24 h e calcinadas a 550 °C sob fluxo de ar por 10 h com taxa de aquecimento de 1 °C min⁻¹.

As amostras foram nomeadas baseado nos parâmetros de síntese. Para facilitar a discussão, as amostras foram divididas em dois grupos, baseado

no tipo de hidróxido usado. Os parâmetros de síntese bem como o nome das amostras são descritos nas TABELAS 4.1. e TABELA 4.2.

Tabela 4.1.: Relação parâmetros de síntese e nomenclatura atribuída para MCM-41 sintetizada com NH_4OH .

Nomenclatura atribuída	pH de síntese	Razão molar Si/Sn (%)	Temperatura (°C)
$\text{NH}_4\text{OH-12,9-1,5\%Sn}$	12,9	1,5	-
$\text{NH}_4\text{OH-12,9-3\%Sn}$	12,9	3	-
$\text{NH}_4\text{OH-12,9-4,5\%Sn}$	12,9	4,5	-
$\text{NH}_4\text{OH-12,4-3\%Sn}$	12,4	3	-
$\text{NH}_4\text{OH-12,9-3\%Sn}$	12,9	3	-
$\text{NH}_4\text{OH-13,4-3\%Sn}$	13,4	3	-
$\text{NH}_4\text{OH-12,9-3\%Sn-25C}$	12,9	3	25
$\text{NH}_4\text{OH-12,9-3\%Sn-50C}$	12,9	3	50
$\text{NH}_4\text{OH-12,9-3\%Sn-75C}$	12,9	3	75

Tabela 4.2.: Relação parâmetros de síntese e nomenclatura atribuída para MCM-41 sintetizada com TMAOH.

Nomenclatura atribuída	pH de síntese	Carga molar Si/Sn (%)	Temperatura (°C)
$\text{TMAOH-12,9-1,5\%Sn}$	12,9	1,5	-
TMAOH-12,9-3\%Sn	12,9	3	-
$\text{TMAOH-12,9-4,5\%Sn}$	12,9	4,5	-
TMAOH-12,4-3\%Sn	12,4	3	-
TMAOH-12,9-3\%Sn	12,9	3	-
TMAOH-13,4-3\%Sn	13,4	3	-
$\text{TMAOH-12,9-3\%Sn-25C}$	12,9	3	25
$\text{TMAOH-12,9-3\%Sn-50C}$	12,9	3	50
$\text{TMAOH-12,9-3\%Sn-75C}$	12,9	3	75

4.2.2 Síntese Sn-SBA-15

Para a Síntese da Sn-SBA-15 adaptou-se a rota proposta por (Shah et al., 2007). Em um béquer 4g de Pluronic P123 (Sigma-Aldrich) foram dissolvidos em 70 g de uma solução aquosa de ácido clorídrico (0,1, 0,07 ou 0,04 mol L⁻¹) e 30 g de água destilada a temperatura ambiente. Em seguida, a mistura reacional foi agitada a 40 °C por 1h em um banho de óleo. Então, 9 g de TEOS (98%) foram adicionados a solução juntamente com a quantidade adequada de SnCl₄·5 H₂O para obtenção da carga molar de 1,5%, 3,0% e 4,5 mol % baseado na fonte de sílica. A mistura reacional foi agitada por 24 h a 40 °C, transferida para uma autoclave e envelhecida por 24 h a 100 °C. O sólido obtido foi filtrado e lavado com 3 L de água destilada e calcinado a 550 °C por 5 h sob fluxo de ar com taxa de aquecimento de 1 °C min⁻¹.

A TABELA 4.3. a seguir mostra a relação dos materiais sintetizados referentes a sua nomenclatura e parâmetros de síntese para as amostras Sn-SBA-15.

Tabela 4.3.: Relação parâmetros de síntese e nomenclatura atribuída para amostras SBA-15.

Nomenclatura atribuída	Concentração HCl (mL⁻¹)	Carga molar Sn (%)
SBA15-0,04-3%	0,04	3
SBA15-0,07-3%	0,07	3
SBA15-0,1-3%	0,1	3
SBA15-0,07-1,5%	0,07	1,5
SBA-0,07-3%	0,07	3
SBA-0,07-4,5%	0,07	4,5

4.3 Caracterização dos catalisadores

4.3.1 Difração de raios X

Os parâmetros estruturais foram avaliados pela técnica de difração de raios-X (DRX) com a amostra em forma de pó em um Rigaku Multiflex, empregando radiação $K\alpha\text{Cu}$ utilizando um passo de $0,01^\circ \text{ min}^{-1}$. A análise a baixo ângulo foi realizada entre $1,7$ a 10° (2θ).

4.3.2 Espectrometria de Refletância Difusa UV-Vis

Uma técnica comumente usada para avaliar o estado de coordenação das espécies de estanho em silicatos é a espectroscopia de refletância difusa UV-Vis. Os espectros foram tomados utilizando o espectrômetro Shimadzu modelo UV 3600, utilizando BaSO_4 como branco.

4.3.3 Fisissorção de nitrogênio a -196°C

Parâmetros texturais como área superficial total, volume de poros e diâmetro médio de poros foram determinadas por adsorção e dessorção de N_2 a -196°C . Antes das análises as amostras foram secas sob vácuo a 200°C por 12 h.

O equipamento utilizado para a análise foi um QuantaChrome Autosorb IQ. A partir das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 , foram calculados os valores de área específica total dos poros, pelo método BET (Brunauer, Emmet e Teller) (BRUNAUER et al., 1938) e a distribuição do tamanho de poro dos materiais, pelo método DFT (teoria do funcional da densidade) (GREGG e SINGK 1982). Em conjunto aos dados obtidos dos difratogramas de Raio-X foram calculados parâmetros de cela unitária e espessura da parede conforme proposto por (BECK et al., 1992) e também proposto por (GALLO et al., 2008), para materiais mesoporosos de estrutura hexagonal com simetria $P6mm$.

4.3.4 . Fluorescência de Raio-X

A técnica empregada para quantificação de estanho nos silicatos sintetizados foi a de fluorescência de raios-X. O aparelho utilizado para fazer as medições foi o Malvern Panalytical WDXRF Axios Fast.

4.4 Testes catalíticos

Todas as reações de avaliação ocorreram em condições fixas de 150 min, temperatura de 110 °C, 0,05g de catalisador e 5 mL de uma solução 1% glicose numa razão 4:1 (metanol:água), utilizando dimetilsulfóxido (DMSO) como padrão interno. As reações aconteceram em um reator de vidro vedado. No final das reações as massas iniciais e finais foram aferidas com intuito de verificar a consistência da vedação. Não foram constatadas perdas significativas. Os reatores foram posicionados em banho de silicone na temperatura acima descrita, após o tempo final (150 min) foram retirados e colocados em banho de gelo a fim de paralisar a reação.

A alíquota retirada do reator foi submetida a centrifugação para separação das fases (catalisador e o meio líquido). Esta fase líquida foi então analisada por HPLC, (modelo Shimadzu LC-10/20 system e coluna Bio-Rad Aminex HPX-87H 300x7,8 mm), Através do detector de índice refração (RID-20^a) e detector UV-Vis. As corridas utilizaram como fase móvel ácido sulfúrico 0,005 mol L⁻¹ e temperatura de coluna a 40 °C. Os compostos quantificados foram glicose, frutose e 5-HMF a fim de se determinar valores de conversão de glicose e seletividade a frutose e 5-HMF.

4.4.1 Tratamento dos resultados

A conversão de glicose foi dada pela relação da quantidade de glicose que reagiu frente a que foi primeiramente introduzida no reator de batelada, sendo calculada conforme EQUAÇÃO 4.1.

$$X_{Glicose} = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} * 100 \text{ (\% ou mol/mol)}$$

Em que:

- $X_{glicose}$: Conversão de glicose
- n_{A0} : Concentração molar inicial de glicose
- n_A : Concentração final de glicose

A seletividade avaliou a quantidade do produto inicial em que foi convertida para um produto previamente desejado, a seletividade em frutose foi calculada conforme EQUAÇÃO 4.2.

$$S_{Frutose} = \frac{n_F}{n_{A0} - n_A} * 100 \text{ (\% ou mol/mol)}$$

Em que:

- $S_{frutose}$: Seletividade em frutose;
- n_f : Concentração molar de frutose;
- n_{A0} : Concentração molar inicial de glicose;
- n_A : Concentração final de glicose.

A seletividade para 5-HMF foi calculada conforme a EQUAÇÃO 4.3.

$$S_{5-HMF} = \frac{n_F}{n_{A0} - n_A} * 100 \text{ (\% ou mol/mol)}$$

Em que:

- S_{5-HMF} : Seletividade em 5-HMF;
- n_f : Concentração molar de 5-HMF;
- n_{A0} : Concentração molar inicial de glicose;
- n_A : Concentração final de glicose.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Resultados para os catalisadores Sn-MCM-41 e Sn-SBA-15

5.1.1 Caracterização das amostras de Sn-MCM-41 e Sn-SBA-15: Difratogramas de Raio-X

As 18 MCM-41 sintetizadas foram divididas pelo tipo de base utilizada em sua síntese. A verificação estrutural foi feita através de difração de raios-X (DRX). Conforme mostrado na Figura 5.1 observamos a presença dos picos correspondentes aos planos referentes aos índices de Miller (100), (110) e (200), típicos de uma estrutura hexagonal com simetria $P6mm$, o que indica um bom ordenamento dos materiais obtidos (BECK et al., 1992). A variação do pH, da quantidade de Sn e da temperatura de envelhecimento não impediram a formação da Sn-MCM-41 com poros bem ordenados. Porém, observa-se ligeiro deslocamento na posição do pico referente ao plano (100), o que indica variações no tamanho das celas unitárias.

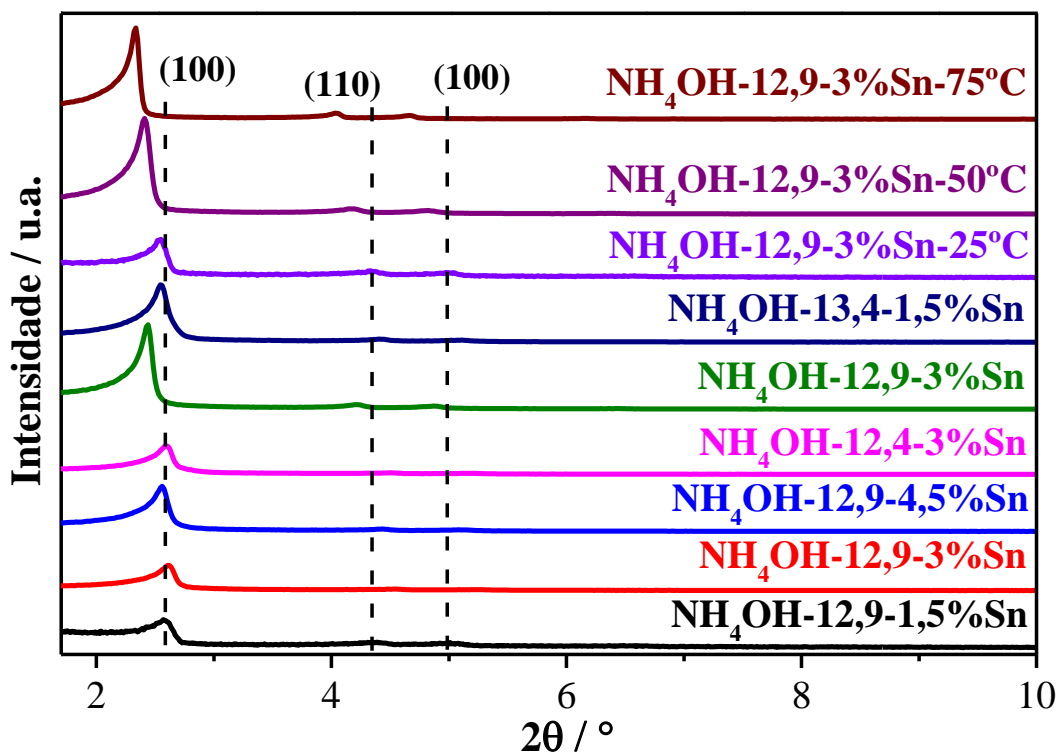


Figura 5.1: Difratograma de raio X para amostras sintetizadas com NH_4OH .

Os difratogramas para as amostras sintetizadas com TMAOH constam na FIGURA 5.2., podemos observar que os picos obtidos não condizem exatamente com os picos característicos da MCM-41, muito embora, na maioria das amostras, o pico referente a índice de Miller (100) foi observado. Dessa forma, o material mesoporoso com cela unitária grande foi formado, porém com baixo ordenamento estrutural dos poros a longa distância. Amostra TMAOH-13,4-3%Sn (pH 13,4) não apresentou condensação da sílica, portanto não pode ser caracterizada.

É interessante observar que utilizando o mesmo pH, a estrutura da MCM-41 se forma utilizando hidróxido de amônio, enquanto que ao utilizar TMAOH, não se obtém a estrutura de poros hexagonal bem organizada esperada para a MCM-41. Sendo uma quaternária, o cátion TMA⁺ pode compor a micela do CTMAB, modificando sua forma e propriedades superficiais, levando assim a uma má organização durante o mecanismo de automontagem.

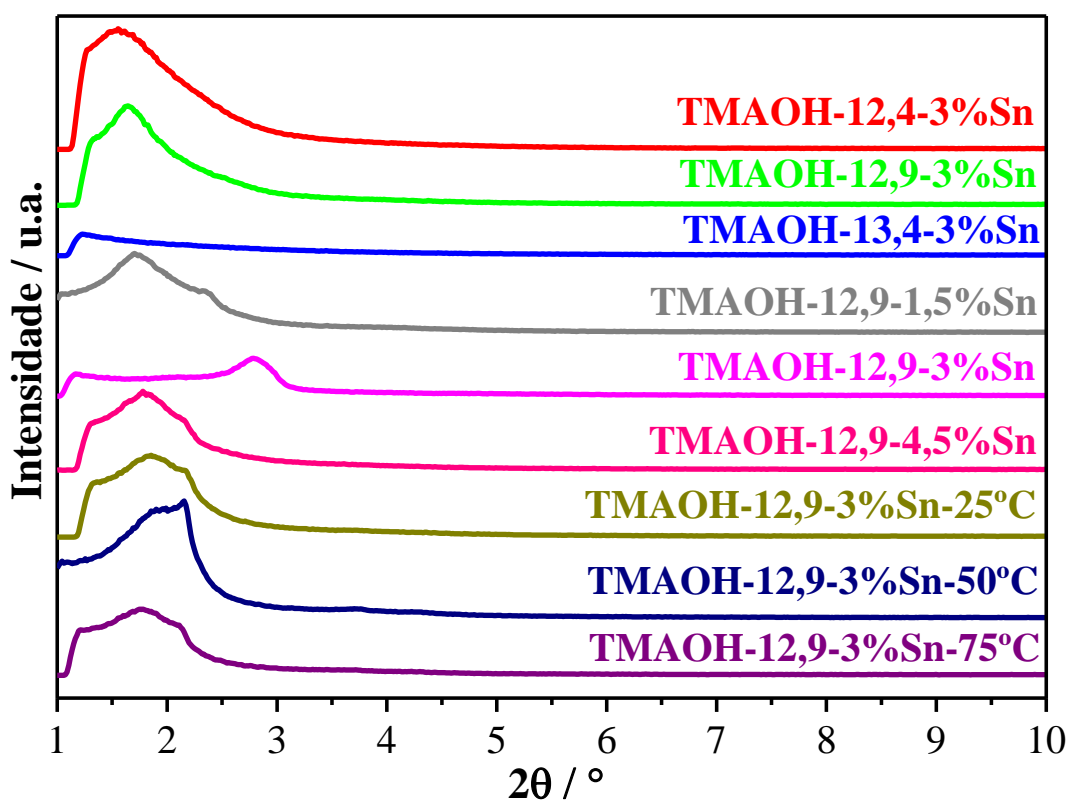


Figura 5.2: Difratograma de raio X para amostras sintetizadas com TMAOH

Os difratogramas obtidos para as amostras Sn-SBA-15 estão expostos na FIGURA 5.3., observa-se que as estruturas obtidas conferem a presença dos picos correspondentes aos planos hkl (100), (110) e (200), típicos de uma estrutura hexagonal com simetria $P6mm$, o que indica um bom ordenamento. Nota-se que os picos referentes ao plano hkl (100) estão em uma região abaixo de 1θ . Esta conformação estrutural é esperada de materiais da classe da SBA-15 devido os grandes diâmetros de poro dos materiais. Tanto a concentração do HCl quanto a quantidade de Sn afetaram significativamente a formação da estrutura SBA-15. Exceto para a SBA-15-0,07-1,5Sn, todos os outros materiais apresentaram mais de uma contribuição de picos na região referente ao plano (100). Isso, provavelmente, é devido a uma contribuição bi- ou multi-modal no tamanho das celas unitárias. A SBA-15-0,07-1,5Sn, por outro lado, apresentou um difratograma típico e bem ordenado, sendo o único material com uma estrutura típica da SBA-15.

A variação na concentração de HCl afetou a formação da SBA-15 de forma visível. Para amostra de maior razão molar Si:Sn (4,5%) observou-se picos não definidos, podendo indicar que o aumento desta proporção deteriora o ordenamento da estrutura. Tal comportamento já foi observado em outras sínteses (SHAH et al., 2007; ZHANG et al., 2008) em razões molares mais salientes entre silício/metálico.

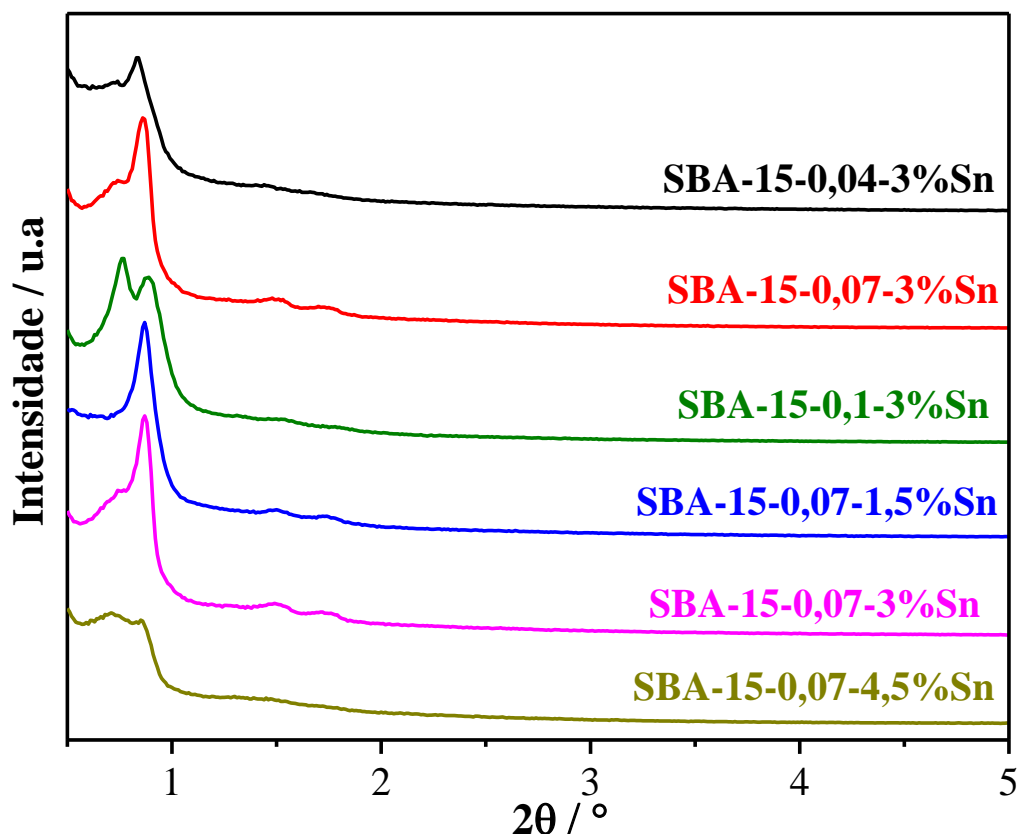


Figura 5.3: Difratoograma de raio X para amostras Sn-SBA-15

5.1.2 Caracterização das amostras de Sn-MCM-41 e Sn-SBA-15: Espectros de Refletância difusa UV-Vis:

Foram obtidos espectros UV-Vis em refletância difusa das amostras afim de averiguar a inserção do estanho na rede silícica. Esta técnica fornece uma visão semi-qualitativa do estado de coordenação do estanho da matriz de silício, não sendo possível quantificá-los propriamente dito. A técnica que pode fornecer dados mais definitivos consiste ressonância magnética nuclear de sólidos, no entanto devido a baixa concentração do isótopo natural Sn^{119} ($\approx 8,6\%$) praticamente inviabiliza a observação do estanho. Ressalvo o caso de ser utilizado estanho enriquecido (valor elevadíssimo do reagente) ou uso da técnica polarização nuclear dinâmico, técnica ainda não disponível/ainda em fase de implementação no Brasil.

Os espectros obtidos para as Sn-MCM-41 sintetizadas com NH_4OH estão expressos na FIGURA 5.4., para as Sn-MCM-41 sintetizados com TMAOH na FIGURA 5.5. e para as Sn-SBA-15 NA FIGURA 5.6.

É possível observar na FIGURA 5.4. e FIGURA 5.6., bandas na região dos 210 nm referentes a presença de Sn(IV) com coordenação tetraédrica, inferindo a sua inserção na rede da sílica (CHAUDHARI et Al., 1999; MAL and RAMASWAMY, 1996; MOLINER et al., 2010). Cabe ressaltar, conforme observado nos espectros, que os materiais contendo exclusivamente silício em sua matriz não apresentam picos.

Os heteroátomos de estanho podem hidratar-se adquirindo configurações penta ou hexa coordenadas, com bandas nas regiões em 220 e 250, respectivamente (MAL and RAMASWAMY, 1996). Bandas na região de 280 nm que indicariam a presença de óxido de estanho (SnO_2) fora da rede silícica não são observadas nos materiais MCM-41 (CHAUDHARI et al., 1999; MAL and RAMASWAMY, 1996). No entanto para o material SBA-15 com maior razão Sn:Si (4,5% de Sn) observa-se uma contribuição para o pico na faixa dos 280 nm. Indicando que maiores razões molares podem levar a formação e deposição de óxido de estanho para a SBA-15.

É importante observar que a MCM-41 e SBA-15 sem estanho não apresentam absorção na região do UV-vis (FIGURA 5.4. e FIGURA 5.6.).

Para os materiais preparados com TMAOH, os espectros de UV-Vis (FIGURA 5.5.), não possibilitam diferenciar com precisão as diferentes espécies presentes, logo é apenas possível observar a presença destas espécies, anteriormente mencionadas, como misturas indistinguíveis. Amostra TMAOH-13,4-3%Sn não produziu rendimento suficiente para análise.

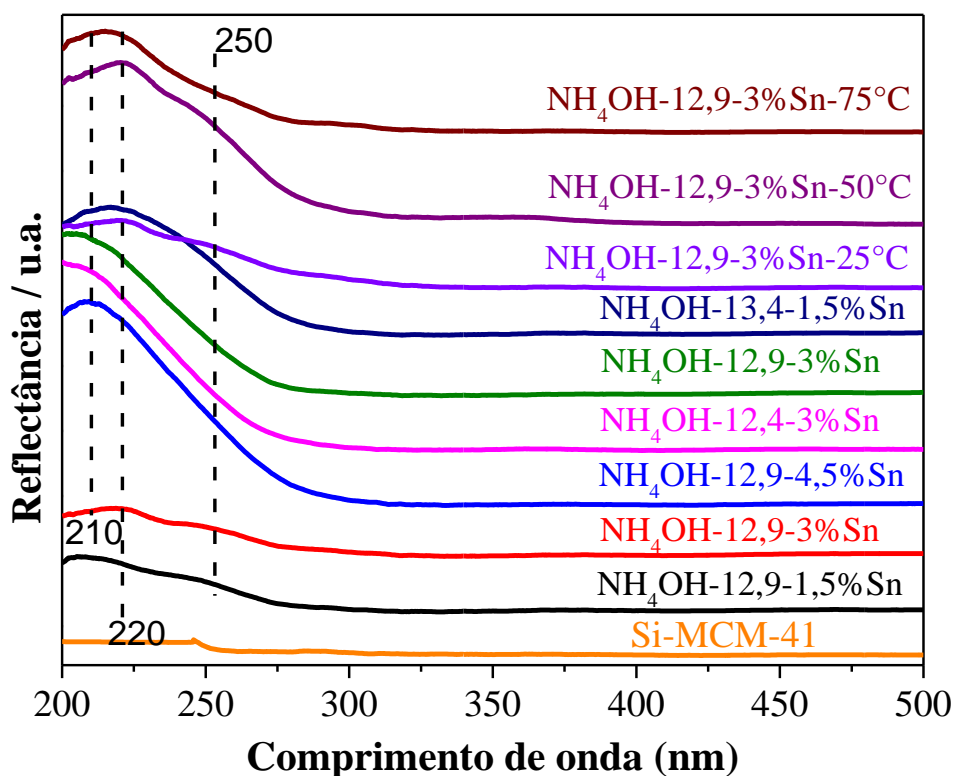


Figura 5.4: Espectro de UV-Vis refletância difusa para amostras sintetizadas com NH_4OH .

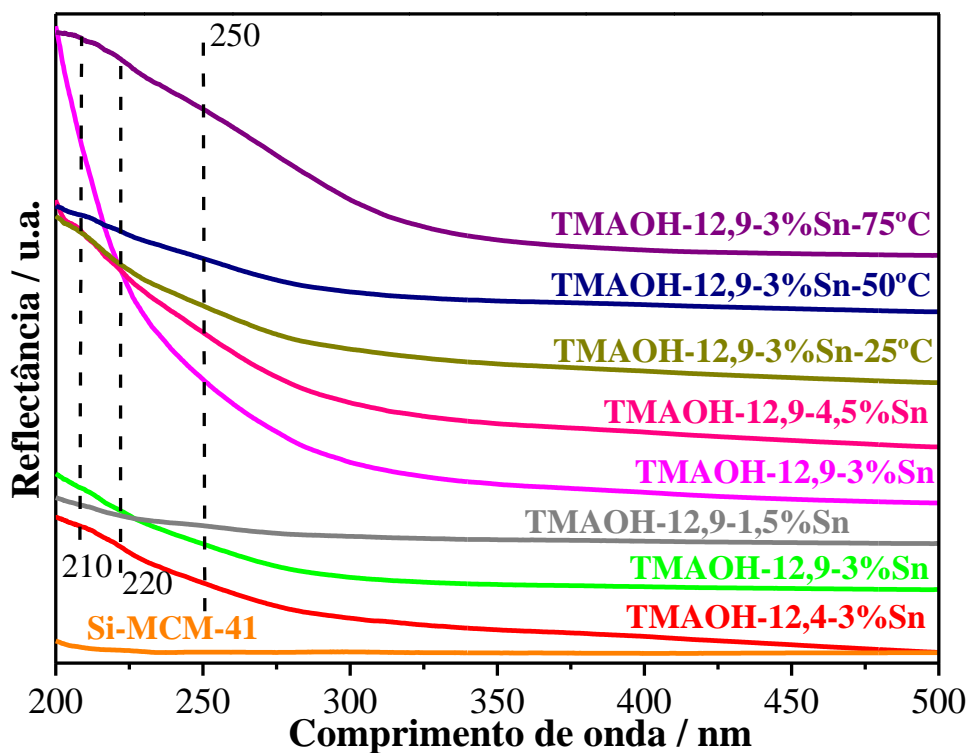


Figura 5.5: Espectro de UV-Vis refletância difusa para amostras sintetizadas com TMAOH.

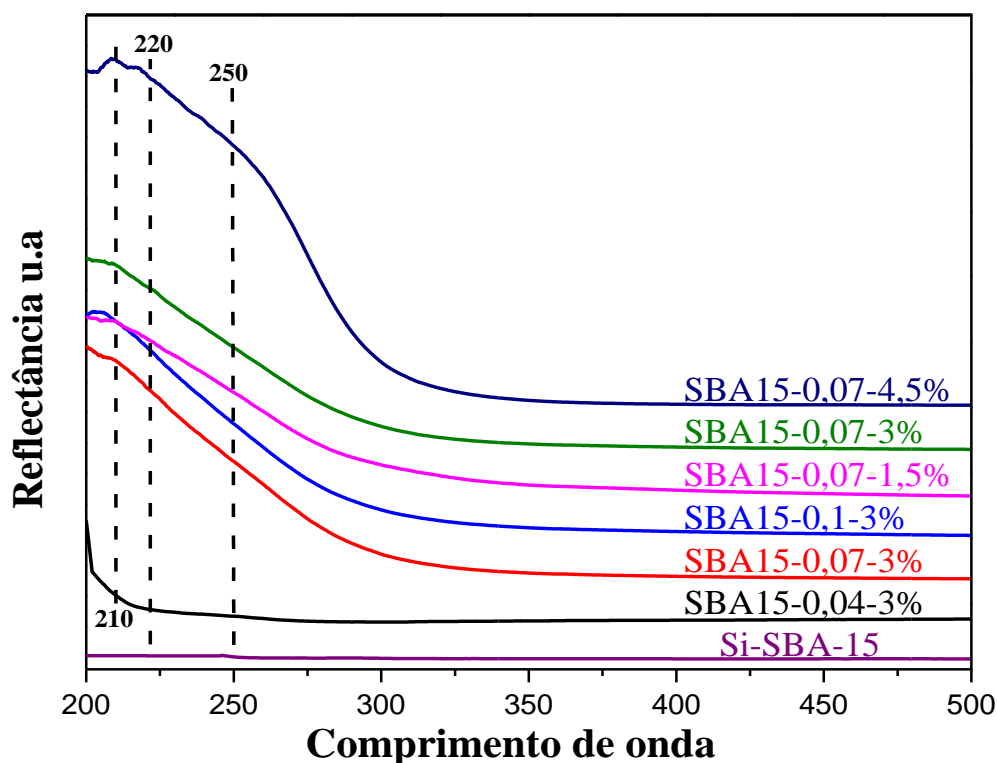


Figura 5.6: Espectro de UV-Vis refletância difusa para as Sn-SBA-15

5.1.3 Caracterização das amostras Sn-MCM-41 : Área superficial e porosidade

A área superficial e porosidade foram tomadas usando fisissorção de nitrogênio à $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Todas as amostras mostraram isoterma do tipo IV, comuns para materiais mesoporosos como a MCM-41 (KLEITZ, 2008). Em que visualizamos adsorção em baixa pressão relativa, correspondendo a adsorção da monocamada de nitrogênio nas paredes dos poros; em seguida uma leve inflexão referente a condensação capilar e por último um platô em pressões relativas mais altas, relacionado a adsorção de multicamadas na superfície do material.

As amostras MCM-41 sintetizadas com NH_4OH e TMAOH mostraram um grande aumento da quantidade de N_2 adsorvido na região de pressão parcial acima de 0,25, o que se refere a adsorção do N_2 por condensação capilar, fenômeno típico em materiais mesoporos da MCM-41 (BECK et al., 1992). A FIGURA 5.7. abaixo mostra isotermas típicas de fisissorção encontrados

para as amostras Sn-MCM-41 sintetizadas com NH_4OH e a FIGURA 5.8. para amostras Sn-MCM-41 sintetizadas com TMAOH.

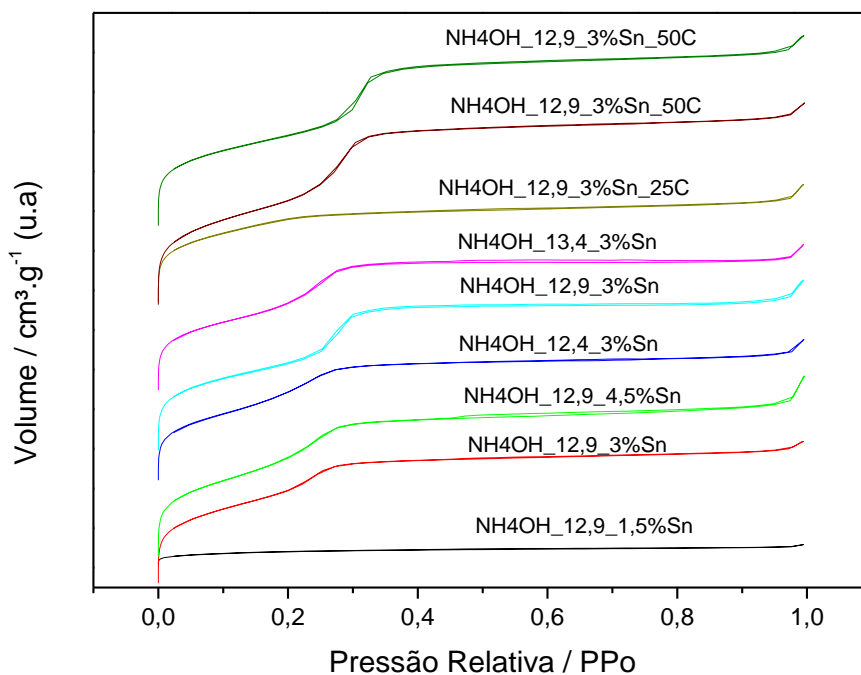


Figura 5.7: Gráfico de Fisissorção de N_2 para as sílicas mesoporosas Sn-MCM-41 sintetizadas com NH_4OH

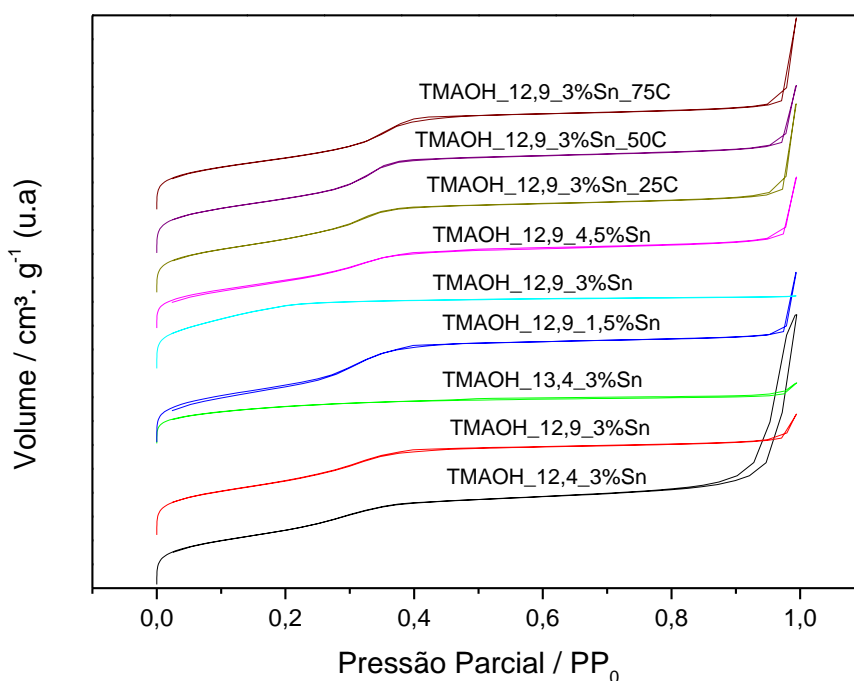


Figura 5.8: Gráfico de Fisissorção de N_2 para as sílicas mesoporosas Sn-MCM-41 sintetizadas com TMAOH

Área superficial para os materiais MCM-41 sintetizados com NH_4OH foram calculadas através do método BET. Áreas entre 673 a $937 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, porém, de forma geral a grande maioria dos materiais apresentaram área superficial superior a $800 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Vide TABELA 5.1.) Esses valores são típicos para materiais tipo MCM-41 (BECK et al., 1992), que tem na alta área superficial uma das suas vantagens para aplicação catalítica. Os valores de área superficial (D_p), tamanho da cela unitária (a_0) e Espessura da parede (E_{pd}) para as amostras MCM-41 sintetizadas com NH_4OH encontram-se compilados na TABELA 5.1.

Tabela 5.1.: Valores encontrados para: Diâmetro de poro (D_p), parâmetro de cela unitária (a_0), área superficial (S_{BET}) e espessura de parede (E_{pd}) para as amostras MCM-41 sintetizadas com NH_4OH .

Amostra	D_p (nm)	a_0 (nm)	S_{BET} (m^2/g)	E_{pd} (nm)
NH4OH_12,9_1,5%Sn	2,58	3,98	673	1,40
NH4OH_12,9_3%Sn	3,29	3,89	817	0,60
NH4OH_12,9_4,5%Sn	3,30	4,00	894	0,70
NH4OH_12,4_3%Sn	3,17	3,92	805	0,75
NH4OH_12,9_3%Sn	3,53	4,19	848	0,66
NH4OH_13,4_3%Sn	3,36	3,99	846	0,63
NH4OH_12,9_3%Sn_25C	2,70	4,02	791	1,32
NH4OH_12,9_3%Sn_50C	3,65	4,23	938	0,58
NH4OH_12,9_3%Sn_75C	3,77	4,37	704	0,60

A distribuição do tamanho de poros foi calculada pelo método DFT (sigla para o termo *Density Functional Theory*). As amostras em geral mostraram tamanho de poro semelhante com leves variações no parâmetro de cela, conforme

visto pelas diferentes posições do pico principal hkl (100). O que conseqüentemente promoveu diferenças nas espessuras das paredes.

As sílicas preparadas com NH_4OH que passaram pelo tratamento térmico ($\text{NH}_4\text{OH}_{12,9_3\%\text{Sn}_{50\text{C}}}$ e $\text{NH}_4\text{OH}_{12,9_3\%\text{Sn}_{75\text{C}}}$) observa-se que são os materiais com as menores espessuras de parede e maiores diâmetros de poro. Enquanto que a permanência em temperatura ambiente da amostra $\text{NH}_4\text{OH}_{12,9_3\%\text{Sn}_{25\text{C}}}$ promoveu aumento de espessura da parede (maior do grupo) e grande redução do diâmetro de poro. Paredes mais finas podem indicar um material com menor estabilidade mecânica e térmica, enquanto que poros mais confinados dificultam a difusão de moléculas. O envelhecimento da mistura reacional em suas diferentes faixas de temperatura para os materiais MCM-41 sintetizados com hidróxido de amônio acarretou em grande distorção das características dos materiais.

Variação dos valores de pH e razão molar Si:Sn interferiram em fatores como o parâmetro diâmetro de poro e área superficial. Conforme amostra $\text{NH}_4\text{OH}_{12,9_1,5\%\text{Sn}}$, que contém a menor razão Si:Sn, vemos retração considerável do diâmetro de poro juntamente da área superficial, se compararmos com as amostras de seu grupo. Efeitos de pH são mais tímidos frente razão molar Si:Sn, nas amostras Sn-MCM-41 sintetizadas com NH_4OH .

A FIGURA 5.9. demonstra a distribuição do tamanho dos poros entre as amostras MCM-41 sintetizadas com hidróxido de amônio.

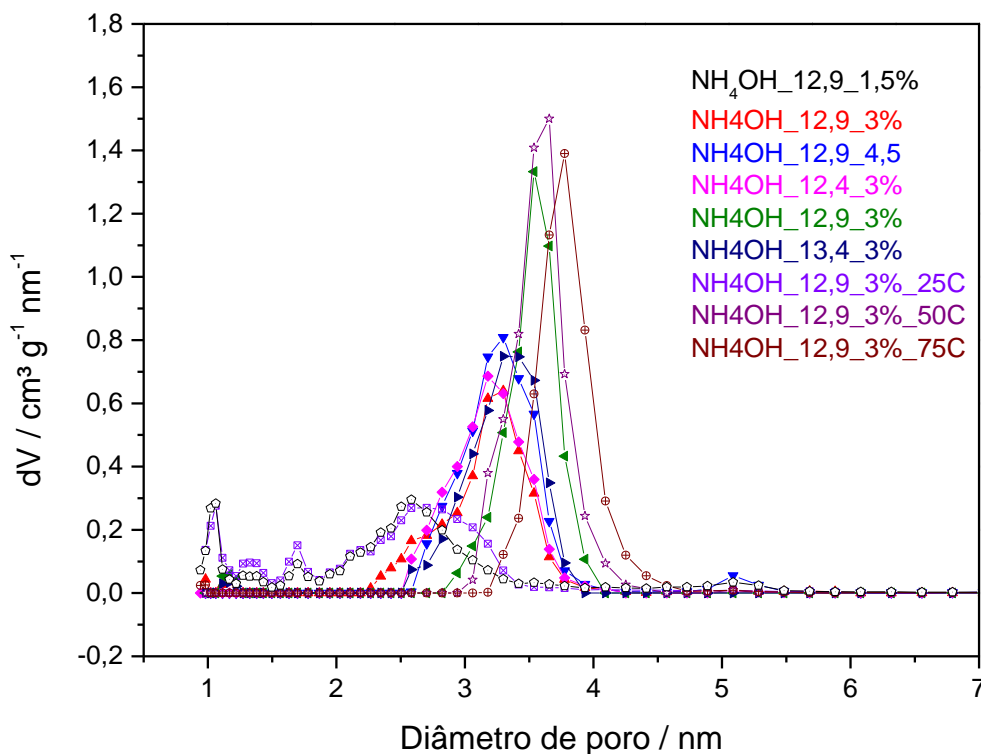


Figura 5.9: Distribuição de poros para as amostras sintetizadas com NH_4OH .

As amostras MCM-41 sintetizadas com TMAOH apresentaram valores levemente maiores de área superficial comparadas as sintetizadas com o hidróxido inorgânico (vide TABELA 5.2.). Cabe observar que mesmo que os difratogramas dos materiais preparados com TMAOH não tenham indicado a formação da estrutura MCM-41, o material formado tem alta área superficial, podendo visualizado conforme TABELA 5.2.

As amostras MCM-41 sintetizadas com TMAOH obtiveram valores diversificados de diâmetro de poro e espessura de parede entre si. Tendo os diâmetros de poro em geral semelhantes as sílicas sintetizadas com hidróxido de amônia porem com paredes mais espessas. Isso acarretou em parâmetros de cela maiores. Tal arranjo confere uma maior estabilidade mecânica e térmica mantendo-se a mesma abertura para difusão de reagentes.

Observa-se também a relação das sílicas que passaram pelo envelhecimento do meio sintético obtiveram variações mais acentuadas na

espessura da sua parede, porém não em detrimento do diâmetro de poro aparentemente. Ocasionalmente tamanhos de cela unitárias menores.

A variação dos valores de pH e razão molar Si:Sn interferiram de forma determinante em fatores como o parâmetro de cela unitária e diâmetro de poro. Efeito visível na amostra TMAOH_13,4_3%Sn síntese de pH mais elevado em que não se observou uma condensação satisfatória, o que levou também a uma menor área superficial e diâmetro de poro. Fato não evidenciado na síntese de mesma faixa de pH utilizando hidróxido de amônia. Corroborando com a ideia da interferência da formação da micela pela maior concentração da base orgânica. A FIGURA 5.10. demonstra a distribuição de poros para as amostras MCM-41 sintetizadas com TMAOH.

A TABELA 5.2 abaixo compila os valores encontrados para: Diâmetro de poro (D_p), parâmetro de cela unitária (a_0), área superficial (S_{BET}) e espessura de parede (E_p) para as amostras MCM-41 sintetizadas com TMAOH.

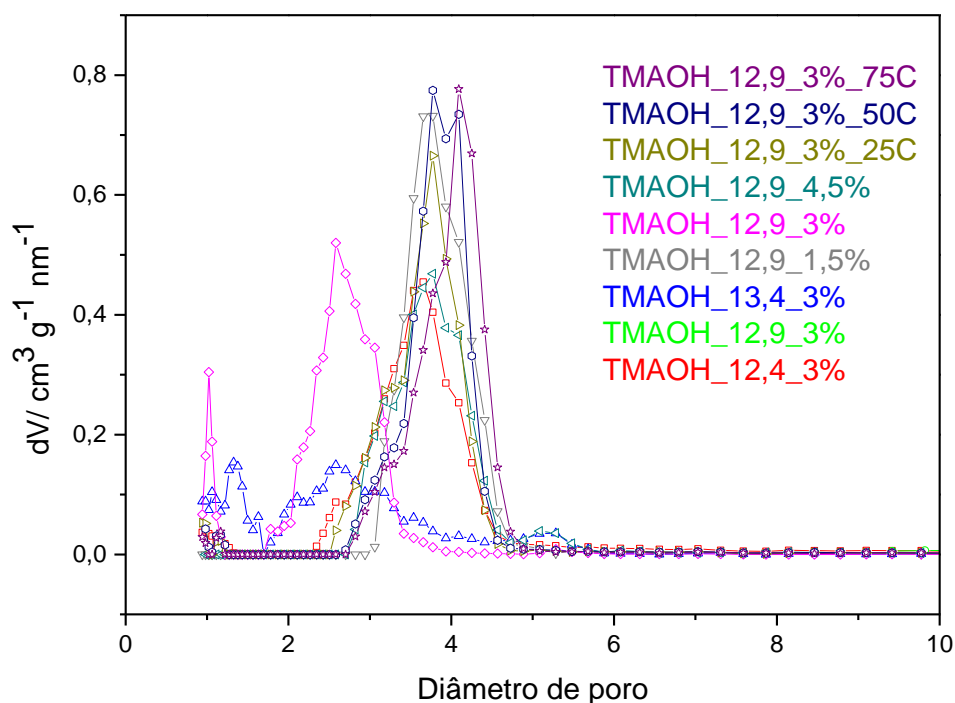


Figura 5.10: Distribuição de poros para as amostras sintetizadas com TMAOH

Tabela 5.2.: Valores encontrados para: Diâmetro de poro (D_p), parâmetro de cela unitária (a_0), área superficial (S_{BET}) e espessura de parede (E_{pd}) para as amostras MCM-41 sintetizadas com TMAOH.

Amostra	D_p (nm)	a_0 (nm)	$S_{(BET)}$ (m^2/g)	E_{pd} (nm)
TMAOH_12,4_3%Sn	3,65	6,57	871,2	2,92
TMAOH_12,9_3%Sn	3,78	6,29	821,8	2,51
TMAOH_13,4_3%Sn	1,32	8,56	604,8	7,24
TMAOH_12,9_1,5%Sn	3,69	6,06	861,8	2,37
TMAOH_12,9_3%Sn	2,59	3,67	686,3	1,08
TMAOH_12,9_4,5%Sn	3,79	5,82	794,8	2,03
TMAOH_12,9_3%Sn_25C	3,78	5,54	844	1,76
TMAOH_12,9_3%Sn_50C	3,77	4,76	880,3	0,99
TMAOH_12,9_3%Sn_75C	4,09	5,76	819,2	1,67

As amostras SBA-15 apresentaram grande adsorção de N_2 na região de pressão relativa $\approx 0.60-0.80$, característico da condensação capilar dentro dos mesoporos da SBA-15, o formato da histerese das amostras indica o formato de garrafa dos poros (SHAH et al., 2007). Conforme podemos visualizar na FIGURA 5.11. abaixo.

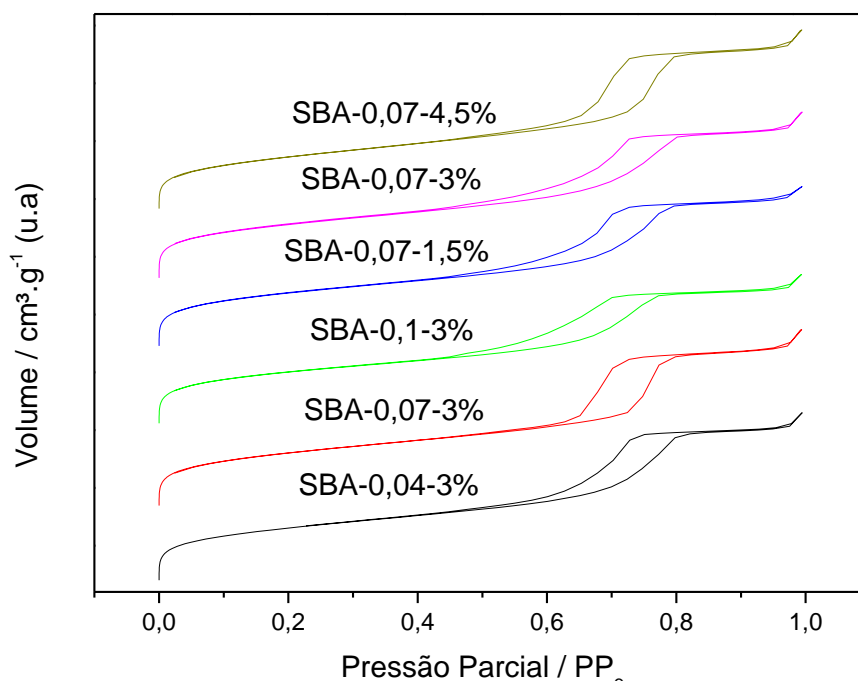


Figura 5.11: Gráfico de fisissorção de N_2 para amostras Sn-SBA-15

As amostras SBA-15 obtiveram áreas superficiais na ordem de 724 a $848 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, as áreas obtidas para todas as amostras podem ser observadas na integra conforme exposto na TABELA 5.3.

Observou-se uma diminuição no diâmetro de poro para amostras sintetizadas com diferentes concentrações de HCl (0,04M – 9,098 nm) e (0,10 – 7,032) indicando uma possível correlação entre a concentração de ácido empregada. Tais efeitos não foram observados para as amostras MCM-41. Observa-se uma tendência de aumento de espessura das paredes com maiores razões molares Si:Sn. Além do valor do tamanho da cela unitária ser maior para amostra com maior concentração de estanho, devido ao fato do estanho ser um átomo maior que silício. É possível visualizar a distribuição de poros conforme a FIGURA 5.12.

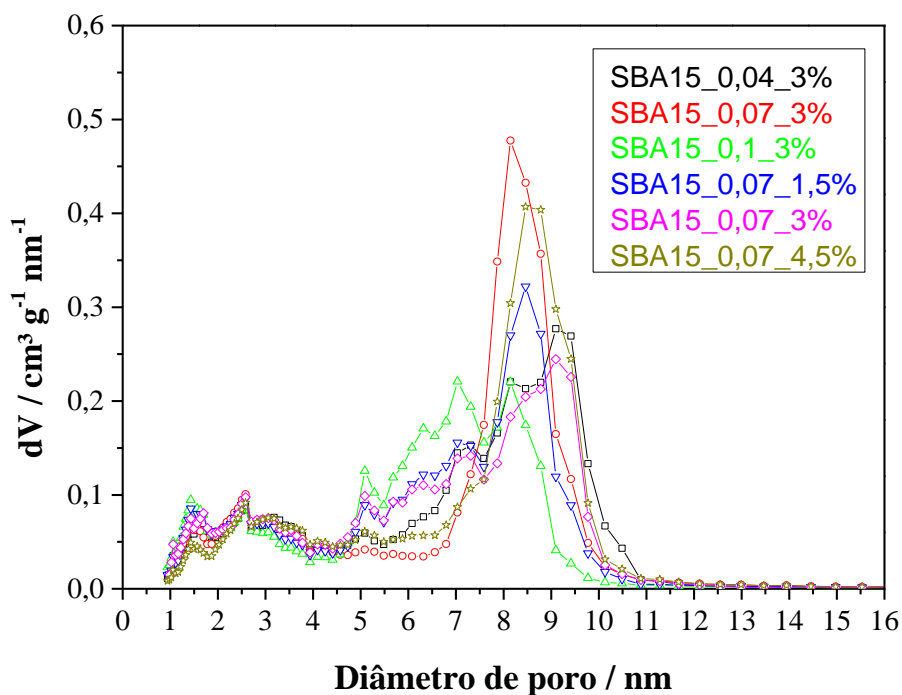


Figura 5.12: Distribuição de poros para as amostras Sn-SBA-15.

Tabela 5.3.: Valores encontrados para: Diâmetro de poro (D_p), parâmetro de cela unitária (a_0), área superficial (S_{BET}) e espessura de parede (E_{pd}) para as amostras SBA-15.

Amostra	D_p (nm)	a_0 (nm)	$S_{(BET)}$ (m^2/g)	E_{pd} (nm)
SBA15-0,04-3%	9,12	12,28	724	3,16
SBA15-0,07-3%	8,14	11,85	792	3,71
SBA15-0,1-3%	7,03	13,41	835	6,38
SBA15-0,07-1,5%	8,43	11,71	848	3,28
SBA-0,07-3%	9,12	11,84	759	2,73
SBA-0,07-4,5%	8,46	14,35	817,3	5,89

5.1.4 Caracterização das amostras Sn-MCM-41 e Sn-SBA-15: Fluorescência de Raio-x

Para quantificação de estanho nos materiais sintetizados foi utilizado a técnica de fluorescência de raio-X (FRX), os resultados obtidos para todas as amostras estão expostos na TABELA 5.4. para as amostras MCM-41.

Tabela 5.4.: Quantificação de estanho obtida por fluorescência de Raio-X para amostras MCM-41.

Amostra	Valor Sn (%)	Amostra	Valor Sn (%)
NH4OH_12,9_1,5%Sn	1,5	TMAOH_12,4_3%Sn	3,8
NH4OH_12,9_3%Sn	3,9	TMAOH_12,9_3%Sn	5,2
NH4OH_12,9_4,5%Sn	6,5	TMAOH_13,4_3%Sn	-
NH4OH_12,4_3%Sn	4,0	TMAOH_12,9_1,5%Sn	3,0
NH4OH_12,9_3%Sn	2,8	TMAOH_12,9_3%Sn	7,1
NH4OH_13,4_3%Sn	3,8	TMAOH_12,9_4,5%Sn	7,2
NH4OH_12,9_3%Sn_25C	2,2	TMAOH_12,9_3%Sn_25C	5,0
NH4OH_12,9_3%Sn_50C	2,9	TMAOH_12,9_3%Sn_50C	5,0
NH4OH_12,9_3%Sn_75C	3,0	TMAOH_12,9_3%Sn_75C	5,0

Podemos observar que em algumas amostras os valores de estanho estão maiores que os teóricos. Fato que se deve a não total condensação do silício adicionado na mistura reacional, assim elevando a razão Sn/Si encontrada pela técnica. A amostra MCM-41 TMAOH_13,4_3%Sn não condensou material suficiente para amostragem. Pode-se observar que o estanho condensou junto ao silício, não sendo carregado ou lixiviado pela fase de lavagem do sólido obtido.

Efeitos semelhantes podem ser observados para as sílicas mesoporosas SBA-15 conforme a tabela abaixo. A TABELA 5.5. demonstra os resultados obtidos para as amostras SBA-15

Tabela 5.5. Quantificação de estanho obtida por fluorescência de Raio-X para amostras SBA-15.

Amostra	Valor Sn (%)
SBA15-0,04-3%	4,321
SBA15-0,07-3%	4,013
SBA15-0,1-3%	3,895
SBA15-0,07-1,5%	2,086
SBA-0,07-3%	4,125
SBA-0,07-4,5%	5,978

5.2 Isomerização da glicose em frutose

Os primeiros testes catalíticos realizados tiveram o objetivo de avaliar quais catalisadores eram mais promissores, os escolhidos seriam avaliados de forma mais concisa, pela forma de um estudo cinético de reação e estudo do uso de diferentes solventes.

Todas as reações ocorreram em condições fixas de 150 min, temperatura de 110 °C, 0,05g de catalisador e 5 mL de uma solução 1% glicose numa razão 4:1 (metanol: água), utilizando Dimetilsulfóxido (DMSO) como padrão interno. Uma vez que a constante de equilíbrio da reação é próxima a 1, as conversões foram mantidas abaixo de 30 %. Nas FIGURA 5.13., FIGURA 5.14. e FIGURA 5.15 constam os dados referentes a conversão e seletividade para frutose e 5-HMF. As Sn-MCM-41 foram agrupados e comparados conforme a base empregada em síntese (NH₄OH ou TMAOH).

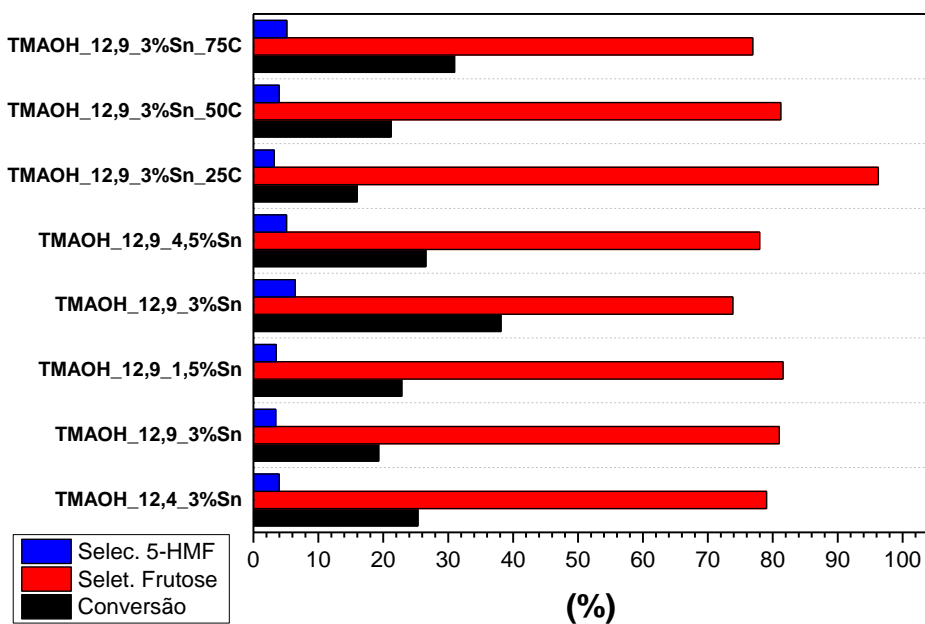


Figura 5.13: Resultados para Conversão de glicose, seletividade a frutose e 5-HMF para Sn-MCM-41 sintetizadas com TMAOH.

Observa-se para os materiais MCM-41 sintetizados com TMAOH valores para seletividade acima de 75 % foram obtidos, com destaque para a amostra TMAOH-12,9-3%Sn-25C que se obteve seletividade para frutose de 96 %. Mantendo o mesmo tempo de reação, observou-se variações consideráveis nos valores de conversão de glicose. Nota-se uma tendência para as amostras que passaram por tratamento térmico de aumento de conversão de glicose e consequentemente formação de subprodutos (diminuição de seletividade a frutose).

As amostras que tiveram conversões mais acentuadas foram mais seletivas a 5-HMF, ocorrendo redução da seletividade a frutose, algo que pode ser relacionado ao fato do 5-HMF existente ser proveniente da desidratação da frutose do meio. Porém cabe o questionamento se nestas amostras há uma maior acidez de Brønsted, dos grupos silanóis, que beneficia a desidratação da frutose. É possível fazer uma avaliação da acidez destes sítios através da utilização de

espectroscopia de infravermelho com adsorção de piridina e então validar esta hipótese. Outra alternativa a este comportamento, pode vir a ser apenas a maior quantidade de frutose provida pela maior atividade do material. Em que o meio e condições reacionais poderiam fomentar espontaneamente essa desidratação.

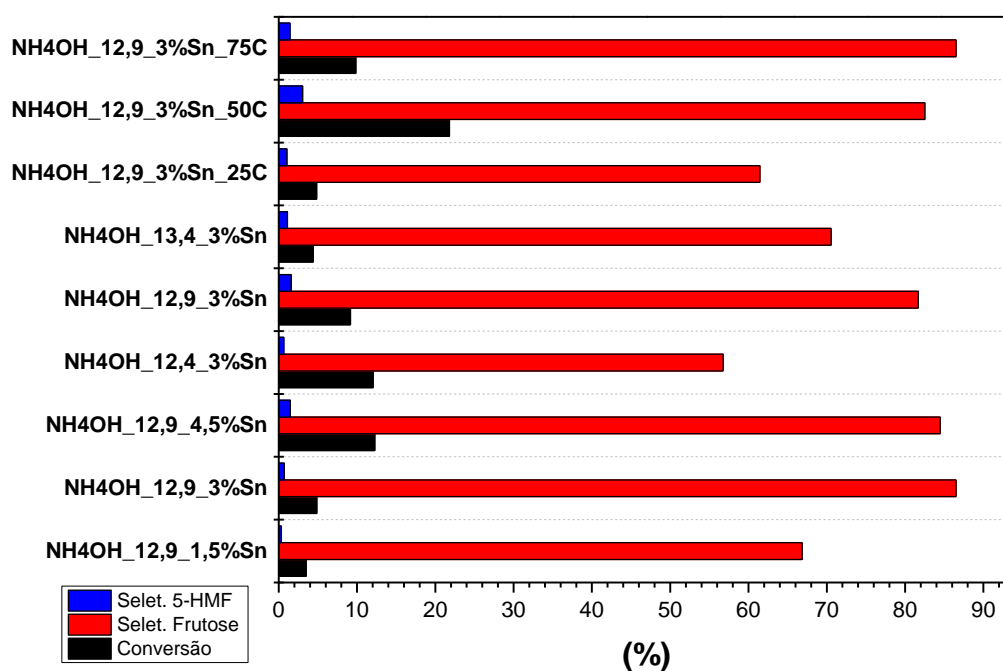


Figura 5.14: Resultados para Conversão de glicose, seletividade a frutose e 5-HMF para Sn-MCM-41 sintetizadas com NH₄OH.

Os materiais MCM-41 preparados com NH₄OH mostraram taxas de conversão variando entre 4-12% sendo notavelmente menos ativas quando comparando com as MCM-41 sintetizadas com TMAOH. Enquanto que valores para seletividade em frutose em geral mostraram valores ligeiramente menores aos materiais TMAOH. Tal fato pode indicar que os materiais mais desordenados proporcionaram um maior encontro entre os sítios ativos e as moléculas de glicose. Um destaque deste grupo é a amostra NH₄OH-12,9-3%Sn-50C com valores de conversão de glicose em 21% e seletividade a frutose 82%.

Amostra NH₄OH-12,4-3%Sn, pH de síntese menos alcalino, mostrou-se a menos seletiva a frutose entre todos materiais MCM-41. Amostras

NH₄OH-12,9-1,5%Sn e NH₄OH-12,9-3%Sn-25C também apresentaram valores mais tímidos de seletividade a frutose (62%) nestas amostras encontrou-se valores para diâmetro de poro e área superficial reduzidas em comparação a outras MCM-41 mais ativas e seletivas. Efeito similar, por exemplo, não pode ser totalmente indexado a amostra TMAOH_12,9_3%Sn (valores baixos de A_s e D_p) visto que a baixa seletividade a frutose está também atrelada ao alto valor de conversão de glicose. Valores altos de área superficial e diâmetro de poro podem beneficiar a seletividade a frutose.

Embora avaliando-se a conversão de glicose deva-se levar em conta que a amostra NH₄OH-12,9-1,5%Sn e NH₄OH-12,9-3%Sn-25C apresentam razão Si:Sn, menores que as teóricas (respectivamente 1,5% e 3%) e amostra TMAOH_12,9_3%Sn apresenta uma razão Si:Sn muito elevada frente a teórica (7,066%). Fatores que contribuíram com a atividade dos catalisadores.

As Sn-MCM-41 sintetizadas com NH₄OH mostraram uma maior homogeneidade entre si, referente a valores de conversão de glicose e variação nos valores de seletividade a frutose. Enquanto que amostras TMAOH mostraram o contrário, valores mais semelhantes entre si para seletividade à frutose e variações mais amplas nos valores de conversão de glicose. Podemos ressaltar que as amostras MCM-41 TMAOH obtiveram razões molares Si:Sn comparadas as teóricas, em geral, notavelmente maiores, vide a Tabela 5.4. Esta relação acarretou em maiores conversões de glicose.

Em geral as MCM-41 que obtiveram valores altos de diâmetro de poro e área superficial, juntamente com relações Si:Sn mais similares as teóricas mostraram-se mais seletivas a frutose e mantendo robustez nos valores de conversão de glicose.

Podemos visualizar abaixo os resultados obtidos para as reações utilizando os materiais SBA-15 como catalisador, os parâmetros reacionais foram os mesmos utilizados para as amostras SBA-15. Os resultados estão expressos conforme a Figura 5.15.

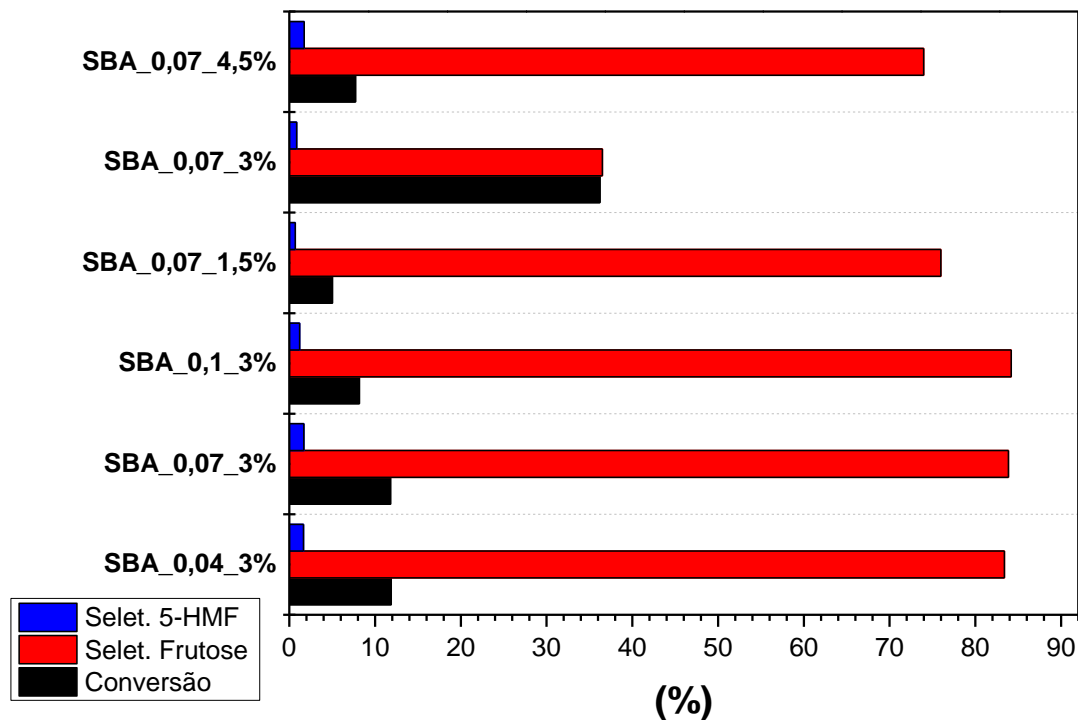


Figura 5.15: Resultados para Conversão de glicose, seletividade a frutose e 5-HMF para Sn-SBA-15.

Os materiais SBA-15 mostraram taxas de conversão de glicose em geral na faixa entre 4 e 12%, muito semelhantes às amostras MCM-41 sintetizadas com NH_4OH (FIGURA 5.14). Em geral a seletividade para frutose para todos os materiais manteve semelhança, permanecendo dentro da faixa de 75% a 85%. Observa-se que contrário a tendência, de maiores conversões gerarem subprodutos e/ou produtos secundários, as amostras com maiores conversões obtiveram altas taxas seletividade.

Valores referentes à seletividade a 5-HMF permanecerem baixos e similares entre todas as amostras SBA-15, mesmo para as que obtiveram valores de conversão maior não foram notados efeitos neste quesito avaliado.

Uma maior diferença dos valores de conversão de glicose e seletividade a frutose é observada entre amostras em que se avaliou a variação no parâmetro razão molar Si:Sn. Visto que as amostras em que o parâmetro razão molar permaneceu fixo (Si:Sn em 3%), de fato semelhantes conforme a

Fluorescência de Raio-X, observou-se resultados para a seletividade a frutose muito semelhantes entre si. Possivelmente a geometria e distribuição dos sítios ativos tem uma maior influência que efeitos de confinamento nos poros dos catalisadores(CHO et al., 2014).

5.2.1 Reação utilizando catalisadores selecionados

Após esta avaliação do potencial dos catalisadores através de parâmetros reacionais idênticos entre si, foi determinado o melhor catalisador de cada classe (SBA-15, MCM-41 síntese com NH_4OH e MCM-41 síntese com TMAOH) e efetuado o estudo cinético da reação com estes catalisadores a fim de elucidar tempo ótimo e velocidade de reação.

Os testes foram realizados mantendo-se iguais a razão solvente: água (4:1) do meio reacional juntamente com a quantidade de catalisador ($\approx 0,025\text{g}$) e concentração de glicose (1%) das reações de avaliação dos catalisadores previamente relatadas. Todo o procedimento de amostragem e análise quantitativa dos valores de conversão de glicose e seletividade a frutose e 5-HMF permaneceram os mesmos. Os resultados obtidos foram colhidos nos seguintes tempos em minutos: 10, 30, 50, 60, 80, 110 e 150.

As FIGURA 5.16., FIGURA 5.17. e FIGURA 5.18. ilustram os resultados obtidos respectivamente para as amostras: TMAOH 12,9-3%Sn-25°C; NH_4OH 12,9-3%-50°C e SBA15-0,07-3%. Sendo estas 3 amostras as definidas como as mais promissoras dentro de cada subgrupo de materiais sintetizados.

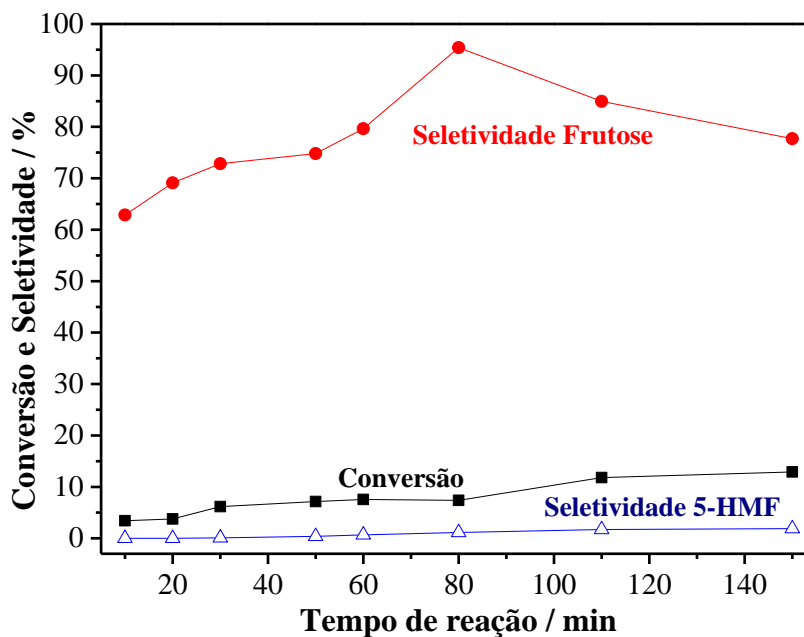


Figura 5.16: Avaliação de conversão de glicose e seletividade a frutose para a amostra TMAOH 12,9-3%Sn-25°C em função do tempo.

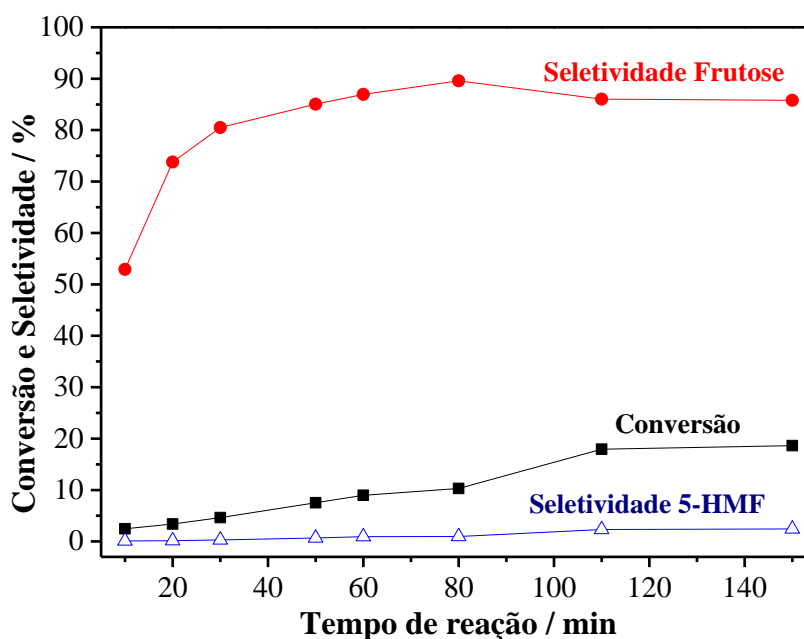


Figura 5.17: Avaliação de conversão de glicose e seletividade a frutose para a amostra NH₄OH 12,9-3%-50°C em função do tempo.

Nota-se para as amostras NH_4OH 12,9-3%-50°C e SBA15-0,07-3% que valores de conversão de glicose e seletividade a frutose elevam-se até 110 minutos e então estabilizam-se. Para estas duas amostras os valores seletividade a glicose praticamente atingem o máximo e estabilizam-se após os 80 min de reação, embora os valores de conversão continuem aumentando sutilmente até os 150 minutos de reação.

Para a amostra TMAOH 12,9-3%Sn-25°C também atingiu o máximo de seletividade aos 80 min e este valor começa a decair nos minutos subsequentes embora os valores de conversão de glicose continuem aumentando. Esta observação mostra-se diferente à primeira reação realizada com este catalisador em que o valor máximo de seletividade a frutose foi atingido aos 150 minutos de reação.

Pode-se indexar esta diferença a falta de ordenamento estrutural da amostra acarretando em comportamentos diferentes a cada reação, embora podemos verificar que o valor máximo de seletividade foi similar embora o menor tempo de reação.

Ao observarmos o período anterior a estabilização dos valores de frutose das reações (≈ 80 min.) para a amostra SBA15-0,07-3%, nos mesmos tempos de reação, visualiza-se valores de seletividade a frutose menores comparado a ambos os materiais MCM-41. Sendo que os valores de conversão são semelhantes nos tempos iniciais de reação para os 3 catalisadores, isto pode indicar que a reação utilizando o material SBA-15 transcorre mais lentamente comparado aos materiais MCM-41. Tal observação foi também reportada por Osmundsen (Osmundsen et al., 2012) ao comparar estanossilicatos em diversas reações, incluída a de isomerização de glicose em frutose.

Os valores de seletividade a 5-HMF para todas as reações atingiram nos tempos finais valores na faixa de $\approx 1,5\%$, não indicando uma tendência das reações, ao utilizar estes catalisadores, de ocorrer desidratação de frutose em 5-HMF.

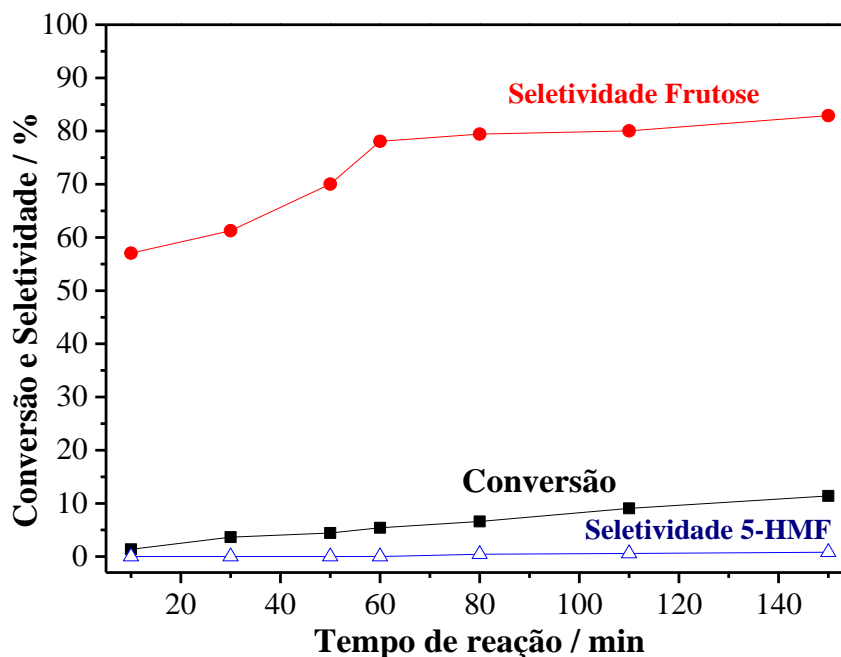


Figura 5.18: Avaliação de conversão de glicose e seletividade a frutose para a amostra SBA15-0,07-3% em função do tempo.

5.2.2 Testes catalíticos, testes com outros solventes

Afim de avaliar a relação de outros solventes ao invés do metanol, foram realizados estudos de cinética utilizando gama-valerolactona (GVL) e tetrahydrofurano (THF) como solvente orgânico no meio reacional. Ambos são solventes polares apróticos foram apontados como benéficos para reações de transformação de açúcares além de serem excelentes alternativas a solventes clássicos conhecidamente tóxicos e/ou derivados de petróleo (ALONSO et al., 2013; GALLO et al., 2013; MELLMER et al., 2014).

Ambos podem ser considerados solventes verdes visto a baixa toxicidade e provenientes de fontes renováveis (biomassa). O GVL apresenta alto ponto de ebulição (208 °C) e baixa volatilidade enquanto THF apresenta baixo ponto de ebulição (66 °C) e alta volatilidade (ALONSO et al., 2013; CAI et al., 2013). Ambos são miscíveis em água, porém a glicose apresenta uma solubilidade muito baixa nestes solventes. Apenas THF forma uma mistura azeotrópica com a água. GVL apresenta uma ótima estabilidade e não se degrada, em valores de pH

relativamente neutros, mesmo em presença da água e oxigênio. Enquanto que THF mostra-se mais instável podendo até formar peróxidos (ALONSO et al., 2013; CAI et al., 2013).

Os tempos determinados para tomadas dos pontos foram os seguintes em minutos: 30, 50, 80, 110 e 150. A preparação das amostras e quantidades empregadas em reação dos catalisadores permaneceram as mesmas (0,025g). Foi mantida a concentração de glicose (1%) juntamente da razão solvente orgânico:água (4:1). Avaliações foram feitas com diferentes razões. A razão 9:1 solvente orgânico:água mostrou-se de difícil prática frente a baixíssima solubilidade da glicose, logo precipitando. A razão 7:3 solvente orgânico:água apresentou perda de atividade dos catalisadores, possivelmente ocorrendo desativação dos sítios de Lewis pela maior presença de água.

A quantificação dos componentes obtidos após término de reação foi realizada conforme procedimento descrito anteriormente. Cabe ressaltar que não foi detectado 5-HMF propriamente nos cromatogramas, apenas subprodutos ou intermediários molecularmente parecidos.

Na FIGURA 5.19. estão ilustrados os resultados obtidos respectivamente para os catalisadores NH_4OH 12,9-3%-50°C (A), SBA15-0,07-3% (B) e TMAOH 12,9-3%Sn-25°C (C) para as reações utilizando THF como solvente.

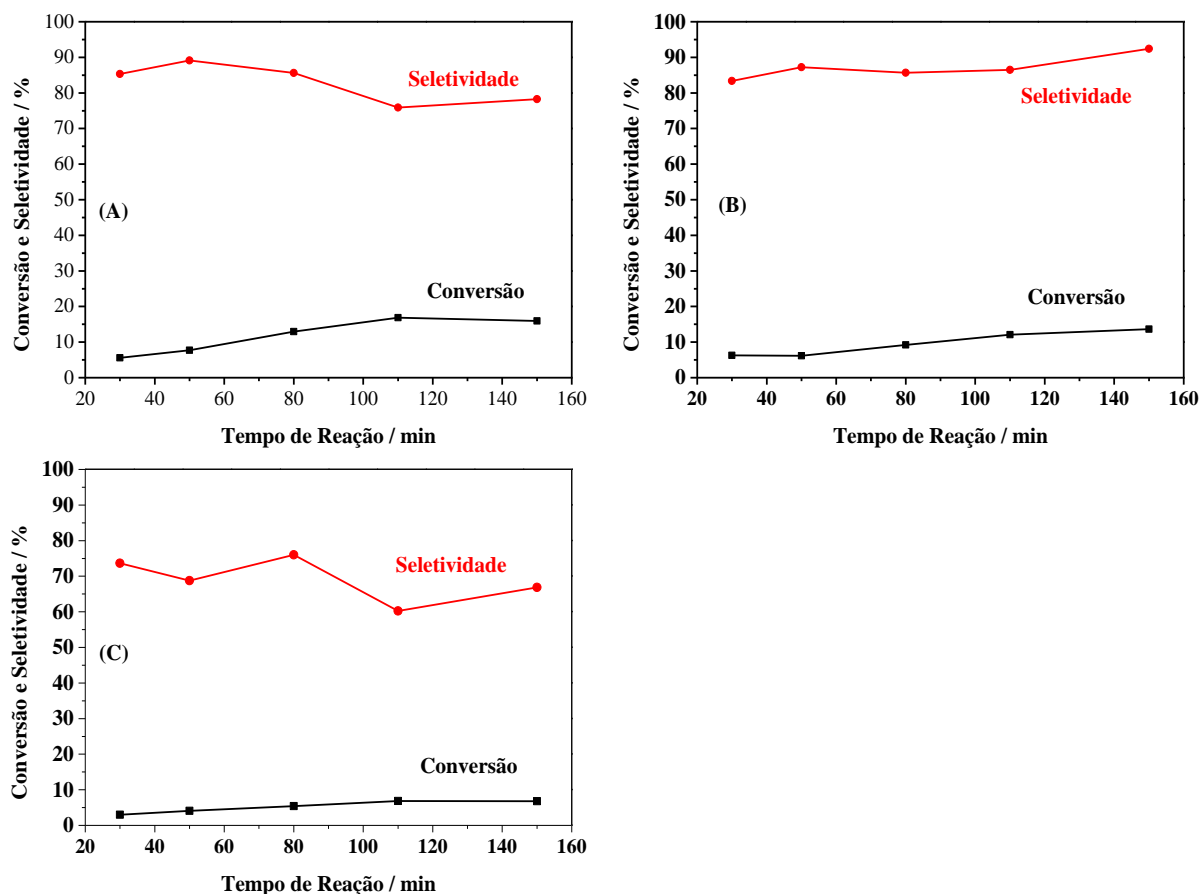


Figura 5.19: Resultados obtidos de conversão de glicose e seletividade a frutose utilizando THF para amostras NH_4OH 12,9-3%-50°C (A), SBA15-0,07-3% (B) e TMAOH 12,9-3%Sn-25°C (C)

Podemos observar para amostra NH_4OH 12,9-3%-50°C (A) um crescente no valor de conversão de glicose até a estabilização em 110 minutos e manteve valor máximo de conversão na casa dos $\approx 15\%$, comportamentos semelhantes ocorreram quando utilizado MeOH como solvente orgânico.

A reação aos 30 minutos apresenta taxa de seletividade superior se comparada a com MeOH, podendo indicar uma maior velocidade de formação de frutose. Nota-se uma perda de seletividade a frutose a partir dos 50 minutos de reação, conforme aumenta-se os valores de conversão até a estabilização da mesma. Momento em que as taxas de frutose também se estabilizam.

Para amostra TMAOH 12,9-3%Sn-25°C (C) é notável a perda de atividade do catalisador frente a troca de metanol a THF, os valores de conversão

de glicose não ultrapassam os 10%. Os valores de seletividade a frutose encontram-se superiores aos encontrados na reação realizada com MeOH no período 30 minutos. No entanto não foi observado, na reação com MeOH, uma flutuação nos valores de seletividade a frutose até a estabilização da mesma, conforme visto para a reação com THF, também atingido no período de 110 minutos. O decréscimo de seletividade foi mais visível na estabilização da reação aos 110 minutos.

Tal perda de seletividade, para ambas amostras MCM-41, pode indexada a presença de intermediários e/ou subprodutos desconhecidos que foram vistos nos cromatogramas através do detector Uv-vis, não sendo visualizados picos no mesmo tempo pelo detector de índice de refração.

Para amostra SBA15-0,07-3% (B), pode-se indicar que a reação também se estabiliza a partir dos 110 minutos, comportamento ocorrido também com uso de MeOH. Nota-se, quando comparado ao uso de metanol, uma leve melhora nos valores de conversão de glicose e taxas mais robustas de seletividade a frutose. Mantendo-se entre valores entre 84 e 88 % até os 110 minutos, atingindo 92% aos 150 minutos. Totalizando aproximadamente um aumento de $\approx 10\%$ dos valores de seletividade a frutose.

O comportamento observado para o material SBA-15 foi distinto aos materiais MCM-41. Os catalisadores MCM-41 conforme a aproximação da estabilização da reação seus valores de seletividade a frutose decaíam, já o catalisador SBA-15 os valores de seletividade não sofreram alterações negativas conforme o decorrer da reação, até sua estabilização.

Para as reações realizadas utilizando GVL como solvente orgânico, podemos observar os resultados obtidos conforme a FIGURA 5.20.

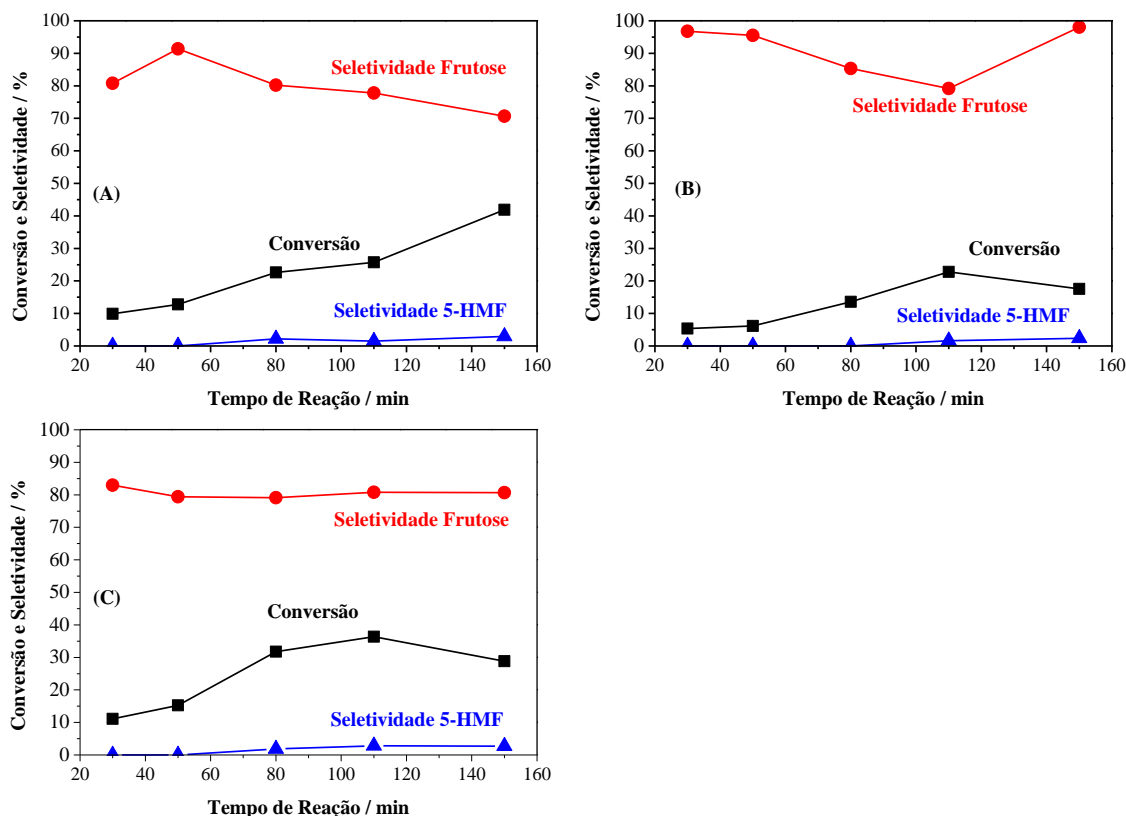


Figura 5.20: Resultados obtidos de conversão de glicose e seletividade a frutose utilizando GVL para amostras NH_4OH 12,9-3%-50°C (A), SBA15-0,07-3% (B) e TMAOH 12,9-3%Sn-25°C (C)

Para as reações utilizando GVL como solvente orgânico, é notável o efeito causado na conversão de glicose, em que foram obtidos valores substancialmente superiores aos observados com MeOH e THF. Para ambas as amostras MCM-41, observamos as taxas de conversão dobradas ($\approx 10\%$) no período 30 minutos. Para os solventes MeOH e THF os valores para o mesmo período encontravam-se na casa dos $\approx 5\%$. Indicando que possivelmente a reação ocorre mais rápido apenas pelo uso de GVL no meio reacional. Este efeito não foi observado para a SBA-15 no período 30 minutos, porém a estabilização da reação aconteceu em patamares de conversão consideravelmente superiores as realizadas com os outros solventes.

Para a amostra NH_4OH 12,9-3%-50°C (A) notamos um decréscimo de seletividade a frutose conforme a conversão de glicose ultrapassa a casa dos

13%, efeito similar ocorreu com a amostra utilizando-se THF como solvente orgânico. Conforme os valores de conversão aumentam, os de seletividade a frutose decaem em proporções similares. Esta decorrência pode ser indexada a formação de subprodutos e intermediários. Não é possível afirmar que a reação entrou em equilíbrio até o tempo máximo (150 minutos) em que ela foi observada, não sendo possível também fazer afirmações sobre o comportamento das taxas de seletividade se a reação se prolongasse.

Para a amostra TMAOH 12,9-3%Sn-25°C (C), nota-se o máximo de conversão aos 110 minutos, obtendo-se valores levemente menores ao tempo 150 minutos. O que pode indicar entrada em equilíbrio da reação.

os valores de seletividade a frutose estáveis praticamente durante toda a reação na casa dos 80 %. Comportamento não antes observado para qualquer amostra e sistema reacional desse estudo.

Para a amostra SBA15-0,07-3% (B) nota-se que os valores de conversão de glicose e seletividade a frutose são praticamente inversamente proporcionais com o aumento de conversão temos a diminuição de seletividade a frutose, devido a formação de secundários e subprodutos. Vale ressaltar a alta seletividade (96%) obtida no tempo 150 minutos após a leve decaída nos valores de conversão de glicose.

As diferenças de resultados obtidos pela variação de solventes orgânicos podem ser indexadas, embora não inteiramente, pela relação de interação entre soluto, solvente e sítio ativo. Proporcionadas pelas particularidades que cada solvente gera nas ligações de hidrogênio que ocorrem no sistema e a diferença de momentos dipolo que podem alterar a solubilidade e o estado termodinâmico dos reagentes, estados de transição, a energia de ativação e os produtos obtidos em uma reação. Por tanto é possível que taxas de reação e seletividades a determinado produto possam ser controlada até um certo ponto apenas pela troca de solvente(LI and JEREMY, 2016).

Ácidos de Lewis são desativados pela presença de solventes polares próticos (tal como água) (Moliner, 2014). A presença de solventes apróticos pode direcionar a glicose e água a ligarem-se praticamente apenas em si e a moléculas de água as vizinhanças, diminuindo a interação da fração aquosa do feed junto ao sítio ativo e contribuindo a maior atividade (NIKOLAKIS et al., 2012). Este efeito é mais visível com emprego de GVL ao THF.

6. CONCLUSÃO

Foi possível identificar através dos ensaios de DRX que o tipo de base empregada tem influência na estrutura final. As amostras sintetizadas com NH_4OH obtiveram estrutura característica da MCM-41, tal afirmação não pode ser conferida as sínteses realizadas com TMAOH, embora estes materiais apresentem algum nível de ordenamento.

Os ensaios de UV-Vis refletância difusa mostraram a presença de diferentes espécies de estanho. Estanho ligado à rede tetraédrica foi encontrado nas amostras MCM-41 sintetizadas com NH_4OH e amostras SBA-15, configurando sua inserção. Outras espécies (penta – hexa coordenadas a rede) também foram encontradas. Não é possível discriminar com precisão as espécies de estanho nos espectros para os materiais MCM-41 sintetizados com TMAOH, apenas indicar a presença de espécies tetra, penta e hexa coordenadas a rede e estanho na forma de óxido.

As análises de fisissorção de nitrogênio mostraram isotermas do tipo IV para todas as amostras, remetendo a MCM-41 e SBA-15. Nas amostras MCM-41 observa-se o salto na adsorção de N_2 na região de pressão relativa 0,30 – 0,40, comum a MCM-41. Para as SBA-15 o salto de adsorção de N_2 na região de pressão relativa 0,60-0,80, normal a SBA-15.

As variações de pH e % Sn não alteraram de forma evidente condições como parâmetro de cela unitária e diâmetro do poro para as amostras MCM-41. Possivelmente o tratamento térmico pode influenciar na espessura da parede, diminuindo-a. Para amostras SBA-15 possivelmente há relação entre tamanho de parede e concentração do ácido utilizado, observa-se a diminuição do diâmetro de poro com concentrações maiores de ácido empregado nas sínteses. (0,04M – 9,098 e 0,10 – 7,032). Efeitos no parâmetro de cela unitária podem estar indexados a Razão Si:Sn.

As sílicas sintetizadas com TMAOH, embora o baixo ordenamento e maior espessura de parede, comparadas as do grupo NH_4OH apresentam área superficial muito semelhantes entre si.

O estanho mostrou-se presente nas amostras em razões parecidas com a teórica e em alguns casos com razões maiores, fato que pode ser associado a não total condensação da fonte de silício.

Cabe observar que os materiais MCM-41 sintetizados com TMAOH mostraram se os mais ativos, embora sejam os menos ordenados. Fato que pode ser atribuído a uma possível facilidade de encontro dos sítios ativos e maior população de silanóis. Enquanto que as amostras que amostras MCM-41 sintetizadas com NH_4OH e SBA-15 apresentaram um bom ordenamento e resultados menos expressivos, além de semelhantes.

As amostras TMAOH 12,9-3%Sn-25°C; NH_4OH 12,9-3%-50°C e SBA15-0,07-3% mostraram-se as mais promissoras. Foram realizados os testes cinéticos e apontados que em geral a reação entra em equilíbrio aos 110 minutos. Apenas troca do solvente orgânico GVL e THF (polares aproticos) ao metanol (polar prótico) acarretou em significantes mudanças de comportamento nas taxas de conversão de glicose e seletividade.

7. REFERÊNCIAS

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

ALONSO, D. M., WETTSTEIN, S. G. & DUMESIC, J. A. "Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass". *Green Chemistry*, 15, 584. 2013.

AZADI, P., INDERWILDI, O. R., FARNOOD, R. & KING, D. A. "Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 21, 506. 2013.

BECK, J. S., VARTULI, J. C., ROTH, W. J., LEONOWICZ, M. E., KRESGE, C. T., SCHMITT, K. D., CHU, C. T. W., OLSON, D. H., SHEPPARD, E. W., MCCULLEN, S. B., HIGGINS, J. B. & SCHLENKER, J. L. "A NEW FAMILY OF MESOPOROUS MOLECULAR-SIEVES PREPARED WITH LIQUID-CRYSTAL TEMPLATES". *Journal of the American Chemical Society*, 114, 10834. 1992.

BERMEJO-DEVAL, R., ASSARY, R. S., NIKOLLA, E., MOLINER, M., ROMAN-LESHKOV, Y., HWANG, S.-J., PALSDOTTIR, A., SILVERMAN, D., LOBO, R. F., CURTISS, L. A. & DAVIS, M. E. "Metalloenzyme-like catalyzed isomerizations of sugars by Lewis acid zeolites". *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 109, 9727. 2012.

BERMEJO-DEVAL, R., ORAZOV, M., GOUNDER, R., HWANG, S. J. & DAVIS, M. E. "Active Sites in Sn-Beta for Glucose Isomerization to Fructose and Epimerization to Mannose". *Acs Catalysis*, 4, 2288. 2014.

BHOSALE, S. H., RAO, M. B. & DESHPANDE, V. V. "Molecular and industrial aspects of glucose isomerase". *Microbiological Reviews*, 60, 280. 1996.

BINDER, J. B. & RAINES, R. T. "Simple Chemical Transformation of Lignocellulosic Biomass into Furans for Fuels and Chemicals". *Journal of the American Chemical Society*, 131, 1979. 2009.

BORONAT, M., CONCEPCION, P., CORMA, A. & RENZ, M. "Peculiarities of Sn-Beta and potential industrial applications". *Catalysis Today*, 121, 39. 2007.

BORONAT, M., CONCEPCIÓN, P., CORMA, A., RENZ, M. & VALENCIA, S. "Determination of the catalytically active oxidation Lewis acid sites in Sn-beta zeolites, and their optimisation by the combination of theoretical and experimental studies". *Journal of Catalysis*, 234, 111. 2005.

BOZELL, J. J., ASTNER, A., BAKER, D., BIANNIC, B., CEDENO, D., ELDER, T., HOSSEINAEI, O., DELBECK, L., KIM, J.-W., O'LENICK, C. J. & YOUNG, T. "Integrating Separation and Conversion—Conversion of Biorefinery Process Streams to Biobased Chemicals and Fuels". *BioEnergy Research*, 7, 856. 2014.

BOZELL, J. J. & PATEL, M. K. 2006. *Feedstocks for the Future*, American Chemical Society.

BOZELL, J. J. & PETERSEN, G. R. "Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates-the US Department of Energy's "Top 10" revisited". *Green Chemistry*, 12, 539. 2010.

BRUNAUER, S., EMMETT, P. H. & TELLER, E. "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers". *Journal of the American Chemical Society*, 60, 309. 1938.

CAI, C. M., ZHANG, T., KUMAR, R. & WYMAN, C. E. "THF co-solvent enhances hydrocarbon fuel precursor yields from lignocellulosic biomass". *Green Chemistry*, 15, 3140. 2013.

CHAKAR, F. S. & RAGAUSKAS, A. J. "Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry". *Industrial Crops and Products*, 20, 131. 2004.

CHAUDHARI, K., DAS, T. K., RAJMOHANAN, P. R., LAZAR, K., SIVASANKER, S. & CHANDWADKAR, A. J. "Synthesis, characterization, and catalytic properties of mesoporous tin-containing analogs of MCM-41". *Journal of Catalysis*, 183, 281. 1999.

CHEN, C. C., DO, J. S. & GU, Y. "Immobilization of HRP in Mesoporous Silica and Its Application for the Construction of Polyaniline Modified Hydrogen Peroxide Biosensor". *Sensors (Basel)*, 9, 4635. 2009.

CHEN, C. Y., BURKETT, S. L., LI, H. X. & DAVIS, M. E. "STUDIES ON MESOPOROUS MATERIALS .2. SYNTHESIS MECHANISM OF MCM-41". *Microporous Materials*, 2, 27. 1993a.

CHEN, C. Y., LI, H. X. & DAVIS, M. E. "STUDIES ON MESOPOROUS MATERIALS .1. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MCM-41". *Microporous Materials*, 2, 17. 1993b.

CHO, H. J., DORNATH, P. & FAN, W. "Synthesis of Hierarchical Sn-MFI as Lewis Acid Catalysts for Isomerization of Cellulosic Sugars". *ACS Catalysis*, 4, 2029. 2014.

CHOUDHARY, V., PINAR, A. B., SANDLER, S. I., VLACHOS, D. G. & LOBO, R. F. "Xylose Isomerization to Xylulose and its Dehydration to Furfural in Aqueous Media". *ACS Catalysis*, 1, 1724. 2011.

CORMA, A. "From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis". *Chemical Reviews*, 97, 2373. 1997.

CORMA, A. & GARCIA, H. "Lewis acids: From conventional homogeneous to green homogeneous and heterogeneous catalysis". *Chemical Reviews*, 103, 4307. 2003.

CORMA, A., IBORRA, S., MIFSUD, M. A. & RENZ, M. "Mesoporous molecular sieve Sn-MCM-41 as Baeyer-Villiger oxidation catalyst for sterically demanding aromatic and alpha,beta-unsaturated aldehydes". *Arkivoc*, 124. 2005.

CORMA, A., IBORRA, S. & VELTY, A. "Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals". *Chemical Reviews*, 107, 2411. 2007.

CORMA, A., NAVARRO, M. T. & RENZ, M. "Lewis acidic Sn(IV) centers - grafted onto MCM-41 - as catalytic sites for the Baeyer-Villiger oxidation with hydrogen peroxide". *Journal of Catalysis*, 219, 242. 2003.

CORMA, A., NEMETH, L. T., RENZ, M. & VALENCIA, S. "Sn-zeolite beta as a heterogeneous chemoselective catalyst for Baeyer-Villiger oxidations". *Nature*, 412, 423. 2001.

CORMA, A. & RENZ, M. "Water-resistant Lewis-acid sites: carbonyl-ene reactions catalyzed by tin-containing, hydrophobic molecular sieves". *Arkivoc*, 40. 2007.

DAPSENS, P. Y., MONDELLI, C. & PEREZ-RAMIREZ, J. "Design of Lewis-acid centres in zeolitic matrices for the conversion of renewables". *Chemical Society Reviews*, 44, 7025. 2015.

GALLEZOT, P. "Conversion of biomass to selected chemical products". *Chemical Society Reviews*, 41, 1538. 2012.

GALLO, J. M. R., ALONSO, D. M., MELLMER, M. A. & DUMESIC, J. A. "Production and upgrading of 5-hydroxymethylfurfural using heterogeneous catalysts and biomass-derived solvents". *Green Chemistry*, 15, 85. 2013.

GALLO, J. M. R., BUENO, J. M. C. & SCHUCHARDT, U. "Catalytic Transformations of Ethanol for Biorefineries". *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 25, 2229. 2014.

GALLO, J. M. R., PASTORE, H. O. & SCHUCHARDT, U. "Study of the effect of the base, the silica and the niobium sources on the [Nb]-MCM-41 synthesized at room temperature". *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354, 1648. 2008.

GALLO, J. M. R. & TRAPP, M. A. "The Chemical Conversion of Biomass-Derived Saccharides: an Overview". *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 00, 01. 2017.

GLINKA, C. J., NICOL, M., STUCKY, G. D., RAMLI, E., MARGOLESE, D., HUO, Q., HIGGINS, J. B. & LEONOWICZ, M. E. "Small angle neutron scattering study of the structure and formation of MCM-41 mesoporous molecular sieves". *Journal of Porous Materials*, 3, 93. 1996.

HANOVER, L. M. & WHITE, J. S. "Manufacturing, composition, and applications of fructose". *Am J Clin Nutr*, 58, 724s. 1993.

HUBER, G. W., IBORRA, S. & CORMA, A. "Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering". *Chemical Reviews*, 106, 4044. 2006.

HUO, Q., MARGOLESE, D. I., CIESLA, U., FENG, P., GIER, T. E., SIEGER, P., LEON, R., PETROFF, P. M., SCHÜTH, F. & STUCKY, G. D. "Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials". *Nature*, 368, 317. 1994.

KIEBOOM, A. P. G. & VAN BEKKUM, H. "Aspects of the chemical conversion of glucose". *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 103, 1. 1984.

KLEITZ, F. 2008. Ordered Mesoporous Materials. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

KRESGE, C. T., LEONOWICZ, M. E., ROTH, W. J., VARTULI, J. C. & BECK, J. S. "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism". *Nature*, 359, 710. 1992.

LI, G. N., PIDKO, E. A. & HENSEN, E. J. M. "Synergy between Lewis acid sites and hydroxyl groups for the isomerization of glucose to fructose over Sn-containing zeolites: a theoretical perspective". *Catalysis Science & Technology*, 4, 2241. 2014a.

LI, S. & JEREMY, L. "Organic Solvent Effects in Biomass Conversion Reactions". *ChemSusChem*, 9, 133. 2016.

LI, Y.-P., HEAD-GORDON, M. & BELL, A. T. "Analysis of the Reaction Mechanism and Catalytic Activity of Metal-Substituted Beta Zeolite for the Isomerization of Glucose to Fructose". *ACS Catalysis*, 4, 1537. 2014b.

LOOW, Y.-L., WU, T. Y., MD. JAHIM, J., MOHAMMAD, A. W. & TEOH, W. H. "Typical conversion of lignocellulosic biomass into reducing sugars using dilute acid hydrolysis and alkaline pretreatment". *Cellulose*, 23, 1491. 2016.

LYND, L. R., CUSHMAN, J. H., NICHOLS, R. J. & WYMAN, C. E. "Fuel ethanol from cellulosic biomass". *Science*, 251, 1318. 1991.

MA, T., PAI, S. B., ZHU, Y. L., LIN, J. S., SHANMUGANATHAN, K., DU, J., WANG, C., KIM, H., NEWTON, M. G., CHENG, Y. C. & CHU, C. K. "Structure-Activity Relationships of 1-(2-Deoxy-2-fluoro- β -1-arabino-furanosyl)pyrimidine Nucleosides as Anti-Hepatitis B Virus Agents". *Journal of Medicinal Chemistry*, 39, 2835. 1996.

MAL, N. K. & RAMASWAMY, A. V. "Hydroxylation of phenol over Sn-silicalite-1 molecular sieve: solvent effects". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 105, 149. 1996.

MELLMER, M. A., SENER, C., GALLO, J. M. R., LUTERBACHER, J. S., ALONSO, D. M. & DUMESIC, J. A. "Solvent Effects in Acid-Catalyzed Biomass Conversion Reactions". *Angewandte Chemie International Edition*, 53, 11872. 2014.

MOLINER, M. "State of the art of Lewis acid-containing zeolites: lessons from fine chemistry to new biomass transformation processes". *Dalton Transactions*, 43, 4197. 2014.

MOLINER, M., ROMAN-LESHKOV, Y. & DAVIS, M. E. "Tin-containing zeolites are highly active catalysts for the isomerization of glucose in water". *Journal of the American Chemical Society*, 107, 6164. 2010.

MONNIER, A., SCHÜTH, F., HUO, Q., KUMAR, D., MARGOLESE, D., MAXWELL, R. S., STUCKY, G. D., KRISHNAMURTY, M., PETROFF, P., FIROUZI, A., JANICKE, M. & CHMELKA, B. F. "Cooperative Formation of Inorganic-Organic Interfaces in the Synthesis of Silicate Mesostructures". *Science*, 261, 1299. 1993.

MOSIER, N., WYMAN, C., DALE, B., ELANDER, R., LEE, Y. Y., HOLTZAPPLE, M. & LADISCH, M. "Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass". *Bioresour Technol*, 96, 673. 2005.

NAGORSKI, R. W. & RICHARD, J. P. "Mechanistic Imperatives for Aldose–Ketose Isomerization in Water: Specific, General Base- and Metal Ion-Catalyzed Isomerization of Glyceraldehyde with Proton and Hydride Transfer". *Journal of the American Chemical Society*, 123, 794. 2001.

NIKOLAKIS, V., MUSHRIF, S. H., HERBERT, B., BOOKSH, K. S. & VLACHOS, D. G. "Fructose–Water–Dimethylsulfoxide Interactions by Vibrational Spectroscopy and Molecular Dynamics Simulations". *The Journal of Physical Chemistry B*, 116, 11274. 2012.

NIKOLLA, E., ROMAN-LESHKOV, Y., MOLINER, M. & DAVIS, M. E. "'One-Pot' Synthesis of 5-(Hydroxymethyl)furfural from Carbohydrates using Tin-Beta Zeolite". *Acs Catalysis*, 1, 408. 2011.

O'SULLIVAN, A. C. "Cellulose: the structure slowly unravels". *Cellulose*, 4, 173. 1997.

OH, D.-K. "Tagatose: properties, applications, and biotechnological processes". *Applied Microbiology and Biotechnology*, 76, 1. 2007.

OSMUNDTSEN, C. M., HOLM, M. S., DAHL, S. & TAARNING, E. "Tin-containing silicates: structure-activity relations". *Proceedings of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 468, 2000. 2012.

PAGÁN-TORRES, Y. J., WANG, T., GALLO, J. M. R., SHANKS, B. H. & DUMESIC, J. A. "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*, 2, 930. 2012.

RAI, N., CARATZOULAS, S. & VLACHOS, D. G. "Role of Silanol Group in Sn-Beta Zeolite for Glucose Isomerization and Epimerization Reactions". *ACS Catalysis*, 3, 2294. 2013.

RINALDI, R. & SCHUTH, F. "Acid hydrolysis of cellulose as the entry point into biorefinery schemes". *ChemSusChem*, 2, 1096. 2009.

ROBYT, J. F. 1998. Transformations. *Essentials of Carbohydrate Chemistry*. New York, NY: Springer New York.

ROMAN-LESHKOV, Y. & DAVIS, M. E. "Activation of Carbonyl-Containing Molecules with Solid Lewis Acids in Aqueous Media". *Acs Catalysis*, 1, 1566. 2011.

ROMAN-LESHKOV, Y., MOLINER, M., LABINGER, J. A. & DAVIS, M. E. "Mechanism of Glucose Isomerization Using a Solid Lewis Acid Catalyst in Water". *Angewandte Chemie-International Edition*, 49, 8954. 2010.

ROSILLO-CALLE, F. & CORTEZ, L. A. B. "Towards ProAlcool II—a review of the Brazilian bioethanol programme". *Biomass and Bioenergy*, 14, 115. 1998.

SHAH, P., RAMASWAMY, A. V., LAZAR, K. & RAMASWAMY, V. "Direct hydrothermal synthesis of mesoporous Sn-SBA-15 materials under weak acidic conditions". *Microporous and Mesoporous Materials*, 100, 210. 2007.

SHRIVER, D. F., ATKINS, P. W. & LANGFORD, C. H. 1994. *Inorganic chemistry*, Oxford, Oxford University Press.

TAARNING, E., SARAVANAMURUGAN, S., SPANGSBERG HOLM, M., XIONG, J., WEST, R. M. & CHRISTENSEN, C. H. "Zeolite-Catalyzed Isomerization of Triose Sugars". *ChemSusChem*, 2, 625. 2009.

TEWARI, Y. B. "Thermodynamics of industrially-important, enzyme-catalyzed reactions". *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 23, 187. 1990.

VENNESTRØM, P. N. R., OSMUNDTSEN, C. M., CHRISTENSEN, C. H. & TAARNING, E. "Beyond Petrochemicals: The Renewable Chemicals Industry". *Angewandte Chemie International Edition*, 50, 10502. 2011.

WERPY, T. A. & PETERSEN, G. 2004. Top value added chemicals from biomass. Washington, DC: U.S. Department of Energy.

WYMAN, C. E., DALE, B. E., ELANDER, R. T., HOLTZAPPLE, M., LADISCH, M. R. & LEE, Y. Y. "Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies". *Bioresour Technol*, 96, 1959. 2005.

YANG, P., GAI, S. & LIN, J. "Functionalized mesoporous silica materials for controlled drug delivery". *Chemical Society Reviews*, 41, 3679. 2012.

ZAKARIA, A. "Production of natural and rare pentoses using microorganisms and their enzymes". *Electronic Journal of Biotechnology; Vol 4, No 2 (2001)*. 2001.

ZHANG, L., ZHAO, Y., DAI, H., HE, H. & AU, C. T. "A comparative investigation on the properties of Cr-SBA-15 and CrOx/SBA-15". *Catalysis Today*, 131, 42. 2008.

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

ZHAO, D., HUO, Q., FENG, J., CHMELKA, B. F. & STUCKY, G. D. "Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures". *Journal of the American Chemical Society*, 120, 6024. 1998b.

ZHAO, H., HOLLADAY, J. E., BROWN, H. & ZHANG, Z. C. "Metal Chlorides in Ionic Liquid Solvents Convert Sugars to 5-Hydroxymethylfurfural". *Science*, 316, 1597. 2007.