

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

**“INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA DE ESTANHOSSÍLICAS
MESOPOROSAS NA ISOMERIZAÇÃO DA GLICOSE”**

Juliana Pimenta Lorenti*

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 CNPq**

São Carlos – SP
2020



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Juliana Pimenta Lorenti, realizada em 30/10/2020.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Jean Marcel Ribeiro Gallo (UFSCar)

Profa. Dra. Janaina Fernandes Gomes (UFSCar)

Prof. Dr. Cristiane Barbieri Rodella (LNLS)

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

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família e amigos, pelo suporte emocional, por me encorajarem a ser sempre a melhor versão de mim e a nunca desistir.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Jean Marcel Ribeiro Gallo por esses 6 anos de orientação, por acreditar no meu potencial e me ajudar a evoluir como cientista. Por me proporcionar novos desafios, experiências e se dedicar sempre para o meu crescimento acadêmico e pessoal.

Agradeço ao PPGQ UFSCar pela oportunidade de cursar o Mestrado em um centro acadêmico de alto nível, com professores qualificados e ótimas instalações.

Agradeço ao CNPq pela bolsa de estudos concedida durante esses dois anos.

Agradeço o apoio e amizade dos membros do grupo de pesquisa GreenCat.

Obrigada a todas as pessoas que me ajudaram de alguma forma durante a realização desse trabalho.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Algumas propriedades interessantes de compostos orgânicos a partir de sua estequiometria de combustão [52].....	10
Tabela 2. Descrição dos parâmetros de síntese e nomenclatura empregada para as amostras Sn-MCM-41.	24
Tabela 3. Parâmetros de síntese e nomes empregados para as amostras de Sn-SBA-15.....	25
Tabela 4. Valores de parâmetro de cela unitária (a_0) para as amostras Sn-MCM-41.....	30
Tabela 5. Valores de parâmetro de cela unitária (a_0) para os materiais Sn-SBA-15.....	32
Tabela 6. Valores de parâmetro de cela unitária (a_0) para os materiais do tipo K^+ /Sn-MCM-48 e Sn-SBA-16.....	34
Tabela 7. Quantificação de estanho obtida por fluorescência de Raios-X para amostras MCM-41.....	35
Tabela 8. Quantificação de estanho obtida por ICP-OES para amostras SBA-15.....	36
Tabela 9. Valores para: parâmetro de cela unitária (a_0), Diâmetro de poro (D_p), área superficial (S_{BET}), espessura de parede (E_{pd}) e volume de poro (V_p) para as amostras MCM-41 sintetizadas com NH_4OH	38
Tabela 10. Valores para: parâmetro de cela unitária (a_0), Diâmetro de poro (D_p), área superficial (S_{BET}), espessura de parede (E_{pd}) e volume de poro (V_p) para as amostras MCM-41 sintetizadas com TMAOH.	40
Tabela 11. Parâmetro de cela unitária (a_0), espessura de parede (W) e propriedades texturais para os materiais Sn-SBA-15.	41
Tabela 12. Parâmetro de cela unitária (a_0), espessura de parede (W) e propriedades texturais para os materiais Sn-MCM-48.	44
Tabela 13. Parâmetro de cela unitária (a_0), espessura de parede (W) e propriedades texturais para os materiais Sn-SBA-16.	45
Tabela 14. Resultados simplificados para DRX, espécies de Sn, TOF médio para formação de frutose e área superficial para as diferentes Sn-Sílicas.....	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Consumo de petróleo em 2018 por regiões geográficas (milhões barris por dia)[37].....	5
Figura 2. Porcentagem de consumo do Petróleo por setor nos EUA [1].....	5
Figura 3. Composição majoritária da biomassa lignocelulósica [46].	8
Figura 4. Relações molares O / C e H / C das matérias-primas fósseis e de biomassa e dos combustíveis derivados delas [52].	9
Figura 5. Hidrólise de celulose e hemicelulose e a subsequente conversão dos monossacarídeos em moléculas plataforma (fundo azul).	11
Figura 6. Possíveis produtos obtidos a partir da conversão do HMF (adaptada da referência [1]).	13
Figura 7. Representação dos sítios fechado (em cima) e aberto (embaixo) da Sn-Beta. Esquerda: desidratação (tetraédrico), direita: hidratação (octaédrico) [17].	16
Figura 8. Perfil de entalpia computacional (MP2, 298K em água dielétrica) para a isomerização da glicose catalisada por sítio aberto da Sn-Beta [19].	16
Figura 9. a) Formação do sítio aberto de Sn por meio da hidrólise do sítio fechado b) Sítio fechado de Sn sem troca de Na ⁺	17
Figura 10. Esquema do mecanismo no modo monodentado proposto por Rai <i>et al.</i>	18
Figura 11. Esquema mostrando a reação de epimerização da glicose coordenada de modo bidentado ao estanho, considerando a presença de íons Na ⁺	19
Figura 12. Mecanismos Propostos de Isomerização da Glicose em sítio aberto da Sn-Beta com base em cálculos de DFT: (a) mecanismo envolvendo um grupo silanol vizinho; b) mecanismo via adsorção de água; c) mecanismo considerando silanol vicinal.	20
Figura 13. Mecanismo proposto para a primeira síntese da MCM-41[72].....	22
Figura 14. Representação de uma Sn-sílica contendo Sn isomorficamente substituídos em posições tetraédricas na rede da sílica.	23
Figura 15. Difractogramas de raios-X para amostras sintetizadas com (a) NH ₄ OH e (b) TMAOH [82].	29
Figura 16. Padrões de difração de DRX das Sn-SBA-15 sintetizadas variando-se a concentração de ácido e carga de Sn [14].	31
Figura 17. Padrões de difração de raios-X para (a) K ⁺ /Sn-MCM-48 e (b) Sn-SBA-16 contendo 1,5; 3,0; ou 4,5 % de Sn.	34
Figura 18. Isotermas para as sílicas mesoporosas: A) Sn-MCM-41 sintetizadas com NH ₄ OH e B) Sn-MCM-41 sintetizadas com TMAOH [82].	37
Figura 19. Distribuição de poros para as amostras Sn-MCM-41 sintetizadas com: A) NH ₄ OH e B) TMAOH [82].....	39
Figura 20. Isotermas de fisissorção de N ₂ a -196 °C para as Sn-SBA-15 preparadas variando-se a concentração do ácido e a carga de Sn [14].....	41
Figura 21. Distribuição de tamanho de poro calculada por meio de DFT a partir de isotermas de N ₂ para amostras Sn-SBA-15 [14].	42
Figura 22. Isotermas para as sílicas mesoporosas K ⁺ /Sn-MCM-48 em diferentes %Sn.	43
Figura 23. Isotermas para as sílicas mesoporosas Sn-SBA-16(3%) em diferentes %Sn.....	45
Figura 24. a) Espectros de UV-Vis refletância difusa para amostras Sn-MCM-41 sintetizadas com: a) NH ₄ OH e b) TMAOH [82].....	47
Figura 25. Espectros de refletância difusa na região do UV-Visível para as amostras de Sn-SBA-15 preparadas variando-se a concentração do ácido e da carga de Sn [14].	47
Figura 26. Refletância difusa na região do UV-visível para as K ⁺ /Sn-MCM-48.	48

Figura 27. Refletância difusa na região do UV-visível para Sn-SBA-16 contendo 1,5; 3,0; ou 4,5 % de Sn.	48
Figura 28. Conversão da glicose, seletividade para a frutose e HMF, e TOF médio para a formação de frutose. Condições reacionais: 1% em peso de glicose em metanol/H ₂ O (razão em peso de 4/1), 110 °C, e 150 min de reação [14].	50
Figura 29. Conversões e seletividades para os catalisadores Sn-MCM-41 sintetizados com NH ₄ OH e TMAOH em: a) baixa conversão e b) alta conversão. Condições reacionais: 1% em peso de glicose em THF/H ₂ O (razão em peso de 4/1), 110 °C.	51
Figura 30. Caminhos reacionais possíveis envolvendo glicose, manose e frutose.	52
Figura 31. Conversão da glicose à frutose e à manose utilizando-se Sn-sílicas mesoporosas como catalisadores. Condições reacionais: 1% em peso de glicose em THF/H ₂ O (razão em peso de 4/1), 110 °C.	53
Figura 32. Valores de TOF médio para consumo de glicose e formação de manose e frutose para os catalisadores Sn-MCM-41.	55
Figura 33. Espectros de FTIR na região do grupo silanol para: Sn-MCM41-TMAOH-12,9 (3%)-25C e Sn-MCM-48(3,0%) com diferentes modificações superficiais.	56
Figura 34. Conversão da glicose catalisada pela Sn-MCM41-TMAOH-12,9(3,0%)-25C modificada com íons K ⁺ e o grupo trimetilsilil. Condições reacionais: 1% em peso de glicose em THF/H ₂ O (razão em peso de 4/1), 110 °C.	57
Figura 35. Espectros de FTIR normalizados para as amostras após adsorção e subsequente dessorção de piridina a 100 °C.	58
Figura 36. Espectros de FTIR para a CD ₃ CN adsorvida em Sn-MCM-41(3,0%), K ⁺ /Sn-MCM-48(3,0%), Sn-SBA-16(3,0%) e Sn-SBA-15-0,049M(3%).	60
Figura 37. Conversão da glicose em função do tempo reacional para a Sn-MCM-41(3,0), K ⁺ /Sn-MCM-48(3,0), e Sn-SBA-16(3,0). Reação realizada a 110 °C, utilizando-se 1% em peso de glicose em THF / H ₂ O = 4/1 e 50 mg de catalisador.	62
Figura 38. TOFs iniciais para a Sn-MCM-41(3,0), K ⁺ /Sn-MCM-48(3,0) e Sn-SBA-16(3,0) calculados como exibido na Figura A 8. Reações realizadas a 110 °C, utilizando-se 1% em peso de glicose em THF / H ₂ O = 4/1 e 50 mg de catalisador.	63
Figura 39. Conversão da glicose e seletividade para frutose em função do tempo para reações realizadas em metanol, THF ou GVL contendo 20% em peso de água como solventes a 110 °C. INSET: TOF inicial para formação da frutose nos diferentes sistemas de solventes [14].	64
Figura 40. Conversão da glicose utilizando-se uma combinação de sílicas mesoporosas contendo Sn como catalisador ácido de Lewis e 0,02 mol L ⁻¹ de HCl como catalisador ácido de Brønsted.	66

RESUMO

INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA DE ESTANHOSSÍLICAS MESOPOROSAS NA ISOMERIZAÇÃO DA GLICOSE

A utilização da biomassa para obtenção de químicos e combustíveis que possam substituir as matrizes fósseis vem sendo investigada e tratada com grande interesse. Neste intuito a pesquisa em catálise torna-se essencial para a superação de barreiras e a consolidação do emprego destas fontes renováveis. Estanhossilicatos têm se mostrado promissores na isomerização da glicose em frutose, que posteriormente é desidratada à HMF, uma molécula plataforma com grande potencial para substituir monômeros derivados de fontes fósseis. Portanto, este trabalho busca desenvolver catalisadores resistentes à água, com propriedades ácidas de Lewis, alta concentração de grupos silanóis e alto diâmetro de poro, a fim de contornar as limitações impostas pelo uso da Sn-Beta, que é o catalisador mais estudado na literatura para a reação de isomerização. Dessa forma, serão investigados o efeito dos parâmetros de síntese da Sn-MCM-41 e Sn-SBA-15. Além disso, busca-se entender, como a mudança do tipo de estrutura mesoporosa (M41S e SBA) influencia nas propriedades dos catalisadores, de tal maneira que o objetivo principal é buscar adequar as propriedades catalíticas com as propriedades estruturais e texturais. O aumento da concentração de ácido e a carga de Sn levou a uma distribuição bimodal do parâmetro de célula unitária para a Sn-SBA-15 e, já para a Sn-MCM-48, o aumento do último parâmetro de síntese em 4,5% também impediu a formação ordenada desse material. Assim, os melhores parâmetros de síntese para a formação de uma estrutura ordenada foram de 3,0% Sn para ambos materiais Sn-SBA-15 e Sn-MCM-48, e de 0,049 mol L⁻¹ de HCl para a Sn-SBA-15. Observou-se que os materiais Sn-MCM-41 sintetizados com NH₄OH apresentaram bom ordenamento estrutural, enquanto que os com TMAOH não. A área superficial e a formação de microporosidade não foram significativamente afetados pelos parâmetros de síntese empregados, mas sim pelas diferentes estruturas estudadas. Um estudo da atividade catalítica para a Sn-SBA-15 mostrou ser dependente da natureza do solvente, e o TOF inicial para formação de frutose aumentou com: MeOH < THF < GVL. Essas Sn-Sílicas mesoporosas foram utilizadas na conversão da glicose, sendo que a Sn-MCM-41 foi a mais seletiva para frutose (74%), seguido por Sn-SBA-16 (72%). Sn-MCM-48 apresentou baixa seletividade para frutose (31%), pois produziu também manose com seletividade similar (19 %), devido principalmente à presença de cátions K⁺, os quais favorecem o caminho reacional para formação de manose. Combinando as sílicas mesoporosas com HCl permitiu a conversão direta da glicose em 5-hidroximetilfurfural e, nesse caso, a Sn-MCM-41 atingiu a maior seletividade (70%).

ABSTRACT

INFLUENCE OF THE STRUCTURE OF MESOPOROUS TIN SILICATES IN THE ISOMERIZATION OF GLUCOSE

The use of biomass in order to obtain chemicals and fuels that can substitute the fossil matrix has been investigated and treated with high interest. This way, the research in catalysis becomes essential to overpass barriers and to consolidate the use of such renewable sources. Tin silicas have been showed as a promisor candidates in glucose to fructose isomerization, given the fact the last hexose is very interesting regarding its conversion to HMF, a platform molecule with a high potential to substitute monomers obtained from fossil fuels. Therefore, this work has as objective to synthesize water-resistant catalysts, with Lewis acidity properties, high concentration of silanol groups and a high pore diameter, as a way of surpassing the limitations imposed by the Sn-Beta zeolite, which is the most studied catalyst for the isomerization reaction. This way, the effect of the synthesis parameters on Sn-MCM-41 and Sn-SBA-15 will be investigated. Furthermore, we seek to understand, by synthesizing Sn-MCM-48 and Sn-SBA-16, how the change in the mesoporous' structures (M41S and SBA) influences the catalysts' properties, in a way that the main goal is to suit the catalytic properties with the structural and textural properties. Increasing the acid concentration and the Sn loading led to a bimodal distribution of the unit cell parameter for the Sn-SBA-15, while for the Sn-MCM-48, the increase in the last parameter to 4,5% prevented the ordered formation of such material. Thus, the best synthesis parameters for the formation of a well-organized structure were 3,0% Sn for both Sn-SBA-15 and Sn-MCM-48 materials, and 0,049 mol L⁻¹ for Sn-SBA-15. It was observed a good structural ordainment for the Sn-MCM-41 materials synthesized with NH₄OH, while the same was not observed for the ones synthesized with TMAOH. The superficial area and the microporosity formation were not significantly affected by the synthesis parameters among the materials, but they were actually affected by the different scaffolds studied. A study regarding the catalytic activity of Sn-SBA-15 showed that the reaction depended on the identity of the solvent used, in a way that the initial TOF for fructose formation increased in the following order: methanol<THF<GVL. These mesoporous Sn-silicas were employed in the glucose conversion reaction, being Sn-MCM-41 the most selective for fructose (74%), followed by Sn-SBA-16 (72%). The Sn-MCM-48 presented low selectivity for fructose (31%), because they also produced mannose with a similar selectivity (19%), mostly due to the presence of K⁺ cations, which favor the reaction pathway towards manose formation. Combining these mesoporous silicas with HCl allowed the direct conversion of glucose in 5-hydroxymethylfurfural and, in this case, Sn-MCM-41 reached the highest selectivity (70%).

Sumário

1.	Introdução	1
2.	Objetivo geral	3
2.1.	Objetivos específicos	3
3.	Revisão Bibliográfica.....	4
3.1.	DEPENDÊNCIA DE FONTES NÃO RENOVÁVEIS	4
3.1.1.	PETRÓLEO: HISTÓRICO E CONSUMO	4
3.1.2.	FONTES RENOVÁVEIS DE CARBONO.....	6
3.2.	COMPOSIÇÃO DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA.....	7
3.3.	REFINARIA VS BIORREFINARIA.....	9
3.4.	CONVERSÕES QUÍMICAS DE SACARÍDEOS.....	11
3.5.	SÍNTESE DO HMF A PARTIR DA GLICOSE.....	13
3.5.1.	Sn-BETA E REAÇÕES ENVOLVIDAS.....	15
3.5.2.	Sn-Sílicas: Síntese e mecanismo.....	21
4.	Materiais e Métodos.....	23
4.1.1.	Síntese da Sn-MCM-41.....	23
4.1.2.	Síntese da Sn-MCM-48.....	24
4.1.3.	Síntese da Sn-SBA-15.....	25
4.1.4.	Síntese da Sn-SBA-16.....	25
4.2.	Troca de K^+ por H^+ em K^+/Sn -MCM-48(3,0%).....	26
4.3.	Troca de H^+ por K^+ em Sn-MCM-41-TMAOH-12,9(3,0%)-25C	26
4.4.	Silanização da Sn-MCM-41-TMAOH-12,9(3,0%)-25C com hexametildisilazano.....	26
4.5.	Caracterização	26
4.6.	Estudos catalíticos para a isomerização da glicose à frutose	27
4.7.	Estudos catalíticos para a conversão one pot da glicose em HMF	28
5.	Resultados e Discussão	28
5.1.	Síntese, caracterização e triagem catalítica.....	28
5.1.1.	Difratogramas de raios-X.....	28
5.1.2.	Análise elementar das Sn-MCM-41 e Sn-SBA-15.....	35
5.1.3.	Fisissorção de nitrogênio.....	36
5.1.4.	Espectroscopia de Refletância Difusa na região do UV-Vis (ERD)	45
5.2.	Testes catalíticos	49
5.3.	Seleção dos materiais mais promissores.....	54
5.4.	O efeito do grupo silanol na atividade catalítica de sílicas mesoporosas contendo Sn.....	55
5.5.	Estudos de FTIR utilizando-se piridina e acetonitrila deuterada.....	57
5.6.	Conversão da glicose	60
6.	Conclusões	66
7.	Perspectivas.....	69
8.	Referências Bibliográficas.....	70
	APÊNDICE.....	77

1. Introdução

A biomassa lignocelulósica pode ser considerada a fonte de carbono renovável mais confiável para a produção de produtos químicos, o que a coloca como uma forte candidata na redução do uso e dependência do petróleo [1]. A celulose, um oligossacarídeo formado por várias unidades de glicose, é o maior componente da biomassa lignocelulósica, dessa forma, seu uso eficiente é estratégico para o estabelecimento e o sucesso das biorrefinarias [1]. A despolimerização da celulose por meio de hidrólise catalisada por ácido gera subunidades de glicose, e estas podem ser posteriormente submetidas aos processos de: (i) fermentação para a produção de bioetanol de segunda-geração [2]; ou (ii) conversão química para outros intermediários funcionalizados [1]. No que se refere à economia atômica e aos aspectos ambientais, a fermentação é desvantajosa, uma vez que uma molécula de CO₂ é gerada para cada molécula de etanol formada.

Entre as moléculas que podem ser formadas por meio da conversão química da glicose, o 5-hidroximetilfurfural (HMF) se destaca como a mais relevante [3,4], uma vez que este é uma molécula plataforma flexível para a produção de produtos químicos [5], combustíveis [6], e precursores para polímeros [7]. Por muito tempo as pesquisas de produção do HMF se limitavam a utilização da frutose como substrato, uma vez que esta apresenta em solução aproximadamente 21,5% do tautômero na forma furanósica (anel de 5 membros)[8], o que propicia uma desidratação mais efetiva desse carboidrato C₆, comparado a glicose que contém apenas 1%. Porém, a frutose é obtida comercialmente pela isomerização da glicose (derivada diretamente da biomassa) por catálise enzimática [9]. Portanto, o uso desse açúcar como substrato encarece consideravelmente o processo de obtenção do HMF, já que o preço da frutose é pelo menos duas vezes maior que o da glicose.

A partir da utilização de um catalisador com funcionalidade ácido de Brønsted, o HMF é obtido com alta seletividade pela desidratação da frutose[10][11][12], porém com baixa seletividade a partir da glicose (< 30 %). Já em relação à conversão *one-pot* da glicose em HMF, essa apresenta altos rendimentos para tal molécula plataforma, mas necessita da combinação de um catalisador ácido de Lewis, responsável pela isomerização da glicose à frutose, e um catalisador ácido de Brønsted, o qual promove a desidratação da frutose ao HMF [7,13–15]. Por exemplo, a combinação do ácido de Lewis AlCl₃ e o ácido de Brønsted HCl foi capaz de catalisar a síntese do HMF a partir da glicose com rendimento de 61% em um sistema de solvente bifásico [13]. No que diz respeito aos catalisadores heterogêneos, a Zeólita Sn-Beta desenvolveu-se como o catalisador ácido de Lewis mais promissor resistente à água para a isomerização da glicose à frutose [16,17]. Nesse contexto, a combinação entre a Zeólita Sn-

Beta com HCl para a conversão da glicose em um sistema bifásico (água-THF) levou a cerca de 57% de rendimento para o HMF [18]. Resultados ainda melhores foram obtidos em um sistema catalítico puramente heterogêneo combinando a Zeólita Sn-Beta e a resina sulfonada Amberlyst 70 [7]. Nesse caso, a utilização de um solvente obtido da biomassa, o GVL (contendo 10% em massa de água), levou a rendimentos para HMF de 63% [7].

A atividade da Zeólita Sn-Beta em relação à isomerização da glicose à frutose foi atribuída aos chamados *sítios abertos*, que são obtidos pela hidrólise de uma das ligações do estanho coordenado de forma tetraédrica à rede de sílica (Sn-OSi), e a consequente formação da ligação Sn-OH [19,20]. Posteriormente, foi mostrado que esses sítios poderiam ter uma configuração mais complexa, e o Sn poderia estar coordenado a cinco átomos de oxigênio: neste caso, não haveria a formação discreta dos grupos estanol e silanol, mas sim de uma estrutura em que as hidroxila desses dois grupos estariam ambas coordenadas em ponte, tanto ao átomo de Sn, quanto ao átomo de Si. A quebra desta estrutura em ponte ocorreria na primeira etapa da reação de isomerização, em que a glicose é desprotonada [21,22]. Ainda assim, a atividade do sítio para a conversão da glicose é atribuída ao átomo de estanho, o qual necessariamente precisa estar adjacente a um grupo do tipo silanol (Si-OH) ou estanol (Sn-OH) [20–22]. De acordo com cálculos computacionais, a ativação da glicose acontece através de uma coordenação monodentada com o Sn, na qual o C2-OH da glicose é desprotonado e ativado por meio do sítio de Sn, e o oxigênio carbonílico interage por meio de uma ligação de hidrogênio com o grupo silanol [21,22]. Se os prótons presentes nos grupos Si-OH e Sn-OH forem trocados por Na⁺, a coordenação bidentada da glicose com o Sn será preferida, favorecendo assim, a epimerização da glicose à manose [20,22].

Portanto, para a isomerização efetiva da glicose à frutose, é imperativo a presença de grupos OH superficiais e vicinais aos sítios de Sn. Devido a sua natureza cristalina, as Zeólitas possuem baixa concentração de grupos silanóis. Uma outra consideração importante é que a Zeólita Beta possui microporos com diâmetros menores do que o tamanho da glicose (0.86 nm) [23] e estudos anteriores sugerem que para uma difusão eficiente da glicose na estrutura do catalisador, os poros precisam ter ao menos 0.9 nm [24,25]. Além disso, esta Zeólita possui uma síntese relativamente longa e complicada, com reprodutibilidade questionável [26]. Em um trabalho já publicado do nosso grupo [14], que também será discutido nesta dissertação, mostrou-se que a Sn-SBA-15 pode apresentar performance comparável à Zeólita Sn-Beta na isomerização da glicose. De fato, sílicas amorfas mesoporosas possuem uma alta concentração de silanóis superficiais (>3 OH nm⁻¹ [27]) e portanto seriam um suporte ideal para o Sn. Neste caso, o Sn estaria rodeado por grupos Si-OH que potencialmente facilitariam

a coordenação monodentada da glicose. Além do mais, apresentam poros grandes (> 2 nm [14]) os quais garantem uma difusão efetiva da glicose e do sistema de solvente para dentro dos poros. Trabalhos prévios sugerem que a composição do sistema de solvente dentro dos poros pode controlar a reatividade do catalisador em direção à isomerização da glicose, uma vez que origina uma solvatação parcial do complexo açúcar-catalisador ao longo do tempo reacional [22].

Em conjunto com a SBA-15 [28], a SBA-16 [29], a MCM-41 [30], e a MCM-48 [31] são sílicas mesoporosas muito bem estabelecidas na literatura. Estes materiais são preparados utilizando-se diferentes tipos de bases e condições de pH e, portanto, a introdução de heteroátomos em suas estruturas pode necessitar de ajustes na síntese [32–34]. A MCM-41 e a MCM-48 são sintetizadas em pH básico, enquanto que a SBA-15 e a SBA-16 em condições ácidas. Desta forma, o pH do meio será capaz de modular as espécies de Sn formadas [35] bem como moldar a reatividade destas espécies com o silicato presente em solução.

Em vista disso, é proposto: uma síntese dos materiais do tipo SBA-15, MCM-41, MCM-48, e SBA-16 contendo Sn; o estudo da influência de parâmetros de síntese nas duas primeiras famílias de materiais; o entendimento acerca dos sítios superficiais; e o estudo de suas atividades como ácidos de Lewis na reação de conversão da glicose em frutose e manose.

2. Objetivo geral

No intuito de solucionar as limitações encontradas na síntese e propriedades da zeólita Sn-Beta, o catalisador heterogêneo ácido de Lewis mais consolidado na literatura para a reação de isomerização da glicose, este trabalho tem como proposta a obtenção de catalisadores heterogêneos (M41S e SBA) capazes de competir com o desempenho da zeólita em questão, que sejam ácidos de Lewis resistentes à água, apresentem uma alta concentração de grupos silanóis superficiais, elevada área superficial e diâmetro de poros ($> 0,9$ nm).

2.1. Objetivos específicos

A fim de dar continuidade ao trabalho já desenvolvido no nosso grupo de pesquisa e previamente reportado na dissertação de mestrado do aluno Eduardo Scolari (na qual também fui colaboradora), propõe-se:

- Sintetizar catalisadores da família M41S (MCM-41 e MCM-48) e SBA (SBA-15 e SBA-16) variando-se a quantidade do precursor metálico (1,5%, 3% e 4,5% de Sn);
- Estudar a influência dos parâmetros de síntese: pH, temperatura de síntese e tipo de base para os materiais MCM-41; e concentração de HCl para as SBA-15;

- Empregar técnicas de caracterização para entender como os parâmetros variados influenciam as propriedades físico-químicas das diferentes estruturas de materiais, sendo que as caracterizações primárias das MCM-41 e SBA-15 (UV-Vis, DRX e fisissorção) serão utilizadas da dissertação já comentada, porém com os resultados recalculados e reavaliados;
- Avaliar a ação catalítica dos materiais na isomerização de glicose em frutose e na conversão *one-pot* da glicose a HMF e entender como as diferentes estruturas mesoporosas sintetizadas afetam fatores como: conversão da glicose, seletividade para os açúcares frutose e manose, TOF inicial para frutose, cinética de reação e obtenção do HMF.

3. Revisão Bibliográfica

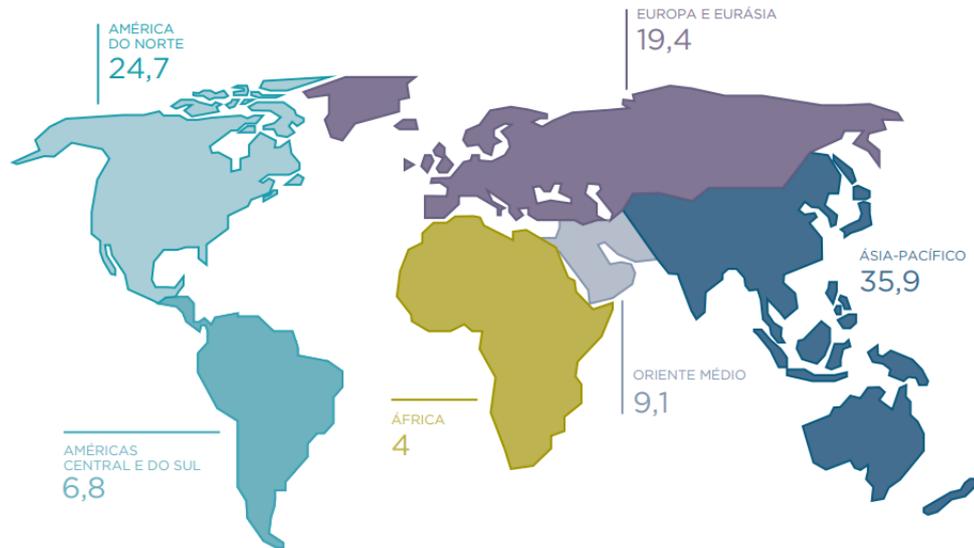
3.1. DEPENDÊNCIA DE FONTES NÃO RENOVÁVEIS

3.1.1. PETRÓLEO: HISTÓRICO E CONSUMO

A grande velocidade com que a tecnologia começou a se desenvolver no século XX introduziu grandes melhorias em nossa qualidade de vida e assim, a indústria precisou adaptar-se a uma população com novas necessidades e maior poder aquisitivo [1].

Tal como o carvão teve uma grande contribuição para a Revolução Industrial, a transformação do petróleo em produtos indispensáveis para o cotidiano vem proporcionando avanços no transporte pessoal e na aplicação de energia para o mundo [36], e isso só é possível devido a capacidade da indústria em obtê-lo com alta produtividade e baixo custo. Nesse contexto, refinarias e petroquímicas se tornaram essenciais para o fornecimento de produtos químicos e combustíveis para energia e transporte.

Em 2018, o consumo mundial de petróleo (**Figura 1**) foi de 98,8 milhões de barris por dia[37] e os Estados Unidos se encontram na primeira posição do ranking de países que mais consumiram petróleo neste mesmo ano, com 20,5 milhões de barris por dia (20,8% do total mundial); o Brasil alcançou o sétimo lugar, com consumo de cerca de 3 milhões de barris por dia (3,1% do total mundial)[37].



FONTE: BP Statistical Review of World Energy 2019.

Figura 1. Consumo de petróleo em 2018 por regiões geográficas (milhões barris por dia)[37].

O setor que mais consome essa fonte de carbono não renovável é o de transporte, o qual está intrinsecamente relacionado à produção de combustíveis, que influenciam diretamente o crescimento industrial e econômico do mundo. O segundo setor que mais utiliza petróleo é o industrial (24%), para a produção de medicamentos, produtos químicos, polímeros, detergentes, fibras, entre outros. (**Figura 2**).

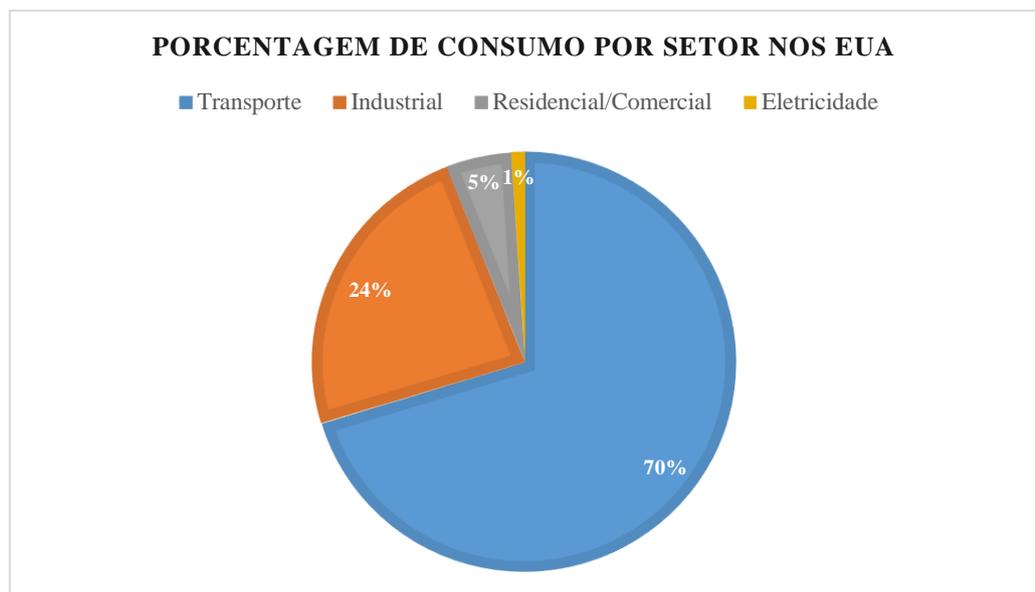


Figura 2. Porcentagem de consumo do Petróleo por setor nos EUA [1].

Um fato que corrobora com o exposto na **Figura 2** é que o número de automóveis por 1000 habitantes quase triplicou entre 1998 e 2020 no Brasil, segundo Dados do

Departamento Nacional de Transito[38] e do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística [39]. Este aumento não só implica em um maior consumo de combustíveis fósseis, mas também em uma maior geração de gases causadores do efeito estufa, como o dióxido de carbono. Somado a isso, o refino do petróleo foi equivalente a 5% das emissões de gases causadores do efeito estufa em 2015 (~1,7 Gt CO₂), um valor cerca de 42% maior do que quando comparado com as emissões de indústrias[40].

Esses números alarmantes de refino e consumo de petróleo nos levam a uma problemática: pesquisas apontam que as reservas de petróleo são capazes de atender a demanda atual por no máximo 70-130 anos[1], já levando em conta o uso de petróleo mais pesados e em áreas menos acessíveis, implicando em extração e processamento menos sustentável e mais caro.

Portanto, o pico da produção dessa fonte de energia não renovável implicará na diminuição dos recursos fósseis, deixando problemas ambientais devastadores e impulsionando ainda mais o seu preço, como também, poderá ser utilizado como poder de barganha em decisões políticas e econômicas.

Diante desse contexto, fica notório a dependência dessa matriz energética, evidenciando a necessidade de investimentos em pesquisas a longo prazo que busquem encontrar fontes de carbono alternativas e renováveis para produtos obtidos a partir do petróleo ou com mesma aplicações, suficiente para alimentar a indústria química.

3.1.2. FONTES RENOVÁVEIS DE CARBONO

Em diferentes momentos buscaram-se fontes alternativas para diminuir a dependência do petróleo, e uma das possibilidades encontrada foi a biomassa. Por exemplo, nos anos 1930, o Departamento de Agricultura dos EUA fundou laboratórios regionais para estudar a utilização industrial de “produtos agrícolas” como matéria-prima para produtos químicos [41].

Além disso, a Europa enfrentou problemas na obtenção de petróleo durante a Segunda Guerra Mundial, incentivando o uso de biomassa para a produção de combustíveis, que resultou no biodiesel, produzido a partir da reação entre óleos vegetais e álcoois [42]. Posteriormente, na década de 1970, diante da forte dependência do Brasil em relação ao petróleo importado, o governo brasileiro, em busca da independência energética, começou a investir na produção de combustíveis derivados de biomassa, como o etanol da cana-de-açúcar (Proálcool) e o biodiesel (Proóleo)[43].

Com o sucesso do Proálcool, o etanol vem sendo utilizado como combustível ou como aditivo à gasolina. Atualmente, a maioria dos carros brasileiros estão preparados para operar com etanol hidratado ou com gasolina contendo 25% de etanol anidro.

Recentemente, ressurgiu o interesse em usar a biomassa como fonte de carbono para a produção de produtos químicos e combustíveis. Por exemplo, nos anos 2000, os EUA começaram a investir de forma mais efetiva na produção de bioetanol a partir do milho e, em 2005, superaram o Brasil como principal produtor [2].

Embora o etanol seja o maior produto obtido a partir de fontes renováveis de carbono, muitos outros compostos de potencial importância para a indústria podem ser obtidos. Assim, em 2004, o Departamento de Energia dos EUA divulgou um relatório [44] elegendo os principais produtos químicos de valor agregado da biomassa. Poucos anos depois, Bozell e Petersen revisaram o relatório e incluíram algumas moléculas como o hidroximetilfurfural (HMF), agora dentre os 10 mais valiosos produtos químicos obtidos a partir da biomassa [3]. A omissão desse composto da lista DOE original foi devido à falta de alto rendimento e processos de conversão seletiva para o HMF. Com o desenvolvimento de tecnologias, foi possível melhorar a desidratação de açúcares para furanos, melhorando assim a capacidade de aplicar tais produtos químicos plataforma na biorrefinaria. Considerando-se a importância destes processos, é imprescindível o entendimento da composição atômica e molecular da biomassa.

3.2. COMPOSIÇÃO DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

A biomassa lignocelulósica pode ser considerada a mais promissora fonte de carbono alternativa e renovável. A cana-de-açúcar e o milho se destacam como as matrizes mais utilizadas para este fim, de tal maneira que praticamente qualquer parte desses vegetais (bagaço no caso da cana, talo, casca e espiga no caso do milho) pode ser utilizada como fontes de biomassa.

Todas as plantas apresentam como grande parte de sua composição celulose (40-50%), hemicelulose (25-35%) e lignina (15-20%), que não são uniformemente distribuídas dentro das paredes celulares **Figura 3**. A estrutura e a quantidade desses componentes da parede celular vegetal variam de acordo com as espécies, tecidos e maturidade da parede celular da planta [45].

Sendo o principal componente da biomassa, a celulose é formada por um polímero cristalino da glicose monossacarídea, sua estrutura apresenta extensas redes de ligação de hidrogênio intramolecular e intermolecular, que unem fortemente as unidades de glicose [46].

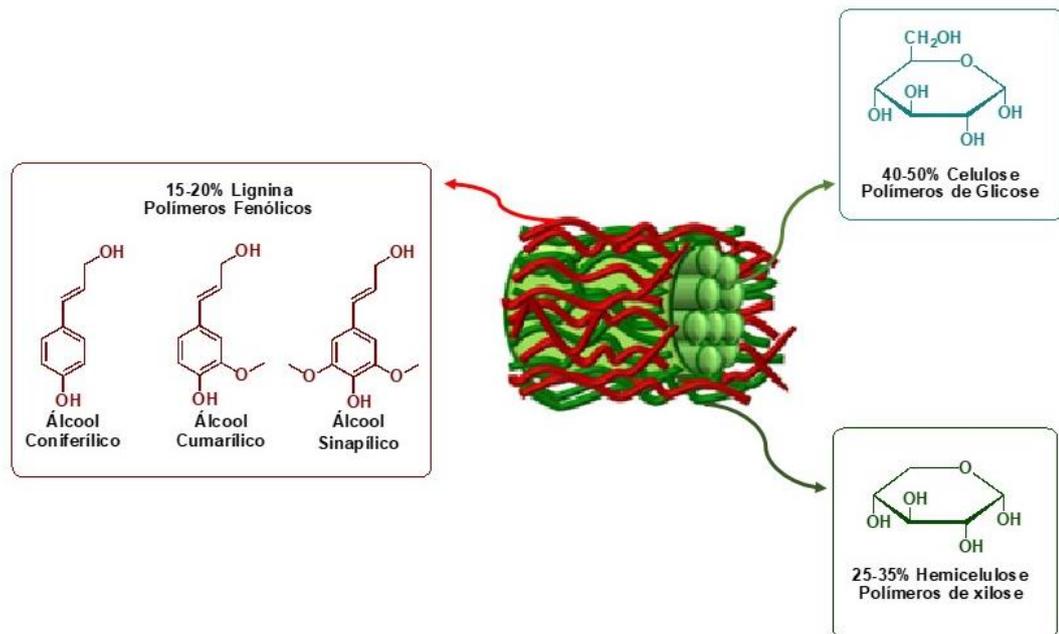


Figura 3. Composição majoritária da biomassa lignocelulósica [46].

Como grande parte do carbono orgânico na biosfera está presente na forma de celulose, a conversão desse polímero em combustíveis e produtos químicos valiosos é de grande importância [47]. Já a hemicelulose apresenta uma estrutura amorfa e é composta por vários heteropolímeros, estes são formados por diferentes unidades de monossacarídeos e dentro das pentoses temos a predominância da xilose. Finalmente, a lignina é um polímero das unidades fenólicas dos álcoois coniferílico, cumarílico e sinapílico, fornecendo resistência à compressão do tecido vegetal e das fibras individuais, rigidez à parede celular e resistência a insetos e patógenos [48].

A produção de combustíveis e produtos químicos a partir da biomassa tem sido muito debatida em questões de sustentabilidade. Como exemplo, há preocupações críticas em relação à produção atual de bioetanol, que depende de amido e açúcar. A oferta limitada de tais culturas pode levar à concorrência com a produção de alimentos. O ideal, portanto, seria utilizar apenas a porção não comestível da planta, não interferindo, assim, no suprimento de alimentos [49].

Entretanto, os resíduos lignocelulósicos florestais, agrícolas e agroindustriais são acumulados todos os anos em grandes quantidades, e a eliminação destes resíduos no solo ou aterro sanitário causa sérios problemas ambientais, incentivando portanto seu uso para a produção de vários produtos de valor agregado [50]. Do ponto de vista econômico, a biomassa lignocelulósica proveniente de resíduos vegetais pode ser obtida com um custo menor do que o

petróleo bruto [51]. Além disso, os dois diferem-se em sua composição, que é um fato relevante a ser considerado no processo de conversão de ambos.

3.3. REFINARIA VS BIORREFINARIA

Os principais componentes da biomassa vegetal possuem teores de oxigênio muito mais elevados do que o gás, o carvão e o petróleo bruto (**Figura 4**). A transformação da glicose em combustíveis líquidos, como etanol ou butanol, é uma estratégia eficiente para diminuir a relação molar de O/C, mas caso essa relação fosse reduzida totalmente os combustíveis obtidos teriam propriedades antidetonantes inferiores [52]. A gasolina, por apresentar uma relação molar de O/C próxima de zero, geralmente requer aditivos para melhorar suas propriedades de queima. Tipicamente, moléculas oxigenadas (metanol, etanol e outras) são usadas como aditivos de gasolina[53], melhorando o desempenho dos motores de combustão interna.

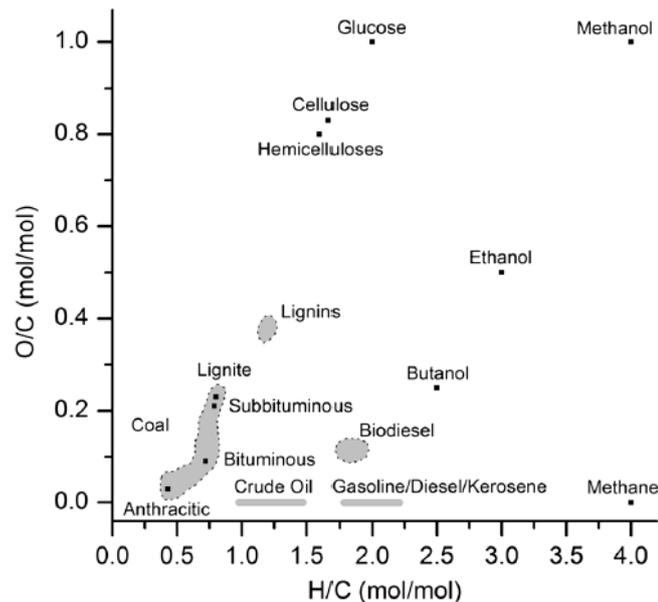


Figura 4. Relações molares O / C e H / C das matérias-primas fósseis e de biomassa e dos combustíveis derivados delas [52].

Em relação aos dados termoquímicos [54], a quantidade de energia liberada pela combustão de compostos oxigenados diminui com a relação molar de O / C (**Tabela 1**). Por exemplo, a combustão de metanol e etanol libera muito menos energia do que a queima de metano e etano, respectivamente (**Tabela 1**, entradas 1–4). Além disso, a emissão de CO₂ por quantidade de energia liberada (EE) é aumentada para compostos com maiores relações molares de O/C (**Tabela 1**, entradas 1–4) [52].

Por outro lado, a combustão de compostos orgânicos com alta razão molar H/C libera muito mais energia, como pode ser visto na **Tabela 1**, entradas 4–6. Conseqüentemente,

a emissão de CO₂ por energia liberada é menor para maiores razões molares H/C. O metano, portanto, emite a menor quantidade de CO₂ por energia liberada em sua combustão (Tabela 1, entrada 2). Portanto, nota-se que a queima da biomassa não se mostra tão vantajosa na obtenção de energia, sendo assim, melhor aproveitada na conversão de produtos químicos de valor agregado.

Tabela 1. Algumas propriedades interessantes de compostos orgânicos a partir de sua estequiometria de combustão [52].

Entrada	Reações	O/C mol/mol	H/C	$-\Delta_c H$ /kJ mol ⁻¹	EE/mmol CO ₂ kJ ⁻¹
1	$\text{CH}_3\text{OH}_{(l)} + \text{O}_{2(g)} = \text{CO}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(v)}$	1	4	727	1.38
2	$\text{CH}_{4(g)} + 2\text{O}_{2(g)} = \text{CO}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(v)}$	0	4	891	1.12
3	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}_{(l)} + 3\text{O}_{2(g)} = 2\text{CO}_{2(g)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(v)}$	0.5	3	1367	1.46
4	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3_{(g)} + 3.5\text{O}_{2(g)} = 2\text{CO}_{2(g)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(v)}$	0	3	1560	1.28
5	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_{2(g)} + 3\text{O}_{2(g)} = 2\text{CO}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(v)}$	0	2	1411	1.42
6	$\text{HC}\equiv\text{CH}_{(g)} + 2.5\text{O}_{2(g)} = 2\text{CO}_{2(g)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(v)}$	0	1	1300	1.54

As rotas de processamento para se obter produtos químicos industriais derivados da biomassa e do petróleo são bem diferentes, visto que a primeira é altamente funcionalizada, já o segundo é composto principalmente por hidrocarbonetos de cadeia longa com uma faixa definida de peso molecular.

Nas biorrefinarias, a produção de combustíveis começa com uma matéria-prima altamente oxigenada, que precisa passar por craqueamento, despolimerização química ou térmica e os intermediários altamente funcionalizados devem ter seu peso molecular ajustado, exigindo mais energia e modificação química em comparação com a produção de combustível a partir do petróleo [1].

Já para a produção de produtos químicos, os hidrocarbonetos obtidos do petróleo devem ser funcionalizados por meio de processos que consomem muita energia, assim, a biomassa tem uma vantagem sobre o petróleo para a síntese de substâncias químicas funcionalizadas. Portanto, os processos químicos envolvem apenas a otimização do tipo de grupo funcional e o grau de funcionalização [1].

Assim, uma transformação eficiente da biomassa deve reduzir seu conteúdo de oxigênio, por meio de processos catalíticos eficientes, fornecendo caminhos alternativos para a produção de combustíveis e produtos químicos.

Embora a matéria-prima vegetal seja diferente da fóssil, é essencial que ocorra uma integração das biorrefinarias com a indústria química, e também com as petroquímicas. Portanto, é fundamental analisar/discutir a potencialidade e as limitações químicas da matéria-

prima de biomassa, além de entender que tipo de produtos podem ser fornecidos à indústria química [1].

3.4. CONVERSÕES QUÍMICAS DE SACARÍDEOS

A fração de sacarídeo é responsável por até 85% da composição de biomassa e está presente em uma forma polimérica: celulose e hemicelulose. A transformação desses polímeros de açúcar em produtos químicos pode ser realizada através de várias rotas, incluindo químicas, térmicas e biológicas.

Classicamente, o primeiro passo na conversão química da biomassa envolve a despolimerização da celulose ou hemicelulose por hidrólise catalisada por ácido nos correspondentes monossacarídeos, que são procedimentos bem estabelecidos e padronizados[55].

A glicose é isomerizada à frutose, que é então desidratada, sob condições ácidas, para hidroximetilfurfural (HMF), um composto de extrema importância para a biorrefinaria, que pode ser hidrolisado em ácido levulínico e ácido fórmico. A xilose e outras pentoses naturais (tais como arabinose e ribose) são desidratadas por catálise ácida em furfural. Alternativamente, a redução e oxidação de glicose leva a sorbitol, ácido glucônico e ácido sacárico, já para a xilose há obtenção de xilitol, ácido xilitônico e ácido xilárico (**Figura 5**) [1].

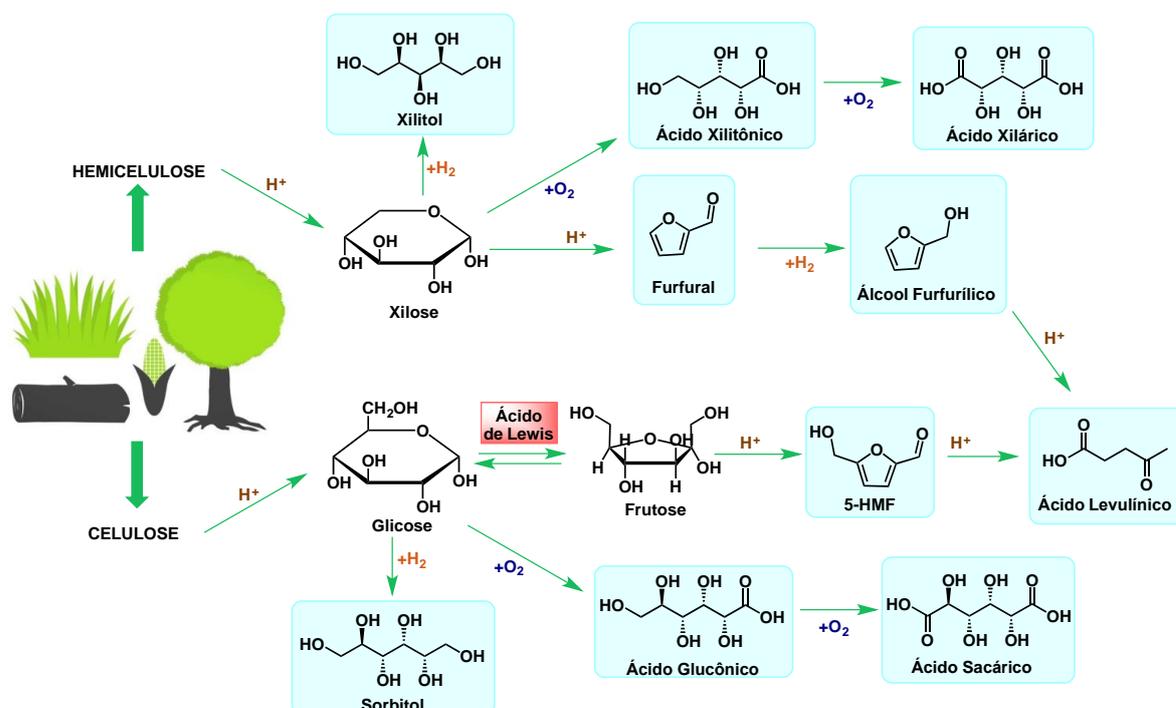


Figura 5. Hidrólise de celulose e hemicelulose e a subsequente conversão dos monossacarídeos em moléculas plataforma (fundo azul).

De fato, furfural, ácido levulínico e HMF foram listados como as mais importantes moléculas de base biológica obtidas via conversão química de carboidratos [3]. Estes produtos primários de conversão química de monossacarídeos são conhecidos como moléculas plataforma, pois apesar de não possuírem aplicação direta em grande escala, podem ser intermediários para a produção de produtos químicos importantes em biorrefinarias.

Uma dessas moléculas, o furfural pode ser convertido em importantes produtos químicos derivados do petróleo, como tetrahydrofurano (THF, um solvente industrial e intermediário químico), que será utilizado como solvente nesse trabalho. Tanto o HMF quanto o furfural podem sofrer condensação aldólica, catalisada por base ou ácido, com cetonas e aldeídos para produzir moléculas maiores, que quando hidrogenadas produzem hidrocarbonetos na faixa de combustível [56].

O ácido levulínico (LA) é o composto comum obtido pela rota da celulose e pela rota da hemicelulose (**Figura 5**). Este ácido pode ser produzido diretamente da fração celulósica por catalise ácida [57], passando por HMF, ou então, a partir da hemicelulose por hidrogenação do furfural em álcool furfurílico e posterior hidrólise. Uma de suas aplicações está relacionada a sua conversão em outra molécula plataforma, a γ -valerolactona (GVL), que tem sido extensivamente estudada como precursora de combustíveis e que também será utilizada como solvente nesse trabalho [58]. Outra aplicação está relacionado à conversão do LA em ácido acrílico e ácido succínico, os quais podem ser utilizados na síntese de polímeros para a fabricação de plásticos.

O composto mais relevante para este trabalho é o HMF, e sua importância fica evidente diante da diversidade de produtos obtidos a partir dele (**Figura 6**) [59–62]. Essa molécula plataforma pode ser hidrogenada com CuRu/C, gerando o 2,5-dimetilfurano, composto utilizado como aditivo para combustíveis. Este, por sua vez, pode reagir com o etileno por meio de uma reação de Diels-Alder catalisada por WO_x/ZrO_2 (combinação de sítios ácido de Lewis e Bronsted), gerando o *p*-xileno [63], um produto químico essencial que é classicamente obtido por meio da mistura BTX (benzeno, tolueno e xileno) proveniente do petróleo. Através de um processo de oxidação, o *p*-xileno é oxidado em ácido tereftálico e, depois, este pode ser combinado com etilenoglicol para produzir o polietilenotereftalato (PET), que é muito utilizado na produção de embalagens.

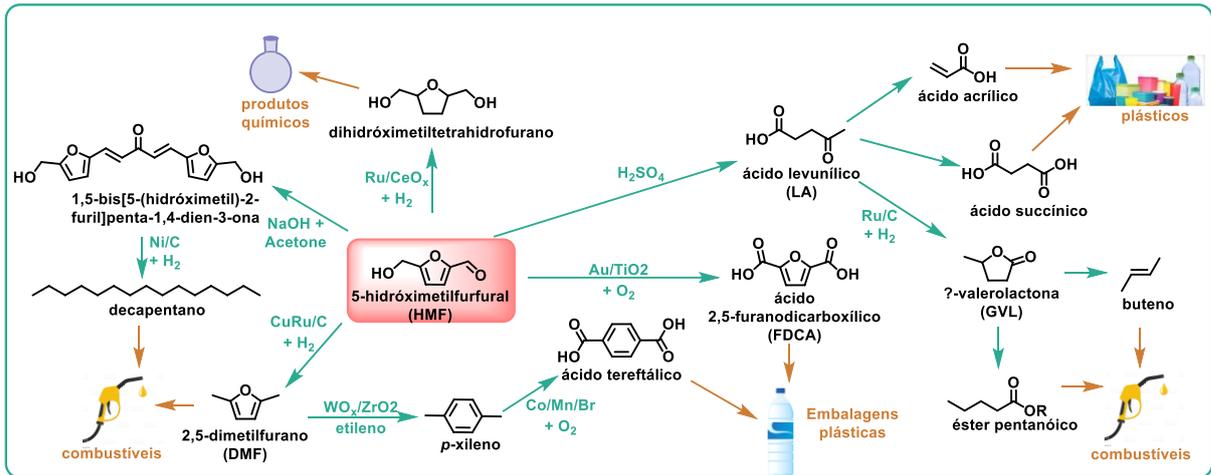


Figura 6. Possíveis produtos obtidos a partir da conversão do HMF (adaptada da referência [1]).

O HMF também pode ser utilizado na produção do ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA), um monômero de base biológica que tem potencial para substituir o ácido tereftálico na produção de polímeros, que ocorre via oxidação com catalisadores à base de platina, paládio e ouro [64,65]. Um copolímero do FDCA e etilenoglicol é o polietileno furanoato (PEF), representando uma alternativa sustentável para o PET na fabricação de garrafas e embalagens [1]. O FDCA também pode ser convertido, por meio de uma reação de redução, ao ácido adípico, o qual é um monômero importante na produção de Nylon.

O HMF ainda pode ser hidrogenado utilizando-se Ru/CeO_x para a obtenção do dihidróximetiltetrahidrofurano, que é um composto precursor de solventes e monômeros.

A partir dos processos descritos é possível observar que as moléculas plataforma produzidas a partir da celulose e hemicelulose são alternativas para produtos baseados em fontes fósseis. Diante da flexibilidade destacada para o furano HMF, é relevante uma discussão mais abrangente de sua obtenção a partir de um açúcar tão abundante quanto a glicose.

3.5. SÍNTESE DO HMF A PARTIR DA GLICOSE

O HMF é obtido a partir da desidratação de açúcares C6. Tais açúcares precisam estar em uma forma ativa para que a desidratação ocorra, que é a forma furanósica. Assim, a frutose é a melhor candidata para a reação de desidratação. Vários estudos exploraram a conversão da frutose em HMF utilizando-se ácidos fortes. Um empecilho para esta utilização direta é o fato de que a frutose é obtida da glicose e tal processo requer uma extensa purificação e separação. Portanto, o cenário ideal envolveria a conversão direta da glicose, que é altamente abundante na fração celulósica da biomassa, em HMF, através de apenas uma etapa. Assim, um sistema necessário para alcançar tal objetivo deve ser capaz de isomerizar seletivamente a

glicose à frutose, e então imediatamente desidratar tal açúcar formado como intermediário a HMF [8].

Vários sistemas foram estudados empregando uma combinação de ácidos de Lewis e ácidos de Bronsted para conversão direta da glicose em HMF. Um desses estudos utilizou-se um sistema catalítico bifásico, empregando-se a enzima *glicose isomerase* e íons borato em combinação com HCl para efetivamente converter a glicose à HMF em duas etapas, com rendimento de 63% [66].

Em um trabalho realizado por Pagán-Torres *et al.* [8], HMF foi produzido também utilizando-se um sistema bifásico composto por água e um solvente orgânico do tipo alquilfenol. Assim, vários sais metálicos foram testados, e dentre eles, o AlCl_3 se destacou como o ácido de Lewis com a melhor conversão e seletividade, com rendimento de 62%, em combinação com o HCl. Nesta metodologia, a fase orgânica utilizada foi capaz de extrair praticamente todo o HMF produzido na fase aquosa, enquanto que os catalisadores se mantêm em tal fase. Assim, por mais que o rendimento seja moderado, os solventes empregados são comuns e baratos, e nenhum tipo de sal de metal tóxico foi utilizado.

Óxido de nióbio também foi empregado para a conversão *one-pot* da glicose em HMF [15]. Tal óxido, entretanto, não só pode isomerizar a glicose à frutose, mas também epimerizar a glicose à manose. Além disso, tal catalisador não possui acidez de Bronsted suficiente para desidratar a frutose formada para HMF, de tal modo que é necessária a adição de um ácido para desempenhar tal função. Desta maneira, a associação do óxido de nióbio com HCl ou Amberlyst aumenta a seletividade para até 50% em uma mistura THF/ H_2O (4:1) na obtenção de HMF.

Nikolla *et al.* [67] então empregaram uma sílica contendo estanho com topologia do tipo zeólita beta (Sn-Beta) em combinação com HCl também em um sistema bifásico de solventes (H_2O /tetrahidrofurano, contendo uma elevada concentração de NaCl), chegando à seletividades de mais de 70%. Neste tipo de material empregado, os átomos de estanho atuam como centro ativos isolados de ácidos de Lewis e isomerizam a glicose à frutose. Estudos de caracterização estrutural antes e após a reação não mostraram qualquer tipo de modificação estrutural resultante da interação com os componentes do sistema.

Já em um outro estudo realizado por Dumesic [7], solventes diretamente obtidos da biomassa foram empregados, ora em sistemas bifásicos, ora em sistemas monofásicos, de tal maneira que os resultados para ambos tipos de sistema foram similares entre si. Entretanto, o sistema monofásico apresenta uma vantagem: visto que há apenas uma fase, não seria necessária a adição de sal (como NaCl) para garantir a imiscibilidade entre o solvente aquoso e

orgânico. Assim, seria possível empregar um catalisador ácido sólido, visto que não haveria sal no meio capaz de causar a troca iônica com tal ácido. Assim sendo, os autores empregaram a Amberlyst-70 e a sílica Sn-Beta, de tal maneira que esta foi a melhor combinação, utilizando-se THF como solvente (rendimento de 63%).

Vários outros estudos empregando a Sn-Beta a consolidaram como um bom catalisador capaz de isomerizar a glicose. Assim, o entendimento da reatividade e dos mecanismos propostos para tal catalisador é de fundamental importância, pois são um ótimo ponto de partida para o estudo da reação de isomerização de glicose empregando-se materiais do tipo Sn-sílicas.

3.5.1. Sn-BETA E REAÇÕES ENVOLVIDAS

A zeólita Sn-Beta ganhou atenção no campo de conversão da biomassa, apresentando resultados promissores na isomerização de monossacarídeos, uma vez que é um dos poucos catalisadores de ácido de Lewis resistentes à água. Essa zeólita, constituída de uma topologia β , possui o estanho inserido em sua matriz hidrofóbica, e seus sítios ativos não perdem sua acidez na presença de água devido a essa matriz, a qual é derivada de uma alta cristalinidade e uma baixa taxa de defeito na estrutura. Desta forma, a atividade do sítio ativo da Sn-Beta na reação de isomerização é atribuída aos orbitais d vazios do estanho, sendo este capaz de atuar como ácido de Lewis e polarizar o oxigênio do grupo hidroxila no carbono 2 da estrutura da glicose.

A barreira de ativação da isomerização da glicose catalisada por zeólitas beta com metais tetravalentes em sua estrutura (M^{4+}) depende da polarizabilidade desse heteroátomo e da basicidade do átomo de oxigênio vizinho, obtendo a barreira de ativação na sequência $Sn \approx Zr < Nb < Ti \approx Ge < V$ [68]. Deste modo, a Sn-Beta é mais ativa, por exemplo, que a Ti-Beta na conversão de glicose em frutose, embora ambos os catalisadores sejam hidrofóbicos [16].

Neste catalisador, o Sn ocupa posições tetraédricas na estrutura cristalina da sílica, e duas espécies principais de Sn são possíveis: (i) sítios fechados, $(SiO)_4Sn$ e (ii) sítios abertos, $(SiO)_3SnOH$ (**Figura 7**). Os sítios abertos são gerados pela hidrólise de uma ligação Sn-O-Si dos sítios fechados e, portanto o centro de Sn apresenta três ligações à estrutura, uma ligação que foi hidrolisada para produzir Sn-OH e um grupo silanol adjacente (Si-OH) [17].

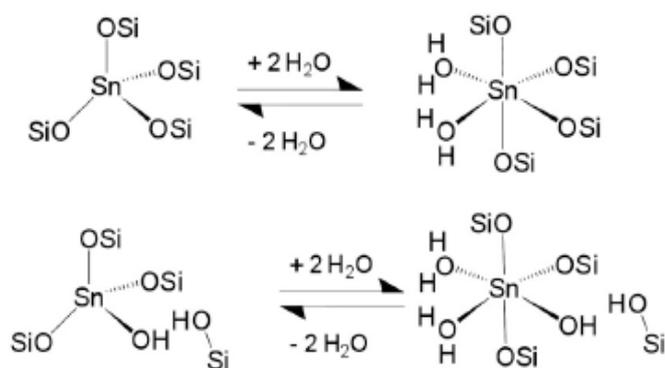


Figura 7. Representação dos sítios fechado (em cima) e aberto (embaixo) da Sn-Beta. Esquerda: desidratação (tetraédrico), direita: hidratação (octaédrico) [17].

Bermejo *et al.*[19] analisaram por estudos químicos quânticos, conforme mostrado na **Figura 8**, o comportamento da Sn-Beta como ácido de Lewis na isomerização da glicose em frutose via transferência intramolecular de hidreto em meio aquoso. Assim como no processo enzimático, a sequência reacional pode ser descrita como: abertura do anel (I ao IV), shift do hidreto (V e VI), e fechamento do anel (VI ao IX). O processo de rearranjo intramolecular do hidreto é claramente a etapa com maior demanda energética. Entretanto, a função e a importância do grupo silanol adjacente, oriundo da hidrólise dos sítios de Sn, não foram consideradas para a realização deste trabalho.

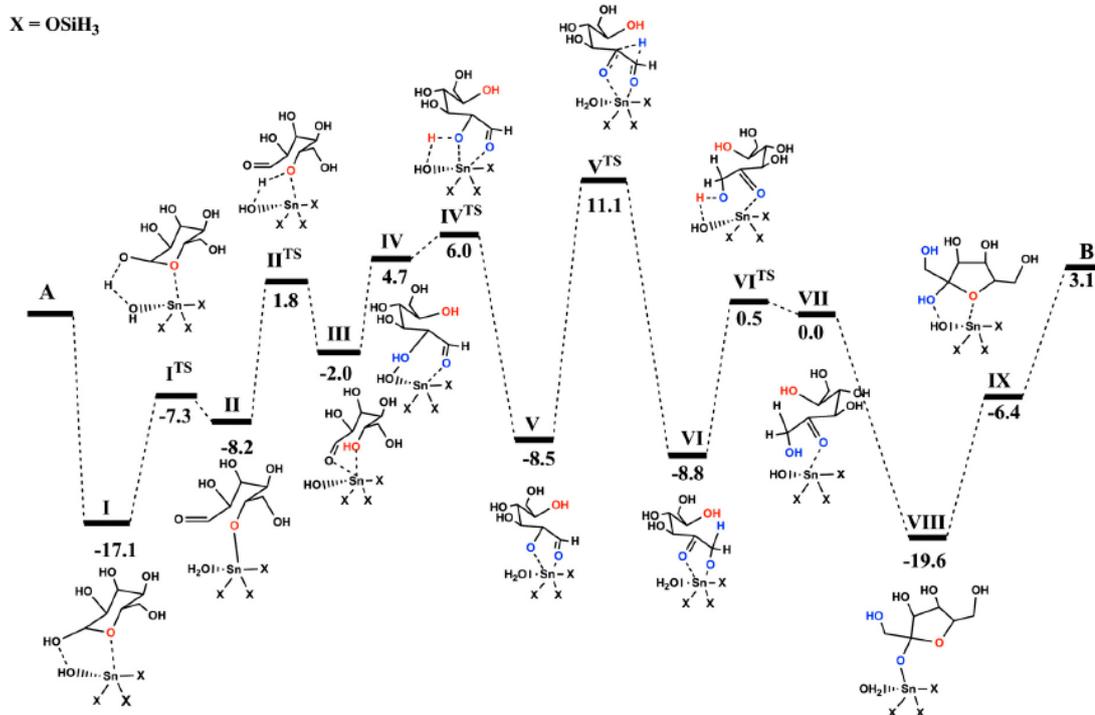


Figura 8. Perfil de entalpia computacional (MP2, 298K em água dielétrica) para a isomerização da glicose catalisada por sítio aberto da Sn-Beta [19].

Dessa forma, em outro estudo, Bermejo *et al.* [20] forneceram novos resultados experimentais que estudaram mais detalhadamente a estrutura dos sítios de Sn ativos na Sn-Beta e sua influência na isomerização da glicose e na reatividade para epimerização. Assim, uma comprovação da importância do grupo silanol adjacente foi obtida ao realizar-se uma troca iônica de seu próton por um cátion de sódio, levando a formação de Si-O-Na^+ e provavelmente Sn-O-Na^+ [20], e essa troca foi responsável pela ausência de atividade para a isomerização. Tal resultado foi possível por meio do emprego da Sn-Beta com Na^+ em $\text{NaCl} / \text{H}_2\text{O}$, solução que previne a perda de Na^+ durante a reação. Assim sendo, essas são evidências concretas de que os sítios de Sn abertos são os sítios ativos na isomerização da glicose, porque os sítios fechados de Sn não são afetados pela troca iônica (**Figura 9**) [20].

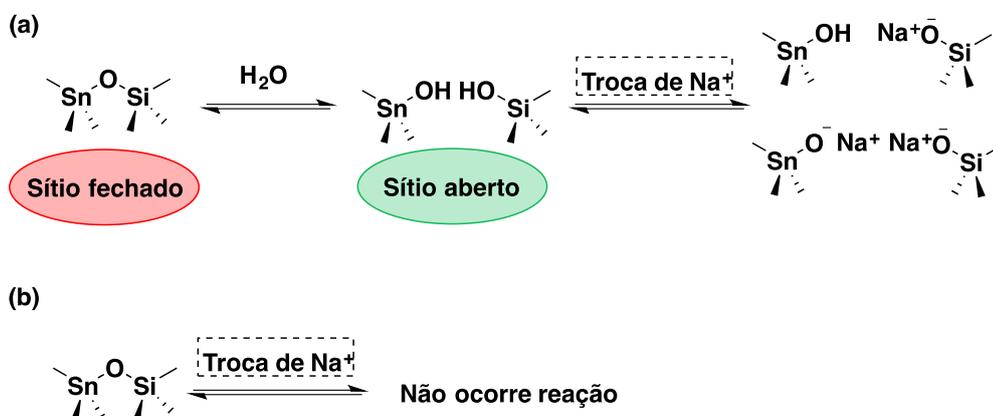


Figura 9. a) Formação do sítio aberto de Sn por meio da hidrólise do sítio fechado b) Sítio fechado de Sn sem troca de Na^+ .

Também foram dadas evidências de que a Sn-Beta com troca de Na^+ é capaz de catalisar a epimerização da glicose à manose via migração de carbono intramolecular 1,2 com alta seletividade em metanol e em soluções aquosas concentradas de NaCl . Em água, a seletividade para isomerização via transferência intramolecular de hidreto aumenta com o tempo de reação, porque os íons Na^+ são removidos durante a reação e os grupos silanóis vizinhos são restaurados. Estes dados mostram claramente que o sítio aberto é ativo tanto para a reação de isomerização quanto para a epimerização da glicose, com a primeira prevalecendo quando os grupos silanóis adjacentes estão protonados e a epimerização prevalecendo quando grupos silanóis adjacentes são trocados por Na^+ [20].

Considerando então a importância dos grupos silanóis, trabalhos mais recentes [21,22,69] passaram a considerar tal grupo adjacente no mecanismo de isomerização, e todos estes autores sugerem que o modo monodentado de coordenação da glicose ao Sn é o caminho

reacional com a menor barreira energética, diferente do resultado observado por Bermejo, que considerava uma coordenação bidentada (**Figura 8**).

De modo geral, nestes estudos, o grupo silanol tem um papel decisivo na estabilização do estado de transição, uma vez que sua participação na reação de isomerização da glicose permite uma atuação de forma sinérgica durante a etapa de transferência de hidreto e transferência de prótons, sugerindo que tal etapa ocorre de modo concertado, conforme visto na **Figura 10**.

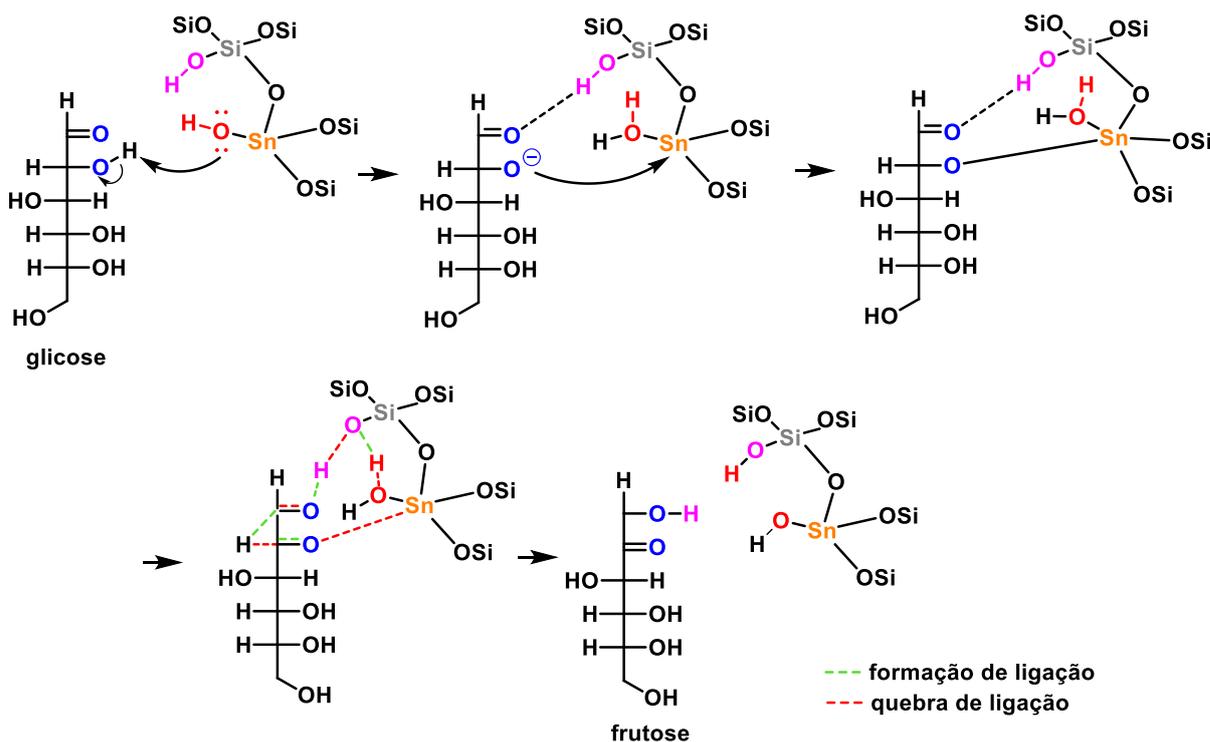


Figura 10. Esquema do mecanismo no modo monodentado proposto por Rai *et al.*

Desta maneira, conforme o hidreto é transferido do C2 ao C1, a ligação dupla entre o C1 e o oxigênio começa a se romper, polarizando o átomo de oxigênio e tornando-o uma ótima base, o qual imediatamente captura o próton do grupo silanol. O grupo silanol desprotonado, por sua vez, captura o próton do grupo Sn(OH₂) (gerado na primeira etapa de coordenação), completando o processo de isomerização.

Rai [21] ainda propôs que a glicose se liga de modo bidentado ao sítio ativo de estanho quando o grupo silanol é trocado com sódio, favorecendo o caminho reacional em que ocorre o rearranjo 1,2- de carbonos, resultando na manose (**Figura 11**).

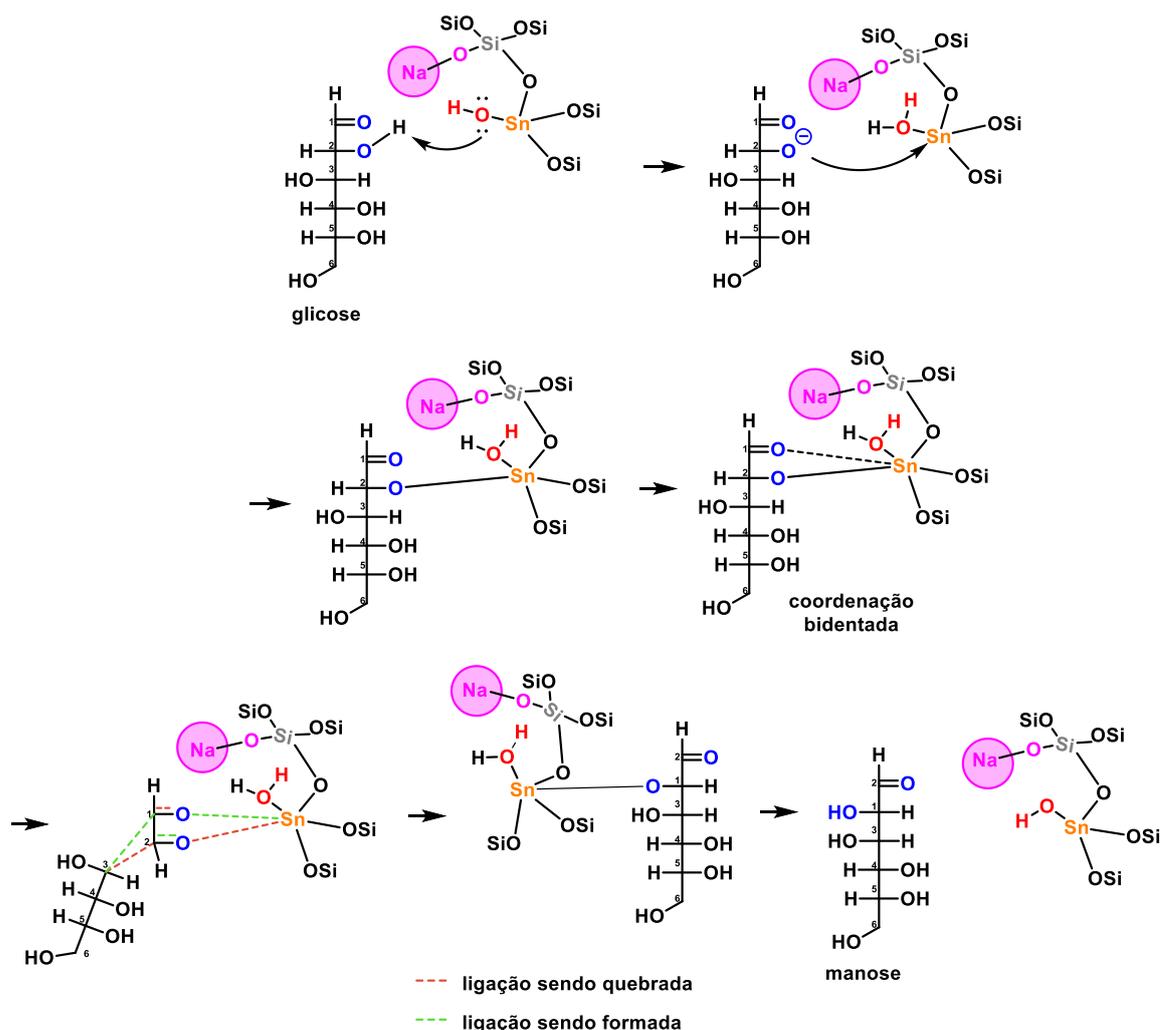


Figura 11 Esquema mostrando a reação de epimerização da glicose coordenada de modo bidentado ao estanho, considerando a presença de íons Na⁺.

Neste caso, as primeiras etapas são similares as de isomerização. Entretanto, o oxigênio do grupo carbonílico também se coordena ao estanho neste caminho reacional, enquanto que no mecanismo de isomerização, o silanol tinha papel fundamental em formar uma ligação de hidrogênio com tal grupo. Assim, a ligação do carbono-2 com o carbono-3 começa a se romper, ao mesmo tempo em que ocorre a formação da ligação entre o carbono-1 e o carbono-3. Neste processo, o grupo carbonílico do carbono-1 é transformado em um grupo hidroxila, e o grupo hidroxila no carbono-2 é convertido em um grupo carbonílico. Após o rearranjo, é necessária mais uma etapa de hidrólise da molécula de manose ligada ao sítio de estanho para liberação do produto e restauração do catalisador ao meio, enquanto que na reação de isomerização o mecanismo ocorre de modo concertado, em uma única etapa. É de se esperar que a epimerização demande mais energia do que a isomerização, pois a quebra e a formação de ligações carbono-carbono estão envolvidas, tornando este caminho reacional energeticamente desfavorável.

Uma outra rota possível para formação de manose pode acontecer mesmo na ausência de íons sódio. Este fato é explicado uma vez que os resultados indicaram que o shift de hidreto da frutose à manose é numericamente comparável ao valor do primeiro shift de hidreto, da glicose à frutose. Assim, a frutose formada poderá tanto sofrer uma reação de rearranjo de hidreto novamente, como também passar pelo processo de fechamento do anel e dessorção do catalisador, de tal maneira que tais processos possivelmente irão competir entre si.

Por fim, para sumarizar, Xu propõe três mecanismos de isomerização relacionados a coordenação monodentada da glicose em diferentes ambientes e envolvendo o grupo silanol [69]:

(1) Mecanismo envolvendo um silanol vizinho com o sítio aberto de Sn através da hidrólise de uma ligação Si-O-Sn (**Figura 12a**). Inicialmente, a glicose perde um próton para o grupo Sn-OH e se liga ao centro de Sn através do C2-O, que é seguido por transferência de hidreto de C1-C2 e transferência de próton mediada por silanol.

(2) A adsorção de uma molécula de água media a transferência de hidreto C1-C2 e transferência de prótons da água para o oxigênio carbonílico (**Figura 12b**).

(3) Um grupo silanol vicinal participa da transferência de hidreto C1-C2 e próton do grupo silanol para o oxigênio carbonílico (**Figura 12c**).

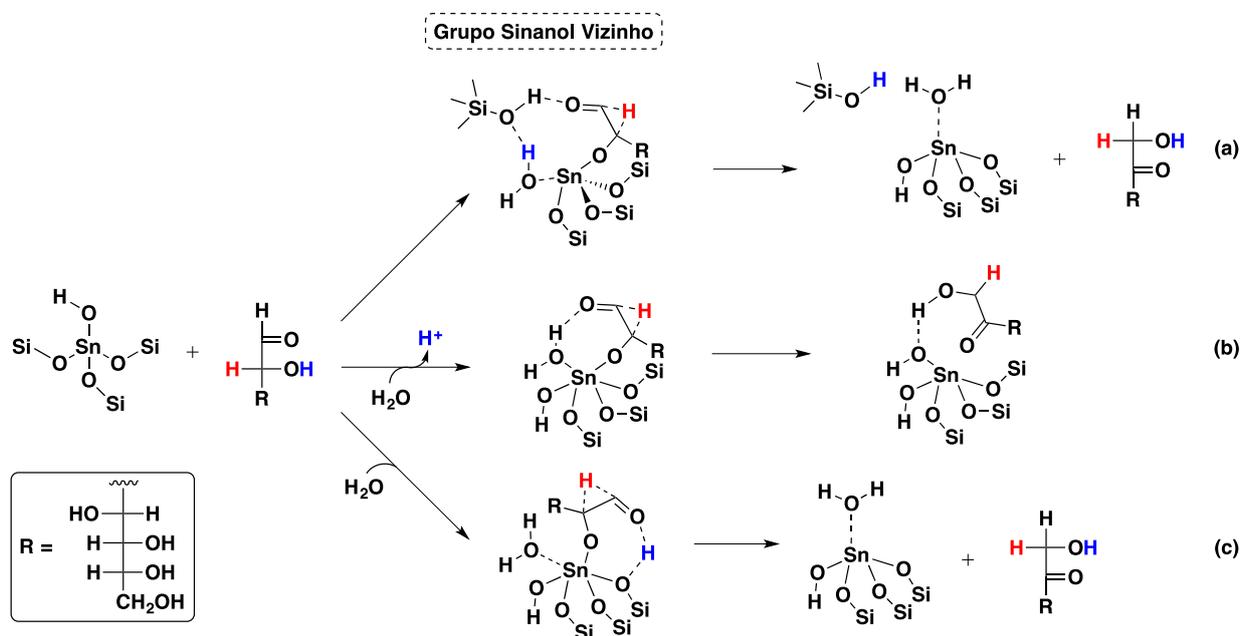


Figura 12. Mecanismos Propostos de Isomerização da Glicose em sítio aberto da Sn-Beta com base em cálculos de DFT: (a) mecanismo envolvendo um grupo silanol vizinho; b) mecanismo via adsorção de água; c) mecanismo considerando silanol vicinal.

Uma vez discutido os mecanismos reacionais para a zeólita Sn-Beta, chegamos ao entendimento de que é necessário grupos silanóis superficiais e vicinais aos sítios de estanho. Como esta zeólita apresenta uma estrutura cristalina, a concentração de Si-OH é relativamente baixa quando comparado a catalisadores estruturalmente similares, como as estanhossílicas. O interesse em se estudar estes mesmos mecanismos para essa outra classe de catalisadores está no fato de que as estanhossílicas são materiais amorfos, com uma grande concentração de grupos silanóis e apresentam diâmetros de poros maiores do que os microporos encontrados nas zeólitas Sn-Beta. Além disso, esta zeólita possui uma síntese bastante complicada e longa quando comparada às Sn-sílicas. Assim sendo, estes materiais foram escolhidos como objeto de estudo deste trabalho.

3.5.2. Sn-Sílicas: Síntese e mecanismo

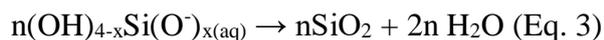
A síntese original dos materiais da família M41S (MCM-41 e MCM-48) é muito semelhante, a proposta visa utilizar um surfactante com uma longa cadeia carbônica hidrofóbica (C8-C16) e um grupo hidrofílico tipo cátion amônio quaternário na forma de cristal líquido como direcionador de estrutura (template) para a obtenção de sílicas com mesoporos periódicos[70].

O mecanismo pode ser descrito em 4 etapas principais: (1) a hidrólise da fonte de silício em meio alcalino formando espécies aniônicas (Eq 1 e 2); (2) a organização das espécies aniônicas de sílica em torno das micelas cilíndricas (**Figura 13**); (3) a reorganização do sistema CTMABr/sílica em uma mesofase hexagonal (**Figura 13**) e (4) condensação da sílica (Eq. 3). O material final deve ser calcinado para a queima da fase orgânica, deixando os canais vazios.[71]

Hidrólise da Sílica:



Condensação da sílica:



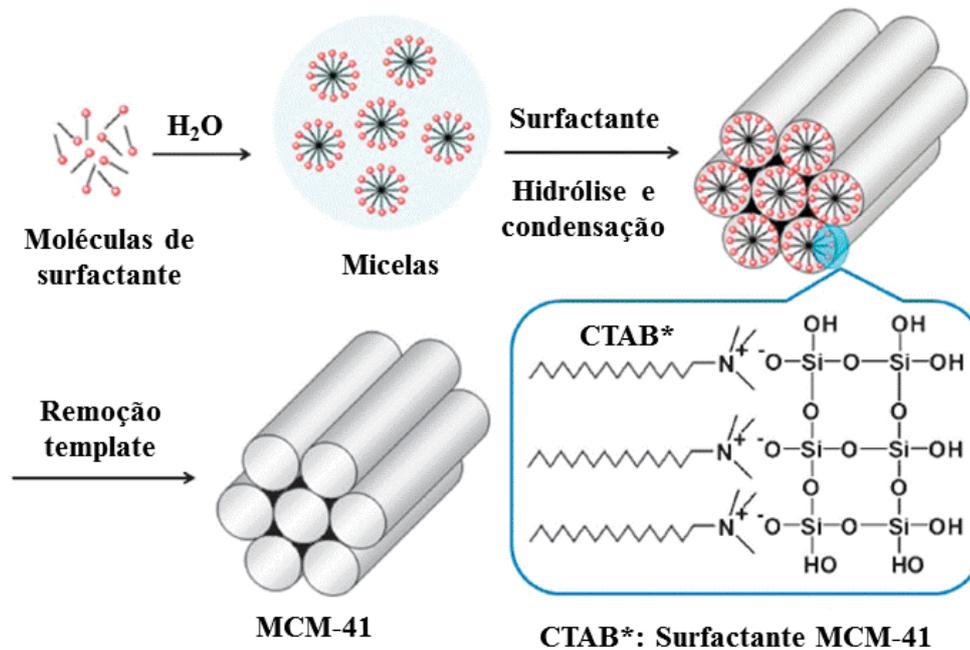


Figura 13. Mecanismo proposto para a primeira síntese da MCM-41[72].

Já sílicas mesoporosas da família SBA são sintetizadas em meio ácido (abaixo do ponto isoelétrico da sílica, $\text{pH} < 2$), o template utilizado é um polímero tribloco do tipo (polietileno glicol)(polipropileno glicol)(polietileno glicol) e a fonte de sílica é tetraetilortossilicado (TEOS). No pH do meio reacional a sílica se apresenta como precursor catiônico ($((\text{OH})_3\text{Si}(\text{OH}_2)^+, \text{I}^+)$) a fração polietileno glicol do polímero pode ser protonada, gerando cargas positivas (S^0H^+). Deste modo a interação entre o silicato e o template é intermediada pelos ânions do ácido, em uma interação Coulômbica a longa distância (S^0H^+)($\text{X}^- \text{I}^+$). As principais diferenças entre a os materiais da família M41S e SBA é que esses últimos apresentam microporosidade que ligam entre si os mesoporosos, maior diâmetro dos mesoporos e maior diâmetro de parede, o que lhes confere uma maior estabilidade hidrotérmica, além de serem de síntese mais fácil e barata [29].

Uma das principais aplicações desses materiais está relacionada ao seu uso como catalisadores heterogêneos. Embora suas aplicações em catálise sejam limitadas devido à neutralidade da sílica como catalisador, os materiais pode ser modificado pela incorporação de heteroátomos criando sítios cataliticamente ativos. Se for inserido um metal de transição do tipo $[\text{M}^{4+}]$, como Sn^{4+} , o material não irá apresentar cargas de rede, porém, a presença do metal de transição confere ao material propriedades ácida de Lewis (**Figura 14**).

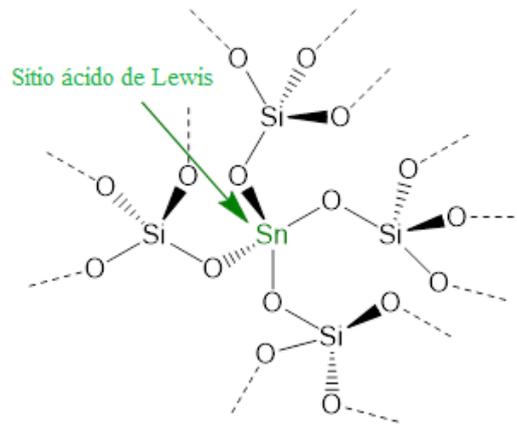


Figura 14. Representação de uma Sn-sílica contendo Sn isomorficamente substituídos em posições tetraédricas na rede da sílica.

Porém, a introdução deste heteroátomo não é tão simples, uma vez que o metal deve ser inserido, preferencialmente, de forma tetraédrica na rede da sílica. Tal inserção irá depender tanto do pH de síntese, diretamente relacionado às diferentes metodologias empregadas neste trabalho (MCM e SBA), pois o metal pode estar solúvel ou precipitar no meio reacional, como também do momento exato em que a fonte do metal é adicionada à síntese, uma vez que esta deve dissolver-se e então ligar-se a rede de silício.

Portanto, considerando o sucesso da Sn-Beta na reação de isomerização da glicose, a capacidade do átomo de estanho em atuar como um ótimo ácido de Lewis, e a motivação de sintetizar catalisadores de fácil obtenção, que atendam os desafios impostos pela reação de interesse, o trabalho tem como premissa encontrar dentre os parâmetros reacionais e diferentes estruturas mesoporosas, a combinação que resultará nas melhores propriedades estruturais e catalíticas.

4. Materiais e Métodos

4.1.1. Síntese da Sn-MCM-41

A síntese da Sn-MCM-41 foi realizada em temperatura ambiente e baseada na síntese da Nb-MCM-41 previamente descrita por Gallo *et al.* [73]. Então, 0,50 g de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB, 98%, Sigma Aldrich) foi dissolvido em 67,50 mL de água destilada e o pH foi ajustado para os valores de 13,4, 12,9 e 12,4 com hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH) ou hidróxido de amônio (NH₄OH). Posteriormente, 2,50 mL de tetraetilortosilicato (TEOS, 98%, Sigma Aldrich) foram adicionados gota a gota, seguida de 0,12; 0,24 e 0,37 g de cloreto de estanho(IV) pentahidratado (SnCl₄.5H₂O, 98%, Sigma Aldrich) (1,5; 3,0; ou 4,5 mol %, respectivamente, baseado na quantidade em mol de TEOS). A reação foi agitada por 24 h e,

em alguns casos, por mais 24 h a 25, 50 ou 75 °C, e então o sólido obtido foi filtrado, lavado com 4 L de água destilada, e seco por 15 h sob ar. Por fim, o sólido foi calcinado a 550 °C (1 °C min⁻¹) sob uma corrente de ar por 10 h. Os catalisadores foram nomeados: Sn-MCM41-(TMAOH ou NH₄OH)-(Y)-(X%)-Z, onde o Y representa o pH de síntese, X representa o mol % de Sn e o Z a temperatura extra síntese.

Tabela 2. Descrição dos parâmetros de síntese e nomenclatura empregada para as amostras Sn-MCM-41.

Amostra	pH	% Sn	Temperatura extra (°C)
Sn-MCM41-NH ₄ OH-12,9(1,5%)	12,9	1,5	-
Sn-MCM41-NH ₄ OH-12,9(3%)	12,9	3,0	-
Sn-MCM41-NH ₄ OH-12,9(4,5%)	12,9	4,5	-
Sn-MCM41-NH ₄ OH-12,4(3%)	12,4	3,0	-
Sn-MCM41-NH ₄ OH-12,9(3%)	12,9	3,0	-
Sn-MCM41-NH ₄ OH-13,4(3%)	13,4	3,0	-
Sn-MCM41-NH ₄ OH-12,9(3%)-25C	12,9	3,0	25
Sn-MCM41-NH ₄ OH-12,9(3%)-50C	12,9	3,0	50
Sn-MCM41-NH ₄ OH-12,9(3%)-75C	12,9	3,0	75
Sn-MCM41-TMAOH-12,4(3%)	12,4	3,0	-
Sn-MCM41-TMAOH-12,9(3%)	12,9	3,0	-
Sn-MCM41-TMAOH-13,4(3%)	13,4	3,0	-
Sn-MCM41-TMAOH-12,9(1,5%)	12,9	1,5	-
Sn-MCM41-TMAOH-12,9(3%)	12,9	3,0	-
Sn-MCM41-TMAOH-12,9(4,5%)	12,9	4,5	-
Sn-MCM41-TMAOH-12,9(3%)-25C	12,9	3,0	25
Sn-MCM41-TMAOH-12,9(3%)-50C	12,9	3,0	50
Sn-MCM41-TMAOH-12,9(3%)-75C	12,9	3,0	75

4.1.2. Síntese da Sn-MCM-48

Esta síntese foi adaptada do procedimento descrito por Fröba *et al.*[74] para Al-MCM-48. Em um béquer de polipropileno de 100 mL, 9,524 g de TEOS foram adicionados a uma solução de 1,257g de KOH em 50 mL de H₂O e a mistura resultante foi agitada por 10 min. Então, adicionou-se 10,614 g de CTAB seguido por 0,243; 0,494; ou 0,761 g de cloreto de estanho(IV) pentahidratado (SnCl₄.5H₂O, 98%, Sigma Aldrich) (1,5; 3,0; ou 4.5 mol % baseado na quantidade em mol de TEOS, respectivamente). Após agitar a mistura por 30 min, esta foi transferida para uma autoclave e submetida a um tratamento hidrotérmico a 120 °C por

72h. Subsequentemente, o sólido foi filtrado, lavado com 4 L de água destilada, e seco por 15h sob ar. Então, o material foi calcinado a 550 ° C (1 °C min⁻¹) sob fluxo de ar por 6 h. Os catalisadores foram nomeados como K⁺/Sn-MCM-48(X%), onde o X representa o mol % de Sn. K⁺ foi usado no nome para lembrar a presença desse cátion, visto que KOH foi utilizado como base.

4.1.3. Síntese da Sn-SBA-15

A Sn-SBA-15 foi sintetizada como previamente reportado [14]. Em um balão de fundo redondo, 4 g de Pluronic P123 (Sigma-Aldrich) foram dissolvidos em 100 g de uma solução aquosa de 0,049, 0,028 ou 0,070 mol L⁻¹ ácido hidrocloreídrico. A solução foi aquecida até 40 °C em um banho de óleo e então 9,0 g de tetraetilortosilicato (TEOS, 98%, Sigma-Aldrich) foram adicionados seguidos por cloreto de estanho(IV) pentahidratado (SnCl₄.5H₂O, 98%, Sigma Aldrich) para obter-se 1,5,3,0 ou 4,5% de Sn (0,23, 0,47 e 0,71 g, respectivamente). A reação foi agitada na mesma temperatura por 24 h e envelhecida em uma autoclave por outras 24 h a 100 °C. O sólido branco foi filtrado, lavado com água destilada, seco sob ar por 24 h, e calcinado por 5 h a 550 °C (1 °C min⁻¹).

Tabela 3 - Parâmetros de síntese e nomes empregados para as amostras de Sn-SBA-15.

Nome da amostra	Concentração de HCl (mol L ⁻¹)	mol % de Sn Téorico
Sn-SBA-15-0,028M(3%)	0,028	3,0
Sn-SBA-15-0,07M(3%)	0,07	3,0
Sn-SBA-15-0,049M(1,5%)	0,049	1,5
Sn-SBA-15-0,049M(3%)	0,049	3,0
Sn-SBA-15-0,049M(4,5%)	0,049	4,5

4.1.4. Síntese da Sn-SBA-16

Esta metodologia foi adaptada a partir da síntese da Al-SBA-16 descrita por Gallo *et al.* [34]. Para tal, 5,0 g de Pluronic F127 (EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆, Sigma Aldrich) foram dissolvidos em 240,0 g de água destilada, seguida pela adição de 10,5 g de ácido clorídrico concentrado (37 wt. % HCl) e 15,0 g de 1-butanol (99,8%, Sigma Aldrich) a 45 °C. Após agitação por 1 h, 24,0 g de TEOS foram adicionados, seguidos por 0,227; 0,454; ou 0,682g de cloreto de estanho (IV) (SnCl₄) gerando materiais com 1,5; 3,0; ou 4,5% de Sn, respectivamente. A mistura é agitada de forma vigorosa por 20 h a 45 °C e então a temperatura é elevada a 80 °C e permanece sob agitação por um tempo adicional de 24 h. O sólido

resultante foi filtrado, lavado e seco sob ar à temperatura ambiente por 15h. Por fim, o surfactante foi removido por calcinação em uma mufla a 550 °C por 10 h.

4.2. Troca de K⁺ por H⁺ em K⁺/Sn-MCM-48(3,0%)

Em um béquer de 500 mL foram adicionados 250 mL de uma solução aquosa 1 mol L⁻¹ de nitrato de amônio (NH₄NO₃) e 0,6 g de K⁺/Sn-MCM-48(3%). A mistura foi agitada por 4 h em temperatura ambiente, filtrada e lavada com 4 L de água destilada. Então o sólido foi secado *overnight* sob ar e calcinado a 400 °C (1° min⁻¹) durante 5 h sob um fluxo de ar. A amostra foi denominada H⁺/Sn-MCM-48(3,0%).

4.3. Troca de H⁺ por K⁺ em Sn-MCM-41-TMAOH-12,9(3,0%)-25C

Em um béquer de 500 mL foram adicionados 250 mL de uma solução aquosa 0,01 mol L⁻¹ de hidróxido de potássio (KOH) e 1,0 g de Sn-MCM-41(3,0%). A mistura foi agitada por 10 min em temperatura ambiente, filtrada e lavada com 4 L de água destilada. A amostra foi nomeada como K⁺/Sn-MCM-41(3,0%).

4.4. Silanização da Sn-MCM-41-TMAOH-12,9(3,0%)-25C com hexametildisilazano

Sob atmosfera inerte, 1,0 g de Sn-MCM-41 (3,0%), previamente seco sob uma temperatura de 100°C por 2h, foi disperso em 15 mL de uma solução de hexano contendo 5% em peso de hexametildisilazano (HMDS, 99%, Sigma Aldrich). A dispersão foi agitada por 24h em temperatura ambiente. Após tal período, o sólido foi filtrado e lavado com 100 mL de hexano e, por fim, 200 mL de etanol anidro.

4.5. Caracterização

Os difratogramas de raios X foram obtidos por meio de um equipamento Bruker D8 Advance com difratômetro do tipo DaVinci e com um detector de posição sensível Lynxeye. O parâmetro de cela unitária foi calculado de acordo com as seguintes correlações [75–77]:

$$a_0(MCM41) = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \operatorname{sen}\theta_{(100)}} \quad (\text{Eq. 1})$$

$$a_0(MCM48) = \frac{\lambda\sqrt{6}}{2 \operatorname{sen}\theta_{(211)}} \quad (\text{Eq. 2})$$

$$a_0(SBA16) = \frac{\lambda\sqrt{2}}{2 \operatorname{sen}\theta_{(110)}} \quad (\text{Eq. 3})$$

Análises de espectroscopia de refletância difusa no UV-Vis (ERD) foram realizadas em um espectrômetro Shimadzu UV3600 utilizando-se BaSO₄ como branco. Para os materiais SBA-16 e MCM-48 as isotermas de fisissorção de nitrogênio a -196 ° C foram obtidas a partir de um equipamento Micromeritics ASAP 2020. Enquanto que para as Sn-MCM-41 e Sn-SBA-15 o equipamento utilizado para a análise foi um QuantaChrome Autosorb IQ. A área superficial foi calculada a partir da isoterma utilizando-se a equação BET (Brunauer, Emmet e Teller) entre os limites de pressão relativa de 0,05 e 0,2 P/P_o. A área de microporo foi calculada utilizando-se o t-plot com dados entre as pressões relativas de 0,3 e 0,5 P/P_o e, neste caso, um valor de referência para a MCM-41 para a curva de espessura foi utilizado [78]. O volume e diâmetro de poro para as Sn-SBA-16 e Sn-MCM-48 foram calculados pelo método de BJH (Barrett, Joyner e Halenda) entre 0,2 e 0,9 P/P_o, já para as Sn-MCM-41 e Sn-SBA-15 foram calculados por DFT. A espessura de parede (W) foi calculada levando-se em consideração a equação que incorpora o parâmetro de cela unitária (a₀) e diâmetros de poro (Dp) [79,80]:

$$W(MCM41) = a_0 - Dp \quad (\text{Eq. 4})$$

$$W(MCM48) = \frac{a_0}{3.0919} - \frac{Dp}{2} \quad (\text{Eq. 5})$$

$$W(SBA16) = \frac{\sqrt{3}}{2} a_0 - Dp \quad (\text{Eq. 6})$$

Análises de FTIR foram realizadas utilizando-se um espectrofotômetro Bruker Equinox 55 equipado com um detector piroelétrico (DTGS) empregando-se uma resolução de 4 cm⁻¹. As amostras, compactadas à forma de pellets autossuportados (pressionados com 9 Ton cm⁻²) com densidade entre 4 e 8 mg cm⁻², foram depositadas dentro de uma célula de infravermelho equipada com janelas de KBr permanentemente conectadas a uma linha de vácuo. Antes dos experimentos de adsorção/dessorção, as amostras foram secas a 150 °C (5 °C min⁻¹) sob vácuo (1x10⁻⁴ mbar) por 2 h. Piridina ou acetonitrila foi adsorvida ao catalisador em temperatura ambiente com um máximo de pressão de 25 ou 130 mbar, respectivamente, por 1 h para garantir a saturação das moléculas adsorvidas na superfície do catalisador. A dessorção das moléculas sondas foi realizada sob vácuo (1x10⁻⁴ mbar). Os espectros foram normalizados e a quantificação de sítios de ácido de Lewis foi realizada assim como realizado previamente [81].

4.6. Estudos catalíticos para a isomerização da glucose à frutose

Estudos catalíticos para a isomerização e epimerização da glicose foram realizados a 110 °C em reatores de vidro de 9 mL utilizando-se 0,05 g dos catalisadores e 2 g de uma solução 1% em peso de glicose em tetrahidrofurano/água, onde 20% do peso é

equivalente à água (razão solvente orgânico/água de 4/1). Os testes catalíticos prévios para os catalisadores Sn-SBA-15 para a reação de isomerização da glicose e desidratação da mesma a HMF foram realizados a 110 °C utilizando-se 0,05 g dos catalisadores e 2 g de uma solução 1% em peso de glicose em metanol/água. As reações foram interrompidas resfriando-se o reator em um banho de gelo.

A mistura reacional foi quantificada por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) em um cromatógrafo Shimadzu LC-10/20 equipado com uma coluna Phenomenex Rezex RPM Monosaccharide (300 x 7.8 mm) a 80 ° C utilizando-se H₂O como fase móvel. A quantificação da glicose, frutose e 5-hidroximetilfurfural foi realizada utilizando-se curvas de calibração construídas com padrões comerciais. O HMF foi analisado por meio de um detector do tipo arranjo de diodo em 254 nm e os monossacarídeos utilizando-se um detector de índice de refração em 40 ° C.

A frequência inicial de turnover (TOF) para as Sn-Sílicas mais promissoras foi obtida como o coeficiente linear do gráfico “TOF em função do tempo de reação”. A TOF para cada tempo de reação foi calculada utilizando-se a quantidade de sítios ácidos, obtida por FTIR-piridina, por meio da (Equação 7). De modo geral, calculou-se o TOF médio para as demais Sn-sílicas por meio da Equação 8, em que se utiliza a porcentagem de Sn encontrada por FRX.

$$\text{TOF} = \frac{(\text{mol de frutose formado})}{(\text{massa do catalisador}) \times (\text{mol de sítios ácidos}) \times (\text{tempo})} \quad (\text{Eq. 7})$$

$$\text{TOF}_{\text{médio}} = \frac{(\text{mol de frutose formado})}{(\text{massa do catalisador}) \times (\text{mol de Sn por grama de catalisador}) \times (\text{tempo})} \quad (\text{Eq. 8})$$

4.7. Estudos catalíticos para a conversão one pot da glicose em HMF

A conversão direta da glicose ao 5-hidroximetilfurfural foi realizada de modo similar à metodologia descrita acima (4.6) mas adicionando-se HCl (para uma concentração final de 0,2 mol L⁻¹) ao meio reacional.

5. Resultados e Discussão

5.1. Síntese, caracterização e triagem catalítica

5.1.1. Difractogramas de raios-X

As Sn-MCM-41 foram preparadas adaptando-se uma metodologia simples e barata realizada em temperatura ambiente, que foi desenvolvida por Gallo *et al.* [73] para o preparo da Nb-MCM-41. Por meio deste método, obtiveram-se 18 catalisadores, os quais foram

separados de acordo com o tipo de base utilizada em sua síntese. Por meio da técnica de DRX observou-se que a utilização do hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH) para o ajuste do pH na síntese tem como consequência uma estrutura menos organizada para a Sn-MCM-41 do que quando utiliza-se hidróxido de amônio.

Assim como mostrado na (Figura 15A), os DRX para as Sn-MCM-41-NH₄OH apresentaram picos atribuídos aos índices de Miller (100), (110) e (200), e com razões $2\theta_{(110)}/2\theta_{(100)} = \sqrt{3}$ e $2\theta_{(200)}/2\theta_{(100)} = 2$ (Tabela A 1) [32], confirmando a organização hexagonal de seus poros [30]. Portanto, os parâmetros de síntese variados: pH, quantidade de Sn na rede da sílica e temperatura extra de síntese não interferiram na formação ordenada dos poros das Sn-MCM-41-NH₄OH. Porém, quando observamos os difratogramas, há um pequeno deslocamento na região do pico referente ao plano (100), mas não há grandes variações no tamanho das celas unitárias para esses materiais (~ 4 nm) (Tabela 4).

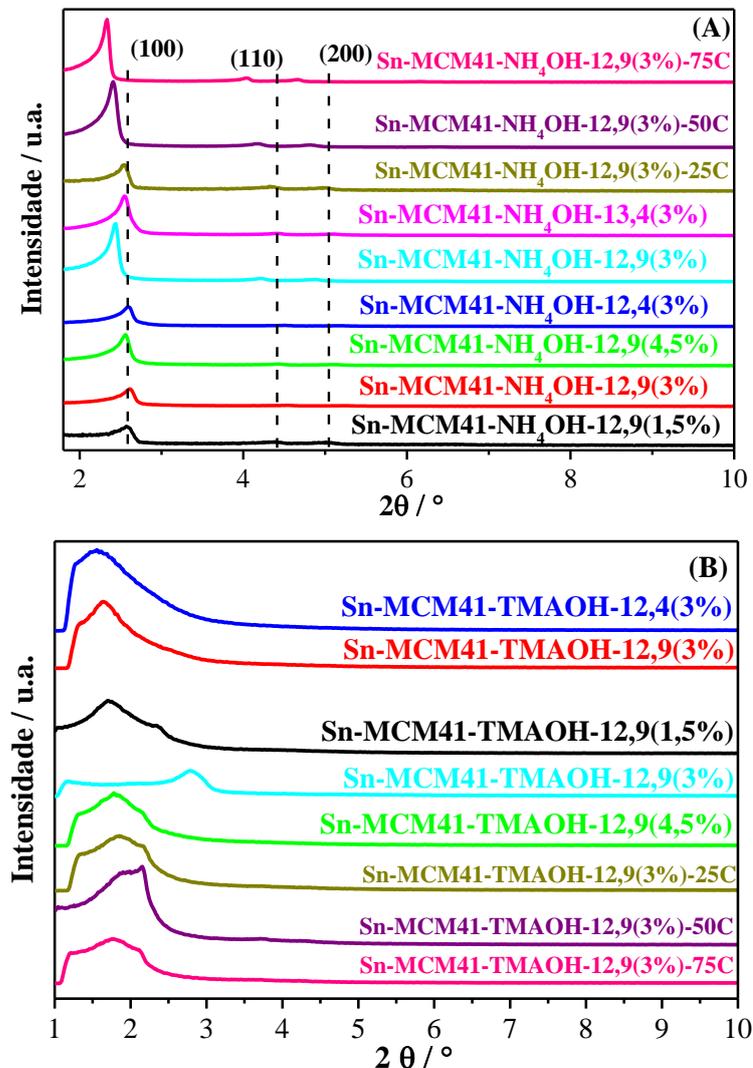


Figura 15. Difratogramas de raios-X para amostras sintetizadas com (a) NH₄OH e (b) TMAOH [82].

Em contrapartida, a maioria dos difratogramas dos materiais sintetizadas com TMAOH apresentaram apenas o pico referente ao plano hkl (100) em valores de 2θ menores do que o esperado, indicando um aumento da cela unitária para esses materiais (**Figura 15B**). Apesar do padrão desse pico (100) ser largo, este efeito é tipicamente observado para as MCM-41 sintetizadas com TMAOH [73], indicando uma grande distribuição do parâmetro de cela unitária (4,7 – 6,6 nm) (**Tabela 4**). Outro ponto curioso em relação a esses materiais é que quando os mesmos foram submetidos a um tratamento térmico adicional em sua síntese, nas temperaturas (25°C, 50°C e 75°C) com a %Sn fixa em 3,0%, ou então sintetizados com a menor carga de estanho (1,5%), estes apresentaram em seus difratogramas, além do pico (100), os picos (110) e (200). Dentre esses dois parâmetros mencionados, temperatura e %Sn, o tratamento térmico adicional teve maior influência na formação de uma distribuição mais estreita dos picos (110) e (200), com destaque para a temperatura de 50°C. Para uma melhor visualização, os difratogramas individuais dessas 18 amostras se encontram na sessão apêndice. (**Figura A 1 e Figura A 2**)

Tabela 4. Valores de parâmetro de cela unitária (a_0) para as amostras Sn-MCM-41.

Nome da amostra	a_0 / nm	Nome da amostra	a_0 / nm
Sn-MCM41-NH ₄ OH-12,9(1,5%)	3,98	Sn-MCM-41-TMAOH-12,4(3%)	6,57
Sn-MCM41-NH ₄ OH-12,9(3%)	3,89	Sn-MCM41-TMAOH-12,9(3%)	6,21
Sn-MCM41-NH ₄ OH-12,9(4,5%)	4,00	Sn-MCM41-TMAOH-13,4(3%)	-
Sn-MCM41-NH ₄ OH-12,4(3%)	3,92	Sn-MCM41-TMAOH-12,9(1,5%)	6,00
Sn-MCM41-NH ₄ OH-12,9(3%)	4,19	Sn-MCM41-TMAOH-12,9(3%)	3,67
Sn-MCM41-NH ₄ OH-13,4(3%)	3,99	Sn-MCM41-TMAOH-12,9(4,5%)	5,69
Sn-MCM41-NH ₄ OH-12,9(3%)-25C	4,02	Sn-MCM41-TMAOH-12,9(3%)-25C	5,48
Sn-MCM41-NH ₄ OH-12,9(3%)-50C	4,23	Sn-MCM41-TMAOH-12,9(3%)-50C	4,72
Sn-MCM41-NH ₄ OH-12,9(3%)-75C	4,37	Sn-MCM41-TMAOH-12,9(3%)-75C	5,79

Uma outra análise interessante pode ser feita ao combinar-se os fatores pH e tipo de base, ou seja, quando o pH é fixado em 13,4, e alterna-se o tipo de hidróxido, o catalisador que antes era facilmente formado empregando-se hidróxido de amônio (Sn-MCM41-NH₄OH-13,4(3%)), agora deixa de apresentar uma condensação satisfatória da sílica quando TMAOH é empregado (Sn-MCM41-TMAOH-13,4(3%)), impossibilitando a formação deste catalisador.

Uma hipótese para esse efeito pode estar relacionada ao fato de que o cátion TMA^+ , assim como o CTMA^+ (surfactante em solução), é uma amina quaternária, e possivelmente pode interagir com os íons brometo presentes na micela, e esta interação pode influenciar a forma e a estrutura dos arranjos micelares, e conseqüentemente poderá levar a uma menor organização e dificultar o mecanismo de automontagem. Em pH menores (12,9, 12,4) não é observado este efeito, uma vez que a quantidade de base utilizada não é suficientemente grande para saturar o meio e então interferir na formação da micela.

Já em relação a classe de materiais Sn-SBA-15, durante a síntese foram variadas as concentrações de ácido clorídrico (0,028, 0,049 e 0,07 mol L⁻¹) e a carga de Sn (1,5; 3,0 e 4,5%). Observou-se que esses parâmetros influenciaram a formação da estrutura hexagonal desejada. Por exemplo, variando-se a concentração de ácido e mantendo-se a carga de Sn em 3 mol %, observa-se que o DRX do material sintetizado com a maior concentração de HCl (Sn-SBA-15-0,07M(3%)) apresentou dois picos intensos em seu difratograma, correspondentes a 2θ em: 0,77 ° e 0,89 °. Nesta região de 2θ , apenas um pico devido ao plano (100) é esperado, portanto, aparentemente a amostra possui uma distribuição bimodal dos tamanhos de cela unitária, as quais são nomeadas, na **Figura 16**, como (100) e (100)'. Outros três picos no DRX são observados para esta amostra (difratograma ampliado 5 vezes), o primeiro em $2\theta = 1,32$ pode ser relacionado ao (110)', uma vez que sua razão com a posição do (100)' é por volta de $\sqrt{3}$. O segundo pico em $2\theta = 1,52$ é uma mistura do (200)' e (110), uma vez que sua razão com a posição do (100)' é de cerca de 2 e com a posição do (100) é aproximadamente $\sqrt{3}$. O último pico, em $2\theta = 1,78$, é devido ao plano (200).

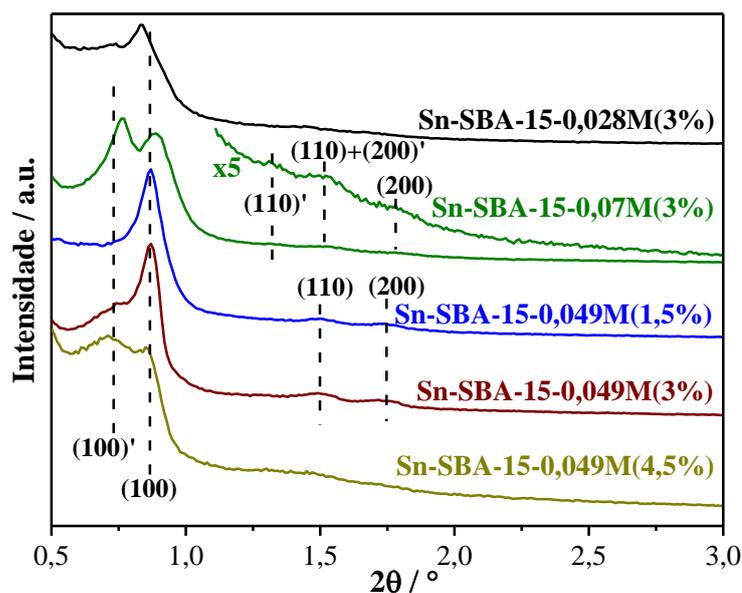


Figura 16. Padrões de difração de DRX das Sn-SBA-15 sintetizadas variando-se a concentração de ácido e carga de Sn [14].

As amostras preparadas com menor concentração de ácido, a Sn-SBA-15-0,028M(3%) e a Sn-SBA-15-0,049M(3%), possuem predominantemente apenas um tamanho de cela unitária (~12 nm) (**Tabela 5**), pois a intensidade do pico (100)' é muito fraca, portanto somente uma pequena contribuição de um segundo parâmetro de cela unitária está presente, além disso, os picos inesperados relacionados à (110)' e (200)' não são observados. Entretanto, a Sn-SBA-15-0,028M(3%) não apresentou os picos relacionados aos índices de Miller (110) e (200), indicando uma má organização de poros a longo alcance. Por outro lado, a Sn-SBA-15-0,049M(3%) exibiu picos bem resolvidos devido aos planos relacionados aos índices de Miller (100), (110) e (200), indicando uma estrutura bem organizada de SBA-15. Dessa forma, esta é consideravelmente aquela com a melhor organização estrutural. Portanto, a concentração de HCl de 0,049 mol L⁻¹ foi escolhida para o preparo das Sn-SBA-15 com duas outras diferentes cargas de Sn (1,5 e 4,5 mol %).

Tabela 5. Valores de parâmetro de cela unitária (a_0) para os materiais Sn-SBA-15.

Amostra	a_0 / nm
Sn-SBA-15-0,028M(3%)	12,1
Sn-SBA-15-0,07M(3%)	13,2 / 11,5
Sn-SBA-15-0,049M(1,5%)	11,7
Sn-SBA-15-0,049M(3,0%)	11,7
Sn-SBA-15-0,049M(4,5%)	14,4 / 12,0

Assim como evidenciado na **Figura 16**, o aumento da carga de Sn de 3 para 4,5 mol % (fixando a concentração de HCl em 0,049 mol L⁻¹) favoreceu a distribuição bimodal do parâmetro de cela unitária e também reduziu a organização dos poros a longo alcance, uma vez que os picos referentes aos planos (110) e (200) não estão bem definidos. A redução da carga de Sn para 1,5 mol % levou à formação de uma Sn-SBA-15 bem definida com uma distribuição inteiramente monomodal do parâmetro de cela unitária. A partir das análises de DRX, pode ser concluído que tanto a concentração de HCl como a carga de Sn afetaram a estruturação da SBA-15, uma vez que tanto a alta concentração do ácido como a alta carga de Sn levaram a uma distribuição bimodal do parâmetro de cela unitária.

Nos resultados abordados até o momento os parâmetros de síntese foram avaliados e estudados a fim de se entender como tais fatores influenciam a estrutura dos catalisadores. A partir de agora, o interesse é entender se o tipo de estrutura é também um fator decisivo que deve ser levado em consideração. Portanto, em busca de estudar a diferença entre

tais estruturas mesoporosas, decidiu-se acrescentar outros 2 tipos de materiais: MCM-48 e SBA-16.

Embora as sínteses de ambas MCM-41 e MCM-48 foram originalmente publicadas em um mesmo trabalho [30], a última tem tido um menor impacto ao longo dos anos devido a uma síntese menos confiável e reprodutível [83]. A estrutura da MCM-48, no entanto, é de fato atraente para a catálise, uma vez que tal material apresenta uma rede de canais organizados em três dimensões com acesso fácil e direto para os reagentes, facilitando assim, a inclusão ou difusão destas espécies através dos canais dos poros sem que haja bloqueio dos mesmos [84]. A MCM-41 é comumente preparada na presença de cátions que se decompõem durante o processo de calcinação, como por exemplo o tetrametilamônio e amônio. Por sua vez, a MCM-48 é tipicamente sintetizada em misturas ricas em sódio e potássio, os quais permanecem na superfície do material [85]. Para a isomerização da glicose, é amplamente conhecido que a presença de cátions, tais como sódio ou potássio, irão afetar o mecanismo da reação [20,22,86,87] e, portanto, como forma de destacar a presença destes cátions, os materiais foram nomeados de acordo, como K^+/Sn -MCM-48. É importante salientar que esta é uma estrutura típica de uma MCM-48 como reportada na literatura, a qual não foi submetida a nenhuma modificação além da introdução de Sn e a remoção do surfactante por calcinação.

A estrutura da MCM-48 apresenta uma simetria de grupo do tipo Ia3d com uma organização cúbica dos poros e, assim como mostrado na **Figura 17A**, a K^+/Sn -MCM-48(1,5%) e a K^+/Sn -MCM-48(3,0%) apresentaram picos típicos relacionados aos índices de Miller (211), (220), (420), e (332) [84]. Um maior aumento na carga de Sn [K^+/Sn -MCM-48(4,5)] foi suficiente para impedir a formação da estrutura da MCM-48 e, portanto, como previamente observado para a Sn-SBA-15 (**Figura 16**) [14], 3,0 mol % de Sn é a carga máxima para a presença de uma estrutura mesoporosa bem organizada. Os parâmetros de cela unitária para a Sn-MCM-48 com 1,5 e 3,0 % de Sn foram similares (8,8 e 8,5 nm, respectivamente) e significativamente maiores do que aquele encontrado para a MCM-41 (**Tabela 6**).

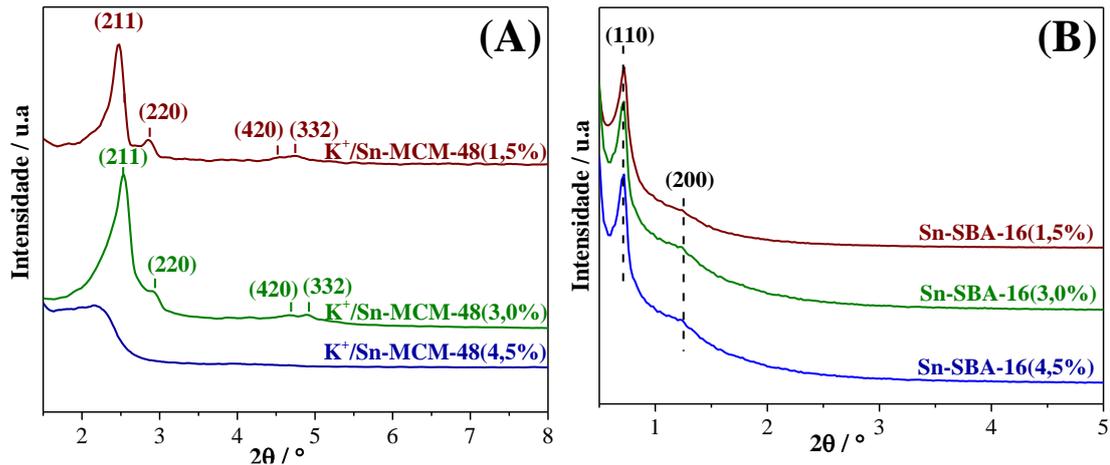


Figura 17. Padrões de difração de raios-X para (a) $K^+/Sn-MCM-48$ e (b) $Sn-SBA-16$ contendo 1,5; 3,0; ou 4,5 % de Sn.

Já a SBA-16, que também possui uma estrutura organizada em três dimensões, ganhou uma atenção consideravelmente menor do que a SBA-15. Este material apresenta um grupo de simetria do tipo $Im-3m$ formado por cavidades esféricas organizadas em um arranjo cúbico de corpo centrado [88]. A estrutura 3D dos poros e a presença de cavidades mesoporosas tornam a SBA-16 um material altamente interessante para aplicação em catálise, entretanto, devido à dificuldade na introdução de heteroátomos em sua estrutura, este material pode acabar sendo menos explorado [33,34]. Assim como exibido na **Figura 17B**, independente da carga de Sn, a $Sn-SBA-16$ apresentou os picos de DRX típicos dos índices de Miller (110) e (200), assim como observado para a SBA-16 contendo Al [33,34]. Como mostrado na **Tabela 6**, a presença de uma cela unitária ultra larga é confirmada e apresentou variação entre 17,3 e 17,6 nm para esses materiais.

Tabela 6. Valores de parâmetro de cela unitária (a_0) para os materiais do tipo $K^+/Sn-MCM-48$ e $Sn-SBA-16$.

Amostra	a_0 / nm	Amostra	a_0 / nm
$K^+/Sn-MCM-48(1.5\%)$	8.7	$Sn-SBA-16(1.5\%)$	17,3
$K^+/Sn-MCM-48(3.0\%)$	8.5	$Sn-SBA-16(3.0\%)$	17,6
$K^+/Sn-MCM-48(4.5\%)$	-	$Sn-SBA-16(4.5\%)$	17,3

5.1.2. Análise elementar das Sn-MCM-41 e Sn-SBA-15

A quantificação de estanho para os materiais Sn-MCM-41 foi realizada por meio da técnica de fluorescência de raios-X (FRX) (Tabela 7). É possível observar que na maioria das amostras os valores de estanho estão maiores que os nominais, principalmente para os materiais Sn-MCM-41-TMAOH.

Uma razão elevada de Sn/Si pode ser justificada pela condensação ineficiente do silício adicionado à mistura reacional. Uma possível explicação para este fenômeno está relacionada ao fato de que o TMAOH é uma base mais forte que o NH_4OH , portanto teremos uma maior quantidade de íons tetrametilamônio em solução, que poderão interagir com os íons brometos, que inicialmente tinham o papel de estabilizar a micela. Conforme o íon brometo deixa de interagir com a micela, tal estabilização é perdida, de tal maneira que estas terão que se rearranjar para evitar interações repulsivas entre si. Assim, a condensação dos íons silicatos ocorrerá sobre estas micelas menos estabilizadas, prejudicando uma condensação efetiva de tais íons, o que explica uma menor eficiência para este processo quando TMAOH é utilizada como base.

Embora os valores estejam maiores que o esperado, esses resultados são uma ótima confirmação de que houve a introdução do estanho à estrutura de sílica condensada. Como mencionado anteriormente, não houve condensação do material Sn-MCM-41-TMAOH-13,4(3%).

Tabela 7. Quantificação de estanho obtida por fluorescência de Raios-X para amostras MCM-41.

Nome da amostra	Mol % de Sn	Nome da amostra	Mol % de Sn
Sn-MCM41-NH ₄ OH-12,9(1,5%)	1,5	Sn-MCM-41-TMAOH-12,4(3%)	3,8
Sn-MCM41-NH ₄ OH-12,9(3%)	3,9	Sn-MCM41-TMAOH-12,9(3%)	5,2
Sn-MCM41-NH ₄ OH-12,9(4,5%)	6,5	Sn-MCM41-TMAOH-13,4(3%)	-
Sn-MCM41-NH ₄ OH-12,4(3%)	4,0	Sn-MCM41-TMAOH-12,9(1,5%)	3,0
Sn-MCM41-NH ₄ OH-12,9(3%)	2,8	Sn-MCM41-TMAOH-12,9(3%)	7,1
Sn-MCM41-NH ₄ OH-13,4(3%)	3,8	Sn-MCM41-TMAOH-12,9(4,5%)	7,2
Sn-MCM41-NH ₄ OH-12,9(3%)-25C	2,2	Sn-MCM41-TMAOH-12,9(3%)-25C	5,0
Sn-MCM41-NH ₄ OH-12,9(3%)-50C	2,9	Sn-MCM41-TMAOH-12,9(3%)-50C	5,0
Sn-MCM41-NH ₄ OH-12,9(3%)-75C	3,0	Sn-MCM41-TMAOH_12,9(3%)-75C	5,0

Os materiais Sn-SBA-15 também foram quantificados quanto a %Sn, mas dessa vez, pela técnica de ICP-OES (**Tabela 8**). Curiosamente, os valores para essa classe de materiais ficaram muito próximos dos nominais, e o valor máximo que foi possível inserir do heteroátomo na rede da sílica foi de 3%. Esse é um fato interessante, que nos mostra que o tipo de estrutura, nesse caso, teve grande influência na eficiência da introdução de Sn.

Tabela 8. Quantificação de estanho obtida por ICP-OES para amostras SBA-15.

Nome da amostra	Mol % de Sn	Mol % de Sn
	Téorico	Mensurado
Sn-SBA-15-0,028M(3%)	3,0	3,2
Sn-SBA-15-0,07M(3%)	3,0	2,5
Sn-SBA-15-0,049M(1,5%)	1,5	1,4
Sn-SBA-15-0,049M-(3%)	3,0	2,5
Sn-SBA-15-0,049M(4,5%)	4,5	3,0

5.1.3. Fisissorção de nitrogênio

As propriedades texturais dos materiais foram estudadas por meio de fisissorção de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Para todos os catalisadores da classe de materiais Sn-MCM-41 observaram-se isotermas do tipo IV, as quais são tipicamente encontradas para materiais mesoporosos (**Figura 18**) [89]. Inicialmente, é possível visualizar nessas isotermas uma adsorção em baixa pressão relativa com uma baixa variação de pressão, a qual está relacionada à adsorção da monocamada de nitrogênio nas paredes dos poros dos catalisadores. Posteriormente, observa-se uma inclinação sutil, referente a condensação capilar, fenômeno típico em materiais mesoporos como a MCM-41[70], o qual é caracterizado por um alto volume de adsorção, para adsorver todo o N_2 na superfície do catalisador, em uma pequena variação de pressão. Como os catalisadores Sn-MCM-41- NH_4OH (**Figura 18A**) e Sn-MCM-41-TMAOH (**Figura 18B**) apresentaram condensação capilar em pressão parcial abaixo de 0,44, não foram observadas histereses nas isotermas, indicando que a adsorção e dessorção ocorrem pelo mesmo mecanismo.

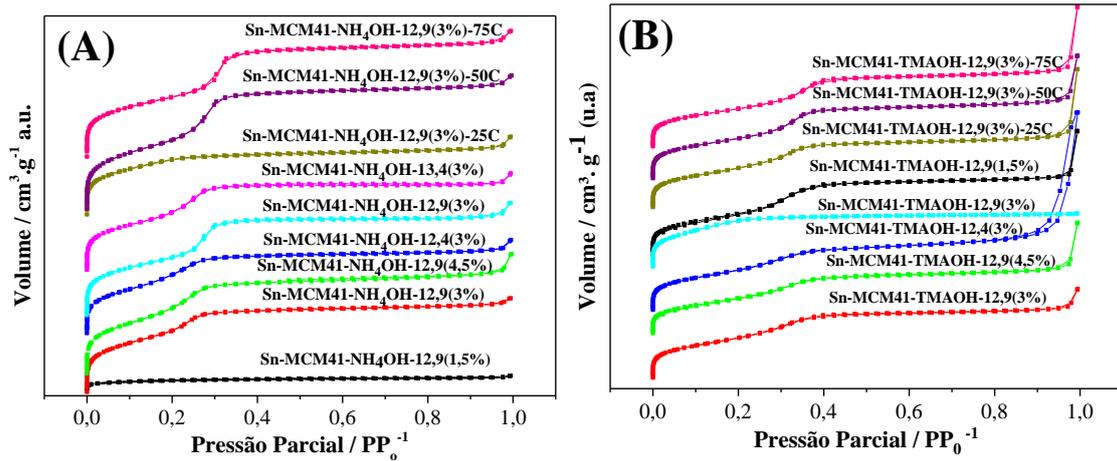


Figura 18. Isotermas para as sílicas mesoporosas: A) Sn-MCM-41 sintetizadas com NH_4OH e B) Sn-MCM-41 sintetizadas com TMAOH [82].

Aplicando-se a equação BET foram identificados altos valores de áreas superficiais (S_{BET}) tanto para os materiais Sn-MCM-41- NH_4OH (**Tabela 9**) como para os Sn-MCM-41-TMAOH (**Tabela 10**). Dentre as Sn-MCM-41- NH_4OH , a sílica sintetizada com tratamento térmico extra síntese de 50°C apresentou a maior área superficial do grupo, porém, para a maioria dos demais materiais, áreas maiores do que $800 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ foram observadas (**Tabela 9**). No que diz respeito às amostras Sn-MCM-41-TMAOH, estas apresentaram valores levemente maiores de área superficial comparadas às sintetizadas com o hidróxido inorgânico (**Tabela 10**). Esse é um resultado muito interessante, pois embora os difratogramas destas amostras não apresentaram a formação de uma estrutura hexagonal (**Figura 15B**), os materiais formados possuem alta área superficial, próximas a $900 \text{ m}^2/\text{g}$. Esses valores obtidos, independentemente do tipo de base empregada, são típicos para materiais da família MCM-41,[70] que são materiais com alta área superficial, e portanto, vantajosos para aplicação na área de catálise.

Tabela 9. Valores para: parâmetro de cela unitária (a_0), Diâmetro de poro (D_p), área superficial (S_{BET}), espessura de parede (E_{pd}) e volume de poro (V_p) para as amostras MCM-41 sintetizadas com NH_4OH .

Amostra	a_0 (nm)	D_p (nm)	S_{BET} (m^2/g)	E_{pd} (nm)	V_p (cm^3/g)
Sn-MCM41-NH₄OH-12,9(1,5%)	3,98	2,58	754	1,40	0,38
Sn-MCM41-NH₄OH-12,9(3%)	3,89	3,30	866	0,60	0,54
Sn-MCM41-NH₄OH-12,9(4,5%)	4,00	3,30	931	0,70	0,62
Sn-MCM41-NH₄OH-12,4(3%)	3,92	3,18	805	0,75	0,51
Sn-MCM41-NH₄OH-12,9(3%)	4,19	3,54	862	0,64	0,61
Sn-MCM41-NH₄OH-13,4(3%)	3,99	3,35	832	0,65	0,54
Sn-MCM41-NH₄OH-12,9(3%)- 25C	4,02	2,58	860	1,42	0,43
Sn-MCM41-NH₄OH-12,9(3%)- 50C	4,23	3,65	1027	0,60	0,76
Sn-MCM41-NH₄OH-12,9(3%)- 75C	4,37	3,77	869	0,60	0,68

SBet = área superficial específica calculada pelo método BET utilizando-se os critérios de Rouquerol; D_p = diâmetro de poro; V_p = volume de poro calculado em $0.90 (\text{PP}_0^{-1})$; a_0 = parâmetro de cela unitária; W = espessura de parede.

No geral, os valores de diâmetro de poro (D_p) ficaram próximos à 3,5 nm para as Sn-MCM41-NH₄OH e Sn-MCM41-TMAOH. Entre os dois grupos analisados, os catalisadores sintetizados com hidróxido de amônio apresentaram uma distribuição mais estreita dos poros (**Figura 19A**), ou seja, essa análise corrobora com o que já foi avaliado por DRX, de que todos os catalisadores sintetizados com NH₄OH tiveram uma boa organização estrutural (**Figura 15A**), a qual garante que as celas unitárias apresentem periodicidade e homogeneidade. Assim, é de se esperar que tais poros possuam tamanhos similares entre si.

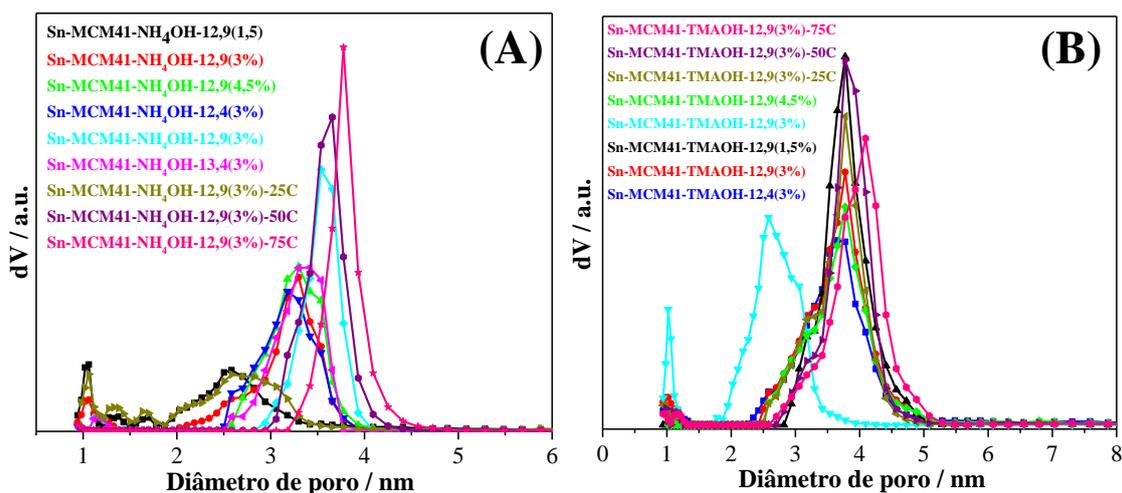


Figura 19. Distribuição de poros para as amostras Sn-MCM-41 sintetizadas com: A) NH_4OH e B) TMAOH [82].

Uma exceção observada na **Figura 19** foram os catalisadores Sn-MCM41- NH_4OH -12,9(3%)-25C e Sn-MCM41- NH_4OH -12,9(1,5%). Essas sílicas em questão exibiram os menores valores de diâmetro de poro do grupo, e esse resultado quando analisado juntamente com os de cela unitária, resultaram em maiores espessuras de parede. Além da diminuição considerável de D_p , apresentaram também os menores valores para volume de poro (V_p) e S_{BET} (**Tabela 9**), e essa tendência pode estar relacionada à menor razão molar Sn:Si que estes dois catalisadores apresentam (**Tabela 7**).

Em contrapartida, as sílicas preparadas com NH_4OH que passaram por tratamento térmico nas maiores temperaturas (Sn-MCM41- NH_4OH -12,9(3%)-50C e Sn-MCM41- NH_4OH -12,9(3%)-75C) foram os materiais com os maiores diâmetros de poro e volume de poros, e portanto, com as menores espessuras de parede. Enquanto que no primeiro caso, a retração do diâmetro dos poros dificulta a difusão de moléculas de reagentes, paredes com menor espessura podem implicar em materiais menos estáveis termicamente.

Ainda em relação ao estudo de distribuição de tamanho de poros, uma observação contrária é possível para as sílicas sintetizados com TMAOH, as quais não tiveram uma boa organização estrutural e portanto apresentaram uma distribuição de poros mais ampla (**Figura 19B**). Há de se destacar que, em ambos grupos, a amostra que passou por tratamento térmico a 50°C apresentou uma distribuição de poros mais estreita, quando comparada as demais.

De modo geral todos os materiais sintetizados com TMAOH apresentaram valores consideravelmente maiores de %Sn quando comparados aos valores teóricos (**Tabela**

7). Dentre eles, aquele que apresentou a maior razão, Sn-MCM41-TMAOH-12,9(4,5%), foi também o que apresentou o menor valor de $S_{(BET)}$ e um dos menores valores de V_p (**Tabela 10**).

Tabela 10. Valores para: parâmetro de cela unitária (a_0), Diâmetro de poro (D_p), área superficial ($S_{(BET)}$), espessura de parede (E_{pd}) e volume de poro (V_p) para as amostras MCM-41 sintetizadas com TMAOH.

Amostra	a_0 (nm)	D_p (nm)	$S_{(BET)}$ (m^2/g)	E_{pd} (nm)	V_p (cm^3/g)
Sn-MCM41-TMAOH-12,4(3%)	6,57	3,65	918	2,92	0,71
Sn-MCM41-TMAOH-12,9(3%)	6,21	3,77	910	2,44	0,64
Sn-MCM41-TMAOH-12,9(1,5%)	6,00	3,77	897	2,22	0,70
Sn-MCM41-TMAOH-12,9(3%)	3,67	2,58	951	1,09	0,49
Sn-MCM41-TMAOH-12,9(4,5%)	5,69	3,77	764	1,92	0,58
Sn-MCM41-TMAOH-12,9(3%)-25C	5,48	3,77	891	1,71	0,65
Sn-MCM41-TMAOH-12,9(3%)-50C	4,72	3,77	915	0,95	0,71
Sn-MCM41-TMAOH-12,9(3%)-75C	5,79	4,09	874	1,70	0,69

a_0 = parâmetro de cela unitária; D_p = diâmetro de poro; S_{Bet} = área superficial específica calculada pelo método BET utilizando-se os critérios de Rouquerol; E_{pd} = espessura de parede; V_p = volume de poro calculado em 0,90 (PP_0^{-1}).

Portanto, no que diz respeito às propriedades texturais dos materiais MCM-41, a razão molar Si/Sn e o tratamento térmico extra-síntese foram os parâmetros que afetaram de forma significativa as propriedades anteriormente discutidas.

Para a classe de materiais Sn-SBA-15, as amostras também exibiram isotermas do Tipo-IVa, típicas para peneiras moleculares [90] (**Figura 20**). O ramo de adsorção das isotermas apresentaram três fenômenos (**Figura 20**): (i) em $P/P_0 < 0.1$, os microporos estão preenchidos e uma monocamada de nitrogênio é formada na superfície sólida; (ii) em $0.6 < P/P_0 < 0.8$, os mesoporos estão ocupados por meio de condensação capilar; e (iii) em $P/P_0 > 0.95$, poros não-estruturais formados nos interstícios das partículas estão preenchidos por nitrogênio.

Já no ramo de desorção, um loop de histerese do tipo H1 foi observado para as Sn-SBA-15 (**Figura 20**) indicando poros cilíndricos bem definidos [90].

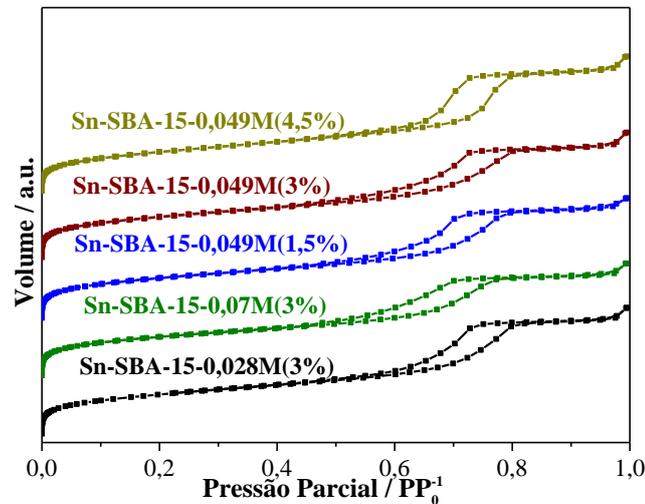


Figura 20. Isotermas de fisissorção de N₂ a -196 °C para as Sn-SBA-15 preparadas variando-se a concentração do ácido e a carga de Sn [14].

As áreas superficiais (S_{BET}) dentro do grupo de catalisadores SBA-15 foram comparáveis independente da carga de Sn (**Tabela 11**), variando entre 875-901 m² g⁻¹, e uma vez que as diferenças ficaram dentro do erro de análise (5 %), pode-se concluir que a S_{BET} não foi significativamente afetada pelas modificações nos parâmetros de síntese da SBA-15.

Tabela 11 - Parâmetro de cela unitária (a_0), espessura de parede (W) e propriedades texturais para os materiais Sn-SBA-15.

Amostra	a_0^b / nm	S_{BET}^a / m ² g ⁻¹	D_p / nm	V_p / cm ³ g ⁻¹	S_{micro} / m ² g ⁻¹	V_{pMicro} / cm ³ g ⁻¹	Epd^b / nm
Sn-SBA-15-0,028M(3%)	12,1	875	8,6	1,03	216	0,09	3,5
Sn-SBA-15-0,07M(3%)	13,2 / 11,5	885	7,2	0,90	268	0,11	6,0 / 4,5
Sn-SBA-15-0,049M(1,5%)	11,7	900	8,1	0,90	261	0,11	3,4
Sn-SBA-15-0,049M(3,0%)	11,7	901	8,3	1,06	243	0,10	3,4
Sn-SBA-15-0,049M(4,5%)	14,4 / 12,0	885	8,6	0,90	207	0,09	5,8 / 3,4

^b No caso da distribuição bimodal da cela unitária, ambos os valores são reportados separados por “/”. Similarmente, a espessura de parede foi calculada para ambos valores.

^a S_{Bet} = área superficial específica calculada pelo método BET utilizando-se os critérios de Rouquerol; D_p = diâmetro de poro; V_p = volume de poro calculado em 0,90 (PP_0^{-1}); S_{micro} = área superficial microporosa; a_0 = parâmetro de cela unitária; Epd = espessura de parede.

Um estudo mais detalhado das distribuições de tamanho de poros para os materiais SBA-15 se mostra necessário, uma vez que é observado duas famílias de poros (**Figura 21**): (i) os mesoporos grandes ($>4,5$ nm), os quais são predominantes em sua estrutura; e (ii) os mesoporos pequenos e microporos grandes (1-4 nm), os quais são responsáveis por conectar os mesoporos grandes.

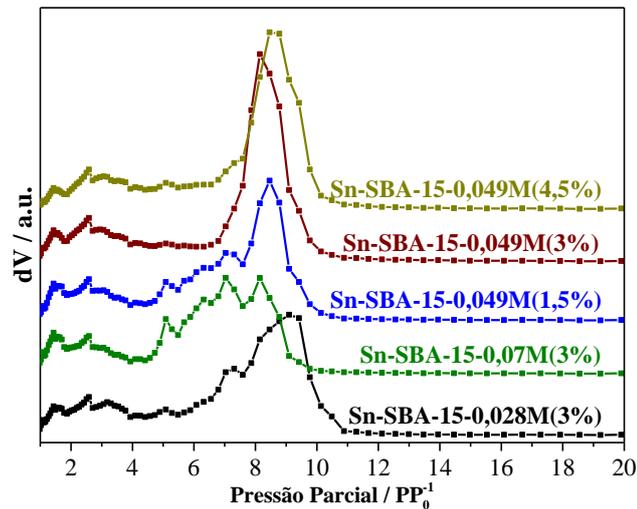


Figura 21. Distribuição de tamanho de poro calculada por meio de DFT a partir de isotermas de N_2 para amostras Sn-SBA-15 [14].

Ao que se referem aos mesoporos grandes, eles foram substancialmente afetados pela variação dos parâmetros de síntese das Sn-SBA-15 (**Figura 21**). Por exemplo, apenas a Sn-SBA-15-0,049(3%) e a Sn-SBA-15-0,049(4,5%) exibiram uma distribuição estreita e bem definida dos mesoporos. Este resultado é inesperado para a Sn-SBA-15-0,049(4,5%), uma vez que seu DRX (**Figura 16**) sugeriu uma distribuição bimodal considerável do parâmetro de cela unitária. A Sn-SBA-15-0,07M(3%), a qual também apresentou distribuição bimodal da cela unitária (**Figura 16**), exibiu a maior distribuição de tamanho de poros, variando entre 4,5 e 10 nm. Curiosamente, embora a Sn-SBA-15-0,049M(1,5%) tenha apresentado um parâmetro de cela unitária único e bem definido, sua distribuição de tamanho de poro é tão alargada quanto a observada para a Sn-SBA-15-0,07M(3%). Os tamanhos médios dos mesoporos são apresentados na **Tabela 11**, e eles são similares (8,3-8,6 nm) para todas as amostras, com exceção da Sn-SBA-15-0,07M(3%) (7,2 nm) e da Sn-SBA-15-0,049M(1,5%) (8,1 nm).

Já em relação à última família de poros, elas são similares para todas as amostras. Os microporos possuem uma contribuição significativa nos materiais preparados: são responsáveis por uma área superficial (S_{micro}) de mais de $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, e o volume de microporo (V_{micro}) equivale a cerca de 10-12 % do volume de poro total (**Tabela 11**). Deste modo, a

presença de uma microporosidade bem definida é um indicativo de que a estrutura da SBA-15 foi muito bem formada.

O comprimento de cela unitária (a_0) e o tamanho de poro médio (D_p) foram utilizados para estimar a espessura (W) da parede de sílica entre os poros ($W = a_0 - D_p$) desses materiais, conforme mostrado na **Tabela 11**. Com exceção da Sn-SBA-15-0,07M(3%), os materiais da classe SBA-15 apresentaram W de 3,4-3,5 nm. A Sn-SBA-15-0,07M(3%) e a Sn-SBA-15-0,049M(4,5%), as amostras com distribuição bimodal de a_0 , também exibiram uma contribuição adicional do W entre 5,8 e 6,0 nm. Estes resultados indicam a formação de sílica mesoporosa com paredes consideravelmente espessas, o que confere a elas boa estabilidade.

Já no caso das Sn-MCM-48, ao analisarmos suas isotermas, também do tipo IV, a histerese observada no ramo de dessorção (**Figura 18C**) são do tipo H2, sugerindo a existência de poros com contribuição de *ink-bottle neck*. Vale mencionar também que apenas a K^+ /Sn-MCM-48(4,5%) apresentou adsorção de nitrogênio em $PP_0^{-1} > 0,9$ indicando a presença de uma quantidade significativa de poros não-estruturais. Já em relação ao fenômeno de condensação capilar para as sílicas, este aconteceu em valores consideravelmente maiores do que para a MCM-41, entre $0,5 < PP_0^{-1} < 0,8$, indicando assim tamanhos de poros maiores, conforme exibido na **Tabela 12** (a distribuição do tamanho de poro é mostrada na **Figura A 3**). Isto é particularmente curioso, uma vez que a MCM-48 geralmente apresenta condensação capilar em $PP_0^{-1} < 0,44$ [79], sugerindo que a metodologia para inserção do Sn levou a um alargamento dos poros.

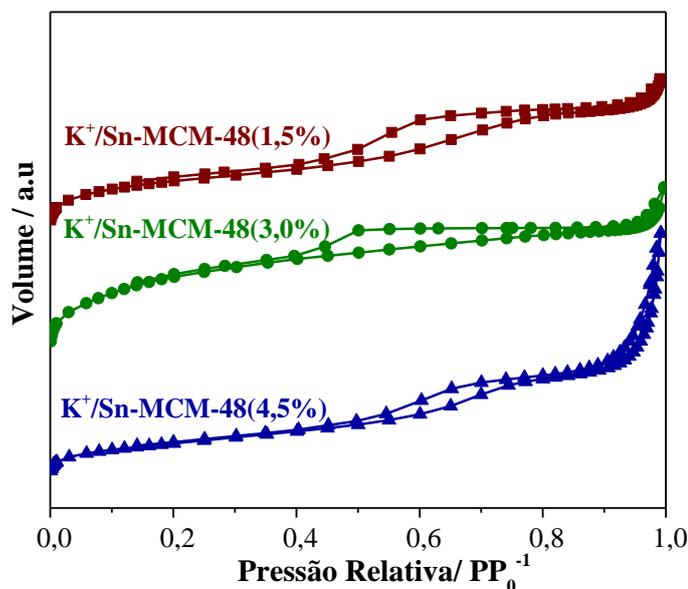


Figura 22. Isotermas para as sílicas mesoporosas K^+ /Sn-MCM-48 em diferentes %Sn.

Em relação aos valores de área superficial, o único material da família da MCM-48 que apresentou valor próximo do esperado foi a K⁺/MCM-48(3%), enquanto isso, o catalisador contendo a maior %Sn (K⁺/Sn-MCM-48(4,5%)) exibiu os menores valores de S_(BET) e V_p, (**Tabela 12**) bem como uma distribuição de tamanho de poro larga em comparação com as demais sílicas desta família (**Figura A 3**). Portanto, a razão molar Si/Sn foi um parâmetro que afetou de forma significativa as características desses materiais.

Tabela 12. Parâmetro de cela unitária (a₀), espessura de parede (W) e propriedades texturais para os materiais Sn-MCM-48.

Amostra	a ₀ / nm	S _(BET) / m ² g ⁻¹	D _p / nm	V _p / cm ³ g ⁻¹	W / nm
K ⁺ /Sn-MCM-48(1.5%)	8.7	406	5.3	0.37	0.2
K ⁺ /Sn-MCM-48(3.0%)	8.5	656	5.0	0.40	0.3
K ⁺ /Sn-MCM-48(4.5%)	-	293	5.7	0.32	-

S_{BET} = área superficial específica calculada pela equação BET; D_p = diâmetro de poro calculado pela BJH; V_p = volume de poros calculado em PP₀⁻¹ de 0,9; a₀ = parâmetro de cela unitária calculado a partir do DRX, W = espessura de parede.

Ao analisarmos as isotermas para os materiais Sn-SBA-16 observa-se um loop de histerese do tipo H1, assim como já visto para os materiais Sn-SBA-15, porém esperava-se um loop do tipo H2, o qual é típico para tal material (**Figura 23**), ou seja, era previsto uma histerese mais pronunciada [29,34], visto que tal estrutura é composta por mesoporos centrados em cavidades mesoporosas. Essa histerese “discreta” observada para a SBA-16 pode ser justificada, portanto, pela formação de poros grandes, os quais poderiam diminuir o efeito *inkbottle*. De fato, poros com cerca de 13,1; 13,0; e 11,2 nm foram encontrados para as SBA-16 contendo, respectivamente, 1,5; 3,0; e 4,5 mol % de Sn (**Tabela 13**) (distribuição de tamanho de poro é exibida na (**Figura A 3**)). Estes valores são significativamente maior do que os mesoporos típicos para uma SBA-16 e tais dimensões são comumente esperadas quando tratamos de cavidades mesoporosas [80].

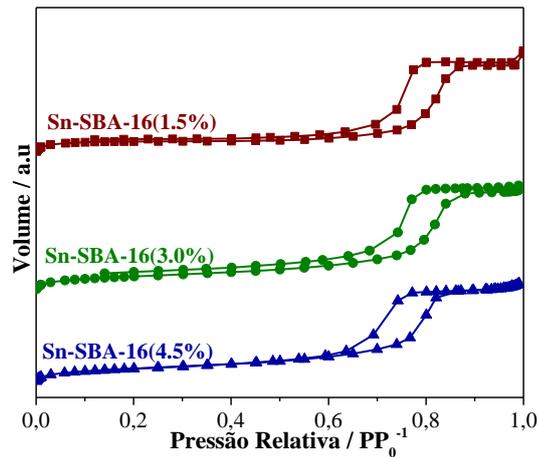


Figura 23. Isotermas para as sílicas mesoporosas Sn-SBA-16(3%) em diferentes %Sn.

Já em relação a área e volume dos microporos para estes materiais, estas diminuíram conforme o aumento da carga do heteroátomo (**Tabela 13**). Independente disso, assim como visto para as SBA-15, os materiais SBA-16 também apresentaram valores significativos para microporos, apenas não foi possível visualizá-los pelo gráfico de distribuição, visto que este foi calculado por BJH (**Figura A 3**). As áreas superficiais (S_{BET}) dentro do grupo foram comparáveis independente da carga de Sn e a espessura de parede ficaram próximos a 2,0 nm para duas amostras, enquanto que aquela contendo a maior carga de Sn (4,5%) apresentou quase o dobro deste valor (3,8 nm).

Tabela 13. Parâmetro de cela unitária (a_0), espessura de parede (W) e propriedades texturais para os materiais Sn-SBA-16.

Amostra	$a_0^b /$ nm	$S_{BET}^a /$ $m^2 g^{-1}$	$D_p /$ nm	$V_p /$ $cm^3 g^{-1}$	$S_{micro} /$ $m^2 g^{-1}$	V_{pMicro} $/ cm^3 g^{-1}$	$W^b /$ nm
Sn-SBA-16 (1,5%)	17,3	432	13,1	0,83	195	0,12	1,9
Sn-SBA-16 (3,0%)	17,6	412	13,0	0,94	98	0,04	2,2
Sn-SBA-16 (4,5%)	17,3	408	11,2	0,89	63	0,02	3,8

5.1.4. Espectroscopia de Refletância Difusa na região do UV-Vis (ERD)

Embora as análises de FRX e ICP-OES confirmaram a presença de Sn para os materiais Sn-MCM-41 (**Tabela 7**) e Sn-SBA-15 (**Tabela 8**), tais análises não geraram evidências acerca da natureza das espécies formadas e, portanto, a espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Vis (ERD) foi empregada para identificar as espécies de Sn.

Tipicamente, a banda em 210 nm sugere a presença da espécie Sn(IV) coordenada tetraedricamente à estrutura de sílica [91], no entanto, em materiais cristalinos, esta banda pode ser observada em comprimentos de ondas mais baixos, como 200 nm [16,92]. Quando estes sítios estruturais estão hidratados com moléculas de água ocorre a formação de sítios de Sn penta e hexacoordenados, de tal maneira que bandas em 220 e 250 nm são esperadas, respectivamente [91]. Enquanto isso, SnO₂ segregado da rede e indesejado, formado pela introdução ineficaz do Sn na estrutura de sílica, gera uma banda em 280 nm.

A presença do Sn(IV) com coordenação tetraédrica foi observada para todos os materiais Sn-MCM-41 (**Figura 24**) [93]. Porém, a introdução de Sn na rede silícica desses materiais se deu de modo mais eficiente às Sn-MCM-41-TMAOH (**Figura 24**), enquanto que o uso de hidróxido de amônio levou a uma quantidade significativa de Sn fora da rede da sílica, assim como exibido nos espectros deconvoluídos (**Figura A 4**).

Em relação as espécies hidratadas de Sn, os catalisadores Sn-MCM-41-NH₄OH sintetizados em pH=12,9 e %Sn entre 1,5-4,5% apresentaram essencialmente espécies pentacoordenadas, enquanto que, todos aqueles sintetizados com temperatura adicional pós-síntese ou pH=13,4 apresentam espécies hexacoordenadas (**Figura 24A**). Dois materiais sintetizados com NH₄OH, que passaram por temperatura extra síntese (25°C e 75°C) [93]:[94] apresentam um deslocamento no espectro de ERD em comprimentos de ondas maiores que 250 nm, indicando também uma contribuição de SnO₂.

Ao analisarmos os espectros de UV-Vis para os materiais sintetizados com TMAOH (**Figura 24B**) não é possível distinguir, com a mesma precisão que os materiais sintetizados com NH₄OH, as espécies de estanho presentes, mas ainda assim é possível confirmar a presença de tais espécies. Dessa forma, espécies tetraédricas e pentacoordenadas são observadas majoritariamente, exceto para o material sintetizado com temperatura extra síntese de 75°C, no qual há também a presença de espécies hexacoordenadas. Pra uma melhor visualização, todos os espectros plotados separadamente se encontram na seção apêndice (**Figura A 4, Figura A 5**).

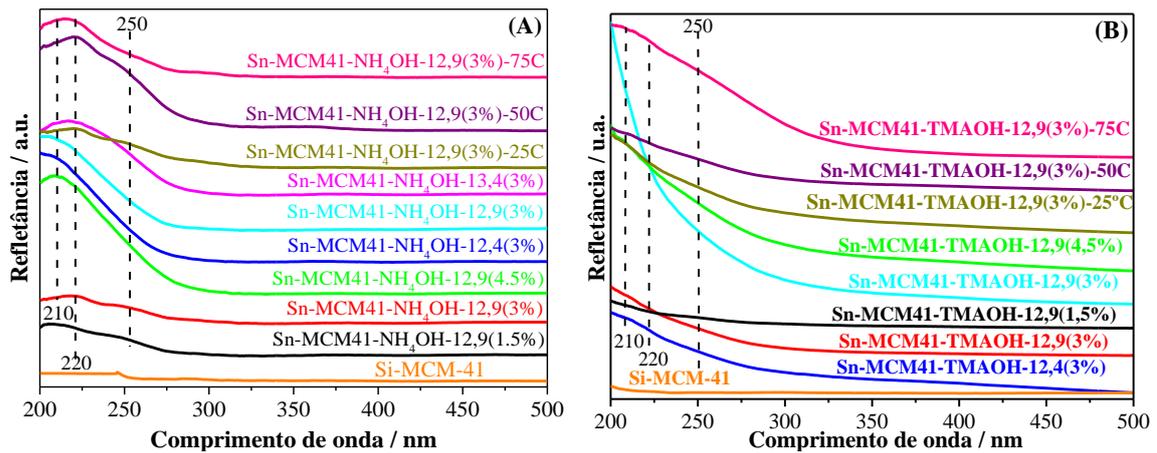


Figura 24. a) Espectros de UV-Vis refletância difusa para amostras Sn-MCM-41 sintetizadas com: a) NH₄OH e b) TMAOH [82].

Já em relação a classe de materiais da Sn-SBA-15, observou-se que o aumento da %Sn foi o fator que resultou na formação de espécies de Sn fora da rede da sílica (**Figura 25**). A Sn-SBA-15-0,028M(3%) apresentou uma banda de refletância em 210 nm, indicando a formação preferencial de espécies tetraédricas de Sn, como previamente observado para as Zeólitas Sn-Beta [16]. Para as outras amostras dessa classe de materiais, os espectros mostraram uma banda de refletância larga, relacionada tanto ao Sn coordenado tetraedricamente à estrutura de sílica (210 nm), bem como suas formas hidratadas (220 e 250 nm). O SnO₂ formado fora da estrutura de sílica foi apenas observado para a amostra com a maior carga de Sn (Sn-SBA-15-0,049M(4,5%)), indicando que 3 mol % de Sn é a maior carga na qual o metal está totalmente coordenado à rede de sílica (**Figura 25**).

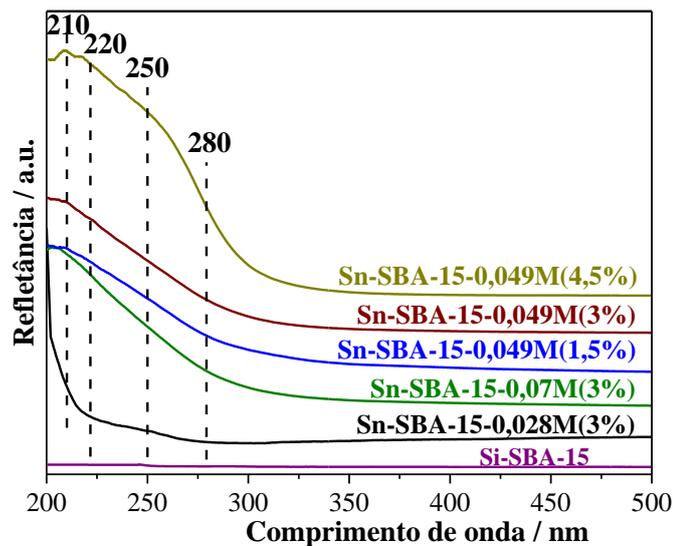


Figura 25. Espectros de refletância difusa na região do UV-Visível para as amostras de Sn-SBA-15 preparadas variando-se a concentração do ácido e da carga de Sn [14].

Ao analisarmos as espécies de Sn presentes nos materiais Sn-MCM-48, observa-se que Sn-MCM-48(1,5%) e a Sn-MCM-48(3,0%) possuem espectros de ERD parecidos com os observados para as Zeólitas Sn-Beta, uma vez que a banda relacionada ao Sn tetraédrico se destaca no espectro e está deslocada para comprimentos de onda menores que 210 nm (**Figura 26**) [16,92]. Enquanto que, ao aumentarmos a carga de Sn, a Sn-MCM-48(4,5%) apresenta bandas relacionadas às espécies de Sn tetra-, penta-, e hexacoordenadas, mas não se observa a formação de SnO₂, como observado para o material Sn-SBA-15-0,049M(4,5%).

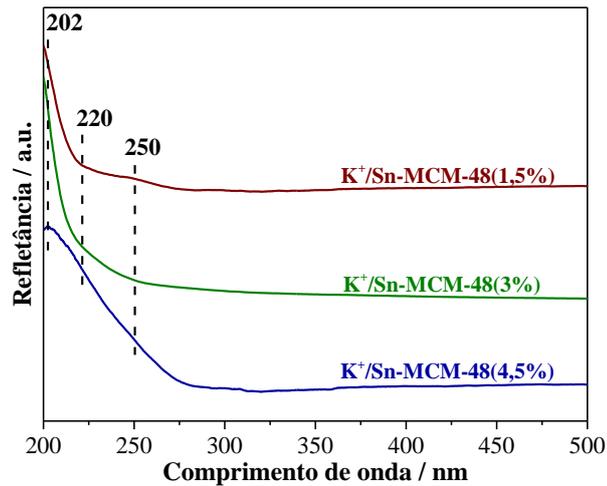


Figura 26. Refletância difusa na região do UV-visível para as K⁺/Sn-MCM-48.

Em contrapartida, cargas de 3,0 e 4,5 mol % de Sn (**Figura 27**) foram suficientes para os materiais Sn-SBA-16 apresentam um deslocamento no espectro de ERD em comprimentos de ondas maiores que 250 nm, indicando uma contribuição de SnO₂.

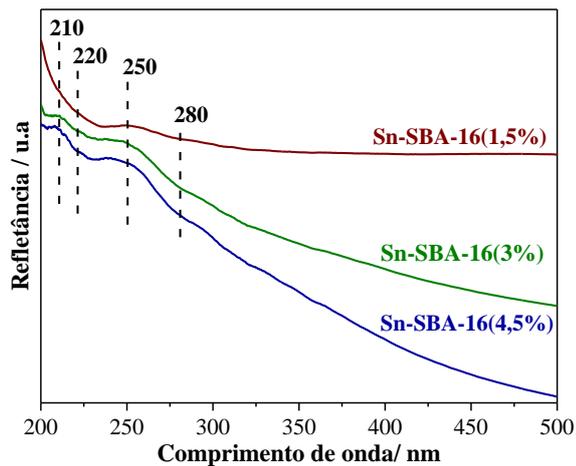


Figura 27. Refletância difusa na região do UV-visível para Sn-SBA-16 contendo 1,5; 3,0; ou 4,5 % de Sn.

Portanto, por meio dos resultados de ERD é possível observar que conforme se varia a carga do metal há uma pequena diferença no perfil das espécies de Sn, entretanto, ao se

levar em consideração as diferentes estruturas mesoporosas, esta diferença é muito mais proeminente. Por exemplo, a MCM-41 e a MCM-48 são preparadas sob condições básicas, e as diferentes condições de síntese, como as temperaturas, a concentração da base e o tempo de reação irão direcionar à formação de uma ou outra espécie [23]. Estas diferenças irão afetar tanto as espécies de Sn em solução, como também a reatividade dos silicatos, e ambos fatores resultarão em espécies de Sn diferentes na sílica mesoporosa, assim como evidenciado por meio do ERD. De modo similar, a Sn-SBA-16 e a Sn-SBA-15 [14], ambas preparadas em meio ácido, mostram uma distribuição diferente das espécies de Sn, as quais também se diferenciam das espécies presentes na Sn-MCM-41, ou Sn-MCM-48, como previamente discutido.

Combinados, estes resultados indicam que diferentes materiais do tipo Sn-sílicas foram efetivamente sintetizados por meio da modificação das condições de preparo.

5.2. Testes catalíticos

A fim de se testar a atividade dos catalisadores sintetizados frente a reação de isomerização da glicose à frutose, testes preliminares utilizando-se tais materiais foram realizados. Para as Sn-SBA-15, com o intuito de posteriormente estudar-se o efeito do solvente na reação de interesse, metanol foi utilizado como ponto de partida, enquanto que para os demais catalisadores utilizou-se THF como solvente. Vale ressaltar que, durante o desenvolvimento deste trabalho de mestrado, os estudos referentes às Sn-SBA-15 foram os primeiros testes catalíticos quantificados para a reação de isomerização da glicose, e ainda não havia-se uma coluna disponível no grupo capaz de separar os açúcares frutose e manose e, desta forma, apenas o primeiro açúcar foi quantificado neste caso.

Portanto, as Sn-SBA-15 com diferentes estruturas porosas e carga de metal foram testadas na reação de isomerização a 110 °C, utilizando-se metanol contendo 20% em peso de água (metanol/água em uma razão em peso de 4/1) como sistema de solvente. O uso de água como co-solvente foi anteriormente comprovado em ser benéfico para a conversão dos monossacarídeos [7,95,96]. A constante de equilíbrio para a reação é próxima à unidade ($K_{eq} \sim 1$) e, portanto, para garantir que tal estudo esteja sob regime cinético, as reações foram realizadas em conversões menores que 20 %. Os dados das reações após 150 min são mostrados na **Figura 28**.

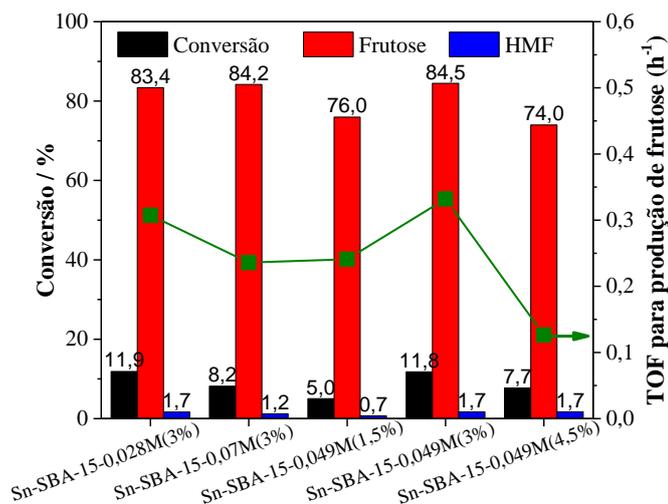


Figura 28. Conversão da glicose, seletividade para a frutose e HMF, e TOF médio para a formação de frutose. Condições reacionais: 1% em peso de glicose em metanol/H₂O (razão em peso de 4/1), 110 °C, e 150 min de reação [14].

As amostras preparadas com 3 mol % de Sn resultaram em seletividades similares para a frutose (83,4 a 84,5 %). Entretanto, a Sn-SBA-15-0,028M(3%) e a Sn-SBA-15-0,049M(3%) exibiram as maiores conversões (11,9 e 11,8 %) enquanto que a reação conduzida com a Sn-SBA-15-0,07M(3%) alcançou apenas 8,2 %. A diferença na conversão pode ser associada ao tamanho de poro do catalisador, visto que a Sn-SBA-15-0,07M(3%) possui os menores poros entre todas as amostras (7,2 nm, **Tabela 11**). Este menor tamanho poderia implicar em uma difusão mais lenta dos monossacarídeos através dos poros.

Os catalisadores contendo 1,5 e 4,5 mol % de Sn atingiram conversões parecidas para a glicose (8,2 e 7,7 %) e seletividades parecidas para a frutose (76,0 e 74,0 %), os quais são menores do que os valores encontrados para as amostras preparadas com 3,0 mol % de Sn. De fato, a Sn-SBA-15-0,049M(4,5%) exibiu a menor conversão e seletividade entre todos os catalisadores. Este resultado pode ser atribuído a formação de SnO₂ fora da estrutura da sílica encontrada neste catalisador, conforme observado através do UV-Vis (**Figura 25**). SnO₂ tem sido investigado como sendo inativo na isomerização da glicose [97] e capaz de degradar a frutose [98]. Além disso, a baixa atividade da Sn-SBA-15-0,049M(4,5%) é confirmada por sua frequência de *turnover* média (TOF médio) para a formação da frutose, a qual foi encontrada tendo o valor cerca de 2,4 e 2,6 vezes menor do que os valores encontrados para a Sn-SBA-15-0,028M(3%) e a Sn-SBA-15-0,049M(3%), respectivamente (**Figura 28**). A Sn-SBA-15-0,049M(1,5%) e a Sn-SBA-15-0,07M(3%), as duas amostras com uma larga distribuição de tamanho de poros (**Figura 21**), alcançaram TOF médio parecidos, endossando que a difusão dos monossacarídeos é, de fato, um fator limitante da atividade.

Baseado nas caracterizações já discutidas e nestes testes catalíticos preliminares, pode-se observar que a Sn-SBA-15-0,049M(3%) exibiu a melhor concessão entre atividade e propriedades estruturais. Assim sendo, as propriedades catalíticas da Sn-SBA-15-0,049M(3%) serão estudadas posteriormente em diferentes sistemas de solventes.

Assim como já discutido na sessão (3.5.1), estudos mecanísticos sugerem que a glicose pode ser tanto isomerizada à frutose, como também epimerizada à manose. Nesta etapa do trabalho foi possível quantificar tais açúcares de forma independente. Dessa forma, os testes catalíticos subsequentes têm como objetivo entender quando um produto é formado em detrimento do outro nas diferentes estruturas mesoporosas (Sn-MCM-41, Sn-SBA-16 e Sn-MCM-48).

Assim como para as Sn-SBA-15, para garantir que as reações estejam sob regime cinético, elas foram realizadas em conversões máximas de 20 %, e o sistema de solvente utilizado foi THF/H₂O = 4:1. Portanto, os 18 catalisadores Sn-MCM-41 foram testados na reação de isomerização (Figura 29), e ao analisarmos os valores em baixas conversões (10%), é possível observar que os materiais sintetizados com TMAOH apresentaram uma melhor seletividade para a frutose, quando comparados com as sílicas sintetizadas com NH₄OH.

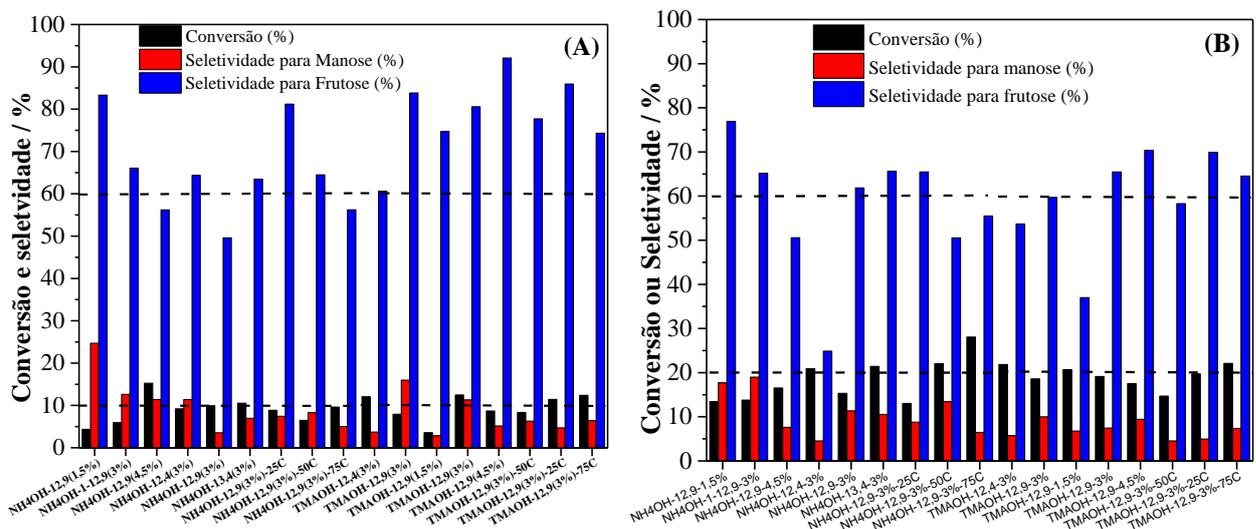


Figura 29. Conversões e seletividades para os catalisadores Sn-MCM-41 sintetizados com NH₄OH e TMAOH em: a) baixa conversão e b) alta conversão. Condições reacionais: 1% em peso de glicose em THF/H₂O (razão em peso de 4/1), 110 °C.

Quando os materiais foram testados em alta conversão (20%), foi possível observar que a seletividade para frutose diminuiu de modo geral para todos os catalisadores, alguns de modo sutil, e em outros de forma brusca. Uma possível explicação é a de que, conforme se aumenta a conversão, uma maior quantidade de frutose é formada, de tal maneira

que esta então poderá se decompor ou passar por um processo de isomerização à manose, o que explicaria o aumento da seletividade para este outro açúcar (**Figura 30**).

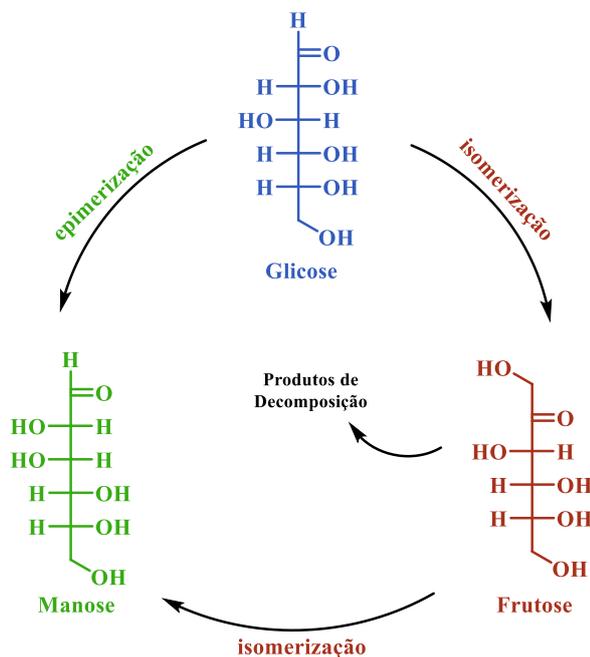


Figura 30. Caminhos reacionais possíveis envolvendo glicose, manose e frutose.

Mantendo-se as conversões próximas a 20 %, em todas as reações realizadas para as demais estanhossilicas, o produto majoritário da reação foi frutose e, de modo geral, a Sn-SBA-16(3%) apresentou seletividades próximas a 70% para este produto, comparáveis aos materiais Sn-MCM-41-TMAOH. Ao relacionarmos esses valores aos da K^+ /Sn-MCM-48, esta última apresentou uma seletividade significativamente menor para a frutose e maior para a manose (**Figura 31**).

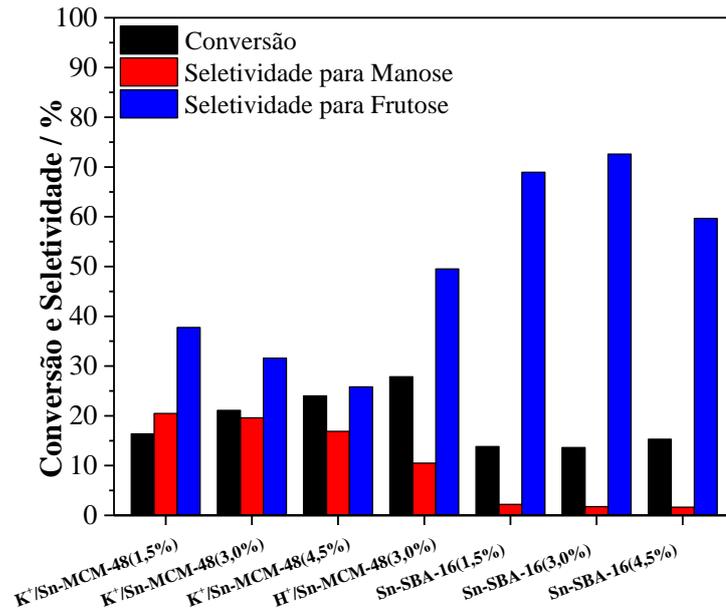


Figura 31. Conversão da glicose à frutose e à manose utilizando-se Sn-sílicas mesoporosas como catalisadores. Condições reacionais: 1% em peso de glicose em THF/H₂O (razão em peso de 4/1), 110 °C.

Assim sendo, considerando que as K⁺/Sn-MCM-48 foram uma exceção nos resultados apresentados na **Figura 31**, tal comportamento merece ser explorado, uma vez que está de acordo com a literatura sobre a Zeólita Sn-Beta, a qual aponta que a presença de íons sódio ou potássio substituem o próton do grupo silanol adjacente (Si-OH) [99,100], impedindo a formação de frutose e promovendo a epimerização da glicose à manose [20,22]. Exemplificando, se o íon Na⁺ for adicionado à síntese gel da Zeólita Sn-Beta contendo cerca de 1 ou 3 mol. % de Sn, estes materiais irão converter a glicose a uma mistura de frutose/manose nas proporções 2,2/1 e 0/1, respectivamente [20]. No caso da K⁺/Sn-MCM-48, independente da carga de Sn, a frutose é sempre o produto majoritário, chegando a proporções de 1,8/1, 2,1/1, e 1,5/1, respectivamente, para amostras com 1,5, 3, e 4,5 mol % de Sn (**Figura 31**). Por meio de um estudo visando regenerar os silanóis adjacentes da Zeólita Na⁺/Sn-Beta, concluiu-se que a troca dos íons Na⁺ por H⁺ não é capaz de gerar um catalisador tão eficiente para obtenção da frutose quanto um material nativamente preparado com íons H⁺ nos grupos silanóis [20]. O mesmo comportamento pode ser observado para a K⁺/Sn-MCM-48(3,0%): quando trocada para a forma protônica, a H⁺/Sn-MCM-48(3,0%) apresentou uma seletividade levemente maior para a frutose quando comparada com a sua forma potássica, porém essa seletividade continua acentuadamente menor do que aquela observada para a Sn-MCM41-TMAOH-12,9(3%)-25C e Sn-SBA-16(3,0%). Visto que a MCM-48 é tradicionalmente preparada utilizando-se hidróxido

de sódio ou de potássio, é interessante utilizar este material quando o objetivo for uma coprodução de frutose e manose.

5.3. Seleção dos materiais mais promissores

Ao considerarmos os resultados de caracterização em conjunto com os testes catalíticos preliminares, foi possível selecionar um catalisador mais promissor para cada família de material.

No que diz respeito à carga de Sn, obteve-se uma maior seletividade para a frutose, assim como uma maior seletividade em geral (frutose + manose), para os catalisadores contendo 3,0 mol % de Sn (Sn-SBA-16 (3%) e K⁺/Sn-MCM-48(3%)). Além disso, outros parâmetros reacionais, além da %Sn, foram importantes para a escolha dos materiais com melhores resultados catalíticos. No caso da Sn-MCM-41, aquele sintetizado com TMAOH e temperatura adicional de síntese à 25C (Sn-MCM41-TMAOH-12,9(3%)-25C) e no caso da Sn-SBA-15 o catalisador sintetizado com 0,049 mol L⁻¹ de HCl (Sn-SBA-15-0,049M(3%)). A **Tabela 14** resume de maneira simplificada alguns parâmetros importantes que foram considerados para a seleção dos melhores materiais.

Tabela 14. Resultados simplificados para DRX, espécies de Sn, TOF médio para formação de frutose e área superficial para as diferentes Sn-Sílicas.

Amostra	DRX	Sn Tetra (210nm)	Sn Pent (250nm)	Sn Hex (260nm)	SnO ₂	TOF/h ⁻¹	S _{BET} (m ² /g)
Sn-MCM41-TMAOH-12,9(3%)-25C	✓	✓	X	X	X	0,01	891
Sn-SBA-15-0,049M(3%)	✓	✓	✓	✓	X	0,33	901
K ⁺ /MCM-48(3%)	✓	✓	X	X	X	-	656
Sn-SBA-16(3%)	✓	✓	✓	✓	X	-	412

Portanto, a Sn-MCM41-TMAOH-12,9(3%)-25C foi o catalisador mais promissor da família MCM-41, uma vez que este apresentou a estrutura hexagonal esperada, valores elevados de S_{BET} e D_p, predominantemente espécies tetraédricas de estanho e o maior TOF médio para consumo de glicose e formação de frutose do grupo (**Figura 32**).

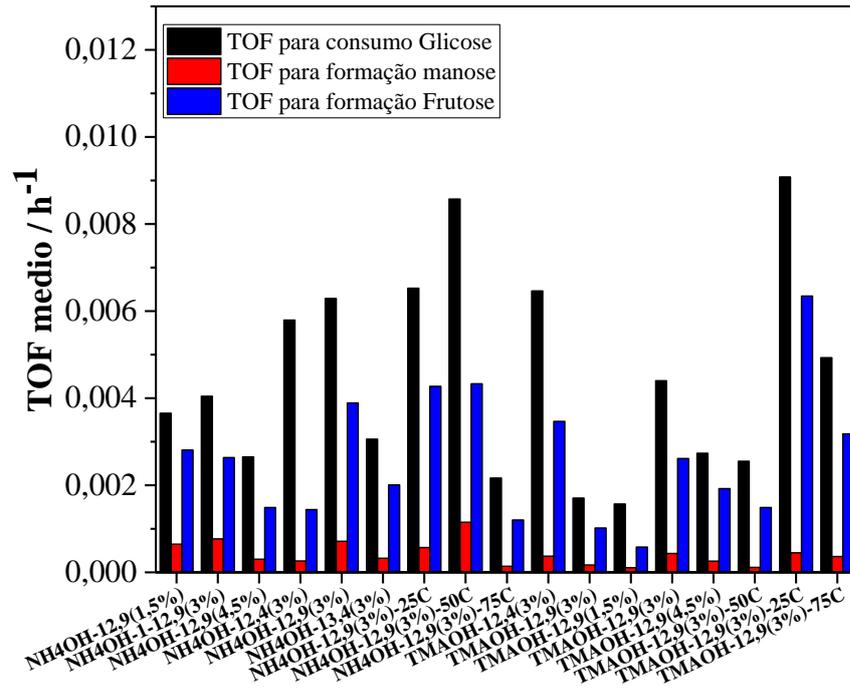


Figura 32. Valores de TOF médio para consumo de glicose e formação de manose e frutose para os catalisadores Sn-MCM-41.

A Sn-SBA-15-0,049M(3%) exibiu a melhor concessão entre atividade e propriedades estruturais: (i) estrutura do tipo SBA-15 muito bem definida, embora uma leve contribuição de um segundo parâmetro de cela unitária foi observado por DRX; (ii) a maior área superficial ($901 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e o maior volume de poro ($1,06 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$); (iii) a distribuição de tamanho de poro mais estreita, com uma média de 8,3 nm; e (iv) maior consumo da glicose, maior seletividade para frutose e maior TOF.

O melhor catalisador da família das MCM-48 foi a $\text{K}^+/\text{MCM-48}(3\%)$, pois apresentou a maior área superficial e volume de poro do grupo, uma ótima organização estrutural e exclusivamente espécies tetraédricas de Sn. Por fim, o Sn-SBA-16(3%) foi o material escolhido da família das SBA-16. Dentro desse grupo, os materiais não apresentaram grande variação entre si, porém este foi escolhido devido a sua maior seletividade para a frutose (~70%).

Dessa forma, esses 4 materiais foram selecionados para as demais caracterizações e estudos catalíticos.

5.4. O efeito do grupo silanol na atividade catalítica de sílicas mesoporosas contendo Sn

Para um melhor entendimento do papel dos grupos silanóis na performance catalíticas das Sn-MCM-48(3,0%) modificadas com K^+ ou H^+ (**Figura 31**), as amostras foram

desidratadas por 1 h a 200 °C e então caracterizadas por FTIR. Assim como exibido na **Figura 33A**, quando analisamos o FTIR na região dos grupos silanóis para a K^+ /Sn-MCM-48(3,0%), é notável a presença de uma banda em 3740 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação OH presente nos grupos silanóis isolados; e uma outra banda alargada entre 3700 e 3200 cm^{-1} relacionada ao estiramento da ligação OH presente nos silanóis interagindo por ligações de hidrogênio. Conforme o íon K^+ é substituído pelo íon H^+ , um aumento em ambas as bandas é observado, confirmando a eficiência do processo. À medida que os íons potássio são removidos, a seletividade para a manose usando a H^+ /Sn-MCM-48(3,0%) se torna comparável a aquela encontrada para a Sn-MCM41-TMAOH-12,9(3%)-25C, porém, como discutido anteriormente, a seletividade para a frutose não aumenta até atingir o mesmo nível que a Sn-MCM41-TMAOH-12,9(3%)-25C e Sn-SBA-16. A razão para o processo de substituição ineficaz no que se refere à seletividade para frutose é ainda pouco clara, mas o comportamento foi observado quando foi feita a substituição na Zeólita Na^+ /Sn-Beta por H^+ [20].

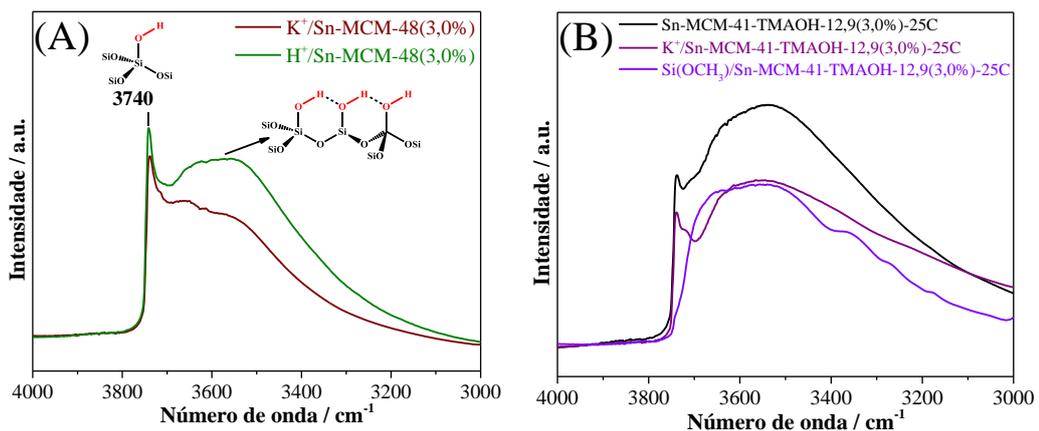


Figura 33. Espectros de FTIR na região do grupo silanol para: Sn-MCM41-TMAOH-12,9(3%)-25C e Sn-MCM-48(3,0%) com diferentes modificações superficiais.

A K^+ /Sn-MCM-48(3,0%) é sintetizada diretamente com íons K^+ e para confirmar que sua maior seletividade para a manose é, de fato, devido à presença deste íon e que este fenômeno pode ser reproduzido em outros materiais, a Sn-MCM41-TMAOH-12,9(3%)-25C foi substituída com íons K^+ . Dessa forma, ao analisarmos a **Figura 33B**, é notável que a introdução de potássio levou a uma diminuição tanto na concentração dos grupos silanóis isolados, como naqueles que interagem por ligações de hidrogênio, confirmando a substituição parcial dos grupos silanóis. Ao que se refere a conversão da glicose (**Figura 34**), a K^+ /Sn-MCM-41-TMAOH-12,9(3,0%)-25C demonstrou ter uma menor seletividade para frutose e maior seletividade para manose, quando comparada com a Sn-MCM41-TMAOH-

12,9(3%)-25C. Esta tendência é comparável com aquela observada para a Sn-MCM-48(3,0%) com K^+ ou H^+ .

Como exibido na **Figura 33**, em ambas K^+ /Sn-MCM-41-TMAOH-12,9(3,0%)-25C e K^+ /Sn-MCM-48(3,0%)

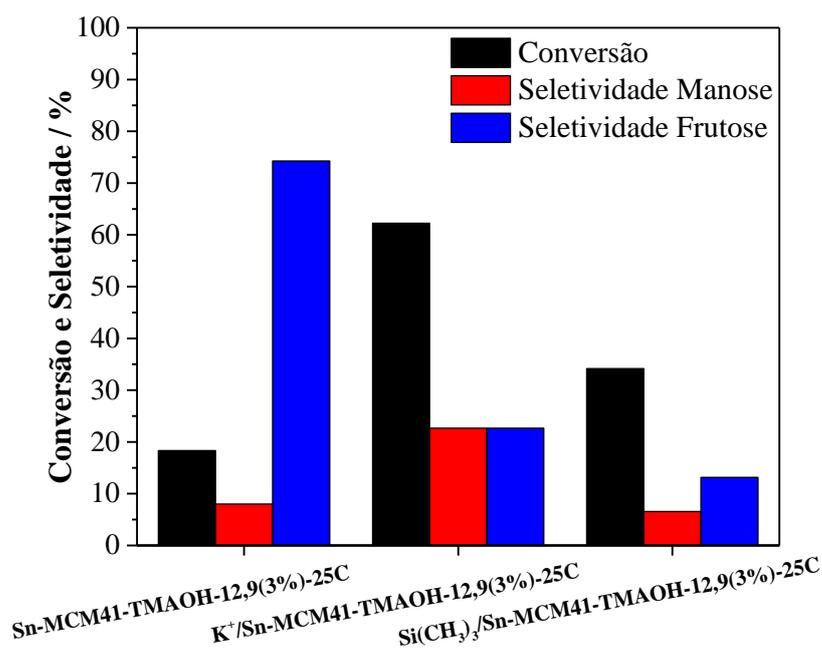
, o potássio ainda interage com uma pequena porção dos grupos silanóis. Dessa maneira, a superfície da Sn-MCM-41-TMAOH-12,9(3,0%)-25C foi silanizada com hexametildisilazano, o qual reage com os grupos silanóis substituindo o próton pela função trimetilsilil ($Si-OH \rightarrow Si-O-(Si(CH_3)_3)$). Essa reação foi capaz de extinguir todos os grupos silanóis isolados e reduzir a concentração dos silanóis que interagem por ligações de hidrogênio, assim como revelado por FTIR (**Figura 33B**). A $Si(CH_3)_3$ /Sn-MCM-41-TMAOH-12,9(3,0%)-25C também foi ativa na conversão da glicose (**Figura 34**), entretanto, com menor seletividade para ambas frutose e manose em comparação com a Sn-MCM41-TMAOH-12,9(3%)-25C e a K^+ /Sn-MCM-41-TMAOH-12,9(3,0%)-25C. Este resultado reforça a importância dos grupos silanóis no mecanismo reacional e sugere que tais grupos silanóis isolados possuem um papel fundamental na conversão da glicose.


Figura 34. Conversão da glicose catalisada pela Sn-MCM41-TMAOH-12,9(3,0%)-25C modificada com íons K^+ e o grupo trimetilsilil. Condições reacionais: 1% em peso de glicose em THF/ H_2O (razão em peso de 4/1), 110 °C.

5.5. Estudos de FTIR utilizando-se piridina e acetonitrila deuterada

A acidez de Lewis da Sn-MCM-41, Sn-MCM-48, Sn-SBA-16 e Sn-SBA-15 contendo 3 mol % de estanho foi caracterizada utilizando-se a técnica de FTIR por meio da

adsorção de moléculas sondas. O primeiro estudo foi realizado com adsorção de piridina e revelou um espectro de FTIR complexo devido à interação das moléculas de piridina com a superfície do catalisador (**Figura 35**). Os espectros das amostras revelaram bandas em 1615, 1577, 1491, e 1455 cm^{-1} em virtude da interação da piridina com os sítios de ácido de Lewis; e bandas em 1567, 1547 e 1445 cm^{-1} devido à piridina interagindo por meio de ligações de hidrogênio, possivelmente relacionada às interações com os grupos silanóis [101]. Outro resultado obtido por meio desta técnica é a quantificação da acidez de Lewis, a qual é gerada pelas espécies de Sn incorporadas na estrutura de sílica [101], e pode ser calculada utilizando-se a área da banda em 1455 cm^{-1} e os coeficientes de absorvidade molar descritos na literatura [81]. Como exibido na **Figura 35**, a Sn-MCM41-TMAOH-12,9(3%)-25C e a Sn-SBA-16(3,0%) apresentam concentrações comparáveis de sítios de ácido de Lewis, chegando a 0,096 e 0,080 mmol g^{-1} , respectivamente. A $\text{K}^+/\text{Sn-MCM-48}(3,0)$ revelou ter 0,044 mmol de sítios de ácido de Lewis por grama de catalisador, sugerindo uma menor eficiência na metodologia de síntese em introduzir o heteroátomo na superfície de sílica. É importante mencionar que a substituição dos íons K^+ na sílica não afetam significativamente a concentração de sítios ácidos. Por exemplo, a $\text{K}^+/\text{Sn-MCM41-TMAOH-12,9}(3\%)-25\text{C}$ alcançou uma concentração de ácido de Lewis de 0,091 mmol g^{-1} (**Figura A 6**), similar ao 0,096 mmol g^{-1} obtido para a Sn-MCM41-TMAOH-12,9(3%)-25C.

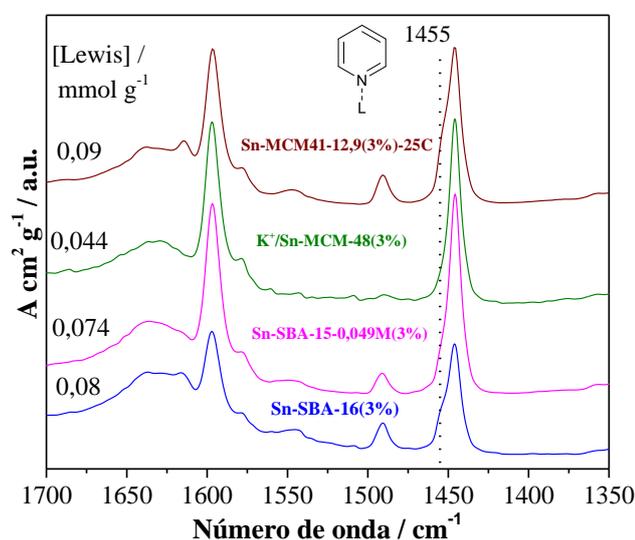


Figura 35. Espectros de FTIR normalizados para as amostras após adsorção e subsequente dessorção de piridina a 100 °C.

Em um segundo estudo envolvendo moléculas sonda, acetonitrila deuterada foi utilizada para a caracterização dos sítios ácidos de Lewis e Brønsted [101,102]. Este tipo de análise é menos estabelecida do que a adsorção de piridina, no que diz respeito ao entendimento

e atribuição das bandas de modo geral. Porém, viu-se a importância de empregar esta caracterização, uma vez que tal análise tem sido frequentemente utilizada para a identificação de sítios de ácido de Lewis em Zeólitas Sn-Beta [20,100,101,103].

Ao adsorver a d3-acetonitrila a 100 mbar (**Figura 36**), foram observadas três bandas em 2350–2150 cm^{-1} correspondentes a $\nu(\text{CN})$, em conjunto com uma banda em 2116 cm^{-1} atribuída a $\delta_s(\text{CD}_3)$ [101]. Já a banda em 2262 cm^{-1} é relacionada a CD_3CN fisicamente adsorvida, a qual rapidamente desaparece conforme a amostra é submetida a menores pressões. Em contrapartida, a banda em 2272 cm^{-1} é persistente até em baixas pressões e pode ser atribuída à interação entre a d3-acetonitrila e os grupos silanóis. É válido comentar sobre perfil desta banda em função da pressão: em altas concentrações de CD_3CN , a banda é intensa, e a molécula sonda provavelmente está saturando a superfície de sílica. Conforme a pressão diminui, a maior parte da d3-acetonitrila é dessorvida, mas uma pequena fração ainda permanece adsorvida até 0.02 mBar. Isto pode indicar a presença de uma família de grupos silanóis com maior acidez, a qual possui uma ligação mais forte e mais persistente com a CD_3CN . De fato, nas análises de adsorção de piridina (**Figura 36**), uma ligação fraca em 1445 cm^{-1} pode ser atribuída à piridina interagindo com sítios de ácido de Brønsted, os quais podem ser estes silanóis com maior acidez. Porém, os resultados catalíticos exibidos na **Figura 29** nos dá uma boa indicação que estes sítios de ácido de Brønsted não são fortes o suficiente para desidratarem a frutose, visto que o 5-hidróximetilfurfural não é formado como produto da reação.

A banda em 2310 cm^{-1} corresponde à interação da CD_3CN com um sítio de Sn, considerado um ácido de Lewis forte [101]. Esta banda é bem definida para ambas Sn-MCM-41(3,0%) e Sn-SBA-16(3,0%), enquanto que quase imperceptível para a $\text{K}^+/\text{Sn-MCM-48}$ (3,0%) e Sn-SBA-15-0,049M(3%). Um comportamento similar para a $\text{K}^+/\text{Sn-MCM-48}$ (3,0%) tem sido observado para a Sn-Beta e $\text{Na}^+/\text{Sn-Beta}$ [20], e a razão ainda não é completamente elucidada, embora uma possibilidades pode ser levantada: na presença de íons K^+ (ou Na^+) a banda devido à interação da d3-acetonitrila e o estanho é deslocada para menores comprimentos de onda [20] e pode ser encoberta pela banda em 2272 cm^{-1} , resultante da interação entre a CD_3CN e os silanóis. A maior surpresa foi a ausência desta banda nos materiais SBA-15, os quais são catalisadores ativos na isomerização da glicose [14], e a ausência de sítios ácidos de Lewis fortes não explica suas propriedades estruturais. Portanto, a ausência da banda em 2310 cm^{-1} pode estar relacionado à presença de um maior número de grupos silanóis neste catalisador, os quais bloqueariam a interação da acetonitrila com o sítio ativo. Outra abordagem para interpretar tais resultados é baseada no fato de que a acetonitrila é uma base fraca e,

portanto, apenas sítios ácidos de Lewis fortes seriam capaz de interagir e serem determinados. Além disso, considerando que este catalisador possui espécies hexacoordenadas (conforme observado pelo espectro de UV-Vis), seria necessário que a molécula de acetonitrila deslocasse um destes ligantes para que possa haver uma interação com o sítio ácido de Lewis, de tal modo que há uma barreira de energia necessária para tal deslocamento ocorrer. Uma hipótese para este fenômeno acontecer apenas para este catalisador pode estar relacionada ao fato deste possuir uma maior quantidade de espécies de estanho hexacoordenadas em relação aos demais matérias, como por exemplo a SBA-16.

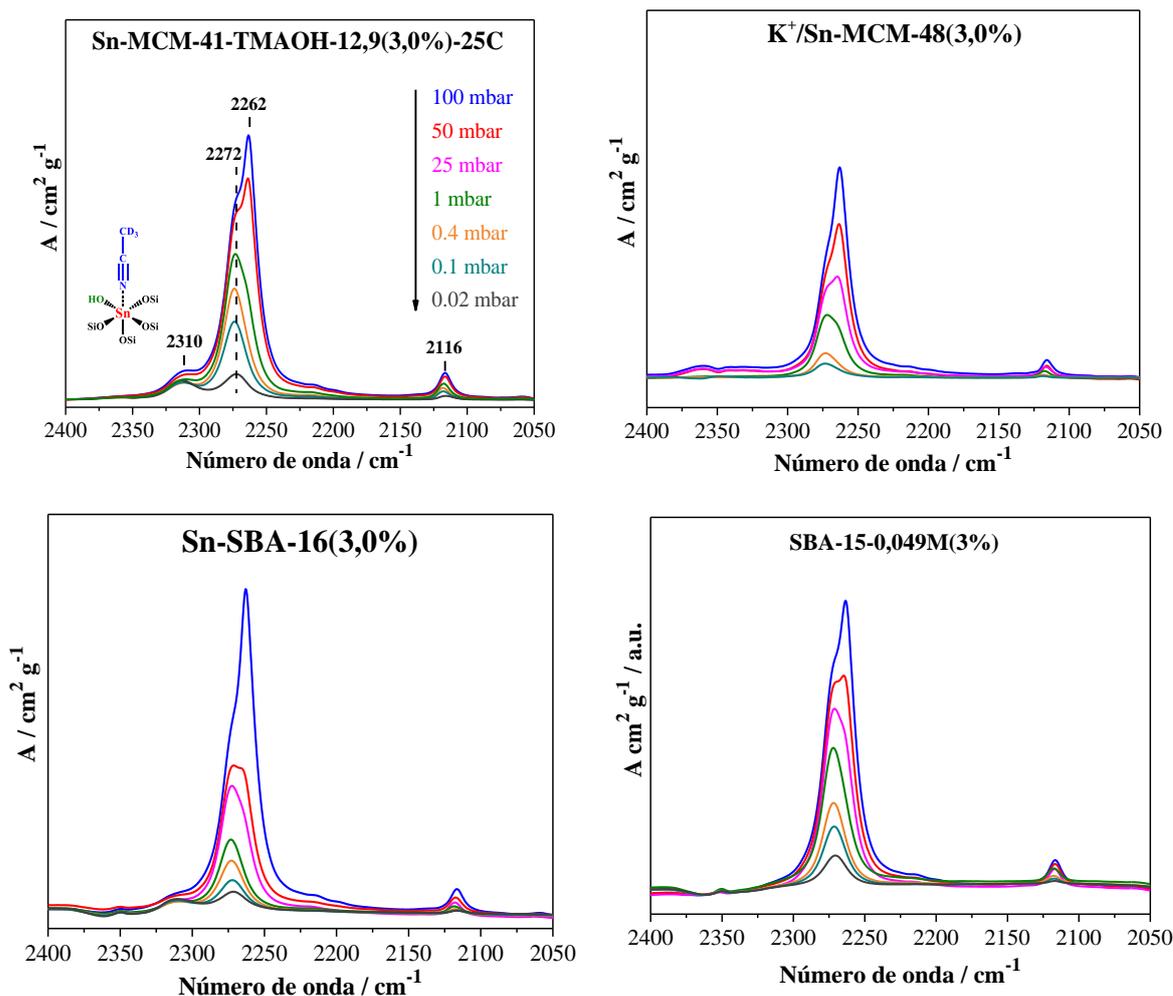


Figura 36. Espectros de FTIR para a CD_3CN adsorvida em Sn-MCM-41(3,0%), $K^+/Sn-MCM-48(3,0\%)$, Sn-SBA-16(3,0%) e Sn-SBA-15-0,049M(3%).

5.6. Conversão da glicose

Um estudo mais detalhado, de conversão da glicose em função do tempo, foi realizado com os catalisadores selecionados (**Figura 37**). Para a Sn-MCM-41(3,0) e Sn-SBA-16(3,0), a glicose foi isomerizada à frutose, enquanto que a epimerização à manose pode ser desprezada. De um modo geral, a conversão da glicose aumentou conforme o aumento do tempo

reacional, mas a seletividade para frutose diminui, e este comportamento já foi discutido anteriormente (**Figura 30**). Assim sendo, para a conversão da glicose catalisada por ácido de Lewis, é comumente discutido que a manose pode ser formada tanto pela epimerização da glicose, quanto pelo caminho energeticamente mais favorável, a isomerização da frutose [104]. Nesse estudo cinético, tanto para a Sn-MCM-41 como para a Sn-SBA-15, a manose não é formada no início da reação, comprovando que a epimerização da glicose não é favorável. Além disso, a diminuição na seletividade para a frutose não leva à formação de manose, sugerindo que nem a isomerização da frutose à manose é promovida pelas Sn-Sílicas. Isto leva a outra consideração importante: a frutose é consideravelmente mais reativa que a glicose (e que a manose) [105] e os sítios ácidos de Lewis possuem uma velocidade de reação significativa para a decomposição da frutose em produtos de degradação indesejados [105]. Logo, o mesmo sítio ácido de Lewis é responsável pela formação e decomposição da frutose e, conseqüentemente, conforme a concentração de frutose aumenta, a degradação se torna um fenômeno mais relevante [105].

Para a $K^+/Sn\text{-MCM-48(3,0)}$, a formação tanto de manose como de frutose é observada (**Figura 37**). Como previamente observada para a Sn-Beta e $Na^+/Sn\text{-Beta}$, a presença de contra íons de metais alcalinos impede a participação do silanol, favorecendo a coordenação bidentada da glicose com a superfície do catalisador, promovendo a epimerização da glicose à manose. Em conjunto com o aumento do tempo de reação, é observado um aumento substancial na conversão de glicose, mais proeminente do que para os outros catalisadores, uma diminuição na seletividade para a frutose, e uma seletividade estável para a manose. Conforme anteriormente discutido, para outras sílicas mesoporosas contendo Sn, a formação da manose não parece estar relacionada ao consumo de frutose, embora este caminho reacional é energeticamente mais favorável do que a epimerização da glicose [104]. Interessantemente, conforme o tempo de reação aumenta, há uma clara redução na seletividade geral dos produtos, indicando que a presença de íons K^+ facilita a reação de degradação dos monossacarídeos. Além disso, a $K^+/Sn\text{-MCM-48(3,0)}$ demonstra uma performance reacional similar ao Nb_2O_5 [15], o qual foi ativo tanto na isomerização da glicose, quanto em sua epimerização, e conforme a reação alcançou maiores conversões, a decomposição dos produtos também foi observada. Aparentemente, em ambas $K^+/Sn\text{-MCM-48(3,0)}$ e Nb_2O_5 , o sítio ativo na reação de epimerização também pode influenciar de forma considerável a reação de decomposição. De modo geral, a Sn-MCM-41(3,0) alcançou a maior seletividade para a frutose e a $K^+/Sn\text{-MCM-48(3,0)}$ a menor (**Figura 37**).

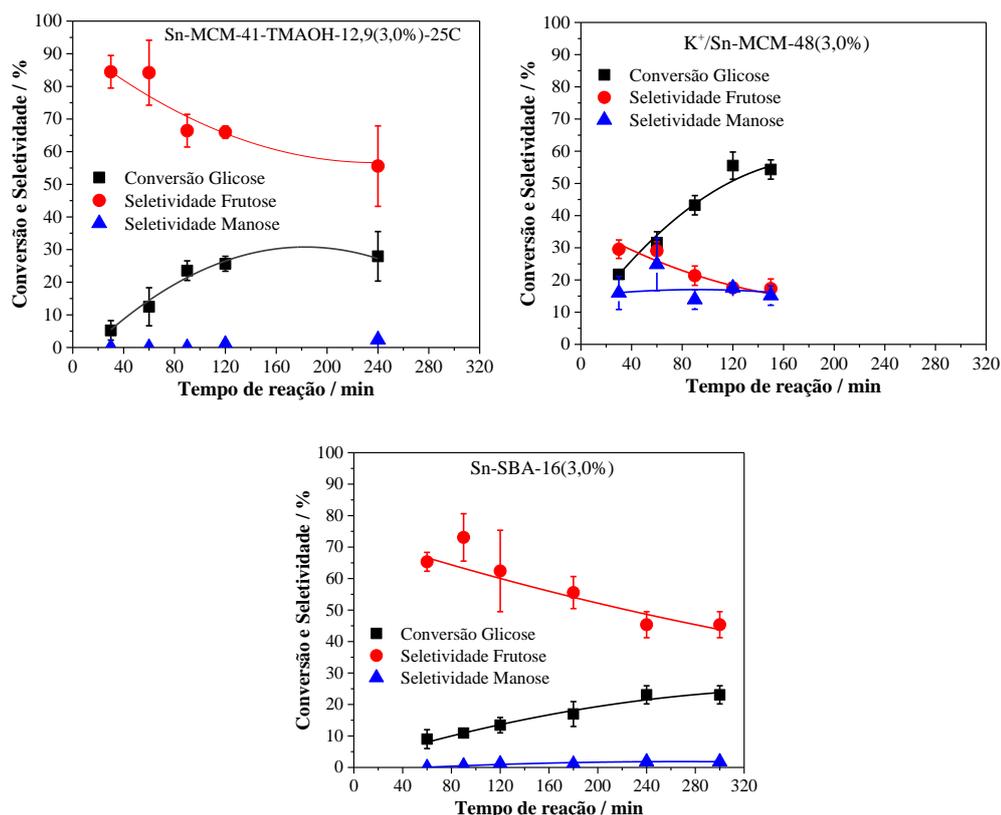


Figura 37. Conversão da glicose em função do tempo reacional para a Sn-MCM-41(3,0), K⁺/Sn-MCM-48(3,0), e Sn-SBA-16(3,0). Reação realizada a 110 °C, utilizando-se 1% em peso de glicose em THF / H₂O = 4/1 e 50 mg de catalisador.

As frequências de turnover iniciais (TOF inicial) também foram calculadas para o consumo de glicose e para a formação de produtos (**Figura 38** e **Figura A 8**). A K⁺/Sn-MCM-48(3,0) demonstrou um TOF para a conversão de glicose 4,9 e 9,4 vezes maior que a Sn-MCM-41(3,0) e a Sn-SBA-16(3,0), respectivamente. Entretanto, a K⁺/Sn-MCM-48(3,0) e a Sn-MCM-41(3,0) exibiram TOFs iniciais similares para a formação de frutose, indicando que ambos produzem frutose na mesma velocidade, mas o primeiro converte a glicose quase 10 vezes mais rápido que o segundo, e isso explica a diferença de seletividade para o produto. A razão entre os TOFs para a formação dos produtos (TOF_{Fru}+TOF_{Man}) e o TOF para o consumo de glicose gera uma boa indicação da eficiência do processo (razão com valor igual a 1 indicaria que toda a glicose consumida é convertida em produto). As razões encontradas apresentaram os valores de 0,79, 0,37, e 0,81 para a Sn-MCM-41(3,0), K⁺/Sn-MCM-48(3,0), e Sn-SBA-16(3,0), respectivamente. Portanto, a Sn-MCM-41(3,0) e a Sn-SBA-16(3,0) demonstraram eficiências similares na formação da frutose, enquanto que a K⁺/Sn-MCM-48(3,0) parece estar predominantemente decompondo os monossacarídeos.

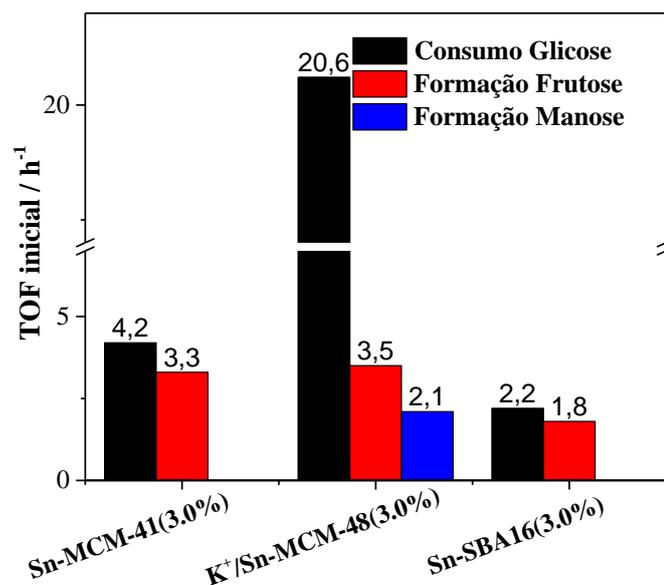


Figura 38. TOFs iniciais para a Sn-MCM-41(3,0), K⁺/Sn-MCM-48(3,0) e Sn-SBA-16(3,0) calculados como exibido na **Figura A 8**. Reações realizadas a 110 °C, utilizando-se 1% em peso de glicose em THF / H₂O = 4/1 e 50 mg de catalisador.

Por fim, o catalisador Sn-SBA-15-0,049M-3% foi escolhido para estudos cinéticos em diferentes solventes orgânicos [metanol, tetrahydrofurano (THF), e γ -valerolactona (GVL)] contendo 20% em peso de água para conversão da glicose. A natureza do solvente tem mostrado ter um papel decisivo na cinética e no mecanismo de monossacarídeos oriundos da biomassa [1,7,95,96,106–110].

Nos três sistemas de solventes investigados, a conversão da glicose aumentou ao passar do tempo (**Figura 39**). Metanol e THF seguem uma tendência de conversão semelhante, enquanto que o GVL leva a uma maior conversão. Em relação à seletividade para frutose, uma tendência dependente do tempo relevou diferentes padrões apesar de alcançar valores análogos aos 150 min independentemente do sistema de solvente utilizado. Ao empregar-se metanol, a seletividade para frutose aumenta conforme a conversão aumenta, chegando a 85 % aos 150 min de reação. Em oposição, é observado um declínio acentuado de 97 a 85% quando o GVL é utilizado, enquanto que os valores quase não se alteram ao utilizar-se THF, mantendo o valor de 85% ao longo de todo intervalo de tempo do estudo. As reações também foram realizadas em alta conversão (cerca de 40%) para todos os sistemas de solventes.

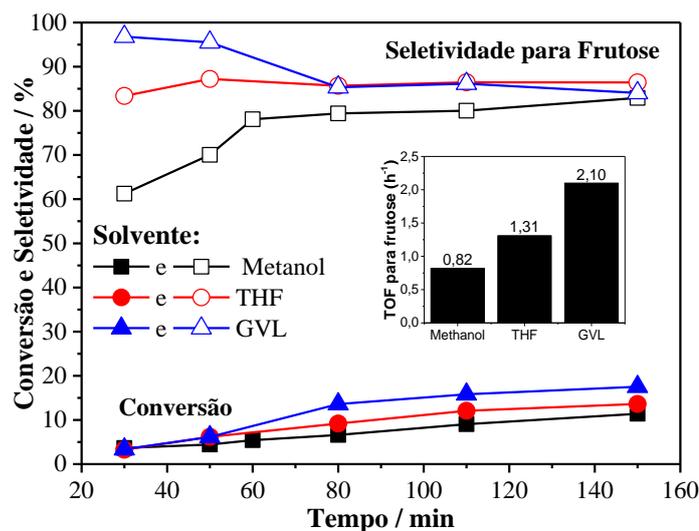


Figura 39. Conversão da glicose e seletividade para frutose em função do tempo para reações realizadas em metanol, THF ou GVL contendo 20% em peso de água como solventes a 110 °C. **INSET:** TOF inicial para formação da frutose nos diferentes sistemas de solventes [14].

O TOF inicial para a formação da frutose foi significativamente afetado pelo sistema de solvente utilizado (**Figura 39-INSET** e **Figura A 7**). Na reação realizada em GVL/H₂O = 4/1, o TOF inicial foi de 2,10 h⁻¹, ou seja, 2,6 e 1,6 vezes maior do que aqueles obtidos para as combinações metanol/H₂O e THF/H₂O, respectivamente. Portanto, o solvente utilizado foi capaz de interferir no mecanismo reacional e/ou na energia dos estados de transição [108,111,112]. Em outros trabalhos, já foi mostrado que o grau de solvatação perturba diretamente os estados iniciais e de transição no processo catalítico de conversão de monossacarídeos, sendo capaz de controlar a velocidade de reação e a seletividade dos produtos. Além disso, o solvente também pode afetar a energia livre das espécies de estanho no sítio ativo [108,111].

Como previamente discutido, a limitação das sílicas mesoporosas contendo Sn está relacionada à diminuição na seletividade para a frutose conforme a conversão da glicose aumenta. Uma alternativa para superar este obstáculo é a conversão *in situ* da frutose ao produto de interesse. Sendo assim, a combinação de um catalisador ácido de Brønsted com um catalisador ácido de Lewis (Sn-sílicas) tornou possível a conversão direta da glicose ao 5-hidróximetilfurfural (HMF) [1,13–15,18,95]. Levando isto em consideração, conforme a frutose é formada pela isomerização da glicose catalisada por ácido de Lewis, esta é rapidamente desidratada pelo catalisador ácido de Brønsted ao HMF. Assim, a Sn-MCM-41(3,0), K⁺/Sn-MCM-48(3,0), Sn-SBA-16(3,0) e Sn-SBA-15-0,049M(3%) foram combinadas com HCl, como anteriormente proposto para as Zeólitas Sn-Beta [18], Nb₂O₅ [15]. Conforme exibido na **Figura 40** a combinação dos catalisadores conduziu a uma excelente seletividade

para o HMF, variando entre 66 a 77 %, e a combinação entre Sn-MCM-41(3,0) e HCl apresentou a maior seletividade. É importante notar que embora o HCl é um catalisador homogêneo, uma baixa concentração do mesmo foi necessária ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$), minimizando assim, problemas para sua neutralização.

É de fato surpreendente que, embora a $\text{K}^+/\text{Sn-MCM-48(3,0)}$ é menos seletiva do que a Sn-SBA-16(3,0) para a formação da frutose, ao realizar-se a combinação com HCl, a $\text{K}^+/\text{Sn-MCM-48(3,0)}$ gerou uma seletividade para o HMF comparável às outras sílicas (embora tenha apresentado menor conversão). Um comportamento parecido é observado para o Nb_2O_5 , o qual apresenta baixa seletividade para reações cujo produto de interesse é a frutose, mas quando combinado com HCl, produz HMF com ótimos rendimentos [15]. Devido à presença de ácido em solução, é esperado que a $\text{K}^+/\text{Sn-MCM-48(3,0)}$ tenha seu íon potássio substituído por H^+ e, de fato, combinando HCl com a $\text{H}^+/\text{Sn-MCM-48(3,0)}$ ou $\text{K}^+/\text{Sn-MCM-48(3,0)}$, performances reacionais similares foram obtidas.

Comparada com outros sistemas catalíticos propostos na literatura, quando em combinação com HCl, a Sn-MCM-41(3,0) apresentou rendimentos maiores para o HMF do que as Zeólitas Sn-Beta [18], Nb_2O_5 [15], enquanto que a Sn-SBA-16(3,0) e a $\text{K}^+/\text{Sn-MCM-48(3,0)}$ também apresentaram desempenho comparáveis com outros sistemas catalíticos anteriormente estudados.

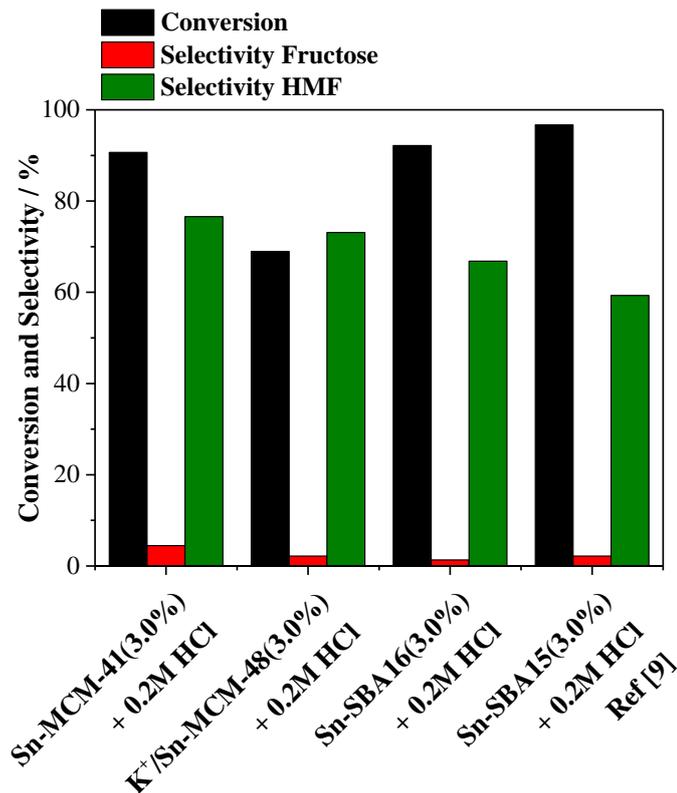


Figura 40. Conversão da glicose utilizando-se uma combinação de sílicas mesoporosas contendo Sn como catalisador ácido de Lewis e $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl como catalisador ácido de Brønsted.

6. Conclusões

Por meio dos difratogramas de raios-X, observou-se que a utilização do hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH) na síntese das Sn-MCM-41 tem como consequência uma estrutura menos organizada do que quando utiliza-se hidróxido de amônio. Como consequência disso, os materiais Sn-MCM-41-TMAOH apresentaram uma distribuição de tamanho de cela unitária ($\sim 4\text{-}6 \text{ nm}$).

Os parâmetros temperatura e %Sn contribuíram para a formação ordenada de algumas amostras sintetizadas com TMAOH, dentre os quais o tratamento térmico adicional teve maior influência na formação de uma distribuição mais estreita dos picos (110) e (200), com destaque para a temperatura de 50°C .

Ao fixarmos o pH em 13,4, e alternarmos o tipo de hidróxido, não há condensação da sílica quando TMAOH é empregado (Sn-MCM41-TMAOH-13,4-3%Sn).

Tanto a alta concentração de ácido clorídrico ou alta carga de Sn, promovem uma distribuição bimodal da célula unitária para as Sn-SBA-15. Como estrutura, as melhores condições de síntese são $0,049 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl e %Sn entre 1,5 e 3,0%.

Assim como observado para a Sn-SBA-15, um aumento na carga de Sn para a $[K^+/Sn-MCM-48(4,5)]$ impediu a formação da estrutura da MCM-48 e, portanto, 3,0 mol % de Sn é a carga máxima para a presença de uma estrutura mesoporosa bem organizada. Já para as Sn-SBA-16, os picos típicos de DRX foram observados independentemente da carga de Sn.

As análises de fisissorção de nitrogênio mostraram isotermas do tipo IV para todas as amostras, independente da estrutura mesoporosa e parâmetros reacionais empregados.

No caso das Sn-MCM-41, não foram observadas histereses para nenhum material, uma vez que a condensação capilar acontece abaixo de PP_0^{-1} de 0,44. Enquanto que para as Sn-MCM-48, a histerese observada no ramo de dessorção da isoterma são do tipo H2, sugerindo a existência de poros com contribuição de *ink-bottle neck*.

Tanto a SBA-15 quanto a SBA-16 apresentaram um loop de histerese H1, porém para o segundo caso, era esperado uma histerese mais pronunciada (H2).

Os valores de S_{BET} obtidos para todas as Sn-MCM-41 ficaram próximas a 900 m^2/g , independentemente do tipo de base empregada, não sendo significativamente afetada pelas modificações nos parâmetros de síntese, assim como para as Sn-SBA-15. A diferença entre as diferentes estruturas e a %Sn foi o parâmetro que mais influenciou os valores de S_{BET} .

As SBA-15 exibiram duas famílias de poros, os mesoporos foram substancialmente afetados pela variação dos parâmetros de síntese das Sn-SBA-15, pois apenas a Sn-SBA-15-0,049-3% e a Sn-SBA-15-0,049-4.5% exibiram uma distribuição estreita e bem definida dos mesoporos. A presença de uma microporosidade bem definida é um indicativo de que a estrutura da SBA-15 foi muito bem formada. Já para as SBA-16, os valores de mesoporos ficaram dentro do esperado (~ 13 nm), enquanto que a área superficial dos microporos diminuiu conforme o aumento da carga do heteroátomo.

Os D_p para as Sn-MCM-48 apresentaram tamanhos maiores do que o esperado, indicando que a inserção do estanho acarretou em um alargamento de seus poros, quando comparado, por exemplo, com as Sn-MCM-41 ($D_p \sim 3,5$ nm).

De forma geral, todos os materiais apresentaram espécies de estanho tetraédricas inseridas na rede silícica. Para os materiais $NH_4OH-MCM-41$ foi possível observar uma variedade maior das diferentes espécies de estanho, o pH e a temperatura extra de síntese favoreceram espécies hexacoordenadas, sendo que, a menor e maior temperatura também promoveram a formação de SnO_2 . Já os materiais sintetizados com TMAOH apresentaram majoritariamente espécies tetra e pentacoordenadas.

As Sn-MCM-48(1,5%) e a Sn-MCM-48(3,0%) possuem espectros de ERD parecidos com os observados para as Zeólitas Sn-Beta. Já a Sn-MCM-48(4,5%) apresentou bandas relacionadas às espécies de Sn tetra-, penta-, e hexacoordenadas.

Em relação as estruturas Sn-SBA-15 e Sn-SBA-16, as análises UV-Vis para amostras com até 3% mol de Sn confirmaram que o heteroátomo foi totalmente introduzido na estrutura da sílica, predominantemente no sítio tetraédrico ou na sua forma hidratada (coordenada penta ou hexa), que são todos centros ácidos de Lewis.

No que diz respeito à carga de Sn, obteve-se uma maior seletividade para a frutose, assim como uma maior seletividade em geral (frutose + manose), para os catalisadores contendo 3,0 mol % de Sn.

Em todas as reações realizadas com as Sn-Sílicas, o produto majoritário da reação foi frutose e, de modo geral, a Sn-MCM-41 e a Sn-SBA-16 apresentaram seletividades comparáveis para este produto. O estudo das cinéticas de reação revelaram que a conversão da glicose aumenta conforme o aumento do tempo reacional, mas a seletividade para frutose diminui.

Em relação a K^+ /Sn-MCM-48, esta apresentou uma seletividade significativamente menor para a frutose e maior para a manose. Uma vez que a presença de íons sódio ou potássio substituem o próton do grupo silanol adjacente (Si-OH) impedindo a formação de frutose e promovendo a epimerização da glicose à manose

A K^+ /Sn-MCM-48(3,0) revelou ter a menor concentração de sítios de ácido de Lewis por grama de catalisador 0,044 mmol, sugerindo uma menor eficiência na metodologia de síntese em introduzir o heteroátomo na superfície de sílica.

O TOF inicial para a formação da frutose da Sn-SBA-15-0,049-3% foi bastante influenciado pelo sistema de solvente utilizado, uma vez que aumentou para: MeOH<THF<GVL. Já para o restante das Sn-Sílicas foi estudada a razão entre os TOFs para formação dos produtos e consumo de glicose, sendo maior para a Sn-MCM-41, seguida da Sn-MCM-48 e Sn-SBA-16.

Quando combinadas com HCl, as Sn-Sílicas apresentaram resultados de seletividade próximas a (60%) para a conversão “*one pot*” de glicose à HMF. Sendo que a Sn-MCM-41 apresentou maior seletividade para tal molécula plataforma.

7. Perspectivas

De modo geral, o presente trabalho proporcionou um melhor entendimento de como as diferentes estruturas mesoporosas interferem na formação dos açúcares frutose e/ou manose. Alguns destes resultados permitiram evidenciar a importância do grupo silanol adjacente ao átomo de estanho diante dos resultados obtidos com a K^+/Sn -MCM-48, K^+/Sn -MCM-41 e $Si(CH_3)_3/Sn$ -MCM-41. Em contrapartida, a reação *one-pot* de glicose à HMF apresentou ótimos rendimentos independente do tipo de estrutura empregada, com ou sem a presença dos íons K^+ .

Porém, uma das limitações do presente trabalho está relacionada ao fato de não ser possível a quantificação e identificação das diferentes espécies de estanho presentes nos materiais sintetizados, que possivelmente influenciam na atividade catalítica. Portanto, uma sugestão para trabalhos futuros seria empregar técnicas mais robustas que o UV-Vis, como por exemplo: XAS (espectroscopia de absorção de raios-X) na borda do estanho, uma vez que o estanho em diferentes ambientes químicos possuirá elétrons no cerne com diferentes energias e, portanto, resultará em informações acerca da coordenação e o arranjo tridimensional dos átomos vizinhos; XPS (espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X) para análise da composição superficial da amostra e a coordenação do átomo de estanho.

Por fim, um estudo mais detalhado do mecanismo de reação seria possível por meio de análises utilizando-se FTIR. Primeiramente, o catalisador sólido seria analisado como branco, e posteriormente seria feita a análise do mesmo em reação, de tal maneira que o estanho presente neste material exibiria diferentes bandas durante o curso da reação, passando de uma coordenação 4, até possivelmente uma coordenação 6, no caso do mecanismo bidentado.

8. Referências Bibliográficas

- [1] J.M.R. Gallo, M.A. Trapp, The chemical conversion of biomass-derived saccharides: An overview, *J. Braz. Chem. Soc.* 28 (2017) 1586–1607. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20170009>.
- [2] J.M.R. Gallo, J.M.C. Bueno, U. Schuchardt, Catalytic transformations of ethanol for biorefineries, *J. Braz. Chem. Soc.* 25 (2014) 2229–2243. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140272>.
- [3] J.J. Bozell, G.R. Petersen, Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates - The US Department of Energy's "top 10" revisited, *Green Chem.* 12 (2010) 539–554. <https://doi.org/10.1039/b922014c>.
- [4] J.E. Holladay, J.F. White, J.J. Bozell, D. Johnson, Top Value-Added Chemicals from Biomass, Volume II - Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin, 2007. <https://doi.org/10.2172/921839>.
- [5] S. Kang, J. Fu, G. Zhang, From lignocellulosic biomass to levulinic acid: A review on acid-catalyzed hydrolysis, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 94 (2018) 340–362. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.06.016>.
- [6] Y. Román-Leshkov, C.J. Barrett, Z.Y. Liu, J.A. Dumesic, Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates, *Nature.* 447 (2007) 982–985. <https://doi.org/10.1038/nature05923>.
- [7] J.M.R. Gallo, D.M. Alonso, M.A. Mellmer, J.A. Dumesic, Production and upgrading of 5-hydroxymethylfurfural using heterogeneous catalysts and biomass-derived solvents, *Green Chem.* 15 (2013) 85–90. <https://doi.org/10.1039/c2gc36536g>.
- [8] Y.J. Pagán-Torres, T. Wang, J.M.R. Gallo, B.H. Shanks, J.A. Dumesic, 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 Catal.* 2 (2012) 930–934. <https://doi.org/10.1021/cs300192z>.
- [9] S.H. Bhosale, M.B. Rao, V. V. Deshpande, Molecular and industrial aspects of glucose isomerase, *Microbiol. Rev.* 60 (1996) 280–300. <https://doi.org/10.1128/membr.60.2.280-300.1996>.
- [10] M.H. Tucker, A.J. Crisci, B.N. Wigington, N. Phadke, R. Alamillo, J. Zhang, S.L. Scott, J.A. Dumesic, Acid-functionalized SBA-15-type periodic mesoporous organosilicas and their use in the continuous production of 5-hydroxymethylfurfural, *ACS Catal.* 2 (2012) 1865–1876. <https://doi.org/10.1021/cs300303v>.
- [11] Y. Román-Leshkov, J.N. Chheda, J.A. Dumesic, Phase modifiers promote efficient production of hydroxymethylfurfural from fructose, *Science* (80-.). 312 (2006) 1933–1937. <https://doi.org/10.1126/science.1126337>.
- [12] Y. Román-Leshkov, J.A. Dumesic, Solvent effects on fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural in biphasic systems saturated with inorganic salts, *Top. Catal.* 52 (2009) 297–303. <https://doi.org/10.1007/s11244-008-9166-0>.
- [13] Y.J. Pagán-Torres, T.F. Wang, J.M.R. Gallo, B.H. Shanks, J.A. Dumesic, Y.J. Pagan-Torres, T.F. Wang, J.M.R. Gallo, B.H. Shanks, J.A. Dumesic, Production of 5-Hydroxymethylfurfural from Glucose Using a Combination of Lewis and Bronsted Acid Catalysts in Water in a Biphasic Reactor with an Alkylphenol Solvent, *ACS Catal.* 2 (2012) 930–934. <https://doi.org/Doi.10.1021/Cs300192z>.
- [14] J.P. Lorenti, E. Scolari, E.M. Albuquerque, M.A. Fraga, J.M.R. Gallo, Tailoring Sn-SBA-15 properties for catalytic isomerization of glucose, *Appl. Catal. A Gen.* 581 (2019) 37–42. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.05.009>.
- [15] J.L. Vieira, M. Almeida-Trapp, A. Mithöfer, W. Plass, J.M.R. Gallo, Rationalizing the conversion of glucose and xylose catalyzed by a combination of Lewis and Brønsted acids, *Catal. Today.* 344 (2020) 92–101. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.032>.

- [16] M. Moliner, Y. Román-Leshkov, M.E. Davis, Tin-containing zeolites are highly active catalysts for the isomerization of glucose in water, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 107 (2010) 6164–6168. <https://doi.org/10.1073/pnas.1002358107>.
- [17] R. Bermejo-Deval, R.S. Assary, E. Nikolla, M. Moliner, Y. Roman-Leshkov, S.-J. Hwang, A. Palsdottir, D. Silverman, R.F. Lobo, L.A. Curtiss, M.E. Davis, Metalloenzyme-like catalyzed isomerizations of sugars by Lewis acid zeolites, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 109 (2012) 9727–9732. <https://doi.org/10.1073/pnas.1206708109>.
- [18] E. Nikolla, Y. Román-Leshkov, M. Moliner, M.E. Davis, “One-pot” synthesis of 5-(hydroxymethyl)furfural from carbohydrates using tin-beta zeolite, *ACS Catal.* 1 (2011) 408–410. <https://doi.org/10.1021/cs2000544>.
- [19] R. Bermejo-Deval, R. Gounder, M.E. Davis, Framework and extraframework tin sites in zeolite beta react glucose differently, *ACS Catal.* 2 (2012) 2705–2713. <https://doi.org/10.1021/cs300474x>.
- [20] R. Bermejo-Deval, M. Orazov, R. Gounder, S.-J. Hwang, M.E. Davis, Active Sites in Sn-Beta for Glucose Isomerization to Fructose and Epimerization to Mannose, *ACS Catal.* 4 (2014) 2288–2297. <https://doi.org/10.1021/cs500466j>.
- [21] N. Rai, S. Caratzoulas, D.G. Vlachos, Role of Silanol Group in Sn-Beta Zeolite for Glucose Isomerization and Epimerization Reactions, *ACS Catal.* 3 (2013) 2294–2298. <https://doi.org/10.1021/cs400476n>.
- [22] J.R. Christianson, S. Caratzoulas, D.G. Vlachos, Computational Insight into the Effect of Sn-Beta Na Exchange and Solvent on Glucose Isomerization and Epimerization, *ACS Catal.* 5 (2015) 5256–5263. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01258>.
- [23] A. Corma, From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis, 1997. <https://doi.org/10.1021/cr960406n>.
- [24] K. Lourvanij, G.L. Rorrer, Dehydration of glucose to organic acids in microporous pillared clay catalysts, 1994. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(94\)85008-9](https://doi.org/10.1016/0926-860X(94)85008-9).
- [25] J. Jae, G.A. Tompsett, A.J. Foster, K.D. Hammond, S.M. Auerbach, R.F. Lobo, G.W. Huber, Investigation into the shape selectivity of zeolite catalysts for biomass conversion, *J. Catal.* 279 (2011) 257–268. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.01.019>.
- [26] P.Y. Dapsens, C. Mondelli, J. Pérez-Ramírez, Design of Lewis-acid centres in zeolitic matrices for the conversion of renewables, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 7025–7043. <https://doi.org/10.1039/c5cs00028a>.
- [27] L. Wang, R.T. Yang, Increasing selective CO₂ adsorption on amine-grafted SBA-15 by increasing silanol density, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 21264–21272. <https://doi.org/10.1021/jp206976d>.
- [28] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores, *Science* (80-.). 279 (1998) 548–552. <https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548>.
- [29] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024–6036. <https://doi.org/10.1021/ja974025i>.
- [30] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834–10843. <https://doi.org/10.1021/ja00053a020>.
- [31] C.T. Kresge, S.D. Hellring, S.B. McCullen, M.E. Leonowicz, J.L. Schlenker, K.D. Schmitt, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, Effect of Surfactant/Silica Molar Ratios on the Formation of Mesoporous Molecular Sieves: Inorganic Mimicry of Surfactant

- Liquid-Crystal Phases and Mechanistic Implications, *Chem. Mater.* 6 (2005) 2317–2326. <https://doi.org/10.1021/cm00048a018>.
- [32] J.M.R. Gallo, C. Bisio, G. Gatti, L. Marchese, H.O. Pastore, Physicochemical characterization and surface acid properties of mesoporous [Al]-SBA-15 obtained by direct synthesis., *Langmuir.* 26 (2010) 5791–800. <https://doi.org/10.1021/la903661q>.
- [33] J.M.R. Gallo, C. Bisio, L. Marchese, H.O. Pastore, Surface acidity of novel mesostructured silicas with framework aluminum obtained by SBA-16 related synthesis, *Microporous Mesoporous Mater.* 111 (2008) 632–635. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.07.022>.
- [34] J.M.R. Gallo, C. Bisio, L. Marchese, H.O. Pastore, One-pot synthesis of mesoporous [Al]-SBA-16 and acidity characterization by CO adsorption, *Microporous Mesoporous Mater.* 145 (2011) 124–130. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.05.005>.
- [35] C.F. Baes, R.E. Mesmer, *The hydrolysis of cations*, Wiley, 1976.
- [36] No Title, *Pet. Imports Export. What's Story?* (n.d.). <https://www.instituteforenergyresearch.org/fossil-fuels/gas-and-oil/petroleum-imports-and-exports-whats-the-story/>.
- [37] ANP, *Anuário Estatístico Brasileiro*, (2019) 1–264. <http://www.anp.gov.br/arquivos/central-conteudos/anuario-estatistico/2019/2019-anuario-versao-impressao.pdf>.
- [38] DENATRAN, *Estatísticas - Frota de Veículos*, (2020). <https://www.gov.br/infraestrutura/pt-br/assuntos/transito/conteudo-denatran/estatisticas-frota-de-veiculos-denatran>.
- [39] IBGE, *Estimativas da População*, (2020). <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/sociais/populacao/9103-estimativas-de-populacao.html?edicao=17283&t=downloads>.
- [40] M.S. Masnadi, H.M. El-Houjeiri, D. Schunack, Y. Li, J.G. Englander, A. Badahdah, J.C. Monfort, J.E. Anderson, T.J. Wallington, J.A. Bergerson, D. Gordon, J. Koomey, S. Przesmitzki, I.L. Azevedo, X.T. Bi, J.E. Duffy, G.A. Heath, G.A. Keoleian, C. McGlade, D. Nathan Meehan, S. Yeh, F. You, M. Wang, A.R. Brandt, Global carbon intensity of crude oil production, *Science* (80-.). 361 (2018) 851–853. <https://doi.org/10.1126/science.aar6859>.
- [41] P. Gallezot, Catalytic conversion of biomass: Challenges and issues, *ChemSusChem.* 1 (2008) 734–737. <https://doi.org/10.1002/cssc.200800091>.
- [42] P.A.Z. Suarez, S.M. Plentz Meneghetti, 70o aniversário do biodiesel em 2007: Evolução histórica e situação atual no Brasil, *Quim. Nova.* 30 (2007) 2068–2071. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000800046>.
- [43] F. Rosillo-Calle, L.A.B. Cortez, Towards proalcool II-A review of the Brazilian bioethanol programme, *Biomass and Bioenergy.* 14 (1998) 115–124. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(97\)10020-4](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(97)10020-4).
- [44] T. Werpy, G. Petersen, Volume I - Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas, *Top Value Added Chem. from Biomass.* (2004) 76. <https://doi.org/10.2172/15008859>.
- [45] A. Barakat, H. De Vries, X. Rouau, Dry fractionation process as an important step in current and future lignocellulose biorefineries : A review, *Bioresour. Technol.* (2013). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.169>.
- [46] F.H. Isikgor, C.R. Becer, Polymer Chemistry the production of bio-based chemicals and polymers, (2015) 4497–4559. <https://doi.org/10.1039/c5py00263j>.
- [47] C. Zhou, X. Xia, C. Lin, D. Tong, J. Beltramini, *Chem Soc Rev* Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels, (2011) 5588–5617. <https://doi.org/10.1039/c1cs15124j>.
- [48] E.M. Rubin, Genomics of cellulosic biofuels, 454 (2008) 841–845.

- <https://doi.org/10.1038/nature07190>.
- [49] Y. Sun, J. Cheng, Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production : a review q, 83 (2002) 1–11.
- [50] M.J. Taherzadeh, K. Karimi, Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production : A Review, 2008. <https://doi.org/10.3390/ijms9091621>.
- [51] University of Massachusetts Amherst, Breaking the chemical and engineering barriers to lignocellulosic biofuels : Next generation hydrocarbon biorefineries, Univ. Massachusetts Amherst. (2008) 1–177. www.ecs.umass.edu/biofuels/roadmap.htm.
- [52] R. Rinaldi, F. Schüth, Design of solid catalysts for the conversion of biomass, Energy Environ. Sci. 2 (2009) 610–626. <https://doi.org/10.1039/b902668a>.
- [53] C.E. Wyman, ETHANOL FROM LIGNOCELLULOSIC BIOMASS : TECHNOLOGY , ECONOMICS , AND OPPORTUNITIES, 50 (1994).
- [54] E. V Sagadeev, V.P. Barabanov, Calculations of the Enthalpies of Combustion of Organic Compounds by the Additive Scheme, 80 (2006) 152–162. <https://doi.org/10.1134/S0036024406130255>.
- [55] A. Verardi, I. De Bari, E. Ricca, V. Calabrò, Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass : Current Status of Processes and Technologies and Future Perspectives, (n.d.).
- [56] D.A. Simonetti, J.A. Dumesic, Catalytic Strategies for Changing the Energy Content and Achieving C À C Coupling in Biomass-Derived Oxygenated Hydrocarbons, 53706 (2008) 725–733. <https://doi.org/10.1002/cssc.200800105>.
- [57] D.M. Alonso, M.R. Gallo, M.A. Mellmer, S.G. Wettstein, J.A. Dumesic, Catalysis Science & Technology gamma-valerolactone using solid acid catalysts †, (2013) 927–931. <https://doi.org/10.1039/c2cy20689g>.
- [58] E. Environ, S.G. Wettstein, M. Alonso, J.A. Dumesic, Environmental Science Production of levulinic acid and gamma-valerolactone (GVL) from cellulose using GVL as a solvent in biphasic systems, (2012) 8199–8203. <https://doi.org/10.1039/c2ee22111j>.
- [59] R. Alamillo, M. Tucker, M. Chia, Y. Pagán-Torres, J. Dumesic, The selective hydrogenation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural using heterogeneous catalysts, Green Chem. 14 (2012) 1413–1419. <https://doi.org/10.1039/c2gc35039d>.
- [60] Y. Cheng, G.W. Huber, Green Chemistry Production of targeted aromatics by using Diels – Alder classes of reactions with furans and ole fi ns over ZSM-5 †, 1 (2012) 3114–3125. <https://doi.org/10.1039/c2gc35767d>.
- [61] Y.Y. Gorbanev, S.K. Klitgaard, J.M. Woodley, C.H. Christensen, A. Riisager, Gold-Catalyzed Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethyl- furfural in Water at Ambient Temperature, (2009) 672–675. <https://doi.org/10.1002/cssc.200900059>.
- [62] J.J. Pacheco, J.A. Labinger, A.L. Sessions, M.E. Davis, Route to Renewable PET : Reaction Pathways and Energetics of Diels – Alder and Dehydrative Aromatization Reactions Between Ethylene and Biomass-Derived Furans Catalyzed by Lewis Acid Molecular Sieves, (2015). <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01309>.
- [63] D. Wang, C.M. Osmundsen, E. Taarning, J.A. Dumesic, Selective Production of Aromatics from Alkylfurans over Solid Acid Catalysts, (2013) 1–8. <https://doi.org/10.1002/cctc.201200757>.
- [64] S.E. Davis, B.N. Zope, R.J. Davis, Green Chemistry On the mechanism of selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2 , 5-furandicarboxylic acid over supported Pt and Au catalysts, (2012) 143–147. <https://doi.org/10.1039/c1gc16074e>.
- [65] S.E. Davis, L.R. Houk, E.C. Tamargo, A.K. Datye, R.J. Davis, Oxidation of 5-hydroxymethylfurfural over supported Pt , Pd and Au catalysts, 160 (2011) 55–60. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.06.004>.
- [66] R. Huang, W. Qi, R. Su, Z. He, Integrating enzymatic and acid catalysis to convert

- glucose into 5-hydroxymethylfurfural, *Chem. Commun.* 46 (2010) 1115–1117. <https://doi.org/10.1039/b921306f>.
- [67] E. Nikolla, Y. Rom, M. Moliner, M.E. Davis, “One-Pot” Synthesis of 5-(Hydroxymethyl)furfural from Carbohydrates using Tin-Beta Zeolite, (2011) 408–410.
- [68] Y. Li, M. Head-gordon, A.T. Bell, Analysis of the Reaction Mechanism and Catalytic Activity of Metal- Substituted Beta Zeolite for the Isomerization of Glucose to Fructose, (2014).
- [69] M.J. Gilkey, B. Xu, Heterogeneous Catalytic Transfer Hydrogenation as an Effective Pathway in Biomass Upgrading, 5 (2016). <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02171>.
- [70] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834–10843. <https://doi.org/10.1021/ja00053a020>.
- [71] L.L. Hench, J.O.N.K. West, *The Sol-Gel Process*, (1990) 33–72. <https://doi.org/10.1021/cr00099a003>.
- [72] P. Yang, S. Gai, J. Lin, Functionalized mesoporous silica materials for controlled drug delivery, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 3679–3698. <https://doi.org/10.1039/c2cs15308d>.
- [73] J.M.R. Gallo, H.O. Pastore, U. Schuchardt, Study of the effect of the base, the silica and the niobium sources on the [Nb]-MCM-41 synthesized at room temperature, *J. Non. Cryst. Solids.* 354 (2008) 1648–1653. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.10.010>.
- [74] R. Ko, D.- Hamburg, O. Richard, G. Van Tendeloo, Fe₂O₃ Nanoparticles within Mesoporous MCM-48 Silica : In Situ Formation and Characterization Michael Fro, (2020) 2858–2865.
- [75] A.S. Golezani, A.S. Fateh, H.A. Mehrabi, Synthesis and characterization of silica mesoporous material produced by hydrothermal continues pH adjusting path way, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 26 (2016) 411–414. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2016.07.003>.
- [76] W. Zhan, Y. Guo, Y. Wang, X. Liu, Y. Guo, Y. Wang, Z. Zhang, G. Lu, Synthesis of Lanthanum-doped MCM-48 molecular sieves and its catalytic performance for the oxidation of styrene, *J. Phys. Chem. B.* 111 (2007) 12103–12110. <https://doi.org/10.1021/jp0745211>.
- [77] Z. Cao, R. Guo, P. Du, J. Mei, X. Zhang, C. Xu, J. Liu, G. Jiang, H. Li, A. Duan, Synthesis of highly ordered Al-Zr-SBA-16 composites and their application in dibenzothiophene hydrodesulfurization, *Chem. Eng. Sci.* 213 (2020) 115415. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.115415>.
- [78] O.C. Gobin, Y. Wan, D. Zhao, F. Kleitz, S. Kaliaguine, Mesostructured silica SBA-16 with tailored intrawall porosity part 1: Synthesis and characterization, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 3053–3058. <https://doi.org/10.1021/jp0635765>.
- [79] K. Schumacher, P.I. Ravikovitch, A. Du Chesne, A. V Neimark, K.K. Unger, Characterization of MCM-48 Materials, *Langmuir.* 16 (2000) 4648–4654. <https://doi.org/10.1021/la991595i>.
- [80] P.I. Ravikovitch, A. V. Neimark, Density functional theory of adsorption in spherical cavities and pore size characterization of templated nanoporous silicas with cubic and three-dimensional hexagonal structures, *Langmuir.* 18 (2002) 1550–1560. <https://doi.org/10.1021/la0107594>.
- [81] C.A. Emeis, Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts, *J. Catal.* 141 (1993) 347–354. <https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1145>.
- [82] E. Scolari, Estudo do efeito dos parâmetros de síntese da Sn-MCM-41 e Sn-SBA-15

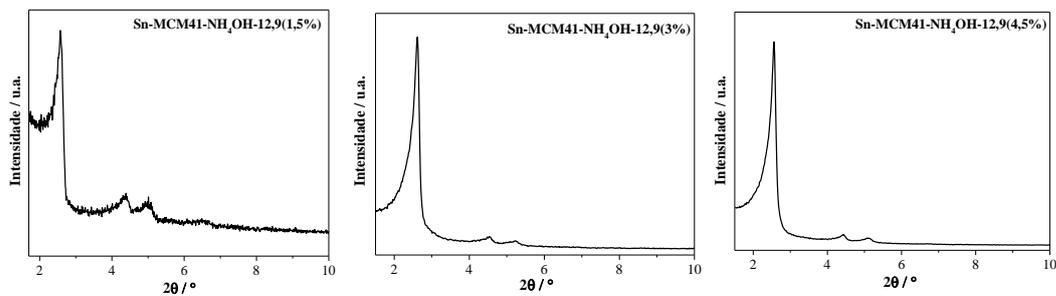
- em suas propriedades estruturais, texturais e catalíticas na isomerização da glicose., UFSCar, 2019.
- [83] J. Xu, Z. Luan, H. He, W. Zhou, L. Kevan, A Reliable Synthesis of Cubic Mesoporous MCM-48 Molecular Sieve, *Chem. Mater.* 10 (1998) 3690–3698. <https://doi.org/10.1021/cm980440d>.
- [84] T.W. Kim, F. Kleitz, B. Paul, R. Ryoo, MCM-48-like large mesoporous silicas with tailored pore structure: Facile synthesis domain in a ternary triblock copolymer-butanol-water system, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 7601–7610. <https://doi.org/10.1021/ja042601m>.
- [85] G. Øye, E. Axelrod, Y. Feldman, J. Sjöblom, M. Stöcker, Dielectric properties and Fourier transform IR analysis of MCM-48, Al-MCM-48 and Ti-MCM-48 mesoporous materials, *Colloid Polym. Sci.* 278 (2000) 517–523. <https://doi.org/10.1007/s003960050549>.
- [86] S.K. Brand, J.A. Labinger, M.E. Davis, Tin Silsesquioxanes as Models for the “open” Site in Tin-Containing Zeolite Beta, *ChemCatChem.* 8 (2016) 121–124. <https://doi.org/10.1002/cctc.201501067>.
- [87] S.G. Elliot, I. Tosi, S. Meier, J.S. Martinez-Espin, S. Tolborg, E. Taarning, Stoichiometric active site modification observed by alkali ion titrations of Sn-Beta, *Catal. Sci. Technol.* 9 (2019) 4339–4346. <https://doi.org/10.1039/C9CY01189G>.
- [88] Y. Sakamoto, M. Kaneda, O. Terasaki, D.Y. Zhao, J.M. Kim, G. Stucky, H.J. Shin, R. Ryoo, Direct imaging of the pores and cages of three-dimensional mesoporous materials, *Nature.* 408 (2000) 449–453. <https://doi.org/10.1038/35044040>.
- [89] F. Kleitz, Ordered Mesoporous Materials, in: *Handb. Heterog. Catal.*, 2008: pp. 178–219. <https://doi.org/10.1002/9783527610044>.
- [90] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2004. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-2303-3>.
- [91] T.R. Gaydhankar, P.N. Joshi, P. Kalita, R. Kumar, Optimal synthesis parameters and application of Sn-MCM-41 as an efficient heterogeneous catalyst in solvent-free Mukaiyama-type aldol condensation, *J. Mol. Catal. A Chem.* 265 (2007) 306–315. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.10.041>.
- [92] X. Yang, B. Lv, T. Lu, Y. Su, L. Zhou, Promotion effect of Mg on a post-synthesized Sn-Beta zeolite for the conversion of glucose to methyl lactate, *Catal. Sci. Technol.* 10 (2020) 700–709. <https://doi.org/10.1039/c9cy02376c>.
- [93] N.K. Mal, A. V. Ramaswamy, Hydroxylation of phenol over Sn-silicalite-1 molecular sieve: solvent effects, *J. Mol. Catal. A Chem.* 105 (1996) 149–158. [https://doi.org/10.1016/1381-1169\(95\)00204-9](https://doi.org/10.1016/1381-1169(95)00204-9).
- [94] and A.J.C. K. Chaudhari, T. K. Das, P. R. Rajmohanan, K. Lazar, y S. Sivasanker, Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties of Mesoporous Tin-Containing Analogs of MCM-41, *J. Catal.* 183 (1999) 281–291.
- [95] M.A. Mellmer, D. Martin Alonso, J.S. Luterbacher, J.M.R. Gallo, J.A. Dumesic, Effects of γ -valerolactone in hydrolysis of lignocellulosic biomass to monosaccharides, *Green Chem.* 16 (2014). <https://doi.org/10.1039/c4gc01768d>.
- [96] E.I. Gurbuz, J.M.R. Gallo, D.M. Alonso, S.G. Wettstein, W.Y. Lim, J.A. Dumesic, E.I. Gürbüz, J.M.R. Gallo, D.M. Alonso, S.G. Wettstein, W.Y. Lim, J.A. Dumesic, Conversion of hemicellulose into furfural using solid acid catalysts in gamma-valerolactone, *Angew. Chemie. Int. Ed. English.* 52 (2013) 1270–1274. <https://doi.org/10.1002/anie.201207334>.
- [97] Y. Román-Leshkov, M. Moliner, J.A. Labinger, M.E. Davis, Mechanism of glucose isomerization using a solid lewis acid catalyst in water, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 49 (2010) 8954–8957. <https://doi.org/10.1002/anie.201004689>.

- [98] G. Raveendra, M. Surendar, P.S. Sai Prasad, Selective conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over WO₃/SnO₂ catalysts, *New J. Chem.* 41 (2017) 8520–8529. <https://doi.org/10.1039/c7nj00725f>.
- [99] W. Hu, Z. Chi, Y. Wan, S. Wang, J. Lin, S. Wan, Y. Wang, Synergetic effect of Lewis acid and base in modified Sn-β on the direct conversion of levoglucosan to lactic acid, *Catal. Sci. Technol.* 10 (2020) 2986–2993. <https://doi.org/10.1039/d0cy00089b>.
- [100] R. Otomo, R. Kosugi, Y. Kamiya, T. Tatsumi, T. Yokoi, Modification of Sn-Beta zeolite: Characterization of acidic/basic properties and catalytic performance in Baeyer-Villiger oxidation, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 2787–2795. <https://doi.org/10.1039/c6cy00532b>.
- [101] V.L. Sushkevich, I.I. Ivanova, A. V. Yakimov, Revisiting Acidity of SnBEA Catalysts by Combined Application of FTIR Spectroscopy of Different Probe Molecules, *J. Phys. Chem. C.* 121 (2017) 11437–11447. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b02206>.
- [102] F. Thibault-Starzyk, A. Travert, J. Saussey, J.-C. Lavalley, Correlation between activity and acidity on zeolites: a high temperature infrared study of adsorbed acetonitrile, 1998.
- [103] S. Roy, K. Bakhmutsky, E. Mahmoud, R.F. Lobo, R.J. Gorte, Probing lewis acid sites in Sn-Beta zeolite, *ACS Catal.* 3 (2013) 573–580. <https://doi.org/10.1021/cs300599z>.
- [104] S. Li, T. Josephson, D.G. Vlachos, S. Caratzoulas, The origin of selectivity in the conversion of glucose to fructose and mannose in Sn-BEA and Na-exchanged Sn-BEA zeolites, *J. Catal.* 355 (2017) 11–16. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.09.001>.
- [105] T. Dallas Swift, H. Nguyen, A. Anderko, V. Nikolakis, D.G. Vlachos, Tandem Lewis/Brønsted homogeneous acid catalysis: conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural in an aqueous chromium(iii) chloride and hydrochloric acid solution, *Green Chem.* 17 (2015) 4725–4735. <https://doi.org/10.1039/c5gc01257k>.
- [106] J.S. Luterbacher, J.M. Rand, D.M. Alonso, J. Han, J.T. Youngquist, C.T. Marvelias, B.F. Pfleger, J.A. Dumesic, Nonenzymatic sugar production from biomass using biomass-derived γ-valerolactone, *Science* (80-.). 343 (2014) 277–280. <https://doi.org/10.1126/science.1246748>.
- [107] D.M. Alonso, S.G. Wettstein, J.A. Dumesic, Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass, *Green Chem.* 15 (2013) 584. <https://doi.org/10.1039/c3gc37065h>.
- [108] M.A. Mellmer, C. Sener, J.M.R. Gallo, J.S. Luterbacher, D.M. Alonso, J.A. Dumesic, Solvent effects in acid-catalyzed biomass conversion reactions, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 53 (2014) 11872–11875. <https://doi.org/10.1002/anie.201408359>.
- [109] J.A. Dumesic, J.M.R. Gallo, D. Alonso, Method to convert monosaccharides to 5-(hydroxymethyl) furfural (hmf) using biomass-derived solvents, 2014.
- [110] D.M. Alonso, J.M.R. Gallo, M.A. Mellmer, S.G. Wettstein, J.A. Dumesic, Direct conversion of cellulose to levulinic acid and gamma-valerolactone using solid acid catalysts, *Catal. Sci. Technol.* 3 (2013) 927–931. <https://doi.org/10.1039/C2CY20689G>.
- [111] C. Sanpitakseree, P. Bai, J.A. Dumesic, K. Ma, M.A. Mellmer, M. Neurock, B. Demir, Solvent-enabled control of reactivity for liquid-phase reactions of biomass-derived compounds, *Nat. Catal.* 1 (2018) 199–207. <https://doi.org/10.1038/s41929-018-0027-3>.
- [112] S. Saravanamurugan, M. Paniagua, J.A. Melero, A. Riisager, Efficient isomerization of glucose to fructose over zeolites in consecutive reactions in alcohol and aqueous media, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 5246–5249. <https://doi.org/10.1021/ja400097f>.

APÊNDICE

Tabela A 1. Razão entre os valores de 2θ para os planos (100), (110) e (200) obtidos pelos difratogramas de raios-X das amostras Sn-MCM-41.

Amostra	$2\theta_{(110)}/$ $2\theta_{(100)}$	$2\theta_{(200)}/$ $2\theta_{(100)}$	Amostra	$2\theta_{(110)}/$ $2\theta_{(100)}$	$2\theta_{(200)}/$ $2\theta_{(100)}$
Sn-MCM41-NH ₄ OH-12,9(1,5%)	1,70	1,95	Sn-MCM-41- TMAOH-12,4(3%)	-	-
Sn-MCM41-NH ₄ OH-12,9(3%)	1,74	2,00	Sn-MCM-41-TMAOH-12,9(3%)	-	-
Sn-MCM41-NH ₄ OH-12,9(4,5%)	1,73	2,00	Sn-MCM-41-TMAOH-12,9(1,5%)	-	-
Sn-MCM41-NH ₄ OH-12,4(3%)	1,74	2,00	Sn-MCM-41-TMAOH-12,9(3%)	-	-
Sn-MCM41-NH ₄ OH-12,9(3%)	1,73	2,00	Sn-MCM-41-TMAOH-12,9(4,5%)	-	-
Sn-MCM41-NH ₄ OH-13,4(3%)	1,73	2,00	Sn-MCM-41-TMAOH-12,9(3%)-25C	1,97	2,36
Sn-MCM41-NH ₄ OH-12,9(3%)-25C	1,70	1,96	Sn-MCM-41-TMAOH-12,9(3%)-50C	1,73	1,98
Sn-MCM41-NH ₄ OH-12,9(3%)-50C	1,73	2,00	Sn-MCM-41-TMAOH-12,9(3%)-75C	2,10	2,42
Sn-MCM-41-NH ₄ OH-12,9-3%-75C	1,73	2,00			



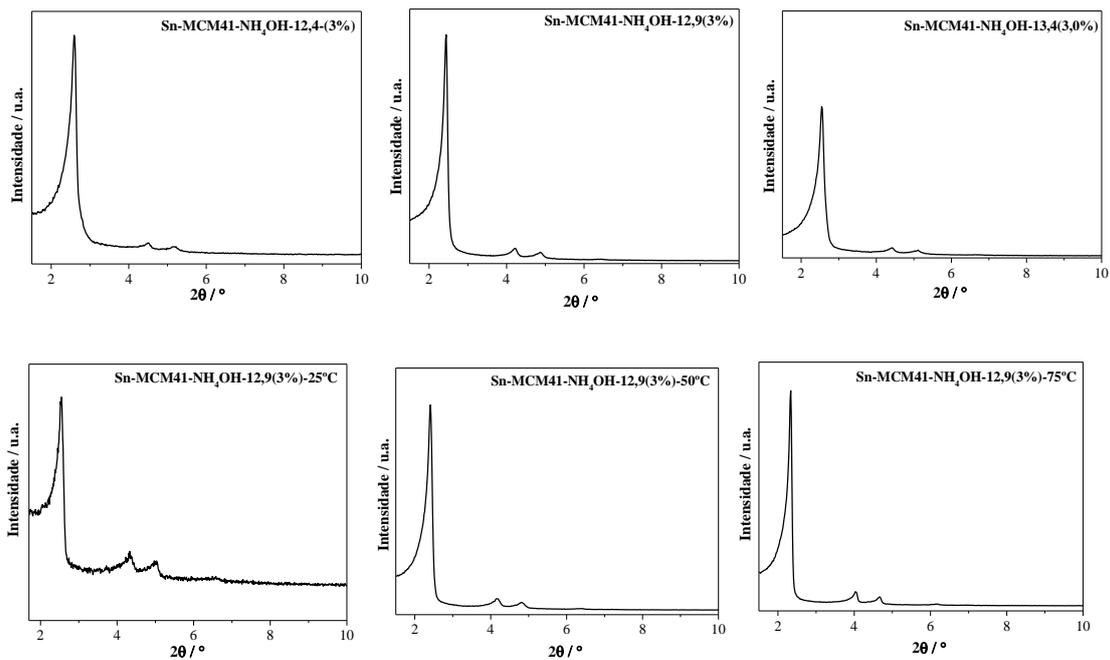
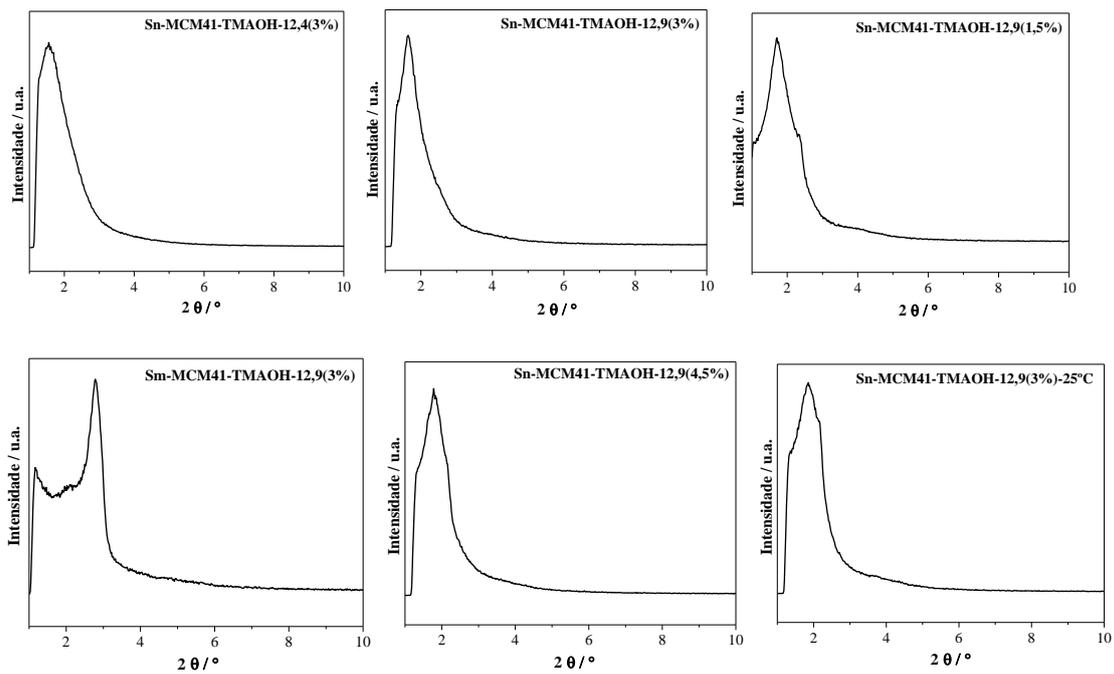


Figura A 1. Difratoogramas de raios-x para os materiais MCM-4-NH₄OH.



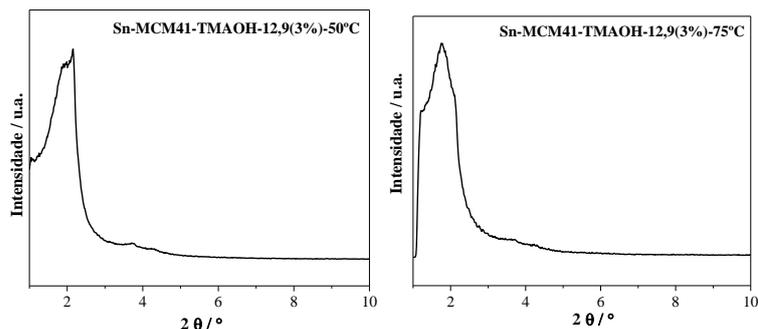


Figura A 2. Difratomogramas de raios-X para os materiais MCM-41-TMAOH.

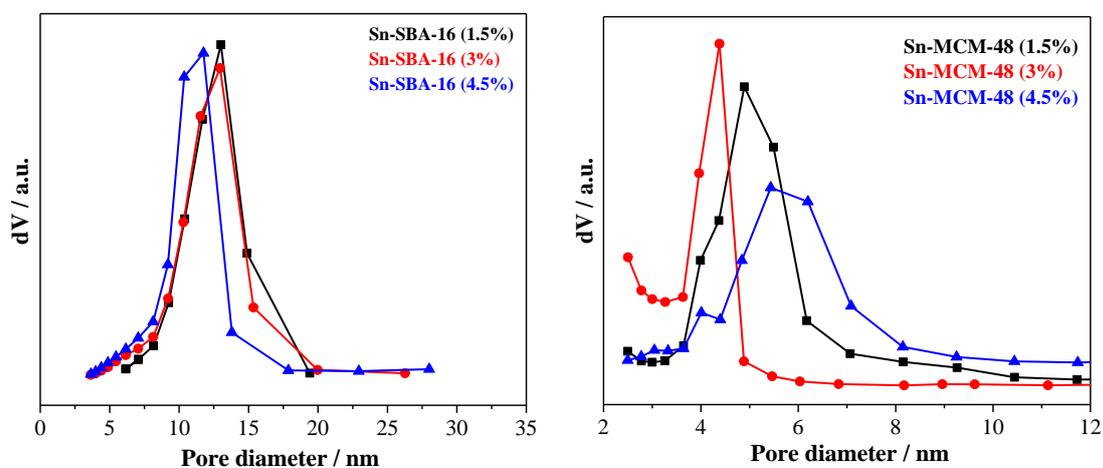
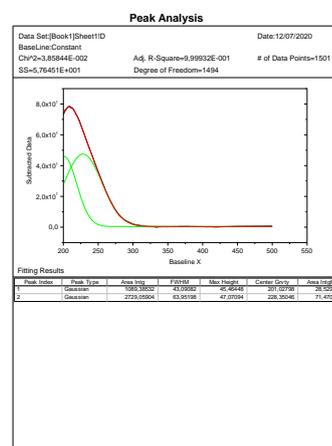
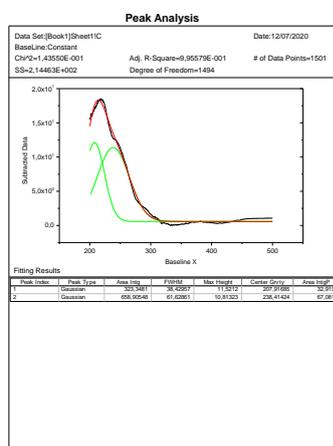
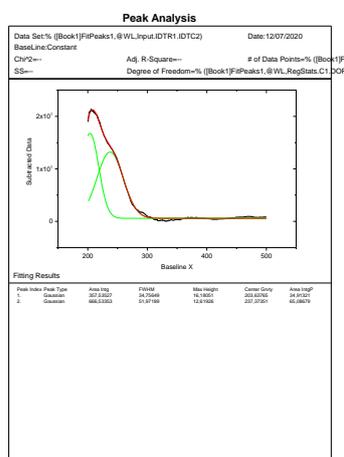
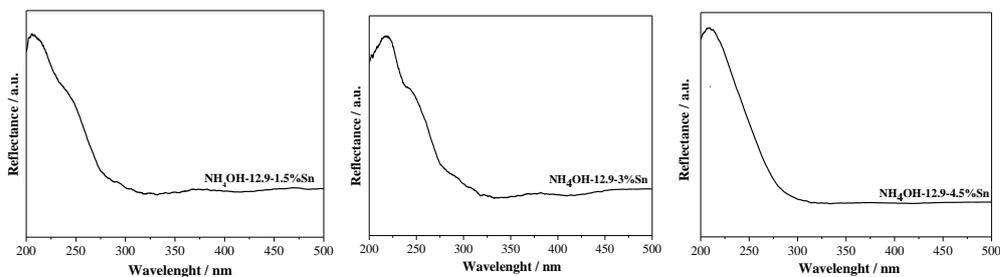
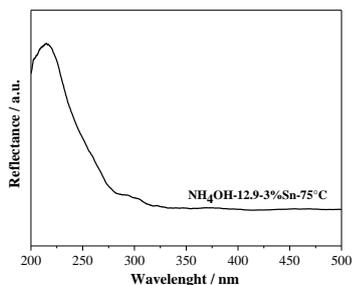
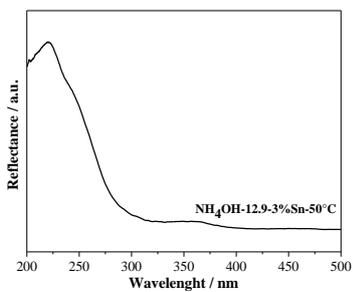
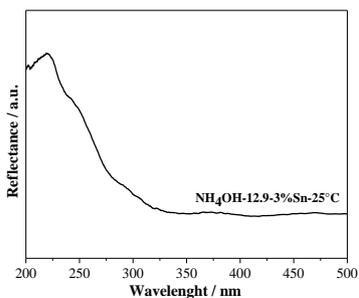
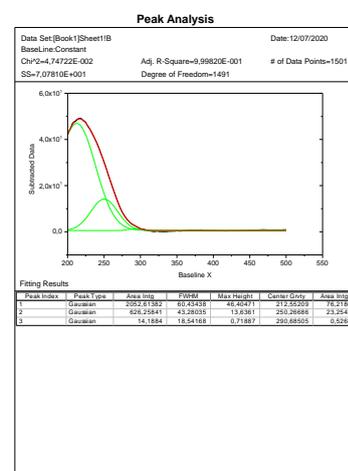
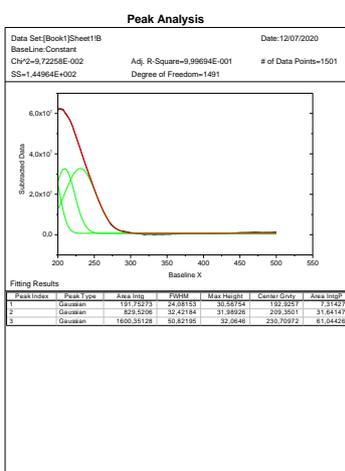
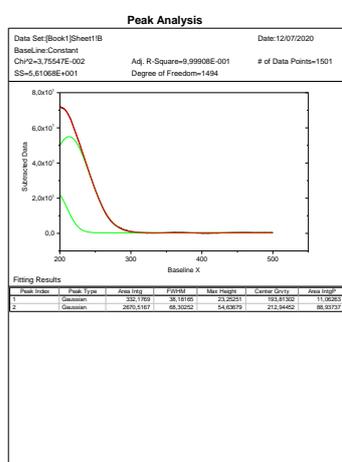
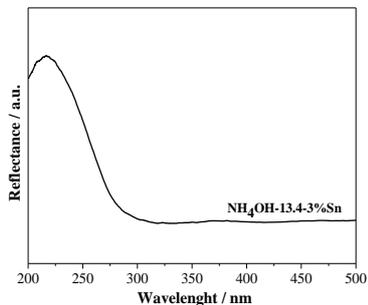
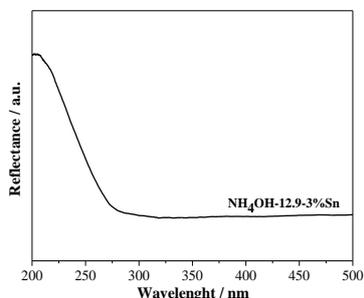
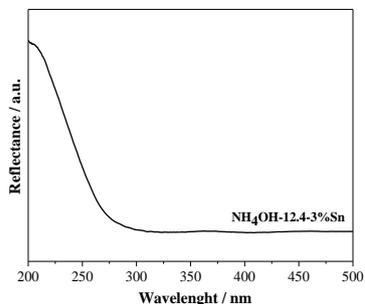


Figura A 3. Distribuição de tamanho de poros obtido pelo método BJH para isothermas de fissorção de nitrogênio à -196°C .





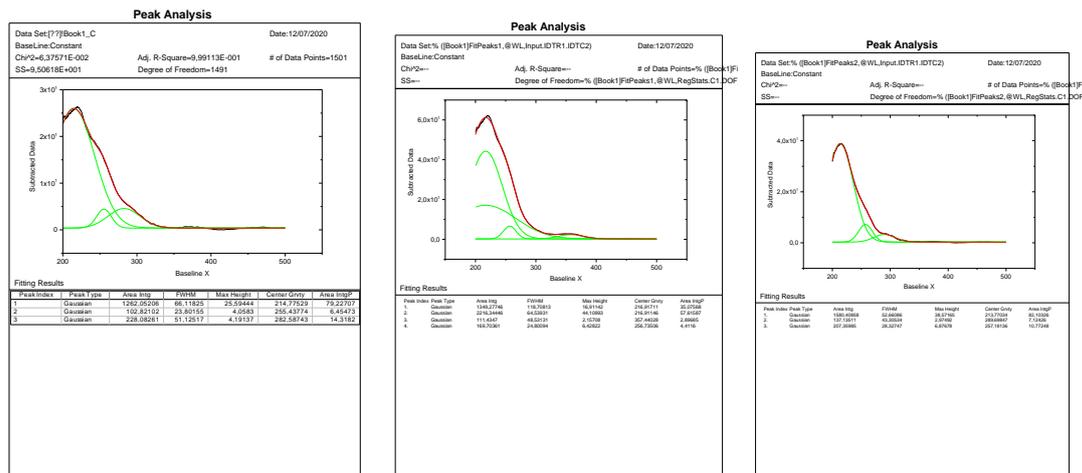


Figura A 4. Espectros de refletância difusa na região do UV-Vis para as amostras NH₄OH-MCM-41 e suas respectivas deconvoluções.

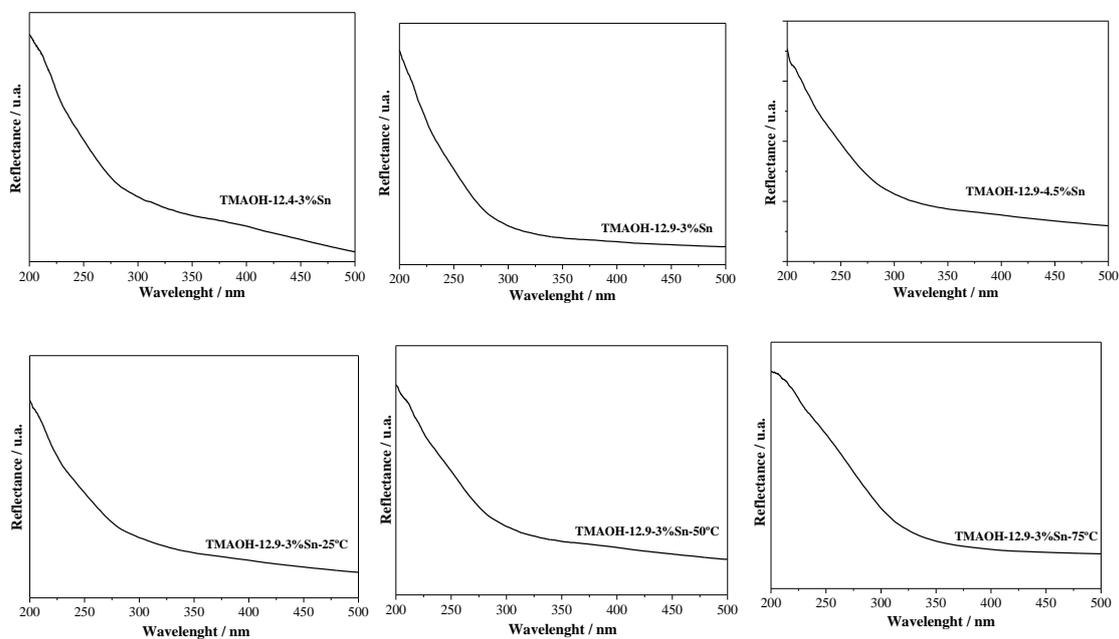


Figura A 5. Espectros de refletância difusa na região do UV-Vis para as amostras TMAOH-MCM-41.

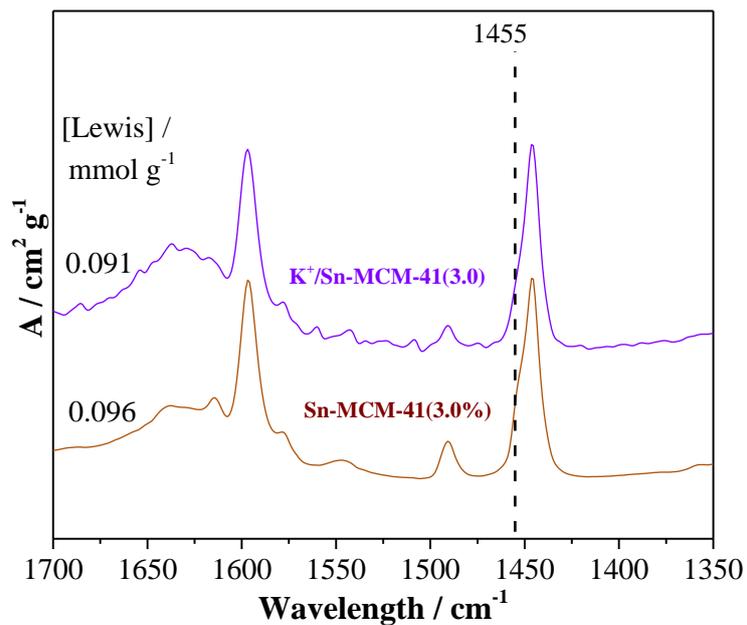
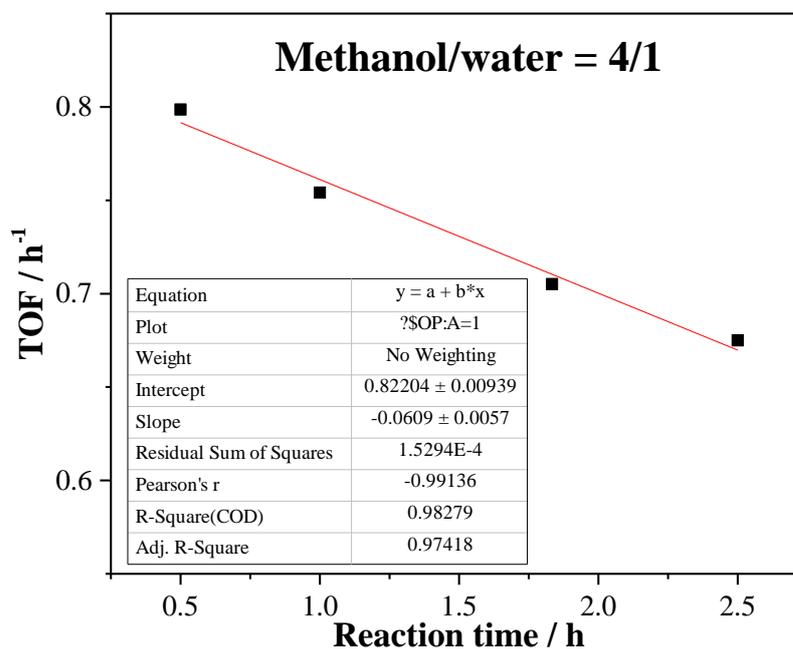


Figura A 6. Comparação dos espectros de FTIR normalizados após adsorção e subsequente desorção de piridina a 100 °C para Sn-MCM-41 e K⁺/Sn-MCM-41.



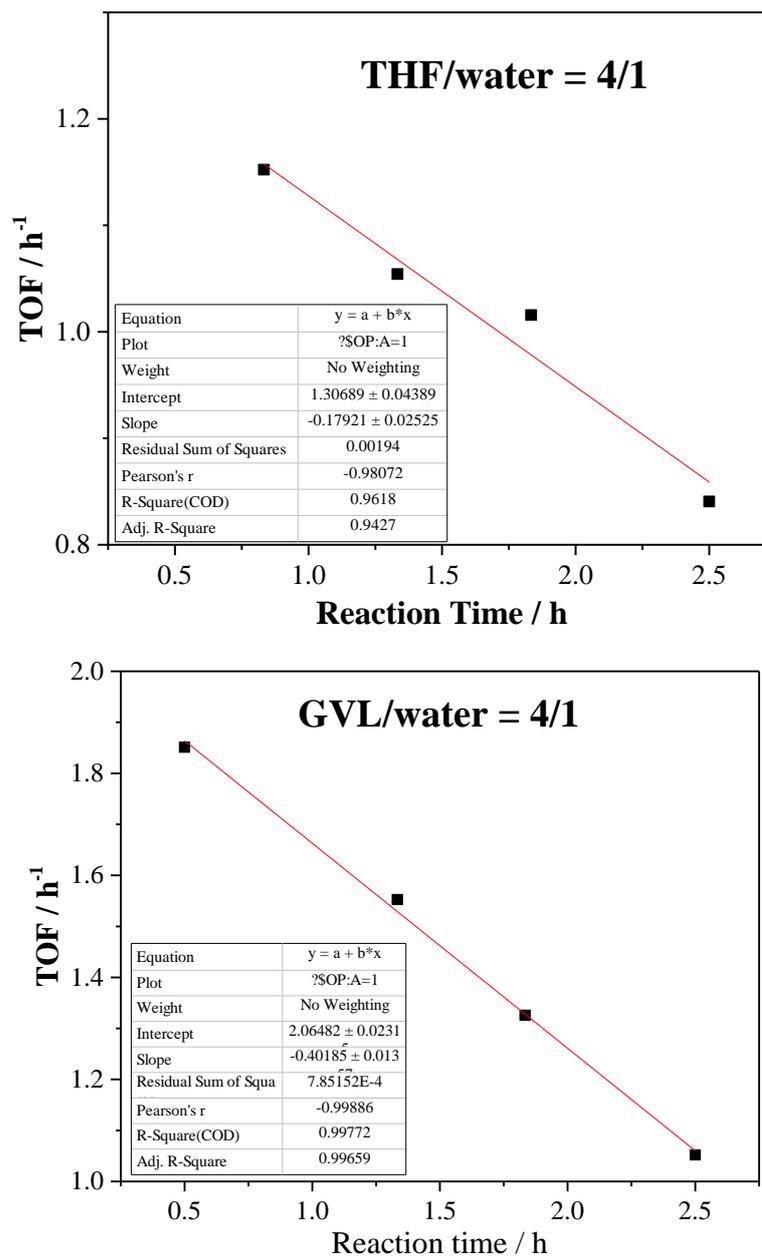


Figura A 7. Frequência de *Turnover* em função do tempo de reação para as reações realizadas em metanol, THF, ou GVL contendo 20 % em peso de água para o catalisador Sn-SBA-15-0,049M(3%).

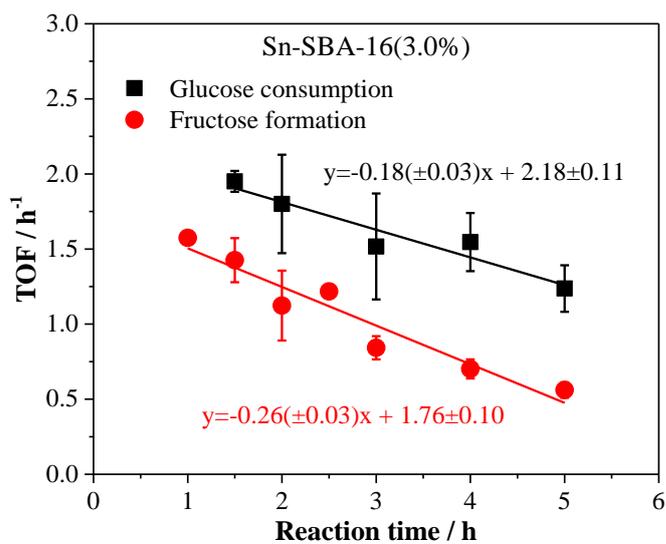
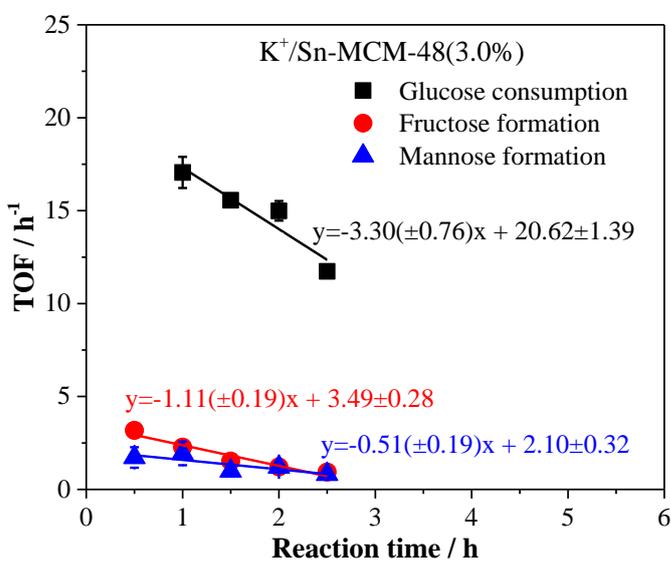
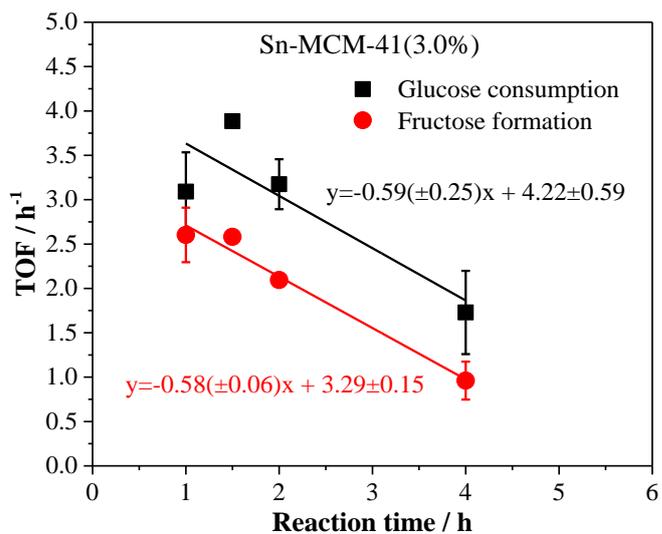


Figura A 8. Determinação do TOF inicial por meio do ajuste linear do gráfico TOF em função do tempo de reação.