

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

BRUNA EZEQUIELLE BERNARDES COSTA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ESTANOSSILICATOS MESOPOROSOS  
PARA APLICAÇÃO EM ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LEVULÍNICO**

Maceió – AL

2021

BRUNA EZEQUIELLE BERNARDES COSTA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ESTANOSSILICATOS MESOPOROSOS  
PARA APLICAÇÃO EM ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LEVULÍNICO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Química na área de Química Inorgânica e subárea de concentração Catálise Heterogênea com linhas de pesquisa em catálise molecular e de superfície.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Simoni M. P. Meneghetti  
Coorientador: Prof. Dr. Antonio O. S. da Silva

Maceió – AL

**Catálogo na Fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

C837s Costa, Bruna Ezequielle Bernardes.  
Síntese e caracterização de etanossilicatos mesoporosos para aplicação em esterificação do ácido levulínico / Bruna Ezequielle Bernardes Costa. – 2021.  
85 f. : il., grafs., tabs. color.

Orientadora: Simoni Margareti Plentz Meneghetti.  
Co-orientador: Antônio Osimar Sousa da Silva.  
Tese (doutorado em ciências) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2021.

Bibliografia: f. 76-85.

1. Catálise heterogênea. 2. Catalisadores mesoporosos. 3. Estanossilicatos. 4. Ácido levulínico. I. Título.

CDU: 66.097:547.484.4



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E  
BIOTECNOLOGIA

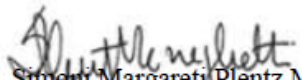


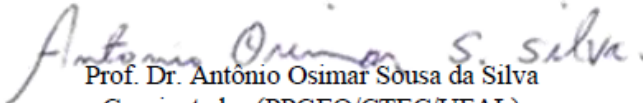
BR 104 Km14, Campus A. C. Simões  
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins  
57072-970, Maceió-AL, Brasil  
Fone: (82) 3214-1144  
Email: ppgqb.ufal@gmail.com


## FOLHA DE APROVAÇÃO

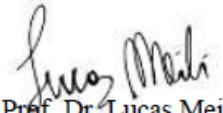
Membros da Comissão Julgadora da Defesa de Tese da Doutoranda **BRUNA EZEQUIELLE BERNARDES COSTA** intitulada: “**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ESTANOSSILICATOS MESOPOROSOS PARA APLICAÇÃO EM ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LEVULÍNICO**”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no dia 20 de agosto de 2021, às 9h, por meio de videoconferência.

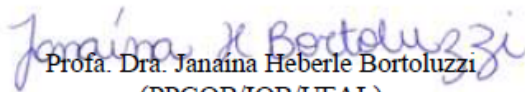
Comissão Examinadora:

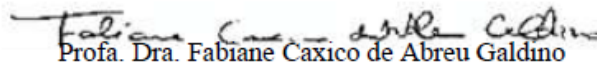
  
Prof. Dra. Simone Margareti Plentz Meneghetti  
Orientadora (PPGQB/IQB/UFAL)

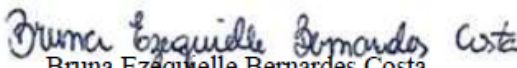
  
Prof. Dr. Antônio Osimar Sousa da Silva  
Coorientador (PPGEQ/CTEC/UFAL)

  
Prof. Dr. Wagner Alves Carvalho  
(PPGQ/UFABC)

  
Prof. Dr. Lucas Meili  
(PPGEQ/CTEC/UFAL)

  
Prof. Dra. Janaina Heberle Bortoluzzi  
(PPGQB/IQB/UFAL)

  
Prof. Dra. Fabiane Caxico de Abreu Galdino  
(PPGQB/IQB/UFAL)

  
Bruna Ezequielle Bernardes Costa  
(Doutoranda)

## AGRADECIMENTOS

- A minha família, meu namorado, meus amigos e especialmente ao meu avô (*in memoriam*), pelo suporte, conforto e carinho;
- A Universidade Federal de Alagoas (UFAL), Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia (PPGQB) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq);
- A Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Simoni Margareti Plentz Meneghetti, pela orientação, conhecimentos passados e apoio acadêmico;
- Ao Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva, pela oportunidade da coorientação e conhecimentos passados;
- Aos professores que compõem a banca, pelas contribuições;
- Aos colegas e amigos de laboratório pelo auxílio e planejamento de experimentos, análises e discussões técnicas;
- Ao Grupo de Catálise e Reatividade Química e Laboratório de Síntese e Caracterização de Catalisadores;
- A todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

Diga-me e eu esquecerei.  
Ensine-me e eu me lembrarei.  
Envolve-me e eu aprenderei.  
(Benjamin Franklin)

## RESUMO

Diante dos problemas associados ao uso dos combustíveis fósseis, muitas pesquisas têm se dedicado ao desenvolvimento de tecnologias que promovam a utilização de matérias-primas renováveis. A catálise apresenta-se em posição de destaque, pois o desenvolvimento de catalisadores que sejam eficientes e seletivos é um dos principais desafios tecnológicos enfrentados atualmente, atrelado às preocupações ambientais e econômicas. Dentre os sólidos com potencial catalítico têm se destacado as peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM41 devido às suas propriedades, tais como elevadas áreas superficiais, distribuição uniforme de tamanho de poros e elevada capacidade de troca iônica. Diante disso, no presente trabalho foi estudado o desenvolvimento de materiais a base de sílica do tipo peneiras moleculares mesoporosas (MCM41), modificadas com estanho via síntese direta e pelo método não-hidrotérmico. A inserção do estanho na estrutura da MCM41 teve o objetivo de gerar sítios ácidos nos mesmos, com vistas a sua aplicação na conversão de biomassa, para a obtenção de insumos químicos de elevado interesse industrial. As amostras sintetizadas foram caracterizadas por Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (DRX), Análise termogravimétrica (TG/dTG), Isotermas de Adsorção e Dessorção em nitrogênio líquido a 77K, Espectroscopia de refletância difusa no ultravioleta-visível (DRS), determinação da acidez superficial por análise termogravimétrica, Espectroscopia da Região do Infravermelho com Piridina, Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD), Temperatura programada de redução (TPR), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Microscopia eletrônica de Transmissão (MET), Espectrômetria ótica de emissão atômica por plasma de acoplamento indutivo (ICP OES) e foram submetidas a avaliação catalítica e de estabilidade. Os resultados mostram que é possível incorporar estanho na estrutura da MCM41, e os materiais modificados se tornaram mais ativos nas reações investigadas. Observou-se que o método não-hidrotérmico foi eficaz para obtenção dos materiais com alto grau de ordenação, elevada acidez e atividades catalíticas promissoras na reação de esterificação do ácido levulínico com os diferentes álcoois. O tamanho da cadeia exerceu menor influência na diminuição da taxa de conversão do que a natureza do álcool que levou a conversões mais baixas para álcoois secundários e terciários. Todos os materiais se mostraram estáveis e reutilizáveis nas condições reacionais estudadas.

**Palavras-chave:** Conversão de Biomassa. Catálise heterogênea. Catalisadores Mesoporosos. Estanossilicatos . Ácido levulínico.

## ABSTRACT

In face of problems associated with the use of fossil fuels, many researches have been dedicated to the development of technologies that promote the use of renewable raw materials. Among the solids with catalytic potential, the mesoporous molecular sieves of the MCM41 type have been highlighted due to their properties, such as high surface areas, uniform pore size distribution and high ion exchange capacity. Therefore, the present work studied the development of materials based on silica, such as mesoporous molecular sieves (MCM41), modified with tin via direct synthesis and by the non-hydrothermal method. The insertion of tin in the structure of MCM41 had the objective of generating acidic sites in them, with a view to its application in the conversion of biomass, in order to obtain chemical inputs of high industrial interest. The synthesized samples were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (DRX), Thermogravimetric analysis (TG/dTG), Adsorption and Desorption Isotherms in liquid nitrogen at 77K, Diffuse ultraviolet-visible reflectance spectroscopy (DRS), determination of surface acidity by thermogravimetric analysis , Infrared Region Spectroscopy with Pyridine, Temperature Programmed Ammonia Desorption (TPD), Temperature Programmed Reduction (TPR), Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM), Plasma Atomic Emission Optical Spectrometry coupling (ICP OES) and were subjected to catalytic and stability evaluation. The results show that it is possible to incorporate tin in the MCM41 structure, and the modified materials became more active in the investigated reactions. It was observed that the non-hydrothermal method was effective in obtaining materials with a high degree of ordering, high acidity and promising catalytic activities in the esterification reaction of levulinic acid with different alcohols. Chain size had less influence in decreasing the conversion rate than the nature of the alcohol which led to lower conversions to secondary and tertiary alcohols. All materials proved to be stable and reusable under the studied reaction conditions.

**Keywords:** Biomass Conversion; Heterogeneous Catalysis; Mesoporous Catalysts; Tin Silicate; levulinic acid.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Estrutura da biomassa lignocelulósica. ....	17
Figura 2. Estrutura da celulose. ....	18
Figura 3. Representação das ligações inter e intramoleculares nas cadeias de celulose.....	18
Figura 4. Produtos derivados <i>das hemiceluloses</i> . ....	19
Figura 5. Derivados Químicos da Glicose. ....	21
Figura 6. Reações de conversão da Glicose. ....	22
Figura 7. Moléculas de plataforma obtidas a partir da biomassa lignocelulósica. ....	23
Figura 8. Derivados do ácido levulínico. ....	25
Figura 9. Mecanismo da reação de esterificação etílica do ácido levulínico, (a) catalisada por sítios ácidos de Bronsted e (b) catalisada por sítios ácidos de Lewis.....	27
Figura 10. Reação intermediária de desidratação do ácido levulínico, formando a angelica lactona .....	27
Figura 11. Representação da família M41S: a) MCM41; b) MCM48 e c) MCM50. ....	29
Figura 12. Representações dos sítios ácidos formados pelo estanossilicatos com Sn(IV). ....	33
Figura 13. Representações dos sítios ácidos formados pelo estanossilicatos com Sn(II).....	34
Figura 14. Materiais sintetizados nesse trabalho. ....	41
Figura 15. Perfis térmicos (TG / dTG) da MCM-41 antes da etapa de calcinação. ....	51
Figura 16. Perfis térmicos (TG / dTG) da MCM-41; MCM-41-80; SnMCM-41; SnMCM-41-80.....	52
Figura 17. Espectros de FTIR do CTAB; MCM-41 antes da calcinação; MCM-41-25; MCM-41-80; SnMCM-41-25; SnMCM-41-80.....	53
Figura 18. Espectros DRS UV-vis da MCM-41-25; MCM-41-80; SnMCM-41-25; SnMCM-41-80 .....	54
Figura 19. (a) Isotermas de adsorção dessorção de N <sub>2</sub> e (b) Padrões de DRX a baixo ângulo da MCM-41-25; MCM-41-80; SnMCM-41-25; SnMCM-41-80, respectivamente.....	55
Figura 20. Difractogramas de Raio-X da MCM-41-25, MCM-41-80, SnMCM-41-25 e SnMCM-41-80.....	58
Figura 21. TPR-H <sub>2</sub> da MCM-41-25; Mistura física MCM-41/SnO <sub>2</sub> ; SnMCM-41-25; SnMCM-41-80; SnO <sub>2</sub> .....	59
Figura 22. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos materiais: (a) MCM-41-25 (b)Sn-MCM-41-25; (c) Sn-MCM-41-80.....	60
Figura 23. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos materiais: (a) Sn-MCM-41-25; (b) Sn-MCM-41-80. ....	61
Figura 24. Análises termogravimétricas para determinação da acidez superficial.....	61
Figura 25. Perfis de TPD-NH <sub>3</sub> dos estanossilicatos .....	62
Figura 26. FTIR de piridina dos materiais: (a) MCM-41-25; (b) MCM-41-80; (c) Sn-MCM-41-25; (d) Sn-MCM-41-80.....	63
Figura 27. Conversão na reação de esterificação do ácido levulínico .....	65
Figura 28. Ataque à carbonila por sítios ácidos de Bronsted e de Lewis.....	67
Figura 29. Avaliação do efeito do álcool na conversão para os materiais: (a) SnMCM-41-25; (b) SnMCM-41-80. ....	69
Figura 30. Estudo da lixiviação como diferentes álcoois para os estanossilicatos : (a) SnMCM-41-25/Metanol; (b) SnMCM-41-80/Metanol; (c) SnMCM-41-25/Etanol; (d)	

SnMCM-41-80/Etanol; (e)SnMCM-41-25/Propanol; (f) SnMCM-41-80/Propanol ; (g) SnMCM-41-25/Butanol; (h) SnMCM-41-80/Butanol.....	70
Figura 31. Estudo da estabilidade para os materiais: (a) SnMCM-41-25; (b) SnMCM-41-80	71

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Sínteses de estanossilicatos relatadas na literatura. ....	36
Tabela 2. Lista de reagentes utilizados para as sínteses. ....	40
Tabela 3. Lista de reagentes utilizados para as reações. ....	40
Tabela 4. Propriedades texturais dos materiais sintetizados de acordo com o BET e DRX....	56
Tabela 5. Quantificação da acidez total superficial das amostras por adsorção de piridina ....	62
Tabela 6. Força e quantidade de sítios ácidos obtidos por TPD-NH <sub>3</sub> .....	63
Tabela 7. Densidade de sítios ácidos de Bronsted e de Lewis presentes nos catalisadores .....	64
Tabela 8. Álcoois utilizados nas reações.....	68

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. OBJETIVOS.....	16
2.1. OBJETIVO GERAL.....	16
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1. BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA.....	17
3.1.1. Celulose.....	18
3.1.2. Hemicelulose.....	19
3.2. BIORREFINARIA LIGNOCELULÓSICA.....	20
3.3. ÁCIDO LEVULÍNICO.....	23
3.3.1. Reação de esterificação do ácido levulínico.....	25
3.4. CATÁLISE.....	28
3.5. MATERIAIS MESOPOROSOS/MCM41.....	29
3.6. MODIFICAÇÃO DA MCM41, PARA GERAÇÃO DE SÍTIOS ÁCIDOS ESTANOSSILICATOS.....	31
3.6.1. Histórico e desenvolvimento dos estanossilicatos.....	32
3.6.2. Métodos de síntese.....	35
3.6.2.1. Síntese direta.....	38
3.6.2.2. Síntese indireta.....	38
3.6.2.3. Troca iônica.....	38
3.6.2.4. Impregnação.....	39
4. METODOLOGIA.....	40
4.1. REAGENTES.....	40
4.2. SÍNTESE DOS CATALISADORES.....	41
4.2.1. Síntese da MCM-41-25.....	41
4.2.2. Síntese da MCM-41-80.....	41
4.2.3. Síntese da Sn-MCM-41-25.....	42
4.2.4. Síntese da SnMCM-41-80.....	42
4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	42
4.3.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier.....	42
4.3.2. Difração de Raio X.....	43
4.3.2.1. Alto ângulo.....	43
4.3.2.2. Baixo ângulo.....	43

4.3.3.	Espectroscopia de refletância difusa no ultravioleta-visível (DRS).....	44
4.3.4.	Análise termogravimétrica (TG/dTG) .....	44
4.3.5.	Isotermas de Adsorção e Dessorção em nitrogênio líquido a 77K.....	45
4.3.6.	Determinação da acidez superficial .....	45
4.3.7.	Temperatura programada de redução (TPR).....	46
4.3.8.	Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD) .....	46
4.3.9.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	47
4.3.10.	Microscopia eletrônica de Transmissão (MET).....	47
4.3.11.	Espectrômetria ótica de emissão atômica por plasma de acoplamento indutivo (ICP OES) 47	
4.3.12.	Espectroscopia da Região do Infravermelho com Piridina .....	47
4.4.	TESTES CATALÍTICOS .....	48
4.4.1.	Esterificação do ácido levulínico.....	48
4.4.2.	Avaliação da estabilidade.....	49
4.4.2.1.	<i>Lixiviação na reação de esterificação</i> .....	50
4.4.2.2.	<i>Avaliação da vida útil do catalisador (desativação)</i> .....	50
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
5.1.	SÍNTESE DO CATALISADOR .....	51
5.2.	AVALIAÇÃO CATALÍTICA .....	65
5.2.1.	Avaliação do efeito do catalisador na esterificação do ácido levulínico com metanol .....	65
5.2.2.	Avaliação do efeito do álcool na reação de esterificação do ácido levulínico ...	68
5.3.	AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE .....	69
5.3.1.	Estudo da lixiviação da espécie ativa para o meio reacional .....	69
5.3.2.	Estudo da reutilização dos catalisadores.....	71
6.	CONCLUSÃO.....	73
	REFERÊNCIAS .....	77

## 1. INTRODUÇÃO

A redução das reservas de combustíveis fósseis, somado ao aumento contínuo na demanda energética levam à busca pelo desenvolvimento de tecnologias que promovam a utilização de fontes alternativas para produção de combustíveis e insumos químicos. Nesse contexto, destaca-se a biomassa, por ser uma fonte abundante de carbono capaz de produzir de maneira sustentável combustíveis, produtos químicos e energia, sendo uma importante alternativa para suprir a demanda da indústria petroquímica. Assim, tem sido crescente o número de pesquisas desenvolvidas com o objetivo de aprimoramento dos processos industriais a fim de obter melhor utilização dos recursos naturais via processos considerados limpos, em que haja o mínimo desperdício dos insumos indispensáveis para tais (ZHAO; DAMGAARD; CHRISTENSEN, 2018; ADEKUNLE; ORSAT; RAGHAVAN, 2016; LIMAYEM; RICKE, 2012; LF SCHUCHARDT, MARCELO L. RIBEIRO, 2001).

No que tange o desenvolvimento de novos materiais, a catálise apresenta-se em posição de destaque, sendo importante ressaltar ainda que cerca de 90% dos processos industriais já estabelecidos a utilizam. Assim, ela se faz essencial no desenvolvimento de processos que atendam também às demandas de sustentabilidade (ZHAO; DAMGAARD; CHRISTENSEN, 2018; ADEKUNLE; ORSAT; RAGHAVAN, 2016; LIMAYEM; RICKE, 2012; AKRAM et al., 2018).

A escolha do catalisador é fundamental no desenvolvimento do processo, pois pode impactar diretamente na sua viabilidade. Os catalisadores podem ser homogêneos, heterogêneos e enzimáticos. Dentre esses se destacam os catalisadores heterogêneos, devido as suas propriedades, principalmente a facilidade de separação dos produtos de reação, a obtenção de produtos com alto grau de pureza e a possibilidade de regeneração e de reutilização (ALAM et al., 2020; ASTRUC; LU; ARANZAES, 2005).

Diante da utilização crescente de catalisadores heterogêneos uma série de estudos tem sido realizada para entender as suas formas de obtenção e características, a fim de tornar a sua aplicabilidade industrial viável. Para tanto os catalisadores devem possuir as propriedades essenciais de um catalisador em relação aos reagentes que são a atividade, seletividade e estabilidade. (ALAM et al., 2020; ASTRUC; LU; ARANZAES, 2005; MARAKATTI et al., 2016)

Na catálise heterogênea, o fenômeno de adsorção tem muita importância, pois pelo menos um dos reagentes deve interagir com a superfície do catalisador durante um período

significativo, assim é importante obter altas áreas superficiais e conhecer os centros ativos dos catalisadores (ASTRUC; LU; ARANZAES, 2005; LANZAFAME et al., 2012).

No que tange às altas áreas superficiais e exposição de sítios ativos, destacam-se os materiais mesoporosos ordenados, dentre eles a MCM-41, que tem despertado grande interesse no meio científico principalmente devido as suas principais propriedades, como porosidade, elevada área superficial e elevada capacidade de troca iônica, o que permite funcionalizar a superfície destes materiais para aplicações específicas (WU et al., 2012; DIEZ; ALVAREZ; VOLPE, 2015). No entanto eles apresentam baixa atividade catalítica, pois apresentam uma estrutura de sílica quimicamente inerte. Assim, a introdução de espécies ativas, tais como óxidos metálicos ou íons de metais nesses materiais, possibilitam o preparo de catalisadores inovadores (LEHMANN et al., 2012; GRZYBEK et al., 2018).

Diante do exposto, com vistas a aplicação catalítica da MCM41 uma série de pesquisas tem se desenvolvido com o objetivo de incorporar metais em sua estrutura, que leva um desbalanceamento de cargas e a necessidade de compensação iônica, o que influencia diretamente na atividade catalítica do material (CHAUDHARI et al., 1999; CHEN et al., 2015; LI et al., 2014).

Com relação a inserção de metais na peneira molecular, um metal que vem se destacando devido às suas características quando incorporado ao MCM41 é o estanho. Quando o átomo de Si(IV) é substituído pelo de Sn(IV) há aumento de sítios ácidos, conduzindo a uma melhoria significativa da sua atividade catalítica e seletividade desses materiais (SANTOS, 2017; SANTOS; SILVA; MENEGHETTI, 2019; CHEN et al., 2015).

Diante do exposto, com esse trabalho busca-se desenvolver catalisadores a base de MCM41 modificado com estanho (estanossilicatos), para posterior caracterização, avaliando a influência da temperatura de síntese nas propriedades e na atividade catalítica, na esterificação do ácido levulínico com diferentes álcoois.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1.OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar estanossilicatos mesoporosos, a fim de avaliar a influência da temperatura de síntese nas propriedades e na atividade catalítica, na esterificação do ácido levulínico com diferentes álcoois.

### 2.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS

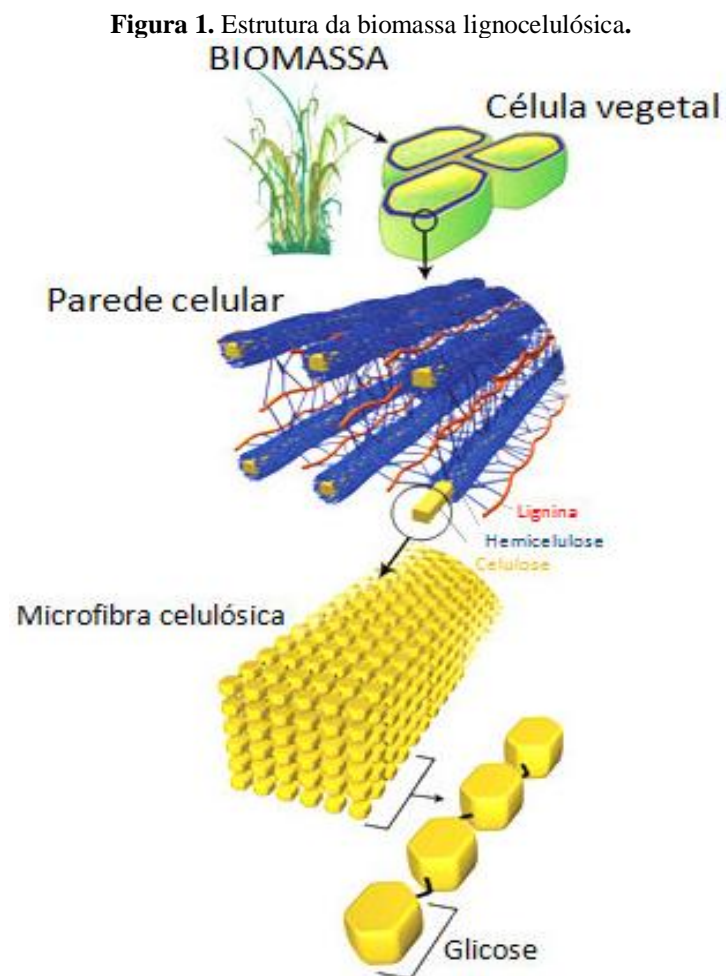
- (a) Sintetizar os catalisadores por via não-hidrotérmica, empregando 25 e 80°C;
- (b) Caracterizar os catalisadores sintetizados por diversas técnicas físico-químicas fundamentais de análise: técnicas espectroscópicas, microscópicas, termoanalíticas e de adsorção;
- (c) Avaliar a atividade catalítica dos materiais na reação de esterificação do ácido levulínico;
- (d) Avaliar a estabilidade dos catalisadores com testes de reutilização e lixiviação.



### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

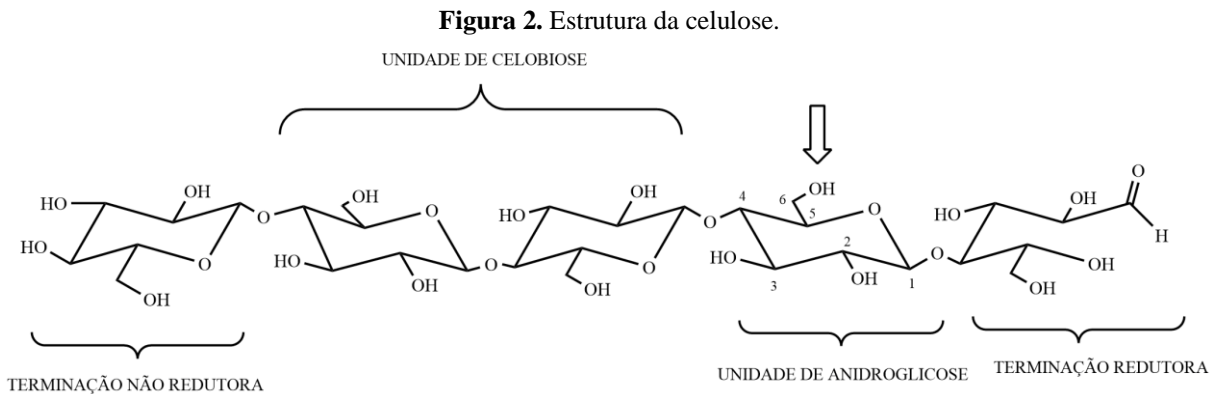
O material lignocelulósico, formado por células esclerenquimáticas (fibras), células parenquimáticas (medula) e células epidérmicas, é constituído majoritariamente por celulose, hemicelulose e lignina, Figura 1. (HAGHIGHI MOOD et al., 2013).



Fonte: SANTOS et al., 2012.

### 3.1.1. Celulose

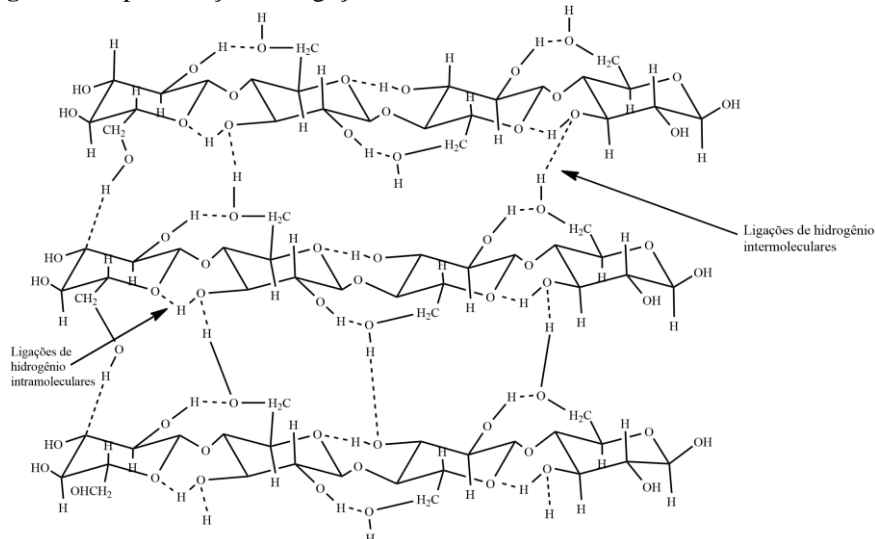
A celulose é um polissacarídeo extraordinariamente estável, que apresenta como unidade monomérica a  $\beta$ -D-glucose, unidas por ligações glicosídicas (Figura 2), que não são facilmente acessíveis (ZHANG; FANG, 2012; ADITIYA et al., 2016).



**Fonte:** ASTRUC; ARANZAES, 2005

A estrutura da celulose permite a formação de ligações de hidrogênio, como representado na Figura 3; porém, tais ligações quando transversalmente estabelecidas restringem a entropia da mistura, de modo que a variação de energia livre de dissolução não seja alcançada. Como consequência a solubilidade da celulose em água se torna termodinamicamente desfavorável. Assim, para a sua aplicação e transformação em insumos químicos, a celulose passa por processos de conversão e gera uma variedade de produtos. (ASTRUC; ARANZAES, 2005; ALAM et al., 2020).

**Figura 3.** Representação das ligações inter e intramoleculares nas cadeias de celulose.

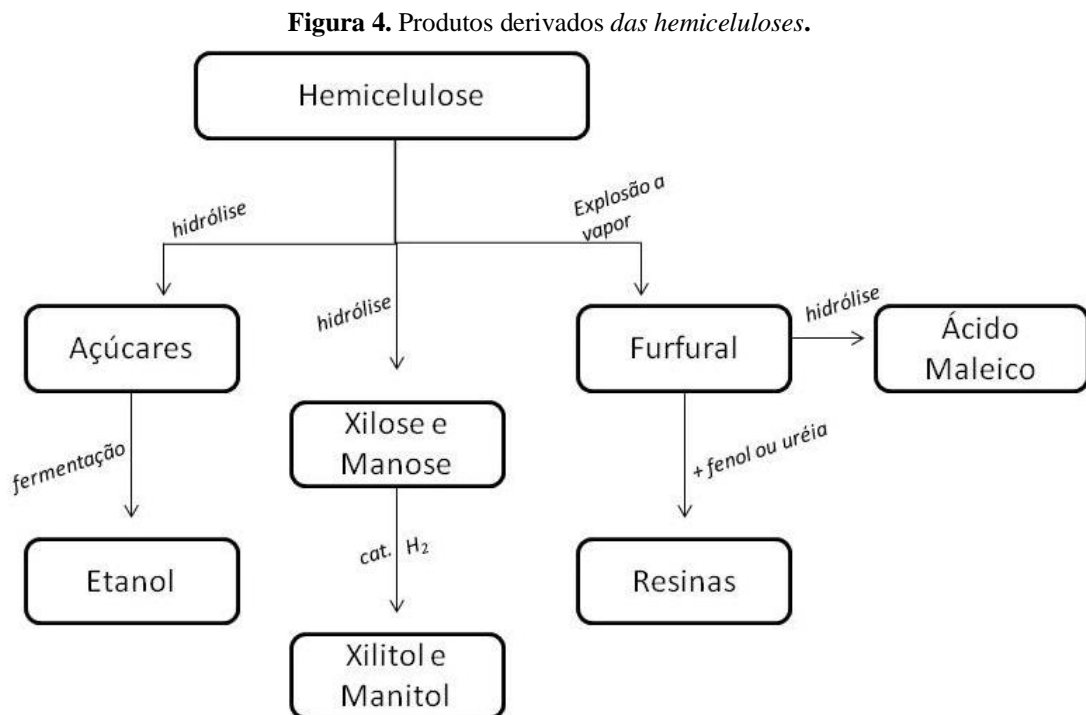


**Fonte:** OGEDA, 2010.

### 3.1.2. Hemicelulose

As hemiceluloses apresentam, além da glicose, uma variedade de outras unidades de açúcares com diferentes reatividades, como as pentoses (xilose, ramnose e arabinose), hexoses (glicose, manose e galactose), e os ácidos urônicos (KUMAR; GUPTA, 2008). Uma cadeia de hemicelulose típica é ramificada e mais curta do que a celulose, inibindo a formação de cristais, fazendo com que a hemicelulose seja muito mais fácil de hidrolisar do que a celulose (VAN DE VYVER et al., 2010).

As hemiceluloses quando hidrolisadas em açúcares (principalmente as pentoses) podem, ao passar pelo processo de fermentação e gerar o etanol. (KUHAD et al., 2011; ZHOU et al., 2013). Se as hemiceluloses forem pré-tratadas por explosão a vapor, obtém-se furfural como produto principal, que forma resinas com fenol ou uréia, ou forma ácido maléico ao ser hidrolisado (Figura 4). Pode-se ainda produzir, por hidrogenação catalítica, xilitol a partir de xilose e manitol (LF SCHUCHARDT, MARCELO L. RIBEIRO, 2001).



Fonte: SCHUCHARDT; RIBEIRO, 2001.

### 3.1.3 Lignina

A lignina é responsável por fortalecer as paredes das células do material, é hidrofóbica, amorfa e de alto peso molecular. As unidades de lignina, que apresentam um elevado número de interligações, estão unidas predominantemente por ligações etéreas. A lignina atua como um cimento entre as fibras e como um agente de enrijecimento no interior das fibras, essa força de adesão encontrada entre as fibras de celulose e a lignina é potencializada pela existência de ligações covalentes entre as cadeias de lignina e os constituintes da celulose e da hemicelulose (OGEDA; PETRI, 2010; KOBAYASHI et al., 2011; ARANTES; SADDLER, 2010).

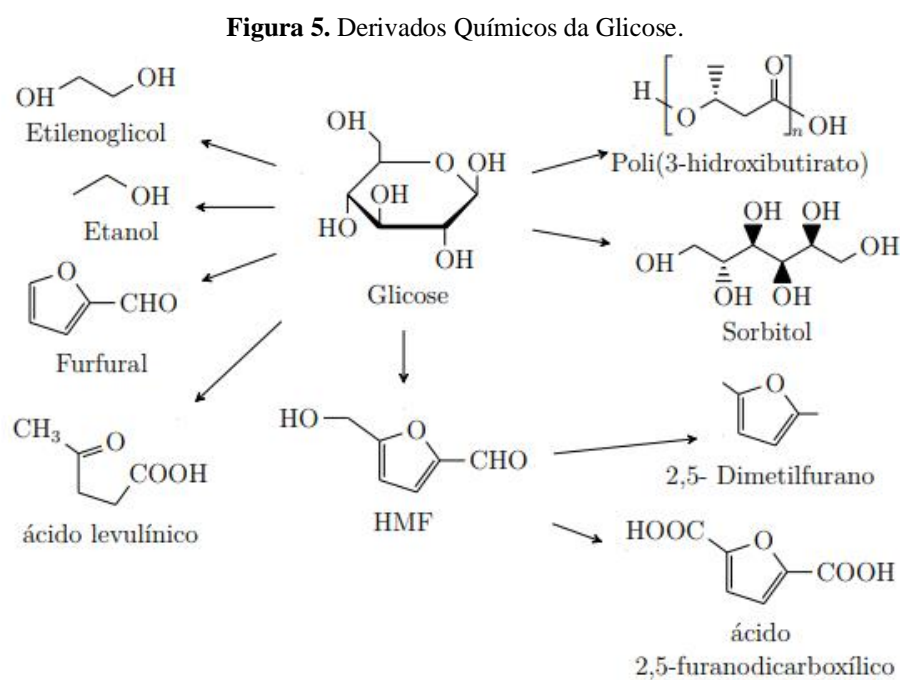
As ligninas, por apresentarem caráter hidrofóbico, podem ser convertidas, por meio de uma reação de hidrogenólise, em óleos com características semelhantes ao petróleo, ou então, por processos pirolíticos, pode-se obter fenol e ácido acético como produtos majoritários, todos os produtos aplicados em larga escala na indústria química. Ao passar por processos oxidativos a lignina produz fenol, vanilina e lignina oxidada como principais produtos. Ligninas podem sofrer gaseificação com oxigênio, fornecendo gás de síntese, que é essencial na produção de metanol e ainda ser empregadas na produção de resinas fenol-formaldeído (SCHUCHARDT; RIBEIRO, 2001).

## 3.2. BIORREFINARIA LIGNOCELULÓSICA

Conforme citado anteriormente a biomassa se apresenta como uma das poucas fontes que tem potencial para atender aos desafios de sustentabilidade, uma vez que é um dos poucos materiais ricos em carbono disponível no planeta, além dos fósseis. Assim, um complexo fabril similar ao de uma refinaria de petróleo, que tem como matéria-prima a biomassa é definida como “biorrefinaria”, e a partir dele é possível produzir produtos químicos e energia (HAGHIGHI MOOD et al., 2013; MOE et al., 2012; MOHD AZHAR et al., 2017).

É importante ressaltar que 80% de toda biomassa lignocelulósica tem sua composição baseada em açúcares e a hidrólise da celulose leva à glicose, que é considerada uma das principais moléculas para formação dos blocos de construção que compõem uma biorrefinaria. A conversão da celulose se inicia pela degradação das fibras, descompactando as cadeias. Do ponto de vista químico, a celulose primeiramente deve ser hidrolisada para a obtenção das unidades de glicose (MOE et al., 2012; MOHD AZHAR et al., 2017; AHMAD, 2019).

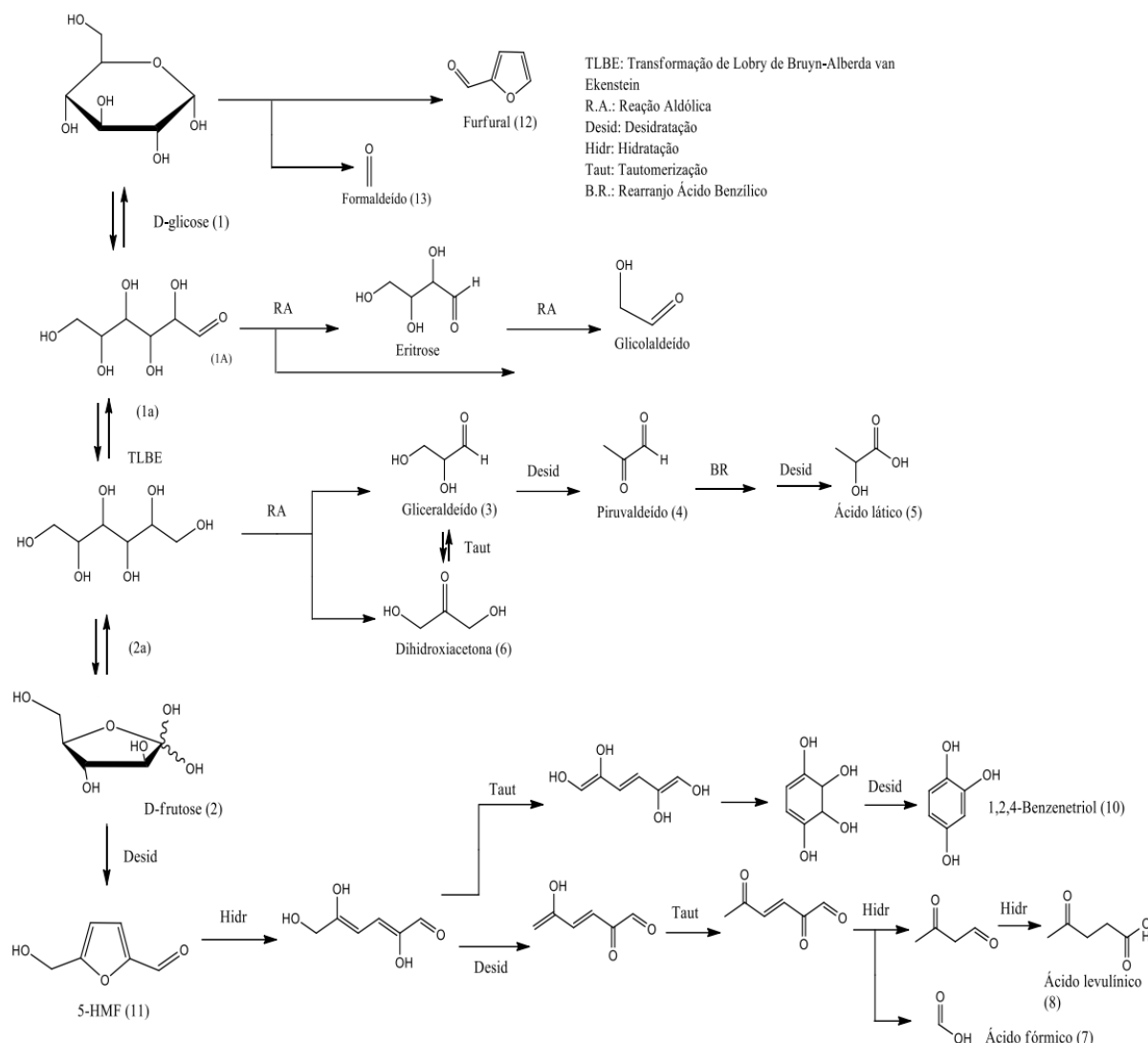
Sendo assim, a glicose é uma das mais importantes moléculas de biomassa, pois é abundante na natureza e facilmente solúvel em água, o que facilita a sua reatividade. A glicose pode sofrer reações de isomerização, desidratação, oxidação, hidrogenação e hidrogenólise, levando à obtenção de produtos de interesse, conforme mostrado na Figura 5 (YABUSHITA *et al.*, 2014).



Fonte: Adaptado de YABUSHITA *et al.*, 2014.

A transformação da glicose pode ocorrer principalmente por três processos gerando toda uma série de derivados químicos conforme esquema mostrado na Figura 6.

**Figura 6.** Reações de conversão da Glicose.



**Fonte:** AIDA et al., 2007.

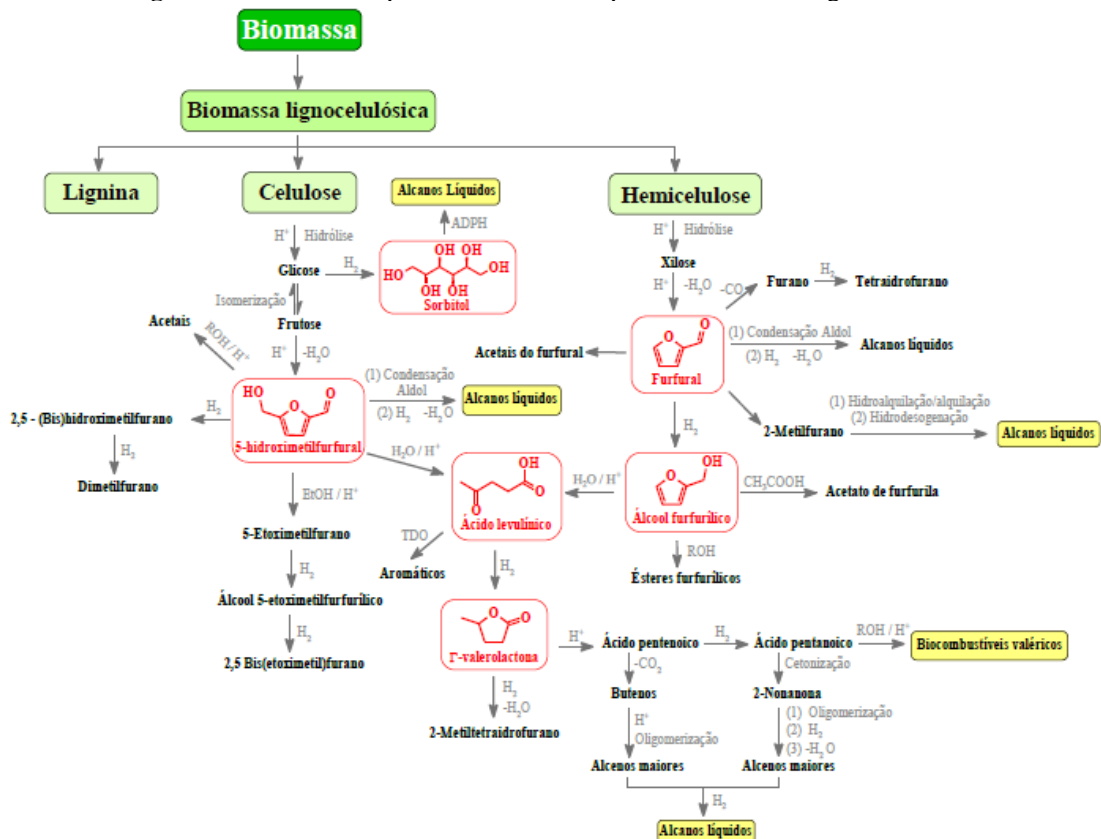
Um dos processos mais comuns é a isomerização da glicose para produzir frutose. O segundo é a reação retro-aldol da glicose com obtenção do glicolaldeído e eritrose. O terceiro, é o processo de desidratação, que ocorre tanto com a glicose levando a formação de 1,6-anidroglicose, quanto com a frutose, com obtenção de 5-hidroximetilfurfural (HMF) (OGUNYEWO et al., 2020; ROSATELLA *et al.*, 2011; AMARASEKARA; WIREDU, 2012). O HMF tem se destacado como um importante bloco químico dentro de uma biorrefinaria, por ser um importante intermediário para a produção de várias moléculas, como por exemplo: 2,5-dimetilfurano (DMF), ácido levulínico, ácido 2,5-furandicarboxílico (FDA), 2,5-diformilfurano (DFF) entre outros furanos que também podem ser empregados na produção de biocombustíveis e compostos químicos de grande interesse industrial (OGUNYEWO et al., 2020; ROSATELLA *et al.*, 2011; AMARASEKARA; WIREDU,

2012). Para a obtenção de HMF, a glicose seria a molécula ideal, por sua abundância e obtenção de maneira sustentável, no entanto, a cinética de reação da glicose é lenta comparada a da frutose, sendo importante ressaltar também que a seletividade ao produto HMF é maior partindo da frutose (OGUNYEWO et al., 2020). Isso ocorre porque uma simples desidratação da frutose leva diretamente ao intermediário do HMF (ROSATELLA *et al.*, 2011; AMARASEKARA; WIREDU, 2012). Posteriormente há a conversão de HMF em ácido levulínico (ácido 4-oxopentanóico) outra importante molécula de plataforma (AMARASEKARA; WIREDU, 2012).

### 3.3. ÁCIDO LEVULÍNICO

O ácido levulínico se caracteriza como matéria-prima renovável e é obtido a partir da transformação dos açúcares presentes na biomassa lignocelulósica (Figura 7) por meio de rotas química ou biotecnológica.

**Figura 7.** Moléculas de plataforma obtidas a partir da biomassa lignocelulósica.



Fonte: CLIMENT, CORMA e IBORA, 2014.

Como pode ser visto na Figura 7, a hidrólise de biomassa lignocelulósica segue uma via de reação complexa e envolve vários produtos intermediários. A fração de celulose é inicialmente despolimerizada em glicose, e em seguida convertida em 5-hidroximetilfurfural

(HMF), como o produto intermediário. Posteriormente há a conversão de HMF na presença de catalisador ácido, levando à formação equimolar de ácido levulínico (4-oxopentanoico ácido) e ácido fórmico (GIRISUTA *et al.*, 2013).

O ácido levulínico ou ácido 4-oxopentanoico ( $C_5H_8O_3$ ) é um composto orgânico classificado como cetoácido, é considerado um ácido carboxílico de cadeia curta (FANG *et al.*, 2002). É um composto cristalino incolor, possui massa molar de 116,1 g/mol, ponto de fusão entre 33 e 37 °C, ponto de ebulição entre 245 e 246 °C e densidade de 1,14 g/mL (25 °C). Sua acidez é semelhante à do ácido acético, com pKa em cerca de 4,59 em solução aquosa a 25 °C. Por conter grupos funcionais reativos como o grupo carbonila (CO) e o grupo carboxila (COOH) como mostrado na Figura 8, possui uma abrangência de possibilidades de transformações químicas (MURKHERJE *et al.*, 2015; MORONE *et al.*, 2015). Geralmente ocorre apenas a substituição de um dos grupos funcionais e como principais derivados tem-se os ésteres, éteres, álcoois, cetonas e amidas.

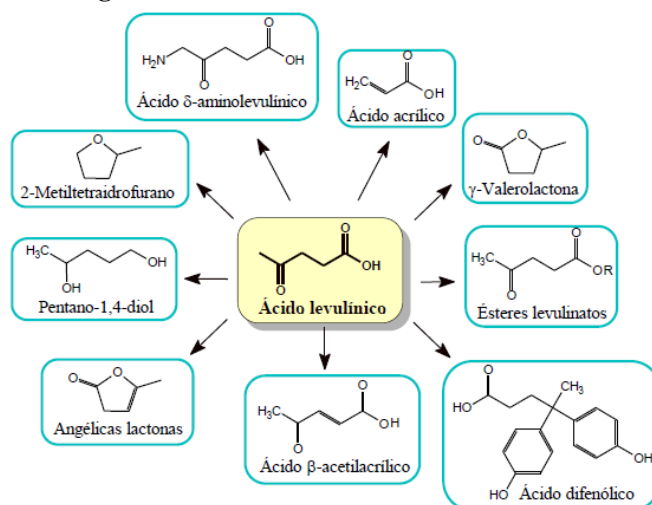
O primeiro relato de obtenção do ácido levulínico data de 1836, por Malaguiti, sendo seguido por estudos de Mulder em 1840. Os dois obtiveram o ácido através do aquecimento de sacarose na presença do ácido sulfúrico. A publicação do primeiro procedimento de síntese ocorreu em 1929, sendo a sacarose a matéria-prima e o ácido clorídrico o catalisador (MASCAL *et al.*, 2014a).

Os derivados obtidos do ácido levulínico se apresentam como importantes reagentes para obtenção de uma série de produtos, como por exemplo solvente, anticongelante, ração para animais, resinas poliméricas, agente aromatizante e produtos de cosméticos como demonstrado na Figura 8.

Na obtenção desses produtos, se destaca os obtidos na reação de esterificação, pois por meio desta reação pode-se obter vários levulinatos que podem ser utilizados como biocombustível e aditivos de biodiesel e gasolina, sendo essa a mais importante e destacável aplicabilidade (MORONE *et al.*, 2015 e FANG *et al.*, 2002). Compostos oxigenados, como o levulinato de etila, contribuem para a eficiência da combustão favorecendo uma queima controlada e prevenindo a detonação do combustível, com isso promovem o aumento da octanagem, redução de emissões de gases poluentes e maior durabilidade dos componentes do motor (CHRISTENSEN *et al.*, 2011). Além disso, são substitutos de aditivos constituídos de compostos agressivos ao meio ambiente, como o chumbo tetraetila que teve sua utilização proibida no Brasil e na União Europeia (CRUZ, 2003; GOSH *et al.*, 2018).



**Figura 8.** Derivados do ácido levulínico.



**Fonte:** WERPY e PETERSON, 2004.

O ácido levulínico reage com álcoois como metanol, etanol, propanol e butanol, produzindo levulinatos de alquila. A rota etílica é a mais relatada para a produção de aditivos de combustíveis, devido as propriedades físico-químicas do levulinato de etila como alta lubricidade, menor toxicidade, estabilidade térmica e estabilidade fluidodinâmica em baixas temperaturas. Tais propriedades são semelhantes àquelas apresentadas por ésteres etílicos de ácidos graxos que compõem o biodiesel (PASCUALE *et al.*, 2012; PENG *et al.*, 2011 e DÉMOLIS *et al.*, 2014).

Pelo processo de esterificação, o ácido levulínico reage com álcool produzindo o levulinato, sendo geralmente utilizado o ácido sulfúrico como catalisador, via um processo homogêneo, o que acarreta nas desvantagens de ser corrosivo, dificuldade de separação do produto final e complexidade no descarte (GOMES, 2013).

### 3.3.1. Reação de esterificação do ácido levulínico

A reação de esterificação normalmente possui baixa taxa de conversão, sendo assim há necessidade de utilização de uma rota catalítica para obter um processo com maior eficiência e menor gasto energético. A catálise pode ocorrer de forma homogênea ou heterogênea (SHRIVER & ATKINS, 2009).

Mesmo obtendo-se altas conversões via catalise homogênea, há complicações inerentes ao processo que dificultam a realização deste em escala industrial, como por exemplo: relevante produção de efluentes e conseqüentemente tratamento destes,

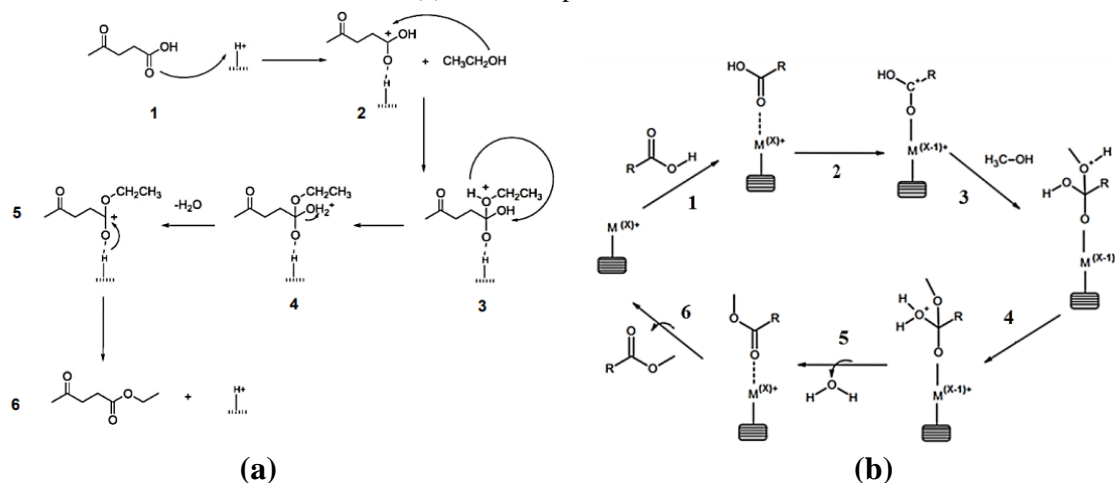
indispensabilidade de neutralização e problemas de periculosidade e corrosão devido ao ácido. Por isso, a catálise heterogênea vem destacando-se por solucionar ou facilitar etapas do processo. (REDDY *et al.*,2009)

Em geral, os catalisadores heterogêneos apresentam uma característica em comum necessária para favorecer a reação de esterificação, que é a presença de sítios ácidos de Brønsted e Lewis (XU *et al.*, 2008; REDDY *et al.*,2009)

Conforme proposto por PASQUALE *et al.* (2012) e ZATTA (2013), o mecanismo da reação de esterificação etílica do ácido levulínico com catálise heterogênea ácida com relação aos sítios ácidos de Brønsted ocorre conforme apresentado na Figura 9(a). Inicialmente ocorre a adsorção do ácido levulínico nos sítios ácidos de Brønsted na superfície do catalisador e o carbono da carbonila realiza uma substituição nucleofílica ao sítio ácido formando um carbocátion intermediário e aumentando sua receptividade de elétrons (1). Com isso, esse carbono se torna mais acessível a sofrer um ataque do oxigênio do álcool conduzindo à formação de um íon oxônio (2). Em seguida, ocorre uma transferência de próton do íon oxônio que leva à formação de um novo íon oxônio (3). Para compensar a carga do íon oxônio, o carbono adjacente doa um elétron e conseqüentemente há liberação de uma molécula de água (4). Por fim há dessorção do levulinato de etila e liberação do sítio ácido (5 e 6).

Com relação aos sítios ácidos de Lewis a Figura 9 (b) apresenta o mecanismo proposto por ZATTA (2013) para a esterificação de ácidos graxos. Inicialmente ocorre a adsorção do ácido levulínico na superfície do catalisador pela interação ácido-base entre o sítio ácido de Lewis e a carbonila (1). Conseqüentemente, há um aumento na densidade de carga positiva no carbono da carbonila (2). Com isso, o álcool ataca o grupo carbonila formando um intermediário tetraédrico (3). Em seguida, ocorre uma transferência de próton do íon oxônio gerando um grupamento  $H_2O^+$ (4) a qual recebe um elétron para compensação de carga e ocorre a liberação de uma molécula de água (5). Por fim ocorre o processo de dessorção da molécula de éster e a liberação do sítio do catalisador para iniciar outro ciclo catalítico (6).

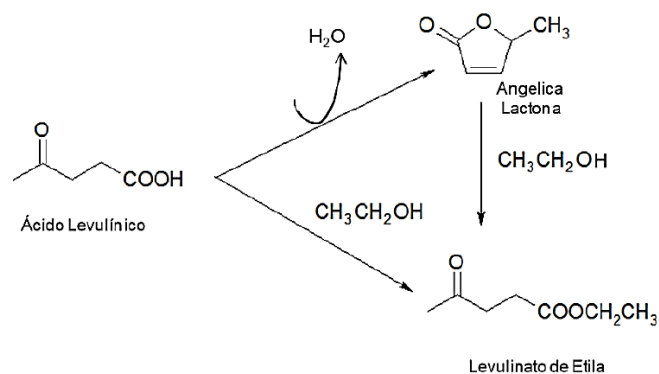
**Figura 9.** Mecanismo da reação de esterificação etílica do ácido levulínico, (a) catalisada por sítios ácidos de Bronsted e (b) catalisada por sítios ácidos de Lewis



Fonte: Pasquale et al., 2012; Zatta, 2013. (Adaptado)

Entretanto, há uma possibilidade da ocorrência de uma reação intermediária de desidratação do ácido levulínico, formando a angelica lactona. A rota de reação é determinada pela temperatura da reação, em geral superior a 300 °C. Porém, a angelica lactona pode reagir com etanol e produzir o levulinato de etila (GOMES, 2013).

**Figura 10.** Reação intermediária de desidratação do ácido levulínico, formando a angelica lactona



Fonte: Gomes, 2013

Com o objetivo de diminuir as desvantagens e tornar esse processo de obtenção de levulinatos mais competitivo, muitos estudos vêm se desenvolvendo para obtenção e utilização de catalisadores heterogêneos, por exemplo, zeólitas, óxidos mistos, aluminossilicatos, polímeros, entre outros (OGINO *et al.*, 2018; SOH *et al.*, 2013; MAÇAIRA *et al.*, 2011; QUITAIN *et al.*, 2018; DIAS *et al.*, 2018).

### 3.4. CATÁLISE

A catálise tem papel fundamental no desenvolvimento de processos, uma vez que, cerca de 90% dos produtos químicos industriais passam em pelo menos uma etapa de sua fabricação por um processo catalítico. Diante disso os catalisadores são encontrados nos mais diversos setores da indústria química, tais como no refino de petróleo, petroquímica, polímeros, agroquímicos e fármacos (SCHUCHARDT; RIBEIRO, 2001).

Com relação à natureza físico-química, os catalisadores podem ser classificados como homogêneos ou heterogêneos. Catalisadores são classificados como homogêneos se estão presentes na mesma fase dos reagentes. Já os catalisadores heterogêneos os reagentes e catalisadores encontram-se em fases distintas e a reação ocorre na interface. Sendo assim trata-se de um fenômeno de superfície, que ocorre entre as moléculas de um determinado reagente e os sítios catalíticos expostos, também denominados sítios ativos. Diante disso, as propriedades estruturais dos catalisadores devem ser tais que facilitem o acesso dos reagentes a estes sítios, o que significa: alta área superficial, adequada distribuição de poros e volume de poros (FECHETE, *et al.*, 2012; GUPTA, 2014; FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007).

Os catalisadores mais utilizados na indústria são metais com alta área específica, metais suportados em sólidos de alta área específica, óxidos metálicos, zeólitas, entre outros, e está mais associada à indústria de refino do petróleo e petroquímica. O catalisador heterogêneo deve ser ativo (medida da capacidade de transformar reagentes em produtos), seletivo (medida da capacidade em conduzir o produto da reação entre vários termodinamicamente possíveis), estável (relaciona a capacidade em manter a atividade e seletividade inalterados por longos tempos durante a reação), econômicos e facilmente regenerados (CIOLA, 1981; HAGEN, 2006).

Na escolha do catalisador ideal para uma determinada aplicação deve-se priorizar: estabilidade térmica, química, mecânica, facilidade de separação dos produtos obtidos, ciclos de uso e vida útil (FECHETE *et al.*, 2012; GUPTA, 2014; FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007).

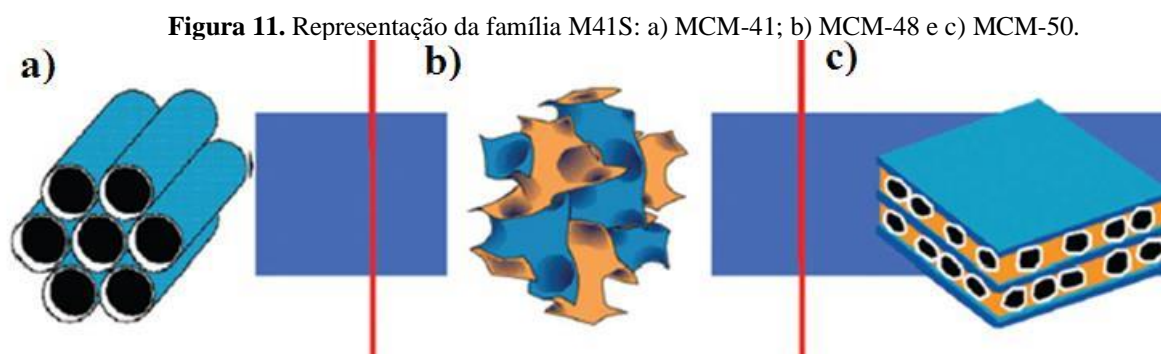
Nesse contexto, uma classe de materiais que apresentam relevantes resultados como catalisadores devido à sua elevada área superficial, tamanho e volume de poros são os materiais mesoporosos, com ênfase à MCM-41, objeto de estudo desse trabalho e será discutido no tópico a seguir.

### 3.5.MATERIAIS MESOPOROSOS/MCM41

De acordo com a nomenclatura definida pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), os materiais porosos podem ser classificados em três categorias: microporosos, com poros de tamanho inferior a 2 nm; macroporosos, com poros de tamanho acima de 50 nm; e mesoporosos, com poros de tamanho entre 2 e 50 nm.

O primeiro grupo de Materiais Mesoporosos Ordenados relatado foi o M41S (Mobil 41 Synthesis), de silicatos e aluminossilicatos mesoporosos com poros grandes e uniformes (1,5 – 10 nm), nanocanais altamente ordenados, áreas superficiais elevadas e estruturas de cristal líquido atrativas. Os trabalhos de BECK *et al.* (1992) e de KRESGE *et al.* (1992) deram início a uma série de publicações e estudos nessa área no início da década de 1990 pela empresa Mobil Oil Company (ZHAO *et al.*, 1996).

Assim, uma verdadeira revolução no campo da pesquisa dos materiais porosos ocorreu, quando os primeiros materiais mesoporosos de estrutura ordenada foram apresentados à comunidade científica (BECK *et al.*, 1992.; YANAGISAWA *et al.*, 1990). E desde então uma série de pesquisas tem se desenvolvido com vistas à obtenção desse tipo de material. As Sílicas Mesoporosas Ordenadas ou Silicatos Mesoporosos Ordenados têm sido destaque nessa classe de materiais. Esse grupo tem atraído grande interesse devido a suas características promissoras, como elevada área superficial, tamanho de poros ajustável (podendo abrigar moléculas grandes), elevadas resistências mecânica e térmica e capacidade de interagir com átomos, íons, moléculas e nanopartículas em sua superfície (MEYNEM *et al.*, 2009). Conforme ilustrado na Figura 11, a família M41S é constituída pelos materiais do tipo MCM-41, MCM-48 e MCM-50 (MCM, do inglês *Mobil Composition of Matter No.*).



Fonte: RÊGO *et al.*, 2016.

O MCM-41 consiste numa fase ordenada possuindo um arranjo hexagonal de tubos paralelos com canais uniformes e unidimensionais (Figura 11 a). O MCM-48 consiste em uma

fase cúbica formada por tubos organizados em um arranjo cúbico de poros tridimensionais (Figura 11 b) e o MCM-50 consiste em uma fase lamelar estabilizada de alto fator de empacotamento (Figura 11 c) (BECK *et al.*, 1992.; YANAGISAWA *et al.*, 1990; RÊGO *et al.*, 2016).

Esses materiais são preparados via processo sol-gel, com emprego de surfactantes, que são compostos constituídos por cabeça polar (hidrofílica) e longa cauda apolar (hidrofóbica) que, em meio aquoso, orientam-se conforme a concentração. Em baixas concentrações, as moléculas de surfactante existem como monomoléculas. Com o aumento de concentração, estas se organizam de modo a minimizar o contato das caudas com o meio aquoso para formar agregados isotrópicos, denominados de micelas. O limiar de concentração para formação das micelas é a concentração micelar crítica (CMC). Nesta concentração, os surfactantes são capazes de formar micelas isométricas de tamanho uniforme em que é possível coprecipitar os cátions metálicos. A adição de surfactante além da CMC leva à formação de agregados de micelas em orientações diversas, como a cúbica, hexagonal ou lamelar, influenciando na forma e tamanho das partículas coprecipitadas assim como na forma, tamanho e arranjo dos poros (RAHMAT; ABDULLAH; MOHAMED, 2010; ZHAO; WAN, 2007).

A organização dessas estruturas ocorre por meio de um mecanismo de interações entre as cabeças dos surfactantes e os cátions metálicos em solução. Tratando-se de surfactantes iônicos, a interação entre os precursores orgânicos e os cátions metálicos ocorre via interações eletrostáticas. Já para surfactantes não iônicos o tipo de interação pode ocorrer ou por meio de ligações de hidrogênio ou covalentes coordenadas. O principal a ser considerado na formação de uma estrutura organizada está relacionado com a força de interação entre os precursores inorgânicos e o surfactante, que depende principalmente da velocidade de hidrólise e condensação dos precursores presentes na solução aquosa (BECK *et al.*, 1992.; YANAGISAWA *et al.*, 1990; TIBONE, 2007; RAHMAT; ABDULLAH; MOHAMED, 2010; ZHAO; WAN, 2007).

O surfactante após realizar o seu papel na síntese pode ser removido, por meio de lavagem do coprecipitado com solventes que apresentem elevada solubilidade para o surfactante correspondente ou por meio de tratamentos térmicos na faixa de 400 a 800 °C, para assim, obter óxidos metálicos com estrutura ordenada (RAHMAT; ABDULLAH; MOHAMED, 2010; ZHAO; WAN, 2007).

Dentre os principais *templates* utilizados, o surfactante catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) tem se mostrado promissor. A principal vantagem no uso do CTAB está relacionada à maior facilidade de remoção deste *template* por meio de lavagem ou

extração e alcance de estruturas com alto grau de ordenamento (BECK *et al.*, 1992.; ZHAO; WAN, 2007; TIBONE, 2007; RAHMAT; ABDULLAH; MOHAMED, 2010; ZHAO; WAN, 2007).

A fonte de sílica tem como principal papel ser unidade de construção das paredes do material mesoporoso. As fontes mais citadas e trabalhadas na literatura são: sílica pirolisada (Aerosil), tetraetilortossilicato (TEOS), silicato de sódio, silicato de tetrametilamônio e sílica coloidal (CRUZ, 2010). Dentre eles, o TEOS é o mais conveniente e eficiente na síntese de silicatos mesoporosos (RAHMAT; ABDULLAH; MOHAMED, 2010; ZHAO; WAN, 2007).

A síntese de estruturas mesoporosas de sílica consiste na condensação e polimerização de fontes de sílica em torno de micelas dos direcionadores. Se a interação entre o direcionador e o precursor inorgânico não afetarem consideravelmente a organização das micelas em solução, pode-se esperar que esta organização venha determinar a estrutura dos compostos finais (ZHAO; WAN, 2007; TIBONE, 2007).

O principal material da família M41S é o MCM-41 e apresenta vasta aplicação catalítica. A eficácia desse material como catalisador está atrelada à suas propriedades marcantes (LUNA; SCHUCHARDT, 2001), são elas:

- (i) Elevada área superficial e alta capacidade de adsorção;
- (ii) Estrutura com facilidade de modificação via síntese direta e indireta, que permite a criação de sítios ativos;
- (iii) Tamanhos de canais compatíveis com a maioria das matérias-primas usadas na indústria;
- (iv) Complexa rede de canais que lhes conferem alta seletividade de diferentes tipos.

A unidade básica estrutural da MCM-41 é baseada no empacotamento hexagonal de poros cilíndricos que são unidirecionais e arranjados em estrutura semelhante a uma colmeia (CRUZ, 2010; SILVA, 2009b).

### 3.6. MODIFICAÇÃO DA MCM41, PARA GERAÇÃO DE SÍTIOS ÁCIDOS ESTANOSSILICATOS

Uma estratégia amplamente utilizada e relatada na literatura é a incorporação de heteroátomos na matriz de sílica mesoporosa, melhorando inúmeras propriedades, em função do metal incorporado. Assim, a substituição dos íons  $\text{Si}^{4+}$  por outros elementos coordenados tetraédricamente na estrutura abriram perspectivas pela obtenção de uma nova classe de compostos de importância acadêmica e industrial. Ademais, a sílica mesoporosa é

amplamente empregada como adsorvente ou suporte de catalisadores, e se destaca na catálise, principalmente, devido ao controle da morfologia, especialmente para sistemas porosos hierarquicamente estruturados. (LO *et al.*, 2005; LIN *et al.*, 2006; MAL *et al.*, 2004; MILLINI *et al.*, 2007)

Baseado nisso, uma série de metais já foram incorporados na matriz de sílica mesoporosa com ênfase ao alumínio e titânio. (CARDOSO *et al.*, 2016; CORCORAN *et al.*, 1989; COURTNEY *et al.*, 2015; FENG *et al.*, 2019). Embora muitas literaturas tenham sido publicadas com síntese e modificação de silicatos mesoporosos, a incorporação de átomos de estanho na matriz do silicato ainda não possui estudos aprofundados. O primeiro relato da substituição isomórfica de Si por Sn foi descrito por RAMASWAMY *et al.* em 1987, sendo assim muito recente, com apenas 34 anos de desenvolvimento. Os estanossilicatos mesoporosos são materiais silicáticos com arquitetura planejada, modificados com estanho. Em virtude da maior eletronegatividade, tamanho atômico e acidez, a incorporação de Sn (IV) no tetraedro das estruturas de sílica promove o aumento na acidez de Lewis do material, tornando-o interessante para uso como catalisador. (FERREIRA *et al.*, 2003; GARADE *et al.*, 2014; GAYDHANKAR *et al.*, 2007; HAMMOND *et al.*, 2017).

Dentro desse contexto, os estanossilicatos mostraram-se cataliticamente superiores para uma variedade de reações, tais como nas reduções de Meerwein-Ponndorf-Verley; oxidações de Baeyer-Villiger e condensação aldólica (HOLLAND *et al.*, 2001; SCHOONHEYDT *et al.*, 2009; MAL *et al.*, 1997). Isso ressalta a importância de entender o processo de obtenção e as características desses materiais.

No que tange os métodos de obtenção, duas vertentes principais podem ser utilizadas. Ou o estanossilicato é obtido por modificação indireta (pós síntese) ou por modificação direta da rede (durante a síntese). De acordo com o método empregado, diferentes características podem ser observadas nesses materiais, a exemplo da formação de sítios ácidos hidratados ou desidratados, com espécies estruturais ou óxidos extra-estruturais, que resulta em diferentes comportamentos catalíticos. (SELVARAJ *et al.*, 2010; SHAH *et al.*, 2007; XIA *et al.*, 2018; YANG *et al.*, 2015).

### 3.6.1. Histórico e desenvolvimento dos estanossilicatos

Catalisadores à base de sílica são formados unicamente por tetraedros de silício  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , o que faz com que esses materiais apresentem atividade catalítica baixa ou mesmo inexistente. No entanto tais materiais têm alta estabilidade térmica e a possibilidade de

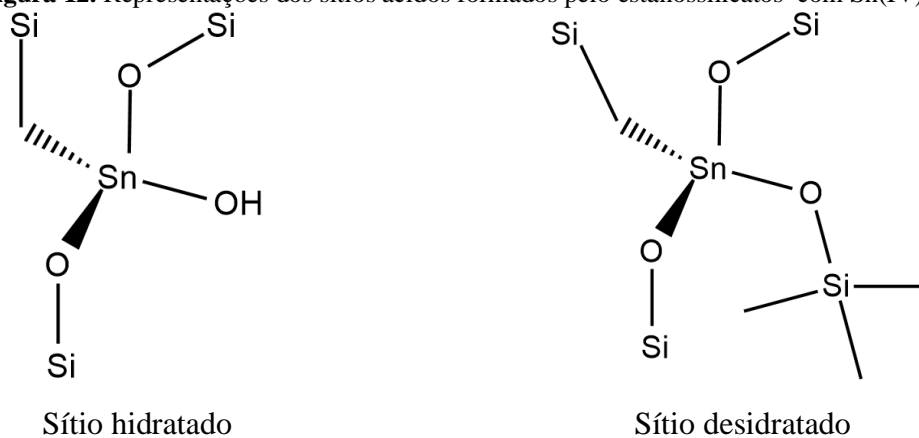


modificação, pois sua superfície possui grupos silanóis (Si-OH) e/ou silanolatos (Si-O<sup>-</sup>), o que os torna atraentes suportes para catalisador. Tais grupos deixam a superfície carregada negativamente e são compensados por íons metálicos, possibilitando assim, modificar a estrutura com espécies de estanho para conferir maior atividade ao catalisador, devido a mudanças em suas propriedades, como por exemplo a acidez. (KANG *et al.*, 2013; KISHOR *et al.*, 1995; KROHN *et al.*, 2005; LI *et al.*, 2018)

Trinta e quatro anos após o primeiro estudo reportado acerca da substituição isomórfica de Sn na rede dos silicatos, que utilizou meio alcalino e sistema hidrotérmico para síntese, uma série de trabalhos já citam o uso de estanho na modificação desses materiais e sua principal aplicação como catalisadores, isso porque a acidez nos silicatos pode ser significativamente incrementada pela substituição isomórfica dos átomos de silício por átomos de estanho. (NIPHADKAR *et al.*, 2012; PACHAMUTHU *et al.*, 2019; RUBIO *et al.*, 2014)

O estanho, elemento pertencente ao grupo 14 da tabela periódica, é um metal de pós-transição e dúctil. Quando o átomo de Si(IV) é substituído pelo de Sn(IV), formam-se os chamados estanossilicatos e ocorre a formação de sítios ácidos, de dois tipos (Figura 12). Um deles é formado por estanho coordenado tetraedricamente a 4 grupos Oxigênio-Silício da matriz do silicato, na forma desidratada. O outro é formado pela hidrólise parcial deste sítio, dando origem a um grupo (SiO)<sub>3</sub>Sn(OH) adjacente a grupos silanóis (SiOH), na forma hidratada. (BORONAT *et al.*, 2005; BORONAT *et al.*, 2006; BORONAT *et al.*, 2007; BORONAT *et al.*, 2009).

**Figura 12.** Representações dos sítios ácidos formados pelo estanossilicatos com Sn(IV).



Fonte: BORONAT *et al.*, 2006

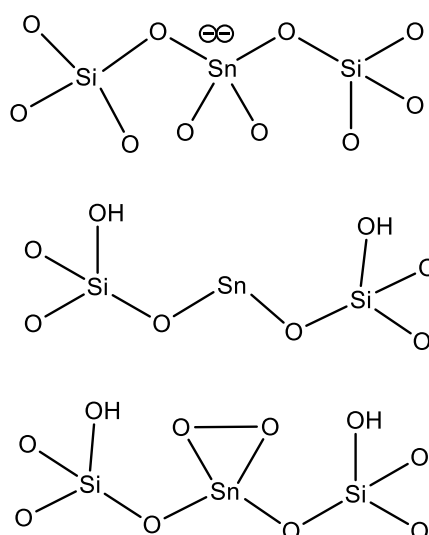
É importante destacar, que existem outras possibilidades de interações entre as diferentes formas de grupos silanóis, existentes ao longo da estrutura, e as espécies de estanho; podendo o estanho, estar coordenado na superfície do material ou na rede. Nesse contexto, o que se apresenta como principal desafio é garantir a ligação na rede Si-O-Sn-O-Si, evitando alto conteúdo de ligações com os grupos Si-OH ou Si-O<sup>-</sup> da superfície, pois nesse caso o material pode ser susceptível à maior lixiviação da espécie ativa para o meio reacional. Assim, busca-se principalmente a substituição isomórfica de átomos de Si por Sn no centro tetraédrico. (VALTCHE *et al.*, 1996; VEGA-VILA *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2015; YANG *et al.*, 2017)

É importante ressaltar ainda que os átomos de estanho podem ser inseridos na rede do material silicático na forma de Sn(IV) ou Sn (II). Quando o estado de oxidação é 4+, como já mencionado, existe a possibilidade de formação de sítios hidratados e desidratados (Figura 12); já no estado de oxidação 2+, o estanho pode assumir a coordenação quádrupla, o que leva à dupla carga negativa ou com duas coordenações, como mostrado na Figura 13. (ZANARDI *et al.*,2009; ZHU *et al.*,2016; ZHU *et al.*,2017)

Os estanossilicatos compostos por espécies 2<sup>+</sup> ou 4<sup>+</sup> exibem propriedades diferentes, ainda que apresentem a mesma estrutura, devido a carga negativa que se apresenta no material, mas ambos são cataliticamente ativos. (VEGA-VILA *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2015; YANG *et al.*, 2017)

Uma vez entendida as possibilidades de estrutura a ser obtida com a inserção do estanho no material de sílica, na Tabela 1 são apresentados os principais estudos de obtenção (síntese) de estanossilicatos mesoporosos e seu uso como catalisadores.

**Figura 13.** Representações dos sítios ácidos formados pelo estanossilicatos com Sn(II).



**Fonte:** Janiszewska 2009

### 3.6.2. Métodos de síntese

Os catalisadores de sílica contendo estanho, os estanossilicatos, podem ser obtidos por diversos métodos, que geram sítios ácidos e defeitos nos silicatos, que os torna catalisadores ativos (ZANARDI *et al.*, 2009; ZHU *et al.*, 2016; ZHU *et al.*, 2017). Nos métodos indiretos (também conhecidos como pós-síntese), o estanho é introduzido em estruturas pré-formadas, principalmente nos defeitos de superfície dos grupos silanois (SiOH), por modificações pós-sintéticas tais como impregnação e troca iônica do direcionador, ocorrendo preferencialmente a modificação na superfície da estrutura. Já nos métodos diretos, o estanho é inserido no material silicático durante o processo de síntese, levando preferencialmente a alteração intraestrutura, modificando a composição da parede do material (FERREIRA *et al.*, 2003; GARADE *et al.*, 2014; GAYDHANKAR *et al.*, 2007; HAMMOND *et al.*, 2017). Assim, a escolha do método de síntese é fundamental, pois os parâmetros de síntese podem levar à formação de espécies de estanho aptas a atuar como catalisadores eficientes.

Tabela 1. Sínteses de estanossilicatos relacionadas na literatura.

Referência	Síntese	Aplicação
WITVROUWE, Toon et al. A design of experiments approach for the development of plasma synthesized Sn-silicate catalysts for the isomerization of glucose to fructose. <i>Journal of Energy Chemistry</i> , v. 22, n. 3, p. 451-458, 2013.	Por plasma com precursor de sílica (TEOS) e precursor do metal tetra-butil-estanho.	Isomerização de glicose em frutose.
LI, Li et al. Extra-small porous Sn-silicate nanoparticles as catalysts for the synthesis of lactates. <i>Journal of catalysis</i> , v. 314, p. 56-65, 2014.	Síntese hidrotérmica, em meio aquoso com precursor de sílica TEOS e precursor do metal $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Síntese de lactatos.
KHESHTZAR, Iman et al. Facile synthesis of smartaminosilane modified- $\text{SnO}_2$ /porous sílica nanocomposite for high efficiency removal of lead ions and bacterial inactivation. <i>Journal of hazardous materials</i> , v. 359, p. 19-30, 2018.	Síntese hidrotérmica. Em meio aquoso com precursor de sílica (TEOS) e precursor do metal nanopartículas de $\text{SnO}_2$	Remoção de metais pesados
ALARCÓN, Edwin et al. Nopol synthesis over Sn-MCM-41 and Sn-kenyaite catalysts. <i>Catalysis Today</i> , v. 107, p. 942-948, 2005.	Síntese hidrotérmica, em meio aquoso com precursor de sílica TEOS e precursor do metal $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Síntese Nopol
BORONAT, Mercedes et al. Determination of the catalytically active oxidation Lewis acid sites in Sn-beta zeolites, and their optimisation by the combination of theoretical and experimental studies. <i>Journal of Catalysis</i> , v. 234, n. 1, p. 111-118, 2005.	Síntese hidrotérmica, em meio aquoso com precursor de sílica TEOS e precursor do metal $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Oxidação de Baeyer-Villiger
BORONAT, Mercedes; CORMA, Avelino; RENZ, Michael. Mechanism of the Meerwein–Ponndorf–Verley–Oppenauer (MPVO) redox equilibrium on Sn– and Zr– beta zeolite catalysts. <i>The journal of physical chemistry B</i> , v. 110, n. 42, p. 21168-21174, 2006.	Síntese hidrotérmica, em meio aquoso com precursor de sílica TEOS e precursor do metal $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Redução de Meerwein-Ponndorf-Verley (VPM) de ciclo-hexanona com 2-butanol
BORONAT, Mercedes et al. Reactivity in the confined spaces of zeolites: the interplay between spectroscopy and theory to develop structure–activity relationships for catalysis. <i>Physical Chemistry Chemical Physics</i> , v. 11, n. 16, p. 2876-2884, 2009.	Síntese hidrotérmica, em meio aquoso com precursor de sílica TEOS e precursor do metal $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Não há reação.
JIA, Songyan et al. Efficient synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from mannose with a reusable MCM-41-supported tin catalyst. <i>Catalysis Science &amp; Technology</i> , v. 8, n. 21, p. 5526-5534, 2018.	Síntese hidrotérmica, em meio aquoso com precursor de sílica TEOS e precursor do metal $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Conversão de manose em 5-hidroximetilfurfural.
CHAUDHARI, K. et al. Synthesis, characterization, and catalytic properties of mesoporous tin-containing analogs of MCM-41. <i>Journal of Catalysis</i> , v. 183, n. 2, p. 281-291, 1999.	Síntese hidrotérmica, em meio aquoso com precursor de sílica TEOS e precursor do metal $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Epoxidação de norborneno
CHEN, Tian et al. Hydrothermal synthesis of tin containing mesoporous silicas and their catalytic performance over Baeyer–Villiger oxidation of cyclohexanone to $\epsilon$ -caprolactone: comparison of Sn/MCM-41 and Sn/SBA-15. <i>Journal of Porous Materials</i> , v. 22, n. 4, p. 949-957, 2015.	Síntese hidrotérmica, em meio aquoso com precursor de sílica TEOS e precursor do metal $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .	Oxidação de Baeyer-Villiger de ciclohexanona

Referência	Síntese	Aplicação
MURILLO, Beatriz et al. Conversion of glucose to lactic acid derivatives with mesoporous Sn-MCM-41 and microporous titanosilicates. <i>Journal of Chemical Technology &amp; Biotechnology</i> , v. 89, n. 9, p. 1344-1350, 2014.	Síntese hidrotérmica, em meio aquoso com precursor de sílica TEOS e precursor do metal SnCl <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	Conversão de glicose ácido láctico.
CORMA, Avelino et al. Al-free Sn-beta zeolite as a catalyst for the selective reduction of carbonyl compounds (Meerwein– Ponndorf– Verley reaction). <i>Journal of the American Chemical Society</i> , v. 124, n. 13, p. 3194-3195, 2002.	Síntese hidrotérmica. Em meio ácido com precursor de sílica (TEOS + TMAOH) e precursor do metal SnCl <sub>4</sub> 5H <sub>2</sub> O.	Redução seletiva de compostos carbonílicos (reação de Meerwein– Ponndorf– Verley)
CORMA, Avelino et al. Sn-zeolite beta as a heterogeneous chemoselective catalyst for Baeyer–Villiger oxidations. <i>Nature</i> , v. 412, n. 6845, p. 423, 2001.	Síntese hidrotérmica, em meio aquoso com precursor de sílica TEOS e precursor do metal SnCl <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	Oxidação seletiva de Meerwein-Ponndorf-Verley (VPM) de compostos de carbonílicos
CORMA, Avelino; DOMINE, Marcelo E.; VALENCIA, Susana. Water-resistant solid Lewis acid catalysts: Meerwein–Ponndorf–Verley and Oppenauer reactions catalyzed by tin-beta zeolite. <i>Journal of Catalysis</i> , v. 215, n. 2, p. 294-304, 2003.	Síntese hidrotérmica. Em meio ácido com precursor de sílica (TEOS + TMAOH) e precursor do metal SnCl <sub>4</sub> 5H <sub>2</sub> O.	Redução Meerwein-Ponndorf-Verley (VPM) de compostos de carbonílicos e a oxidação de Oppenauer de álcoois.
CORMA, Avelino; RENZ, Michael. Sn-Beta zeolite as diastereoselective water-resistant heterogeneous Lewis-acid catalyst for carbon–carbon bond formation in the intramolecular carbonyl–ene reaction. <i>Chemical communications</i> , n. 5, p. 550-551, 2004.	Síntese hidrotérmica, em meio aquoso com precursor de sílica TEOS e precursor do metal SnCl <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	Sem reação.
CASAS-OROZCO, Daniel; ALARCÓN, Edwin; VILLA, Aída Luz. Kinetic study of the nopol synthesis by the Prins reaction over tin impregnated MCM-41 catalyst with ethyl acetate as solvent. <i>Fuel</i> , v. 149, p. 130-137, 2015.	Impregnação via úmida. O MCM41 foi colocado em contato em solução de SnCl <sub>2</sub> .	Síntese Nopol
LI, Pei et al. Postsynthesis and selective oxidation properties of nanosized Sn-beta zeolite. <i>The Journal of Physical Chemistry C</i> , v. 115, n. 9, p. 3663-3670, 2011.	Desaluminação do aluminossilicato comercial para inserção do estanho. Precursor de estanho, SnCl <sub>4</sub>	Oxidação seletiva de compostos carbonílicos.
LI, Li et al. Selective conversion of trioses to lactates over Lewis acid heterogeneous catalysts. <i>Green chemistry</i> , v. 13, n. 5, p. 1175-1181, 2011.	Síntese hidrotérmica, em meio aquoso com precursor de sílica TEOS e precursor do metal SnCl <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	Conversão de triose
YANG, Xiaohui et al. Mesoporous silica beads containing active and stable tin species for the Baeyer–Villiger oxidations of cyclic ketones. <i>Microporous and Mesoporous Materials</i> , v. 253, p. 40-48, 2017.	Síntese hidrotérmica, em meio aquoso com precursor de sílica TEOS e precursor do metal SnCl <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O.	Oxidações de Baeyer-Villiger.
OSMUNDSSEN, Christian M. et al. Tin-containing silicates: structure–activity relations. <i>Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences</i> , v. 468, n. 2143, p. 2000-2016, 2012.	Síntese hidrotérmica, em meio aquoso com precursor de sílica TEOS e precursor do metal SnCl <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	Conversão seletiva de substratos derivados da biomassa

**Fonte:** elaborada pela autora, 2021.

Continua...

### 3.6.2.1. Síntese direta

Em uma preparação direta de sílica mesoporosa modificada, o precursor de silício e o precursor do estanho são adicionados lentamente no meio reacional, sob o agente direcionador da estrutura, ao mesmo tempo ou em sequência, de modo que estes se condensam ao mesmo tempo. Esse método permite que os íons estanho sejam incorporados tanto nas paredes externa como na estrutura interna dos materiais silicáticos, quando modifica a estrutura interna, ocorre a substituição isomórfica do Si(IV) pelo cátion Sn(IV) ou Sn(II) (KANG *et al.*, 2013; KISHOR *et al.*, 1995; KROHN *et al.*, 2005; LI *et al.*, 2018)

### 3.6.2.2. Síntese indireta

Na síntese indireta há inserção do estanho na rede de sílica com uma modificação pós síntese, ou seja, após a síntese da sílica ocorre a modificação com estanho. Isso é feito principalmente por dois métodos troca iônica e impregnação. (SELVARAJ *et al.*, 2010; SHAH *et al.*, 2007; XIA *et al.*, 2018; YANG *et al.*, 2015). Os métodos pós-síntese (troca iônica e impregnação) podem levar à formação de espécies de estanho na superfície externa do material silicático provocando o bloqueio dos seus poros afetando assim a atividade catalítica do material, tendo também alguns relatos de lixiviação da espécie ativa. (KANG *et al.*, 2013; KISHOR *et al.*, 1995; KROHN *et al.*, 2005; LI *et al.*, 2018)

Os métodos pós-síntese têm as desvantagens de exigir várias etapas, formando preferencialmente espécies Sn extra-estrutura, levando a baixos desempenhos catalíticos em algumas reações e exigindo operações laboriosas para sua obtenção. (LO *et al.*, 2005; LIN *et al.*, 2006; MAL *et al.*, 2004; MILLINI *et al.*, 2007)

### 3.6.2.3. Troca iônica

Durante a síntese da sílica com o surfactante catiônico, a parte hidrofílica do direcionador, que possui carga positiva, interage com a superfície do poro do material de sílica através de forças de Coulomb. Durante o processo de troca-iônica essa interação é quebrada e o surfactante catiônico é substituído por um cátion metálico. O procedimento é simples, o material silicático com direcionador é colocada em uma solução aquosa ou alcoólica contendo o precursor metálico, sendo então aquecida e mantida sob agitação.

(FERREIRA *et al.*, 2003; GARADE *et al.*, 2014; GAYDHANKAR *et al.*, 2007; HAMMOND *et al.*, 2017)

#### 3.6.2.4. Impregnação

No método por impregnação existem duas maneiras principais, a impregnação incipiente onde o volume de solvente adicionado ao suporte é igual ao seu volume de poro, de modo que após a adição da solução, o suporte parece estar apenas úmido. E a impregnação por evaporação, onde a quantidade de solvente adicionado excede o volume de poro do suporte. (LO *et al.*, 2005; LIN *et al.*, 2006; MAL *et al.*, 2004; MILLINI *et al.*, 2007)

Na impregnação por evaporação o material silicático é colocado em contato com a solução do precursor de estanho e esta solução é então submetida à agitação e aquecida a temperatura constante até que todo o solvente seja evaporado. (NIKOLLA *et al.*, 2011; RAI *et al.*, 2013; SASIDHARAN *et al.*, 2009)

A escolha do método e condições reacionais adequadas podem evitar problemas de lixiviação anteriormente reportados. Obviamente, nenhuma conclusão pode ser dada sobre uma possível correlação entre o método de síntese do catalisador e a lixiviação de espécies de estanho para o meio reacional. No entanto, a literatura reporta que estanossilicatos submetidos ao processo de pós-síntese são mais propensos à lixiviação do que preparados via método de síntese direta. (SELVARAJ *et al.*, 2010; SHAH *et al.*, 2007; XIA *et al.*, 2018; YANG *et al.*, 2015)

É importante salientar que esse material se mostra ativo conforme mostrado na Tabela 1, e ainda que haja uma série de estudos reportados para a obtenção de estanossilicatos, todos os trabalhos são desenvolvidos com base na síntese hidrotérmica, (que requer autoclave, altas temperaturas e longos períodos de tempo) com a etapa de inserção do estanho normalmente ocorrendo pós síntese. Diante disso, com objetivo de tornar a obtenção desse material mais viável do ponto de vista econômico e ambiental, o presente trabalho busca a obtenção de estanossilicatos via síntese não hidrotérmica e com a inserção do estanho em uma etapa única (modificação por síntese direta ou *in situ*).

## 4. METODOLOGIA

### 4.1. REAGENTES

A Tabela 2 apresenta a lista dos reagentes utilizados para a síntese dos materiais mesoporosos.

**Tabela 2.** Lista de reagentes utilizados para as sínteses.

Reagente	Papel na síntese	Sigla ou fórmula química	Fabricante
<b>Brometo de hexadeciltrimetilamônio</b>	Direcionador	CTMABr	Sigma-Aldrich 98%
<b>Hidróxido de amônio</b>	Agente mineralizante	NH <sub>4</sub> OH	Merck 99%
<b>Tetraetoxisilano</b>	Fonte de sílica	TEOS	Sigma-Aldrich 98%
<b>Estanato de sódio</b>	Fonte de estanho	Na <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O	Sigma-Aldrich 98,5%

Fonte: elaborada pela autora, 2021.

A Tabela 3 apresenta a lista dos reagentes utilizados para a reação investigada nesse estudo.

**Tabela 3.** Lista de reagentes utilizados para as reações.

Reagente	Sigla ou fórmula química	Fabricante
<b>Ácido levulínico</b>	CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	Sigma-Aldrich 98%
<b>Metanol</b>	CH <sub>3</sub> OH	Merck 99,8%
<b>Etanol</b>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	Sigma-Aldrich 98%
<b>Propanol</b>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	Sigma-Aldrich 98,5%
<b>Butanol</b>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH	Merck 99,8%
<b>Sec-Butanol</b>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	Merck 99,8%
<b>Terc-Butanol</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH	Merck 99,8%

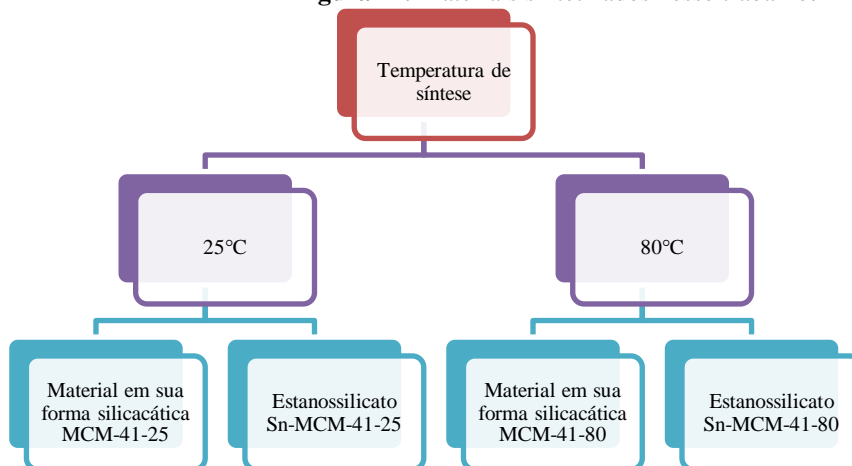
Fonte: elaborada pela autora, 2021.



## 4.2.SÍNTESE DOS CATALISADORES

O fluxograma da Figura 14 apresenta as duas temperaturas empregadas nesse estudo e a nomenclatura dos materiais obtidos, nos quais 25 e 80 representam as temperaturas utilizadas na síntese.

**Figura 14.** Materiais sintetizados nesse trabalho.



**Fonte:** elaborada pela autora, 2021.

### 4.2.1. Síntese da MCM-41-25

O procedimento de síntese foi realizado de acordo com o relatado por Cai et al (2001), com adaptações nas razões molares dos géis e inserção do estanho. O brometo de cetrimônio (CTAB) (0.510 g) foi adicionado dissolvido em água deionizada (242.21 g) sob agitação constante a 25°C. Em seguida a solução aquosa concentrada de hidróxido de amônio (15.68 g) foi lentamente adicionada à mistura. Depois de 30 min, o TEOS (2.34g) foi inserido gota a gota. A mistura reacional foi constantemente agitada por 30 min. O precipitado branco obtido foi filtrado e lavado com água deionizada e EtOH, alternadamente, seco à 60 °C e calcinado sob fluxo de ar a 550°C (3°C min<sup>-1</sup>) por 6h.

Composição molar do gel: 1 TEOS: 0,1250 CTAB: 5,7 NH<sub>3</sub>: 1224 H<sub>2</sub>O.

### 4.2.2. Síntese da MCM-41-80

O procedimento de síntese foi realizado conforme o descrito no item 4.2.1. com temperatura de síntese de 80 °C.

#### 4.2.3. Síntese da Sn-MCM-41-25

Para a obtenção do estanosilicato dissolveu-se o estanato de sódio em etanol absoluto, a 25°C e a essa solução foi misturada o TEOS. Em seguida a solução foi vertida lentamente na solução de CTAB com hidróxido de amônio. Todos os outros parâmetros de reação permaneceram inalterados, de acordo com o item 4.2.1.

Composição molar do gel: 1 TEOS: 0,1250 CTAB: 5,7 NH<sub>3</sub>: 1224 H<sub>2</sub>O: 0,05 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH: 0,1 Na<sub>2</sub>(SnO<sub>3</sub>)3H<sub>2</sub>O.

#### 4.2.4. Síntese da SnMCM-41-80

O procedimento de síntese foi realizado conforme o descrito no item 4.2.3. com temperatura de síntese de 80°C.

### 4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

As técnicas utilizadas para a caracterização dos catalisadores foram: Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios X (DRX) a Baixo e a Alto ângulo, Espectroscopia de refletância difusa na região ultravioleta-visível (DRS), Análise Termogravimétrica (TG/dTG), Isotermas de Adsorção e Dessorção em nitrogênio líquido a 77K (BET/BJH), Acidez Superficial por Análise Termogravimétrica com piridina, e Temperatura Programada de Redução (TPR), dessorção de amônia à temperatura programada (TPD), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de Transmissão (MET), Espectrometria ótica de emissão atômica por plasma de acoplamento indutivo (ICP OES), Espectroscopia na Região do Infravermelho com Piridina (FTIRpy) de forma a se obter todas as características dos materiais sintetizados, acerca das características morfológicas, cristalinidade, área superficial, tamanho, volume, distribuição de poros tipo e força dos sítios ácidos.

#### 4.3.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

Para a identificação dos materiais sintetizados foi utilizada a espectroscopia na região do infravermelho, os espectros de absorção na região do infravermelho médio foram obtidos num espectrofotômetro de infravermelho por Transformada de Fourier da Thermo Scientific

Nicolet modelo iS10 usando KBr como agente dispersante, na proporção 1:10, prensada em forma de pastilha, numa região espectral entre 400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 80 scans.

#### 4.3.2. Difração de Raio X

##### 4.3.2.1. Alto ângulo

A técnica de difração de raios X usada na caracterização das amostras foi o método de pó. Neste método as amostras pulverizadas foram expostas a uma radiação monocromática. O equipamento utilizado foi da Shimadzu modelo XRD-6000 com uma fonte de radiação de  $\text{CuK}\alpha$  com voltagem de 30 KV e corrente de 30 mA, com filtro de Ni. Os dados foram coletados na faixa de  $2\theta$  de 3 ° a 40 ° com velocidade de goniômetro de 2  $^{\circ}\text{min}^{-1}$  com um passo de 0,02 °.

##### 4.3.2.2. Baixo ângulo

Os difratogramas de raios X das amostras foram obtidos numa varredura angular de 1 a 8° em um equipamento da Shimadzu modelo XRD 6000. Os ensaios foram conduzidos utilizando radiações de  $\text{CuK}\alpha$  e filtro de níquel com uma voltagem e corrente do tubo de 30 kV e 30 mA, respectivamente. A fenda apresentou uma abertura de 0,15 graus e o feixe de raios X foi defasado em relação à amostra com uma velocidade de 2  $\text{min}^{-1}$  e passo de 0,02.

Com base nos dados obtidos nos difratogramas de raios X é possível calcular o grau de organização (G.O.(%)), distância interplanar (d) e os parâmetros de rede do arranjo hexagonal ( $a_0$ ) das amostras.

O grau de organização foi determinado, Equação 1, como a relação entre a intensidade da reflexão do plano (100) da amostra em análise e a intensidade dessa reflexão da amostra padrão (COSTA, 2008).

$$G.O. (\%) = \frac{I_{(100)\text{amostra}}}{I_{(100)\text{Padrão}}} \cdot 100 \quad (1)$$

Em que:

$I_{100, \text{amostra}}$  = intensidade obtida para a amostra em análise;

$I_{100,\text{padrão}}$  = intensidade obtida para a amostra padrão, sendo a amostra definida como padrão a que possuir maior intensidade.

A distância interplanar para o plano (100) é obtida pela Equação 2.

$$d_{(100)} = \frac{\lambda_{CuK\alpha}}{2\text{sen}\theta} \quad (2)$$

Em que:

$\lambda_{CuK\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$ ;

$\theta$  = ângulo de incidência.

O parâmetro do arranjo hexagonal mesoporoso  $a_0$  (parâmetro de rede) da estrutura MCM-41 é obtido através do pico de reflexão do plano (100), sendo calculado pela Equação 3 (SOUZA, 2005).

$$a_0 = \frac{2d_{(100)}}{\sqrt{3}} \quad (3)$$

#### 4.3.3. Espectroscopia de refletância difusa no ultravioleta-visível (DRS)

A espectroscopia de refletância difusa foi realizada empregando um espectrofotômetro UV-vis (Shimadzu) UV-2600, com uma resolução espectral de  $8 \text{ cm}^{-1}$ . Os espectros foram registrados em absorbância em função do comprimento de onda. A faixa analisada foi de 1000-200 nm. As amostras foram colocadas em um suporte para sólidos, usando a esfera integradora externa, as quais foram analisadas em triplicata.

#### 4.3.4. Análise termogravimétrica (TG/dTG)

A análise térmica consiste em avaliar a variação de massa de uma determinada substância sob aquecimento ou resfriamento a uma taxa controlada, tendo como variáveis perda de massa, o tempo e/ou temperatura. A análise foi realizada em equipamento TRIOS da marca TA instrument. A massa das amostras foi aquecida, em um cadinho de platina, da temperatura ambiente até  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  a uma taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  sob atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de  $50 \text{ mLs}^{-1}$ .

#### 4.3.5. Isotermas de Adsorção e Dessorção em nitrogênio líquido a 77K

Foram realizadas análises de fisissorção com o objetivo de obter isotermas de adsorção/dessorção das amostras, área superficial específica, o volume total e diâmetro de poros. Tais parâmetros foram determinados a partir das curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio obtidas através do instrumento da marca Quantachrome Instruments - modelo Nova 2200, para isso cerca de 500 mg de cada amostra foram previamente tratada a 350 °C durante 12 horas sob vácuo, esse tratamento visa remover a umidade superficial das amostras, para em seguida serem submetidas à adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K (-196 °C). As isotermas de adsorção/dessorção foram obtidas numa faixa de P/P<sub>0</sub> de 0 até 1, permitindo obter diversas informações sobre estes materiais, tais como: área superficial, diâmetro do poro e volume mesoporoso. A área superficial específica foi determinada pelo método de BET. O diâmetro e a distribuição de poros foram mensurados pelo método de BJH e o volume poroso pela quantidade de nitrogênio adsorvido a P/P<sub>0</sub> 0,995.

#### 4.3.6. Determinação da acidez superficial por análise termogravimétrica

A acidez total das amostras estudadas foi determinada em um analisador termogravimétrico de alta resolução da TA Instruments, usando a piridina como molécula sonda. As amostras calcinadas foram tratadas termicamente da temperatura ambiente a 400 °C, e mantido a esta temperatura por 2 h, com o objetivo de eliminar a moléculas de água adsorvida nos materiais. Em seguida, a temperatura foi gradualmente diminuída até 55 °C, e as amostras foram expostas à piridina para atingir saturação completa dos sítios ácidos. Após a adsorção da piridina o material foi colocado em uma porta amostra do equipamento de análise termogravimétrica e aquecida desde a temperatura ambiente até 100 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °Cmin<sup>-1</sup>, sob atmosfera de nitrogênio e mantida durante 1 hora, com o objetivo de eliminar a piridina fisicamente adsorvida. Seguida de aquecimento sob atmosfera dinâmica de ar sintético num fluxo de 50 mLs<sup>-1</sup> de 100-1000 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °Cmin<sup>-1</sup>, onde a piridina foi termodesorvida das amostras. A quantidade de sítios ácidos foi determinada pela quantidade de piridina termodesorvida (em mmols por grama da amostra), de acordo com a Equação 4 (Araujo et al, 1993; Araujo e Jaroniec, 1999).

$$N = \frac{m_i - m_f}{\frac{MM}{m_f}} \cdot 1000 \quad (4)$$

Onde,

N = número de sítios ácidos em mmol $g^{-1}$ ;

$m_i$  = massa inicial da amostra saturada com a piridina em g;

$m_f$  = massa final da amostra após a termodessorção da piridina, em g;

MM = massa molar da piridina, em gmol $^{-1}$ .

#### 4.3.7. Temperatura programada de redução (TPR)

Para o TPR-H<sub>2</sub> as amostras foram tratadas a 150 °C por uma hora sob fluxo de gás hélio. Em seguida foram aquecidas com uma mistura em corrente de H<sub>2</sub> (7,5 %)/Ar a 30 mL min $^{-1}$ . As amostras foram aquecidas a partir da temperatura de 30 °C até 1000 °C a uma taxa de 10 °C min $^{-1}$ .

#### 4.3.8. Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD)

Esta técnica consiste em tratar o catalisador com amônia, que se adsorve em seus centros ativos acessíveis, e submetê-lo a uma rampa de aquecimento controlada. Ao aquecer, a dessorção de amônia efetua-se a maiores ou menores temperaturas em função da força ácida dos centros presentes no sólido. A seleção da amônia como molécula sonda se faz por suas características básicas, que permite sua adsorção em praticamente todos os centros ácidos presentes e pelo tamanho reduzido de sua molécula, que possibilita o acesso aos centros que se encontram no interior dos microporos das zeólitas. Além disso, pelo fato de a adsorção poder ocorrer nas formas de NH<sub>3</sub> e NH<sup>4+</sup>, identificam-se tanto os sítios ácidos de Lewis quanto os de Brønsted. No entanto, essa técnica permite a diferenciação dos sítios somente em relação à força ácida, não podendo diferenciar entre os sítios de Lewis dos de Brønsted (MORENO e RAJAGOPAL, 2009).

A quantidade total de centros ácidos existentes no catalisador pode ser calculada a partir da área da curva de dessorção mediante a aplicação de um fator de resposta obtido na calibração prévia. A temperatura correspondente ao máximo da curva de dessorção se encontra estreitamente relacionada com a força ácida dos centros e é considerada como uma medida direta da mesma para fins comparativos.

#### 4.3.9. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma análise muito versátil e usada rotineiramente para a análise microestrutural de materiais sólidos, capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. Devido à maneira com que as imagens são criadas, imagens de MEV tem uma aparência tridimensional característica e são úteis para avaliar a estrutura superficial de uma dada amostra (SKOOG; HOLLER e NIEMAN, 2002).

As micrografias de varredura foram obtidas usando um MEV da Hitachi, modelo S-3400N. Montaram-se as amostras usando uma fita adesiva de carbono dupla face condutora e todas as amostras foram previamente metalizadas com ouro.

#### 4.3.10. Microscopia eletrônica de Transmissão (MET)

As micrografias de transmissão foram obtidas usando um FEI Tecnai™ G2 Spirit TWIN, com voltagem de aceleração aplicada ao canhão de 120 kV. As amostras para análise foram dispersas em uma solução de álcool etílico e água desionizada (5 mL), a suspensão formada foi sonicada por 5 min, depois uma gota dessa suspensão foi depositada em um suporte ou grade hexagonal de Cu de 200 mesh recoberto com uma fina camada de carbono (SPI® Supplies).

#### 4.3.11. Espectrômetria ótica de emissão atômica por plasma de acoplamento indutivo (ICP OES)

A determinação de Sn foi realizada em um espectrômetro ótico de emissão atômica por plasma de acoplamento indutivo (ICP OES) da Spectro, modelo Arcos. A digestão das amostras foi realizada com mistura de HNO<sub>3</sub>:HF:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na proporção 1:2:0,5 e aquecimento a 100 °C em frascos fechados, em bloco digestor. Os resultados foram medidos em porcentagem em massa, 1 % = 10.000 ppm (mg kg<sup>-1</sup>).

#### 4.3.12. Espectroscopia da Região do Infravermelho com Piridina

Para avaliação dos sítios ácidos presentes nos materiais, foi empregado à espectroscopia de infravermelho com adsorção de piridina, utilizando espectrômetro Shimadzu IR Prestige 21. Inicialmente foi confeccionada pastilha das amostras em KBr, e a mesma foi colocada num dessecador com piridina líquida no fundo do dessecador. Foi

realizado vácuo para que a piridina ficasse vaporizada no ambiente. O sistema ficou em tal condição por 24 horas, até que toda piridina na forma de vapor interagisse com os sítios ácidos das amostras. Em seguida foram feitas as leituras na faixa espectral de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Com a piridina adsorvida sobre os diferentes sítios ácidos foi possível determinar a quantidade de sítios ácidos, enquanto que com a dessorção a 50, 150 e 200 °C foi possível avaliar a força desses sítios.

Através das Equações (5) e (6) podemos calcular a densidade de sítios ácidos de Lewis e de Bronsted.

$$C(\text{piridina sobre sítios de Bronsted}) = 1,88 \cdot \text{IA}(\text{B}) \cdot R^2/M \quad (5)$$

$$C(\text{piridina sobre sítios de Lewis}) = 1,42 \cdot \text{IA}(\text{L}) \cdot R^2/M \quad (6)$$

Onde:

C: Concentração em mmol/g de catalisador

IA(B): área integrada da absorvância das bandas de Bronsted

IA(L): área integrada da absorvância das bandas de Lewis

R: raio da pastilha da amostra do catalisador (cm)

M: Massa da pastilha da amostra do catalisador (mg)

#### 4.4. TESTES CATALÍTICOS

##### 4.4.1. Esterificação do ácido levulínico

Os catalisadores sintetizados foram avaliados frente à reação de esterificação do ácido levulínico com diferentes álcoois (metanol, etanol, propanol, butanol, secbutanol, tercbutanol). As reações de conversão foram conduzidas em microrreatores de vidro com capacidade de 5 mL sob agitação magnética, em batelada, empregando as seguintes condições reacionais: razão álcool:ácido levulínico de 5:1, com 1%<sub>m/m</sub> de catalisador em relação ao ácido levulínico, em 3h de reação à temperatura de 120 °C.

O monitoramento da reação foi feito através da determinação da acidez segundo o método, método AOCS cd3d63. Os produtos foram filtrados para a retirada do catalisador, em seguida, pesou-se 0,25 g da amostra em um erlenmeyer, adicionou-se 10 mL do solvente, que consiste na mistura (álcool isopropílico: tolueno na proporção em volume de 1:1 ou álcool etílico/ éter etílico 2:1) e 0,5mL de uma solução de fenolftaleína e titulou-se com a solução de



NaOH (0,10098 mol.L<sup>-1</sup> previamente padronizada), até que se atinja, por no mínimo 30 segundos, o ponto de viragem do indicador usado, a fenolftaleína, cuja mudança de cor atinge o rosa após o ponto de equivalência. As titulações foram feitas em triplicata. Para título de comparação, realizou-se a titulação do branco sem a massa da amostra seguindo o mesmo procedimento (O resultado de conversão obtido foi abatido dos valores finais de conversão das reações com catalisador).

Após a reação foram coletadas 3 alíquotas para o cálculo de conversão. Para os cálculos de conversão foram utilizadas as seguintes equações:

$$f_c = \frac{m_{\text{ác Lev}}}{m_{\text{ác Lev}} + m_{\text{alc}}} \quad (7)$$

Onde:

$f_c$ : fator de correção

$m_{\text{ác lev}}$ : massa do ácido levulínico

$m_{\text{alc}}$ : massa do álcool empregado na reação

$$A = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot MM_{\text{ác Lev}}}{10 \cdot m_{\text{aliquota}} \cdot f_c} * 100 \quad (8)$$

Onde:

A: Acidez após a reação

$V_{\text{NaOH}}$ : Volume de NaOH gasto para titular

$C_{\text{NaOH}}$ : Concentração do NaOH

$MM_{\text{ác lev}}$ : Massa molar do ácido levulínico

$m_{\text{aliquota}}$ : Massa da alíquota

$f_c$ : Fator de correção

#### 4.4.2. Avaliação da estabilidade

Para avaliar a desativação do catalisador realizados experimentos para avaliação da vida útil do catalisador (desativação) e da estabilidade frente à lixiviação. Uma vez que a capacidade de reutilização é um dos fatores mais importantes para um catalisador heterogêneo, a avaliação da vida útil foi feita.

#### *4.4.2.1.Lixiviação na reação de esterificação*

Para verificar a ocorrência ou não de lixiviação do metal para o meio reacional, foi preparada uma reação padrão e após 30 minutos, filtrou-se a quente, para a retirada do catalisador e a porção filtrada retornou para a reação. Este sistema foi colocado sob as mesmas condições reacionais por mais 2,5 h e, então foram retiradas alíquotas para análise da acidez.

#### *4.4.2.2.Avaliação da vida útil do catalisador (desativação)*

Após a reação o catalisador foi lavado com o álcool utilizado na reação e seguida de secagem em estufa a 120 °C. Em seguida foi reutilizado em nova reação até perda significativa de atividade catalítica.

Os experimentos de desativação consistiram em avaliar a capacidade de reutilização do catalisador e para isto após cada reação o catalisador foi lavado com metanol, seguido de secagem a 120°C por 2 horas e reutilizado em mais 4 ciclos de reação.

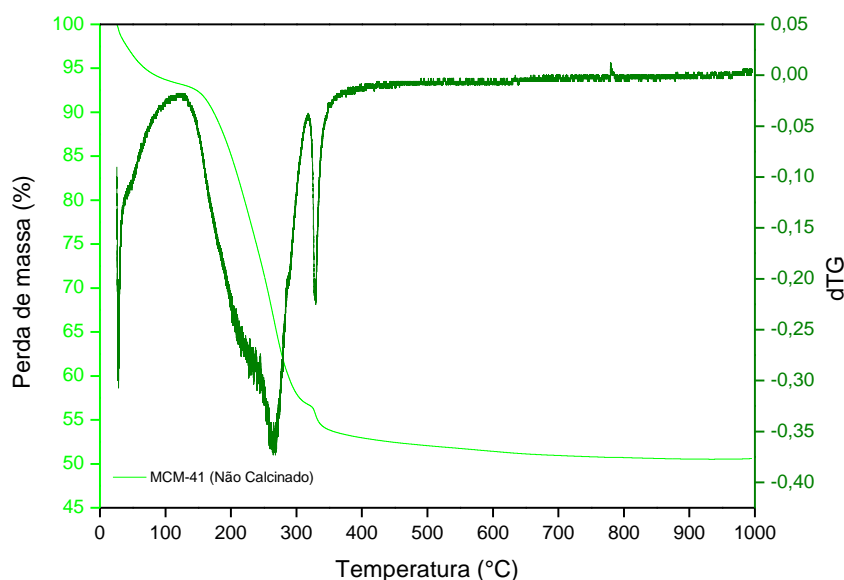
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. SÍNTESE DO CATALISADOR

Como já mencionado, os materiais MCM-41-25, MCM-41-80, Sn-MCM-41-25 e Sn-MCM-41-80 foram sintetizados por via não hidrotérmica a 25 e 80°C, a fim de avaliar a influência da temperatura de síntese nas propriedades desses materiais.

Inicialmente o comportamento do material, ainda sem calcinação, foi investigado por análise termogravimétrica (TG/dTG), com o objetivo de selecionar a temperatura adequada de calcinação para remoção dos íons CTMA<sup>+</sup> provenientes do direcionador estrutural, sem perda da qualidade das peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM41, já que o controle de temperatura de calcinação é imprescindível para a preservação da estrutura, de maneira que o aquecimento adequado favorece uma adequada remoção dos íons do direcionador orgânico presente no suporte sem causar a destruição estrutural. (ARAUJO e JARONIEC, 2000).

**Figura 15.** Perfis térmicos (TG / dTG) da MCM-41 antes da etapa de calcinação.



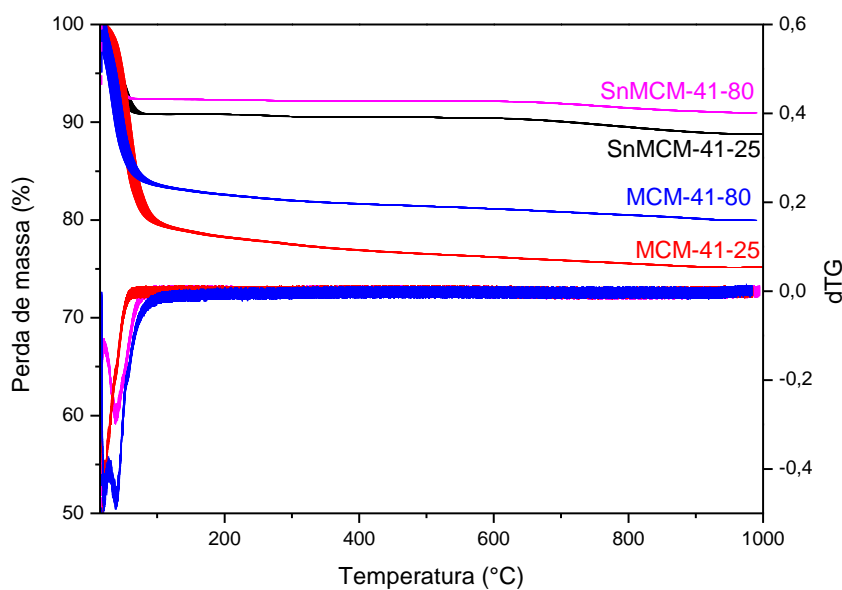
**Fonte:** elaborada pela autora, 2021.

De acordo com a Figura 15 pode-se observar que a decomposição térmica do MCM-41, não calcinado, se caracteriza por um processo de perda de massa decorrente da eliminação de água e do direcionador orgânico nos materiais, e se traduz por três eventos de perda de massa: i) na faixa de 30-100°C referente à dessorção de água fisiossorbita nos poros do material; ii) na faixa de 100-350°C atribuído à remoção dos íons direcionadores (CTMA<sup>+</sup>) e

iii) na faixa de 350-500°C devido à remoção residual do CTMA+ e liberação de água, proveniente do processo de condensação secundária dos grupos silanóis. Assim, em todos os materiais do presente estudo foi utilizada a temperatura de calcinação de 550°C, já que se observa que praticamente não houve perda de massa após 500°C, indicando que um material termicamente estável pode ser obtido entre 500° e 1000°C. (CAO *et al.*, 2016; ARAUJO e JARONIEC, 2000).

Após a calcinação, para todos os materiais observa-se na curva TG duas regiões de perda de massa (Figura 16): i) abaixo de 100°C, correspondente à perda da água fisiossorvida nos materiais e ii) entre 100 e 450°C devido a gradual condensação dos silanóis terminais com liberação de água. O perfil da curva TG das amostras calcinadas e os percentuais de perda de massa destas (7,6% para SnMCM-41-80; 9,3% para SnMCM-41-25; 16,4% para MCM-41-80; 20,9% para MCM-41-25) sugerem que, na etapa de calcinação do material a 550°C, todo o direcionador presente foi removido. Ademais é importante chamar a atenção que a inserção do estanho tornou o material mais hidrofóbico.

**Figura 16.** Perfis térmicos (TG / dTG) da MCM-41; MCM-41-80; SnMCM-41; SnMCM-41-80.



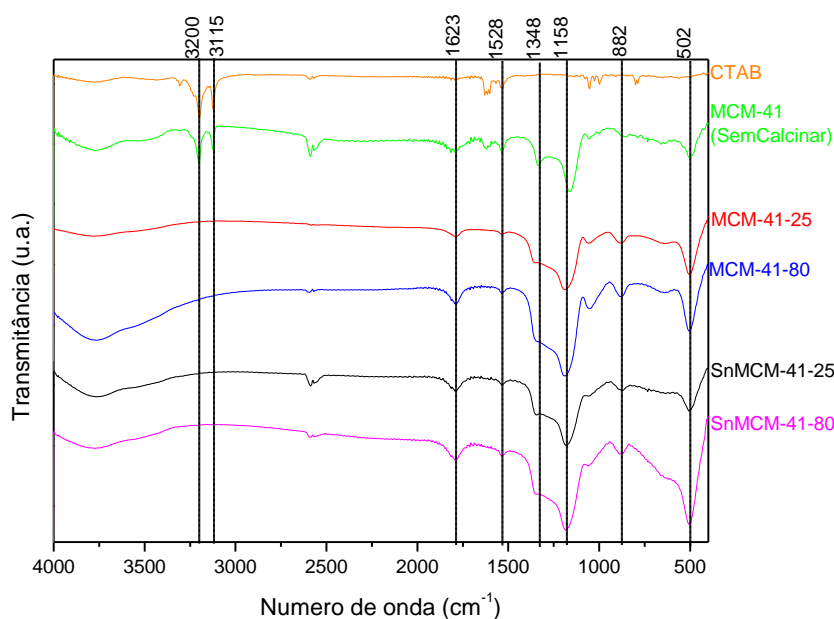
**Fonte:** elaborada pela autora, 2021.

Os picos de FTIR (Figura 17) em 3115 a 3200  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas as vibrações de flexão e estiramento da ligação C–H alifáticas do surfactante (CTAB) utilizado como agente direcionador da estrutura no processo de síntese do material (suporte não calcinado). Esses picos desaparecem nas amostras calcinadas, o que implica que a calcinação a 550 °C removeu efetivamente todo o surfactante da matriz MCM-41, corroborando com o observado na análise

termogravimetrica. A larga banda de absorção entre  $3750\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída às ligações O–H referente as vibrações dos grupos silanol e/ou umidade adsorvida.

As bandas entre  $800\text{ cm}^{-1}$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas às vibrações de flexão e alongamento simétrico das ligações Si–O–Si. A absorção em  $500\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída às vibrações de flexão das ligações Si–O–M (M = Si ou Sn) tetragonais. (GUAND ET AL, 2015; SOHRABNEZHAD E SADEGHI 2015).

**Figura 17.** Espectros de FTIR do CTAB; MCM-41 antes da calcinação; MCM-41-25; MCM-41-80; SnMCM-41-25; SnMCM-41-80



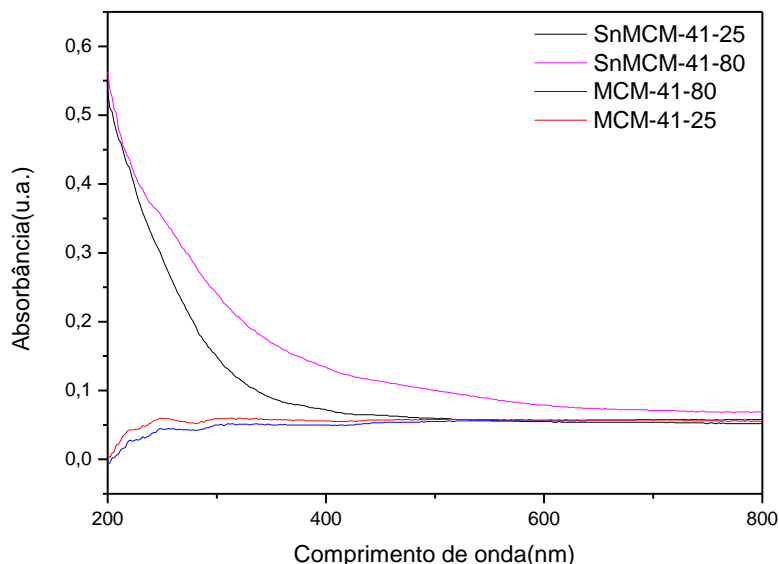
**Fonte:** elaborada pela autora, 2021.

A espectroscopia UV-Vis de refletância difusa (Figura 18) permitiu destacar a coordenação do estanho nos materiais sintetizados, pois estudos anteriores apontam (LI *et al*, 2014; SOHRABNEZHAD E SADEGHI 2015; SELVARAJ E CHOE, 2010), que quando há substituição isomórfica dos átomos de silício por átomos de estanho, leva a coordenação tetraédrica típica de unidades de silicato, que gera absorção na região UV-Vis entre 200 e 500 nm, com uma absorção facilmente distinguível com um único pico de absorção com o máximo em aproximadamente 200 nm, correspondendo a Sn(IV) na coordenação tetraédrica.

Os resultados obtidos corroboram com os estudos de Li *et al.*, 2014, que apontam a incorporação de estanho na rede, gera um perfil de absorção constante com máximo em aproximadamente 200 nm, e esse dado corrobora também com o observado no BET, já que houve aumento no diâmetro e volume dos poros, característica de entrada de estanho na rede da MCM-41, devido ao maior raio do estanho comparado ao silício. (DAPENG *et al*, 2009;

ABROKWAH et al., 2016) Ademais, normalmente estanho extraestrutura apresenta um perfil com mais de uma banda de absorção. (Li et al., 2014; ABROKWAH et al., 2016).

**Figura 18.** Espectros DRS UV-vis da MCM-41-25; MCM-41-80; SnMCM-41-25; SnMCM-41-80



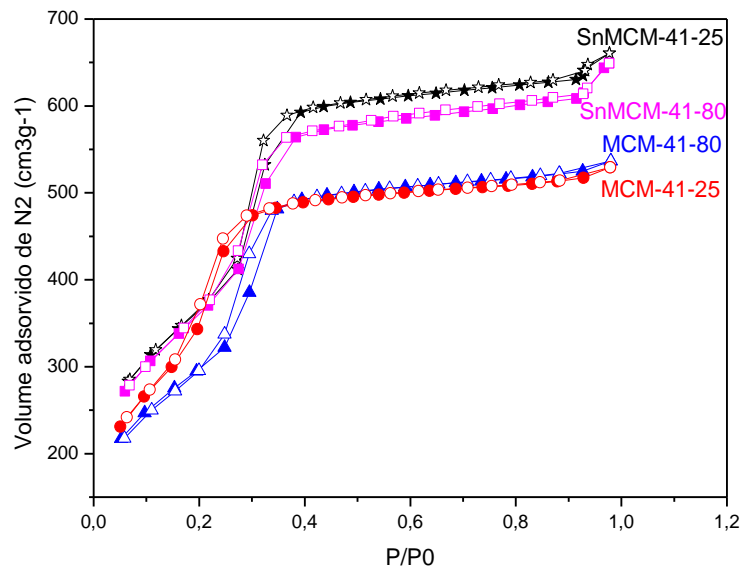
**Fonte:** elaborada pela autora, 2021.

As isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  de todos os materiais (Figura 19 (a)) são do tipo IV com loop de histerese H1 (BECK et al, 1992; ABROKWAH *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2009) que são indicativos de materiais mesoporosos do MCM-41. O ponto de inflexão à pressão relativa de ( $P / P_0 = 0,2$ ) representa a conclusão da cobertura de monocamada por adsorção de  $N_2$ . Um aumento acentuado da captação de nitrogênio nas pressões relativas intermediárias ( $P/P_0=0,2-0,4$ ) está associada à condensação capilar de nitrogênio no interior dos mesoporos. O platô em altas pressões relativas ( $P / P_0 = 0,4-0,85$ ) é atribuído à adsorção de  $N_2$  multicamada (ABROKWAH *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2009; CORMA, 1997). A inclinação da captação de nitrogênio nas pressões relativas intermediárias ( $P/P_0=0,2-0,4$ ) enfatiza a distribuição estreita do tamanho dos poros do MCM-41. Vale ressaltar que a inclinação diminuiu com a incorporação de Sn(IV), sugerindo a diminuição do grau de ordenamento com a adição do mesmo. (ABROKWAH, 2016; CORMA, 1997).

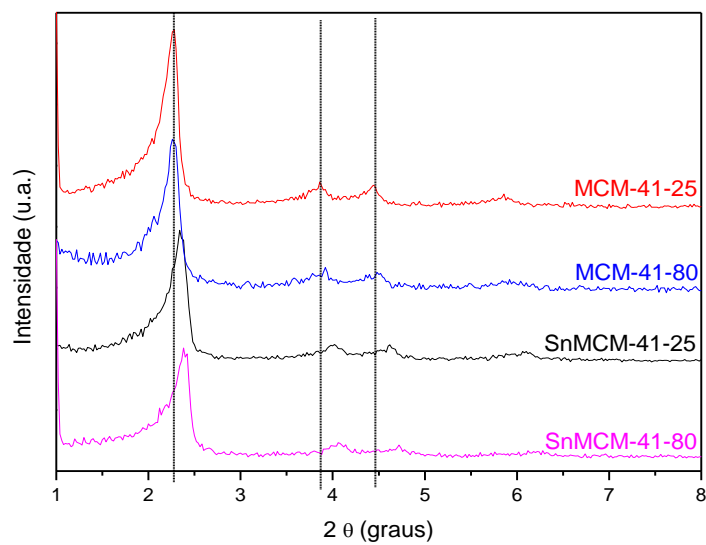
O aumento no diâmetro dos poros leva a uma mudança do passo de condensação capilar para pressões relativas ligeiramente mais altas. De acordo com a Figura 19 (a) isso é observado para os materiais modificados com estanho, evidenciando um aumento no diâmetro dos poros desses materiais, bem como, quanto mais estreita é a faixa de pressão relativa em que ocorre a condensação capilar, mais estreita é a faixa de diâmetro de poros. Isso também é observado para os materiais modificados com estanho, mostrando que a adição do metal levou

à entupimento dos poros menores, o que acarreta maior homogeneidade na formação dos mesoporos. (SOPHIE BIZ & MARIO L. OCCELLI, 1998; LIU *et al.*, 2009)

**Figura 19.** (a) Isotermas de adsorção e desorção de  $N_2$  e (b) Padrões de DRX a baixo ângulo da MCM-41-25; MCM-41-80; SnMCM-41-25; SnMCM-41-80, respectivamente



(a)



(b)

Fonte: elaborada pela autora, 2021.

As amostras produzem padrões de DRX bem definidos, com um pico principal juntamente com três outros picos (Figura 19(b)), sendo consistentes com estrutura de poros hexagonais altamente ordenada, típica da estrutura da MCM-41 (BECK *et al.*, 1992). Tal fato permite inferir que todos os materiais sintetizados apresentam estruturas formadas por canais hexagonais ordenados, bem definidos e organizados (ABROKWAH *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2009; BECK *et al.*, 1992).

Observa-se também a diminuição da intensidade dos picos de difração para os materiais sintetizados a 80°C, o que significa perda de algum grau de ordenamento da estrutura, bem como para os materiais modificados com estanho, devido a substituição do Si(IV) por Sn(IV) que leva à alteração do ângulo de ligação T – O – T e confere ligeira diminuição na ordem de longo alcance das mesoestruturas. Também é observado nos estanossilicatos deslocamento dos picos para ângulos ligeiramente maiores o que indica que a inserção do metal promoveu aumento no tamanho dos poros, corroborando com o observado nas isotermas de adsorção dessorção de N<sub>2</sub> (ABROKWAH *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2009; BECK *et al.*, 1992).

Com base nos difratogramas de raio-x e adsorção e nas informações obtidas por dessorção de nitrogênio foi possível determinar as características texturais das amostras, que são apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Propriedades texturais dos materiais sintetizados de acordo com o BET e DRX

Amostra	S <sub>BET</sub> <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sup>b</sup> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	D <sub>BJH</sub> <sup>c</sup> (Å)	a <sub>0</sub> <sup>d</sup> (Å)	Espessura	Grau de ordenamento <sup>f</sup> (%)	Distância interplanar <sup>g</sup> (Å)
					da parede <sup>e</sup> (Å)		
MCM-41-25	1156	0,042	32,4	45,0	12,6	100	38,9
MCM-41-80	1052	0,042	32,5	45,0	12,5	78,5	38,9
Sn-MCM-41-25	846	0,085	36,1	43,5	7,36	60,0	37,6
Sn-MCM-41-80	825	0,092	35,9	42,5	5,74	37,0	36,8

<sup>a</sup>S<sub>BET</sub>, BET Área superficial específica;

<sup>b</sup>V, Volume de poro;

<sup>c</sup>D<sub>BJH</sub>, Diâmetro do poro.

<sup>d</sup>a<sub>0</sub>, Parametro de célula unitária

<sup>e</sup>a<sub>0</sub>-D<sub>BJH</sub>

<sup>f</sup> Grau de ordenamento de acordo com pico (100) do DRX à baixo ângulo

<sup>g</sup>  $\lambda/2\text{sen}\theta$



As áreas de superfície específicas, os volumes totais dos poros e os diâmetros dos poros foram calculados pelas equações de BET e BJH.

De acordo com a Tabela 4, todos os parâmetros dos materiais modificados apresentam alteração em relação ao análogo MCM-41 pura, indicando que a modificação com Sn apresenta influencia na estrutura desse material. A ligeira diminuição da distância interplanar dos materiais modificados comparados aos seus análogos puros sugerem a presença de estanho na estrutura, isso devido aos átomos de estanho possuem maior volume ( $\text{Sn}^{4+}$  raio 0,55 Å;  $\text{Si}^{4+}$  raio 0,26 Å), e por isso apresentam dificuldade em se ajustar as posições da rede típica da MCM-41, que é formada por tetraedros de  $\text{SiO}_2$  (SOPHIE BIZ & MARIO L. OCCELLI 1998; FEDERICO CATALANO, PIER PAOLO POMPA, 2019; ABROKWAH *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2009).

Os estanossilicatos exibem um parâmetro de célula unitária ( $a_0$ ) 42,5 e 43,5 Å, e a contração de  $a_0$  para esses catalisadores em comparação ao material de silício puro MCM-41 ( $a_0 = 45$  nm) indica a incorporação de cátions metálicos na estrutura de sílica. Isso também está em concordância com a ausência de fases cristalinas de óxidos metálicos nos padrões de difração de DRX em altos ângulos. A substituição isomórfica do átomo de silício por estanho leva a um aumento do diâmetro do poro e conseqüente diminuição na espessura da parede dos materiais (Tabela 4), e isso é confirmado pelo deslocamento do pico (100) para maiores ângulos de difração, conforme mostrado no DRX a baixo ângulo, bem como o deslocamento das isotermas de adsorção para maiores pressões. (FEDERICO CATALANO, PIER PAOLO POMPA, 2019; ABROKWAH *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2009)

Enquanto o MCM-41 puro apresentou área superficial de aproximadamente 1156 - 1052  $\text{m}^2/\text{g}$ , as áreas de superfície dos estanossilicatos apresentaram redução para aproximadamente 845-825  $\text{m}^2/\text{g}$ .

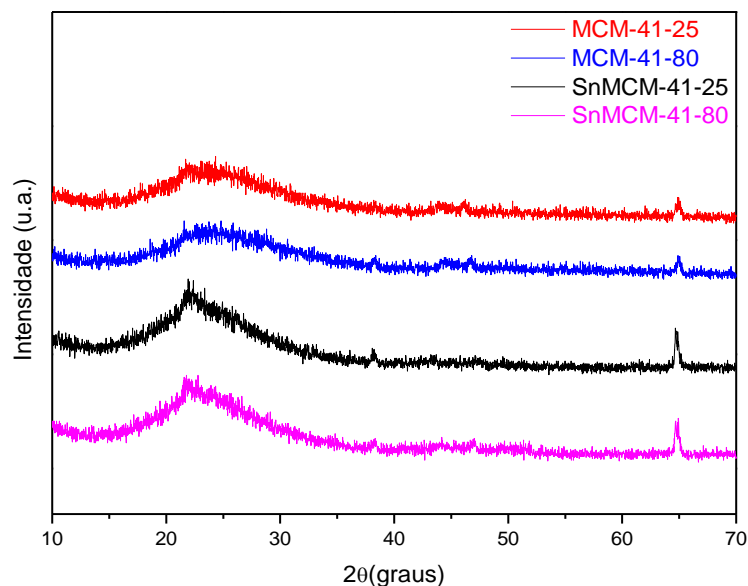
Houve um ligeiro aumento nos diâmetros dos poros (3,24 nm para 3,61 nm) após incorporação do estanho, isso devido à: (i) entupimento de poros menores por partículas metálicas; (ii) interferência na formação dos mesoporos pelos íons metálicos, hipóteses que corroboram com a diminuição na área superficial. (FEDERICO CATALANO, PIER PAOLO POMPA, 2019; ABROKWAH *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2009)

O volume total de poros variou de aproximadamente 0,042 a 0,092  $\text{cm}^3/\text{g}$ , indicando que a inserção do estanho na estrutura promoveu também diferenças no volume e nas formas dos mesoporos.

Nenhum pico de difração é observado em uma faixa de ângulo alto para todos os materiais sintetizados (Figura 20), o que permite inferir que os íons metálicos foram inseridos

na rede da estrutura de sílica MCM-41, onde um átomo de estanho substitui um átomo de silício da rede, corroborando com o observado no DRS, DRX e BET. (ABROKWAH *et al.*, 2016; SILVA, 2009b; ALMEIDA, 2013).

**Figura 20.** Difratomogramas de Raio-X da MCM-41-25, MCM-41-80, SnMCM-41-25 e SnMCM-41-80.



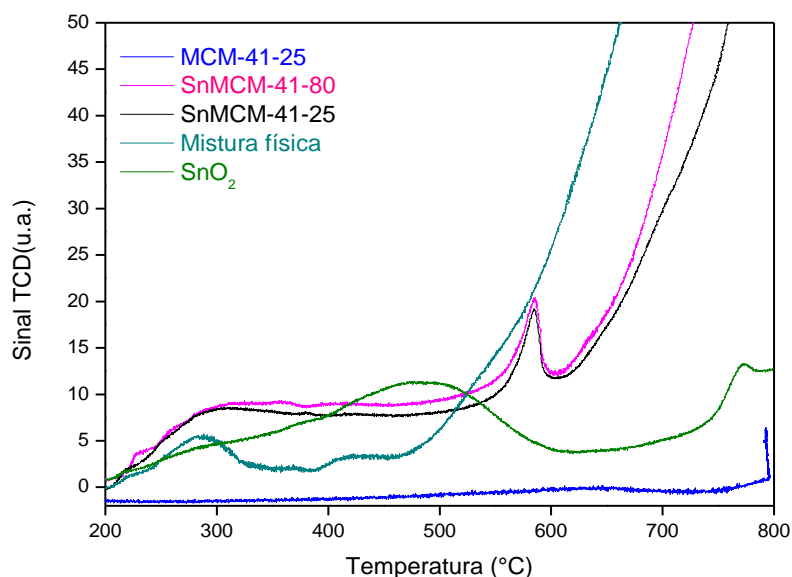
Fonte: elaborada pela autora, 2021.

O perfil de consumo de hidrogênio para estanossilicatos (Figura 21) apresentam um pico de redução centrado a 600°C (Figura 21), seguido de consumo progressivo a temperaturas mais altas que é atribuído a redução de estanho na rede (intraestrutura), que sofre redução de Sn(IV) à Sn metálico. (SASIKALA *et al.*, 2004) Com relação ao consumo de hidrogênio na região de 200-300°C podem ser atribuídos à reação entre o oxigênio da superfície dos materiais e o H<sub>2</sub>, já que quando o SnO<sub>2</sub> modifica o MCM-41 a quantidade de oxigênio adsorvido é maior que para o SnO<sub>2</sub> puro. (YANG *et al.*, 2009)

Já o perfil de consumo de hidrogênio para SnO<sub>2</sub> puro (Figura 21) mostra dois picos, possibilitando inferir que o óxido de estanho é reduzido em duas etapas: Sn(IV) para Sn(II) à temperatura 450°C e Sn(II) à Sn metálico à temperatura de 780°C, o consumo de hidrogênio em padrão progressivo que leva a obtenção de um pico com ampla faixa de temperatura, próximo a 450°C sugere ampla distribuição de tamanho. (SANTOS *et al.*, 2019; ABROKWAH *et al.*, 2016). No caso da mistura física observa-se um consumo baixo de hidrogênio (Figura 21) com dois picos centrados 280°C e 400°C e de acordo com SASIKALA, 2004 esses picos são atribuídos a redução de SnO<sub>2</sub> de superfície, ou seja, a mistura física levou a uma interação do suporte com a fase ativa extraestrutura, estanho de superfície não incorporado à rede de sílica. (SASIKALA *et al.*, 2004).

Esses resultados são um forte indicativo de que o Sn(IV) está inserido na rede da MCM-41, como já mostrado nas isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, nos difratogramas de raios-X a baixo ângulo e na espectros DRS UV-Vis.

**Figura 21.** TPR-H<sub>2</sub> da MCM-41-25; Mistura física MCM-41/SnO<sub>2</sub>; SnMCM-41-25; SnMCM-41-80; SnO<sub>2</sub>



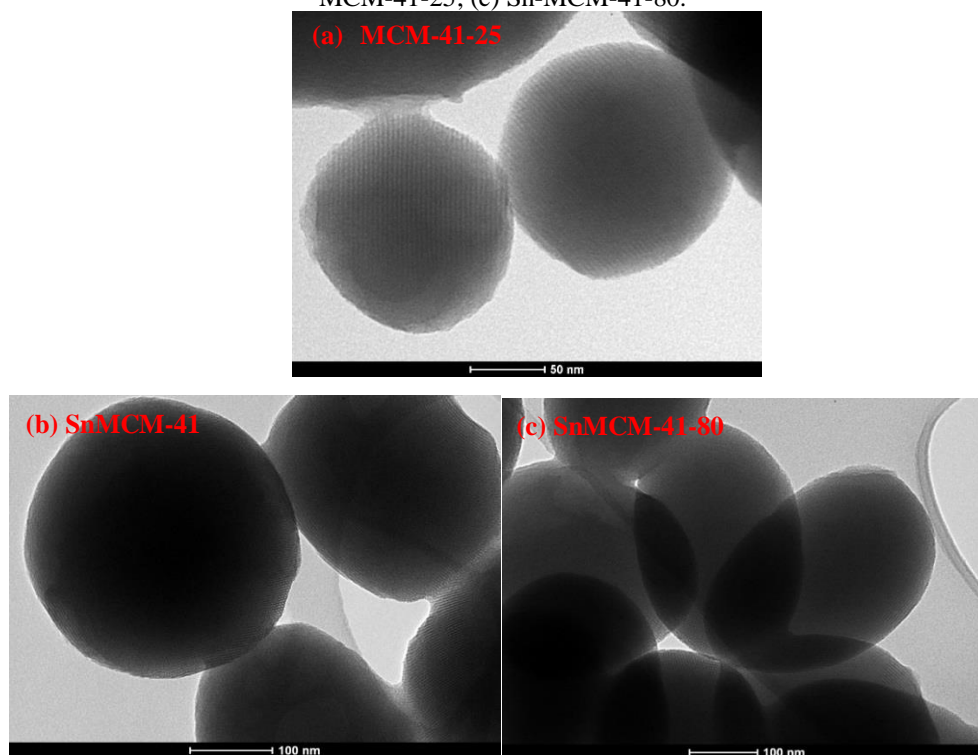
**Fonte:** elaborada pela autora, 2021.

A morfologia dos estanossilicatos (Figura 22 (b) e (c)) é similar à morfologia apresentada por materiais do tipo MCM-41, com um sistema de poros regulares e unidimensional, com matriz uniforme de canais mesoporosos altamente ordenada em estrutura de longo alcance, confirmando o já observado nos padrões de DRX (Figura 19(b)). Na microscopia dos materiais observam-se fileiras paralelas claras e escuras que representam o sistema de poros do MCM-41 vistos longitudinalmente. Esse contraste se deve à difração de elétrons e, no caso, as fileiras escuras são observadas devido à presença de átomos de silício e oxigênio (parede do MCM-41), enquanto as fileiras brancas seriam os mesoporos (SOUZA *et al.*, 2006).

Essas imagens indicam também que o estanho foi inserido na estrutura do material, já que quando modificada a superfície da MCM-41 por outros óxidos as micrografias passam a possuir manchas escuras, indicando que óxidos metálicos modificando a superfície da MCM-41, que geram aglomerados de partículas de estanho. Como essas pequenas partículas não foram observadas, provavelmente podem estar alojadas no interior dos poros e muito dispersas ao longo da estrutura e devem apresentar dimensões muito pequenas. Esses dados

confirmam o que já foi observado na Tabela 4 e considerações feitas no item (SOUZA, 2006; TIENGCHAD et al., 2011; SADJADI et al., 2009).

**Figura 22.** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos materiais: (a) MCM-41-25 (b) Sn-MCM-41-25; (c) Sn-MCM-41-80.

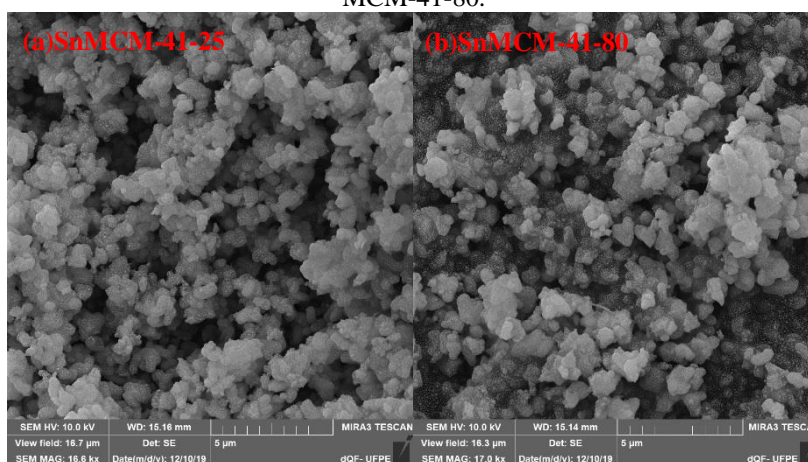


Fonte: elaborada pela autora, 2021.

Nas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (Figuras 23 (a) e (b)) podem ser observados aglomerados de partículas esféricas, típicas de MCM-41, com aspecto bastante semelhante nos dois casos, sugerindo que a inserção do estanho foi na rede e não levou a alteração na microtopografia dos sólidos, corroborando com o já observado no DRS e BET. Para o material sintetizado a 80°C observa-se partículas ligeiramente mais aglomeradas. (BERNAL *et al.*, 2019; LIN *et al.*, 2019; CAI *et al.*, 2001; MOLAEI *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2019)

Os teores do estanho foram estimados por ICP-OES nos estanossilicatos calcinados 2,9% e 3,1% para o SnMCM-41-25 e SnMCM-41-80 respectivamente, mostrando que as cargas de estanho para ambos os materiais estão abaixo do esperado teoricamente. Isso é provavelmente causado pela precipitação incompleta do estanho (como hidróxidos) na matriz mesoporosa ou possivelmente devido à perda durante a etapa de lavagem da preparação do material. É importante observar também que a utilização de diferentes temperaturas de síntese não levou à alteração no teor de estanho presente nos materiais. (LI *et al.*, 2014; ABROKWAH *et al.*, 2016; SELVARAJ *et al.*, 2010)

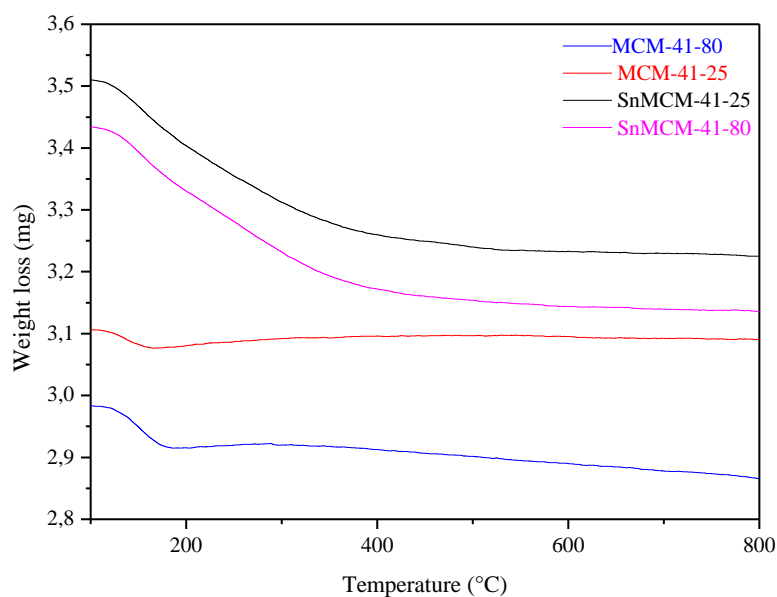
**Figura 23.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos materiais: (a) Sn-MCM-41-25; (b) Sn-MCM-41-80.



**Fonte:** elaborada pela autora, 2021.

A avaliação das propriedades ácidas das amostras sintetizadas baseou-se no pressuposto de que moléculas de piridina interagem com os sítios ácidos, e a acidez total das amostras foi determinada a partir da quantidade máxima de piridina adsorvida. A Tabela 5 mostra a quantificação dos sítios ácidos das amostras, sendo o cálculo realizado conforme mostrado na metodologia na Equação 4, com os dados obtidos a partir das curvas da Figura 24. De acordo com esses dados foi então calculado a acidez superficial (Tabela 6) (ARAÚJO et al., 1993; ARAUJO; JARONIEC, 1999).

**Figura 24.** Análises termogravimétricas com adsorção de piridina para determinação da acidez superficial



**Fonte:** elaborada pela autora, 2021.

As medidas de acidez total mostram que os materiais sintetizados com incorporação dos metais exibem concentração de sítios ácidos próximas entre si, com pequeno aumento para o material obtido na maior temperatura.

Foi realizada ainda a quantificação em relação à área superficial, com o objetivo de ver a resposta real do material obtido, e com isso observa-se que o material modificado com estanho a 80°C apresenta maior acidez.

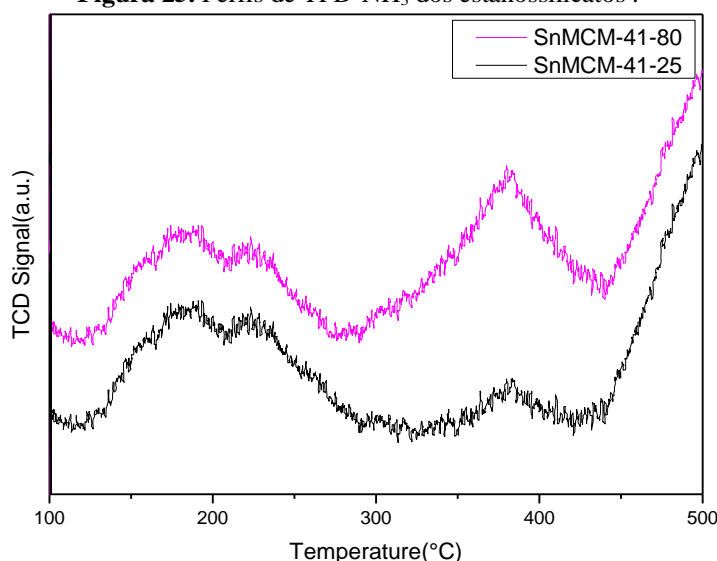
**Tabela 5.** Quantificação da acidez total superficial das amostras por adsorção de piridina

<b>Amostra</b>	<b>Número de sítios ácidos (mmol g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Acidez por área (x10<sup>-2</sup>) (mmol m<sup>2</sup> g<sup>-2</sup>)</b>
SnMCM-41-25	1,10	9,30
SnMCM-41-80	1,21	9,98

**Fonte:** elaborada pela autora, 2021.

É possível observar na Figura 25 que os estanossilicatos exibiram um pico de dessorção a baixa temperatura na faixa de 150 °C à 300 °C, que é atribuído à coordenação de amônia em sítios ácidos fraco e médio. Foi possível observar também um segundo pico centrado em aproximadamente 400 °C atribuído à coordenação de amônia em sítios ácidos fortes, indicando que a inserção do Sn nos materiais foi de caráter promotor na acidez dos materiais, já que levou a um incremento significativo da força ácida.

**Figura 25.** Perfis de TPD-NH<sub>3</sub> dos estanossilicatos .



**Fonte:** elaborada pela autora, 2021.

A quantidade de sítios ácidos foi medida considerando os picos de dessorção e estão dispostos na Tabela 6. A quantidade total de sítios ácidos fracos aumentou com um aumento

da temperatura de síntese dos materiais, enquanto a quantidade total de sítios ácidos fortes diminuiu com um aumento da temperatura de síntese. A acidez total foi maior para o material sintetizado a temperatura ambiente.

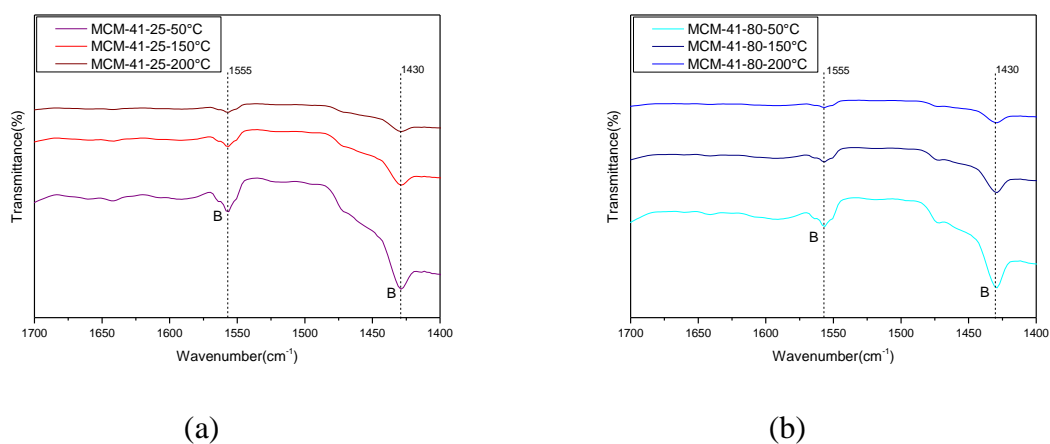
**Tabela 6.** Força e quantidade de sítios ácidos obtidos por TPD-NH<sub>3</sub>

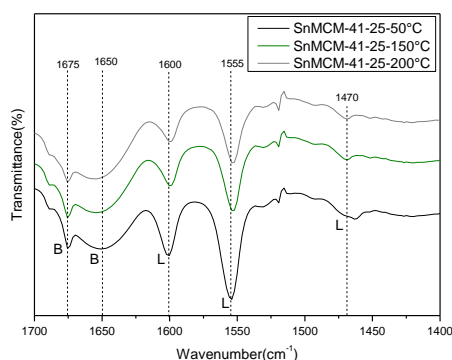
Amostra	Sítios ácidos moderados (mmolNH <sub>3</sub> /g)	Sítios ácidos fortes (mmol NH <sub>3</sub> /g)	Total de sítios ácidos (mmol NH <sub>3</sub> /g)
SnMCM-41-25	9,028	5,967	14,99
SnMCM-41-80	8,880	9,330	18,21

**Fonte:** elaborada pela autora, 2021.

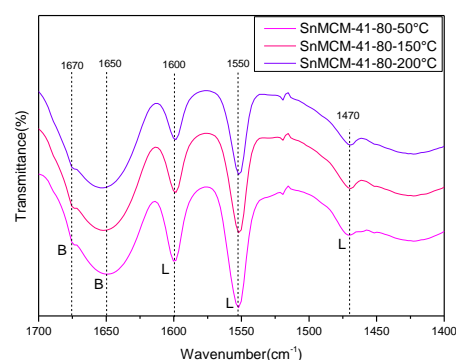
A análise termogravimétrica feita para escolha da menor temperatura de calcinação foi significativa no aporte ácido apresentado por esses materiais, já que aumento da temperatura de calcinação para temperaturas superiores ou iguais à 700 °C eliminam os sítios ácidos de Bronsted por desidroxilação, gerando materiais apenas com centros de ácido forte de Lewis. O FTIR de piridina (Figura 26) corrobora com o observado no TPD-NH<sub>3</sub> pois os estanossilicatos apresentam bandas em 1550 cm<sup>-1</sup> correspondem a sítios ácidos de Lewis fracos, e as bandas em 1600 e 1460 cm<sup>-1</sup> correspondem a sítios ácidos de Lewis fortes, que são atribuídos a incorporação de estanho na coordenação tetraédrica na estrutura.

**Figura 26.** FTIR de piridina dos materiais: (a) MCM-41-25; (b) MCM-41-80; (c) Sn-MCM-41-25; (d) Sn-MCM-41-80.





(c)



(d)

Fonte: elaborada pela autora, 2021.

As bandas em  $1670$  e  $1640\text{ cm}^{-1}$  caracterizam a presença de sítios ácidos de Bronsted fracos e em  $1460\text{ cm}^{-1}$  caracteriza a presença de sítios ácidos de Bronsted fortes. Já para os materiais puros observam-se apenas duas bandas que correspondem à acidez de Bronsted, gerada pela ligação entre a piridina e os grupos silanois superficiais da MCM-41; com a elevação da temperatura as bandas desaparecem, pois essas são interações fracas, mostrando assim que os materiais puros apresentam uma fraca acidez de Bronsted.

A densidade de sítios ácidos de Bronsted e de Lewis presentes nos catalisadores, calculados pelas Equações 5 e 6, são apresentados na Tabela 7. Os resultados apresentados mostram que o aumento da temperatura promoveu um aumento na densidade de sítios ácidos de Lewis e de Bronsted. Além disso, fica evidente que o suporte apresenta somente sítios ácidos de Bronsted em baixa concentração. Já a presença de estanho leva a formação de sítios ácidos de Bronsted e Lewis.

**Tabela 7.** Densidade de sítios ácidos de Bronsted e de Lewis presentes nos catalisadores

Amostra	$S_{\text{BET}}^a$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Densidade de sítios ácidos de Bronsted ( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ )	Densidade de sítios ácidos de Lewis ( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ )
MCM-41-25	1156	2,01	-
MCM-41-80	1052	2,54	-
Sn-MCM-41-25	846	9,08	7,92
Sn-MCM-41-80	825	10,93	8,89

Diante desses resultados, é possível observar, que a modificação do material promoveu aumento significativo nas características ácidas dos mesmos, com incremento de sítios ácidos de Lewis e de Bronsted, isso foi observado no TGpy, FTIRpy e TPD-NH<sub>3</sub>. Onde a análise termogravimétrica com piridina mostrou que os materiais apresentaram aumento de



acidez superficial depois de modificados com estanho, o FTIRpy mostrou que esse aumento de acidez ocorria com presença de sítios ácidos de Bronsted e Lewis, isso corrobora com o observado na adsorção e dessorção termoprogramada de amônia, onde foi possível observar um aumento da acidez e da densidade de sítios ácidos de Bronsted e Lewis nos estanossilicatos sintetizados.

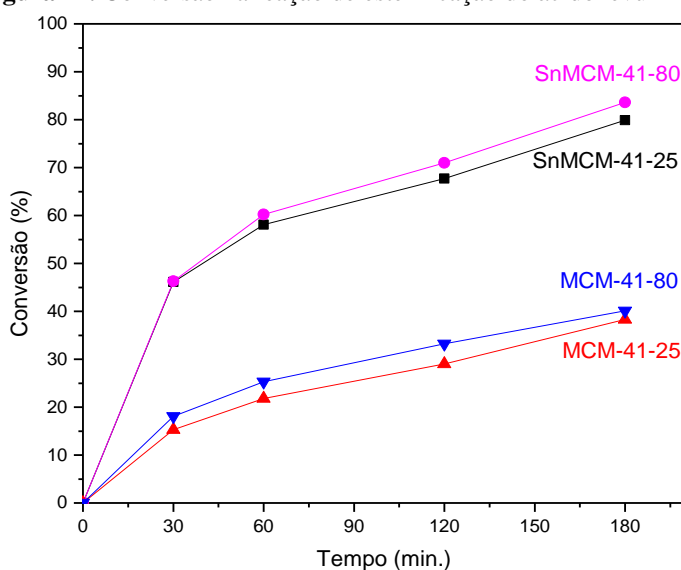
## 5.2.AVALIAÇÃO CATALÍTICA

### 5.2.1. Avaliação do efeito do catalisador na esterificação do ácido levulínico com metanol

Os catalisadores foram inicialmente testados na reação de esterificação do ácido levulínico com metanol, nas seguintes condições reacionais: razão álcool:ácido levulínico de 5:1, com 1%<sub>m/m</sub> de catalisador em relação ao ácido levulínico, em 3h de reação à temperatura de 120°C. Essas condições foram selecionadas de acordo com trabalhos anteriores desenvolvidos pelo grupo de pesquisa GCAR.

É importante ressaltar que a esterificação do ácido levulínico é autocatalisada, assim foi feito o branco dessas reações (FERNANDES *et al.*,2001). Assim, nas condições estudadas a reação na ausência de catalisador foi quantificada (2,4% para 30min; 3,9% para 60min; 5,1% para 20min e 6,5% de conversão para 180min. de reação) e abatida dos valores aqui apresentados.

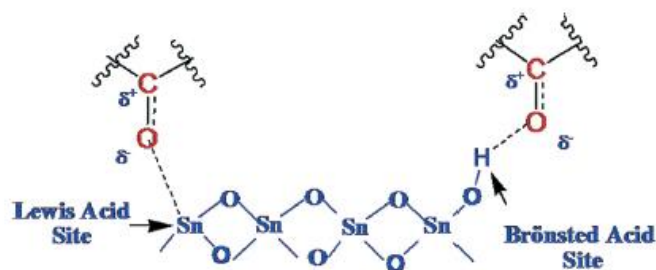
**Figura 27.** Conversão na reação de esterificação do ácido levulínico



Fonte: elaborada pela autora, 2021.

O resultado de conversão apresentado pelos materiais mostram que a inserção do estanho foi de caráter promotor para a atividade catalítica, corroborando com os resultados observados no FTIR<sub>py</sub> e TPD-NH<sub>3</sub> (Figuras 25 e 26), que indicam acidez total de 18,21 mmolNH<sub>3</sub>g<sup>-1</sup> com total de sítios ácidos de Bronsted de 10,93 mmolg<sup>-1</sup> e 8,89 mmolg<sup>-1</sup> de sítios ácidos de Lewis para SnMCM-41-80 e 14,99 mmolNH<sub>3</sub>g<sup>-1</sup> com total de sítios ácidos de Bronsted de 9,08 mmolg<sup>-1</sup> e 7,92 mmolg<sup>-1</sup> de sítios ácidos de Lewis para SnMCM-41-25. O catalisador SnMCM-41-80 conduziu a uma melhor conversão (Figura 27), isso porque, a esterificação do ácido levulínico requer a presença de catalisador ácido, podendo ser Lewis ou Bronsted, se a reação ocorrer via sítio ácido de Brønsted, tem início com a adsorção do ácido levulínico nos sítios presentes na superfície do catalisador e o carbono da carbonila realiza uma substituição nucleofílica ao sítio ácido formando um carbocátion intermediário e aumentando sua receptividade de elétrons. Com isso, esse carbono se torna mais acessível a sofrer um ataque do oxigênio do etanol conduzindo à formação de um íon oxônio. Em seguida, ocorre uma transferência de próton do íon oxônio que leva à formação de um novo íon oxônio. Para compensar a carga do íon oxônio, o carbono adjacente doa um elétron e consequentemente há liberação de uma molécula de água. Por fim há dessorção do levulinato e liberação do sítio ácido. Já se o sítio que catalisou aquela reação for de Lewis o mecanismo tem início com a adsorção do ácido levulínico na superfície do catalisador pela interação ácido-base entre o sítio ácido de Lewis e a carbonila, que gera aumento da densidade de carga positiva no carbono da carbonila. Com isso, o álcool ataca o grupo carbonila formando um intermediário tetraédrico. Em seguida, ocorre uma transferência de próton do íon oxônio gerando um grupamento H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> a qual recebe um elétron para compensação de carga e ocorre a liberação de uma molécula de água. Por fim ocorre o processo de dessorção da molécula de éster e a liberação do sítio do catalisador para iniciar outro ciclo catalítico. Assim, a eficiência do estanossilicato mesoporoso como um catalisador sólido ácido ocorre através da ativação do grupo carbonila. Seja por polarização da ligação C=O, gerando assim um centro eletrofílico por protonação (H<sup>+</sup>) ou por interação com ácidos de Lewis tipicamente por íons metálicos (Figura 28). Uma vez que o grupo carbonila é polarizado, o mesmo é facilmente atacado por um nucleófilo. Esse mesmo mecanismo é utilizado para as reações de conversão da biomassa, chamando a atenção para a eficiência desse catalisador em outras reações que ocorrem via ativação da carbonila, tornando-o ainda mais promissor.

**Figura 28.** Ataque à carbonila por sítios ácidos de Bronsted e de Lewis.



Fonte: Shanbhag et al, 2018.

Por se tratar de catálise heterogênea, as reações ocorrem principalmente na superfície desses catalisadores sólidos, e isso confirma a dependência direta com a acidez, pois é a natureza ácida da superfície que determina o curso das reações (SENA, F. C., 2012 *apud* HINO et al.,1979).

Em comparação com óxidos ácidos, o óxido de silício ou sílica ( $\text{SiO}_2$ ) que é o constituinte responsável pela formação estrutural da MCM-41, está organizado na forma de uma rede de tetraedros juntamente com grupos silanóis ( $\text{Si-OH}$ ), dispersos na superfície, sendo os silanóis responsáveis pela baixa acidez de Bronsted apresentada por esses materiais. Vale destacar, que já foi observado no FTIRpy, que esses materiais apresentam fraca acidez com conseqüente baixa reatividade. Dessa forma, a inserção do estanho para formação do estanossilicato, uma vez que a incorporação do estanho nas paredes da sílica amorfa conduz à formação de sítios cataliticamente ativos em peneiras moleculares mesoporosas. (SZCZODROWSKI *et al.*, 2009; DRAGOI *et al.*, 2009; FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1989).

A partir da análise dos resultados apresentados na Figura 27, foi possível comprovar que o aumento da acidez de fato promoveu um aumento significativo da atividade catalítica dos materiais, já que está é uma reação catalisada em superfície e, portanto, é diretamente proporcional a acidez.

Como se pôde observar, umas das maiores taxas de conversão em produto (éster) na reação de esterificação, foi identificada quando utilizou-se o catalisador com acidez mais acentuada, o SnMCM-41-80.

Os resultados obtidos mostram que os materiais são promissores, uma vez que, conseguiu apresentar conversão significativa, quando comparado aos trabalhos da literatura (GUO, et al.; ZHANG; FANG 2012; TONG, et al., 2013). Isso se deve principalmente ao aumento da força ácida e exposição dos sítios, já que se trata de um material mesoporoso. (BESANÇON *et al.*, 2016; CHAUDHURI *et al.* 2016). Ainda, é importante ressaltar que as condições reacionais empregadas são brandas comparadas às empregadas na literatura (Kaiprathu et al 2020 utilizou temperatura de  $200^\circ\text{C}$  com 4 horas de reação; Zhao et al 2020

utilizou fluido supercrítico com 4 horas de reação e Peixoto et al 2019 utilizou temperatura de 260 e 280 com 3 horas de reação)

### 5.2.2. Avaliação do efeito do álcool na reação de esterificação do ácido levulínico

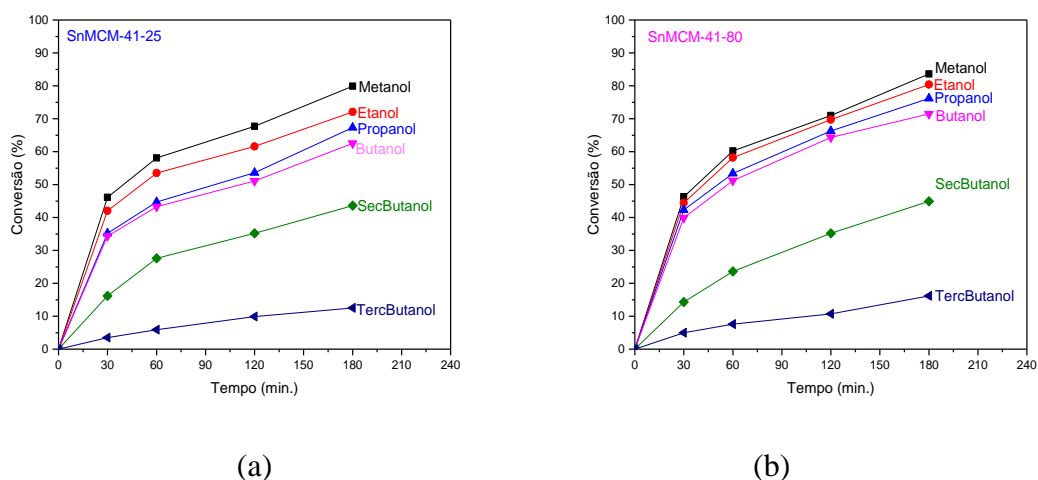
A esterificação do ácido levulínico pode sofrer influência da natureza do álcool, devido à posição do grupo hidroxila e do tamanho da cadeia carbônica. O tamanho da cadeia ou o impedimento estérico no grupo hidroxila pode dificultar o ataque ao grupo carbonila do ácido, o que conseqüentemente pode resultar numa menor taxa de conversão do ácido em ésteres. Tais efeitos foram avaliados empregando-se vários tipos de álcoois (primários, secundários e terciários), como pode ser visto na Tabela 8.

**Tabela 8.** Álcoois utilizados nas reações

<b>Metanol</b>	CH <sub>3</sub> OH
<b>Etanol</b>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH
<b>Propanol</b>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
<b>Butanol</b>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH
<b>Sec-Butanol</b>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>
<b>Terc-Butanol</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH

Os resultados de conversão obtidos (Figura 29) mostram que nas reações de esterificação, o tamanho da cadeia exerce influência menor que a posição do grupo hidroxila, ou seja, o aumento da cadeia carbônica causa diminuição menor na taxa de conversão do ácido levulínico em ésteres. Nos testes catalíticos efetuados, pode-se constatar que o álcool de cadeia mais curta (metanol), proporcionou uma taxa de conversão elevada (79,9% para SnMCM-41-25 e 83,6% para SnMCM-41-80), resultados muito promissores, comparados aos da literatura (TONG, et al., 2013; BESANÇON *et al.*, 2016; CHAUDHURI *et al.* 2016; KAIPRATHU et al 2020; ZHAO et al 2020; PEIXOTO et al 2019) e dado que os ésteres formados possuem uma cadeia carbônica propícia para serem usados como aditivos de gasolina.

**Figura 29.** Avaliação do efeito do álcool na conversão para os materiais: (a) SnMCM-41-25; (b) SnMCM-41-80.



Fonte: elaborada pela autora, 2021.

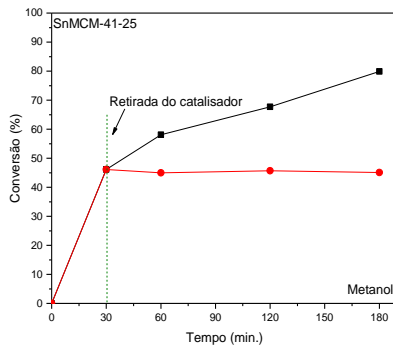
Já se avaliarmos o efeito dos álcoois, quando álcoois secundários e terciários foram empregados nas reações, sua conversão em respectivos ésteres sofreu uma queda significativa. Esta diminuição é bastante pronunciada, quando se compara, por exemplo, a taxa de conversão dos álcoois butílicos, pois 62,5, 43,6 e 12,5% de conversão foi alcançado nas reações com n-butila, sec-butila e tert-butila, para o SnMCM-41-25, respectivamente (Figura 29(a)), isso ocorre pois o oxônio de álcoois terciários é mais estável do que secundários, do que primários. A quebra da ligação O–H envolve a abstração de próton e a formação do íon alcóxido. Em um álcool terciário, os três grupos alquila ligados ao carbono da hidroxila são capazes de doar densidade eletrônica por hiperconjugação ao alcóxido formado, aumentando o seu caráter nucleofílico e desestabilizando-o (a acidez em álcoois primários é superior à dos álcoois secundários, que é maior que os terciários).

### 5.3. AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE

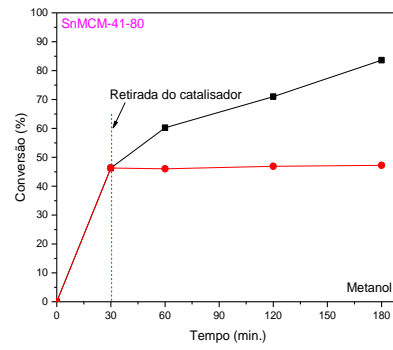
#### 5.3.1. Estudo da lixiviação da espécie ativa para o meio reacional

De acordo com os resultados obtidos frente ao teste de lixiviação (Figura 30) é possível afirmar que os materiais são estáveis nas condições reacionais avaliadas, uma vez que após a retirada dos catalisadores a conversão em éster cessa, mostrando que o fenômeno de catálise apresentado pelo material é verdadeiramente heterogêneo.

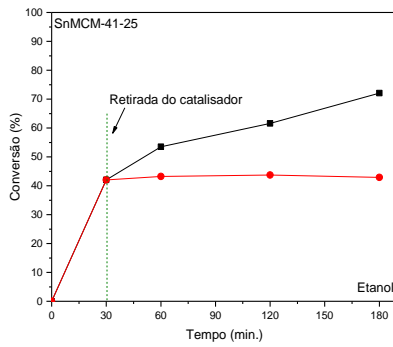
**Figura 30.** Estudo da lixiviação como diferentes álcoois para os estanossilicatos : (a) SnMCM-41-25/Metanol; (b) SnMCM-41-80/Metanol; (c) SnMCM-41-25/Etanol; (d) SnMCM-41-80/Etanol; (e) SnMCM-41-25/Propanol; (f) SnMCM-41-80/Propanol ; (g) SnMCM-41-25/Butanol; (h) SnMCM-41-80/Butanol.



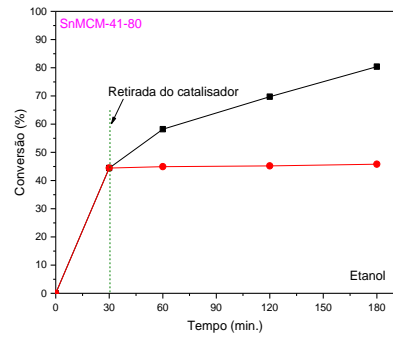
(a)



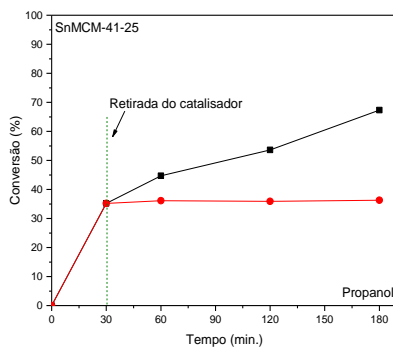
(b)



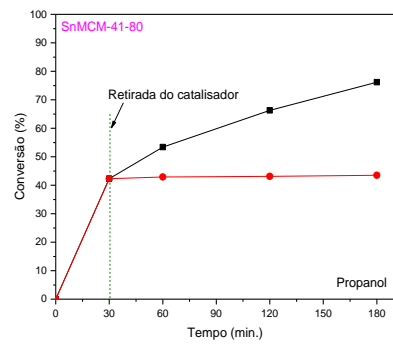
(c)



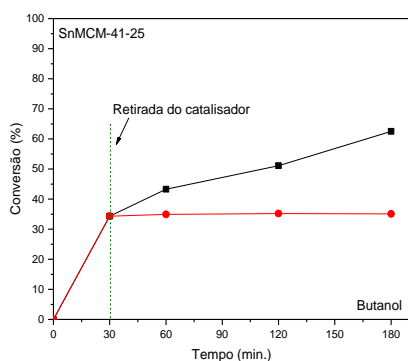
(d)



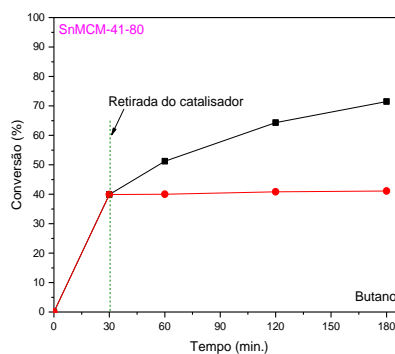
(e)



(f)



(g)



(h)

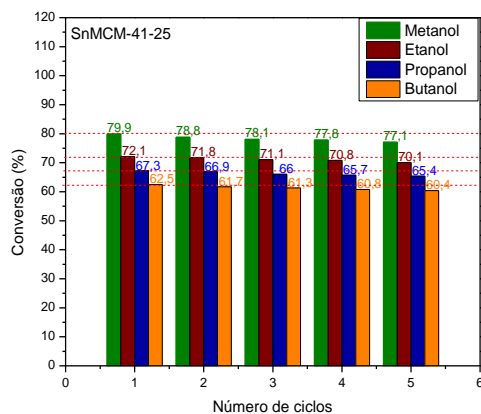
Fonte: elaborada pela autora, 2021.

A estabilidade frente à lixiviação das espécies ativas para o meio reacional é um dos principais desafios na área da catálise heterogênea, principalmente em fase líquida, condição que favorece o arraste das espécies ativas para o meio reacional, levando à rápida desativação do catalisador. Tal estudo merece destaque, uma vez que, essas características são muitas vezes negligenciadas pela maioria dos trabalhos.

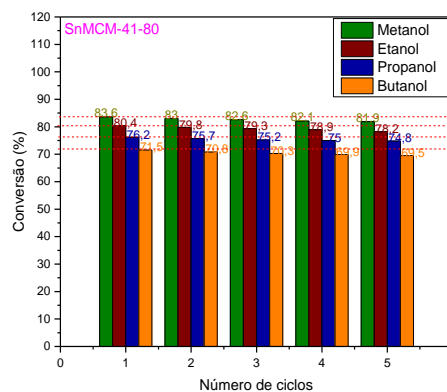
### 5.3.2. Estudo da reutilização dos catalisadores

Depois de assegurada a estabilidade frente à lixiviação das espécies ativas para o meio reacional, os materiais foram submetidos ao estudo de reutilização por cinco ciclos consecutivos, para avaliar a capacidade de reutilização dos mesmos (Figura 31).

**Figura 31.** Estuda da estabilidade para os materiais: (a) SnMCM-41-25; (b) SnMCM-41-80



(a)



(b)

Fonte: elaborada pela autora, 2021.

Observa-se que a conversão permanece praticamente constante, dentro do erro experimental (usando o SnMCM-41-25 usando como álcool: metanol o valor variou de 79,9 à 77,1% e o erro experimental é de 3,1; etanol o valor variou 72,1 à 70,1 % e o erro experimental é de 3,3; propanol o valor variou 67,3 à 65,4% e o erro experimental é de 2,9; butanol o valor variou de 62,5 à 60,4% e o erro experimental é de 2,7. Já usando o SnMCM-41-80 usando como álcool: metanol o valor variou de 83,6 à 81,9% e o erro experimental é de 3,2; etanol o valor variou 80,4 à 78,2 % e o erro experimental é de 2,9; propanol o valor variou 76,2 à 74,8% e o erro experimental é de 3,1; butanol o valor variou de 71,5 à 69,5% e o erro experimental é de 3,0). Este comportamento está em concordância com os testes de lixiviação mostrados na Figura 30, pois os materiais são estáveis e reutilizáveis por até cinco ciclos nas condições reacionais avaliadas.



## 6. CONCLUSÃO

Os resultados de síntese mostraram que a substituição de átomos de silício por estanho foi eficaz, chamando atenção para o procedimento de síntese direta através do método não hidrotérmico, que significa uma síntese simples, menos laboriosa, mais rápida e de baixo custo comparada às observadas na literatura. Foi obtido um material amorfo de sílica com estanho, as análises termogravimétricas mostraram que a temperatura de calcinação usada para decompor o direcionador, liberando os poros, foi suficiente, uma vez que as análises indicaram que todo o direcionador foi removido a temperaturas inferiores a 550 °C. Tal fato foi confirmado pelas análises de FTIR, em que as bandas referentes ao direcionador não foram detectadas nos espectros das amostras calcinadas. Os difratogramas de raios X confirmaram a formação da estrutura hexagonal característica de materiais do tipo MCM41 para todos os materiais e isso foi confirmado por MET. Os resultados das caracterizações por UV-VIS, TPR-H<sub>2</sub>, TPD-NH<sub>3</sub> e FTIRpy, confirmaram que os metais modificaram a estrutura da MCM41 e conferiram um aumento significativo de acidez nos materiais.

Os catalisadores sintetizados apresentaram isotermas de adsorção de nitrogênio indicam que os materiais sintetizados têm diferentes propriedades texturais. As amostras apresentaram isotermas de adsorção do tipo IV, características de materiais mesoporosos do tipo MCM41, com alta área superficial, como elucidado no BET.

Os estanossilicatos sintetizados se mostraram ativos, com altas conversões para todos os álcoois primários, utilizados nesse estudo, que permitem a obtenção de uma gama de produtos e estáveis nas condições reacionais avaliadas.

## Produção científica

### Artigos publicados

- Costa, B. E., Damasceno, R. F., Silva, A. O., & Meneghetti, S. M. (2021). Characterization of mesoporous stannosilicates obtained via non-hydrothermal synthesis using  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  as the precursor. *Microporous and Mesoporous Materials*, 310, 110630.
- Costa, B,E, Cruz, R, S, Rangel, F, C, & Meneghetti, S. P. (2021). Comparação entre a sacarificação enzimática e química da hidrólise de biomassa para a produção de bioetanol: uma breve revisão. *Revista Virtual de Química*, 13(1).

### Artigos submetidos

- Costa, B,E, & Meneghetti, S. P. (2021). Catalisadores do tipo estanossilicatos mesoporosos: uma breve revisão. *Revista Virtual de Química*, ???.

### Resumos em congresso

- Bruna E. B. Costa; Rayanne Ferreira Damasceno; Antonio Osimar Sousa da Silva; Simoni Margareti Plentz Meneghetti. Síntese e caracterização de MCM-41 modificado com estanho para conversão de biomassa. In: ANAIS DA 43ª REUNIÃO ANUAL VIRTUAL DA SBQ, 2020, Online. Anais eletrônicos... Campinas, Galoá, 2020.
- Bruna E. B. Costa; Rayanne Ferreira Damasceno; Antonio Osimar Sousa da Silva; Simoni Margareti Plentz Meneghetti. Síntese e caracterização de MCM-41 modificado com estanho para conversão de biomassa. In: ANAIS DO WHORKSHOP DE QUÍMICA DA UFAM, IV WQI,2020, Online. Anais eletrônicos...Amazonas,2020.
- Bruna E. B. Costa; Rayanne Ferreira Damasceno; Antonio Osimar Sousa da Silva; Simoni Margareti Plentz Meneghetti. A influência da temperatura na obtenção de

estanossilicatos In: ANAIS DO IV WORKSHOP DA PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 2020, Online. Anais eletrônicos...Teresina, Piauí,2020

- Bruna E. B. Costa; Rayanne Ferreira Damasceno; Antonio Osimar Sousa da Silva; Simoni Margareti Plentz Meneghetti. Síntese e caracterização de catalisador tipo MCM-41 modificado com estanho para conversão da biomassa In: ANAIS DO XI SEMANA DE QUÍMICA E IV WORKSHOP DA PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA, 2020, Online. Anais eletrônicos...Fortaleza, Ceara,2020
- Bruna E. B. Costa; Rayanne Ferreira Damasceno; Antonio Osimar Sousa da Silva; Simoni Margareti Plentz Meneghetti et al. Síntese e caracterização de catalisador tipo MCM-41 modificado com estanho. In: ANAIS DO IV SIMPOSIO DE QUÍMICA E BIOCTENOLOGIA DA UFAL. Maceió, Alagoas, 2019.

## **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Quantificar por método cromatográfico e comparar com o método empregado nesse trabalho;
- Estudo de seletividade.
- Avaliar a adsorção tanto dos reagentes quanto dos produtos, recalculando a conversão em função disso. Para estudo do balanço de massa das reações.

## REFERÊNCIAS

ADEKUNLE, Ademola; ORSAT, Valerie; RAGHAVAN, Vijaya. Lignocellulosic bioethanol: A review and design conceptualization study of production from cassava peels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 64, p. 518–530, 2016. ISSN: 18790690. DOI: 10.1016/j.rser.2016.06.064. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.06.064>.

AKRAM, Fatima; HAQ, Ikram ul; IMRAN, Wafa; MUKHTAR, Hamid. Insight perspectives of thermostable endoglucanases for bioethanol production: A review. **Renewable Energy**, [S. l.], v. 122, p. 225–238, 2018. ISSN: 18790682. DOI: 10.1016/j.renene.2018.01.095.

ALAM, Aftab et al. Modeling of optimal green liquor pretreatment for enhanced biomass saccharification and delignification by distinct alteration of wall polymer features and biomass porosity in Miscanthus. **Renewable Energy**, [S. l.], v. 159, p. 1128–1138, 2020. ISSN: 18790682. DOI: 10.1016/j.renene.2020.06.013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.06.013>.

ASTRUC, Didier; LU, Feng; ARANZAES, Jaime Ruiz. Nanoparticles as recyclable catalysts: The frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis. **Angewandte Chemie - International Edition**, [S. l.], v. 44, n. 48, p. 7852–7872, 2005. ISSN: 14337851. DOI: 10.1002/anie.200500766.

ADITIYA, H. B.; MAHLIA, T. M. I.; CHONG, W. T.; NUR, Hadi; SEBAYANG, A. H. Second generation bioethanol production: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 66, p. 631–653, 2016. ISSN: 18790690. DOI: 10.1016/j.rser.2016.07.015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.07.015>.

AIDA, T. M. et al., 2007. Reactions of d-fructose in water at temperatures up to 400 °C and pressures up to 100 MPa. **J. of Supercritical Fluids**, [S. l.], v. 159, p. 1128–1138, 2020. ISSN: 18790682. DOI: 10.1016/j.renene.2020.06.013.

AMARASEKARA, Ananda S.; WIREDU, Bernard. Aryl sulfonic acid catalyzed hydrolysis of cellulose in water. **Applied Catalysis A: General**, [S. l.], v. 417–418, p. 259–262, 2012. ISSN: 0926860X. DOI: 10.1016/j.apcata.2011.12.048. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2011.12.048>.

ATKINS, P.W.; SHRIVER, D.S. Química Inorgânica, 4ª ed: Editora Bookman, 2009.

ARAUJO, A. S.; JARONIEC, M. Thermogravimetric monitoring of the MCM-41 synthesis. **Thermochimica Acta**, [S. l.], v. 363, n. 1–2, p. 175–180, 2000. DOI: 10.1016/S0040-6031(00)00637-7.

ABROKWAH, Richard Y.; DESHMANE, Vishwanath G.; KUILA, Debasish. Comparative performance of M-MCM-41 (M: Cu, Co, Ni, Pd, Zn and Sn) catalysts for steam reforming of methanol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [S. l.], v. 425, p. 10–20, 2016.

ISSN: 13811169. DOI: 10.1016/j.molcata.2016.09.019. Disponível em:  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2016.09.019>.

BECK, J. S. et al. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 114, n. 27, p. 10834–10843, 1992. DOI: 10.1021/ja00053a020.

BERNAL, Yesmin PanecatI; ALVARADO, Joaquín; JUÁREZ, Rodolfo Lima; MÉNDEZ ROJAS, Miguel Ángel; DE VASCONCELOS, Elder Alpes; DE AZEVEDO, Walter Mendes; INIESTA, Salvador Alcántara; CAB, Julio Villanueva. Synthesis and characterization of MCM-41 powder and its deposition by spin-coating. **Optik**, [S. l.], v. 185, n. November 2018, p. 429–440, 2019. DOI: 10.1016/j.ijleo.2019.03.117. Disponível em:  
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.03.117>.

BIZ, Sophie; OCCELLI, Mario L. **Synthesis and characterization of mesostructured materials**. [s.l: s.n.]. v. 40 ISSN: 01614940. ISBN: 0161494980800. DOI: 10.1080/01614949808007111.

BORONAT, Mercedes; CONCEPCIÓN, Patricia; CORMA, Avelino; RENZ, Michael. Peculiarities of Sn-Beta and potential industrial applications. **Catalysis Today**, [S. l.], v. 121, n. 1–2, p. 39–44, 2007. ISSN: 09205861. DOI: 10.1016/j.cattod.2006.11.010.

BORONAT, Mercedes; CONCEPCIÓN, Patricia; CORMA, Avelino; RENZ, Michael; VALENCIA, Susana. Determination of the catalytically active oxidation Lewis acid sites in Sn-beta zeolites, and their optimisation by the combination of theoretical and experimental studies. **Journal of Catalysis**, [S. l.], v. 234, n. 1, p. 111–118, 2005. ISSN: 00219517. DOI: 10.1016/j.jcat.2005.05.023.

BORONAT, Mercedes; CORMA, Avelino; RENZ, Michael. Mechanism of the Meerwein - Ponndorf - Verley - Oppenauer (MPVO) redox equilibrium on Sn- and Zr - Beta zeolite catalysts. **Journal of Physical Chemistry B**, [S. l.], v. 110, n. 42, p. 21168–21174, 2006. ISSN: 15206106. DOI: 10.1021/jp063249x.

CHAUDHARI, K.; DAS, T. K.; RAJMOHANAN, P. R.; LAZAR, K.; SIVASANKER, S.; CHANDWADKAR, A. J. Synthesis, characterization, and catalytic properties of mesoporous tin-containing analogs of MCM-41. **Journal of Catalysis**, [S. l.], v. 183, n. 2, p. 281–291, 1999. ISSN: 00219517. DOI: 10.1006/jcat.1999.2394.

CHEN, Tian; WANG, Bendong; LI, Yongchao; LIU, Lei; QIU, Shufan. Hydrothermal synthesis of tin containing mesoporous silicas and their catalytic performance over Baeyer–Villiger oxidation of cyclohexanone to  $\epsilon$ -caprolactone: comparison of Sn/MCM-41 and Sn/SBA-15. **Journal of Porous Materials**, [S. l.], v. 22, n. 4, p. 949–957, 2015. ISSN: 13802224. DOI: 10.1007/s10934-015-9968-y.

CHRISTENSEN, E.; WILLIAMS A.; PAUL S.; BURTON S.; MCCORMICK L. R. Properties and performance of levulinate esters as diesel blend components. **Energy and Fuels**, [S. l.], v. 25, n. 11, p. 5422–5428, 2011.

CRUZ, M. J. F. Determinação experimental e predição da pressão de vapor de gasolinas com aditivos oxigenados. **Dissertação (Mestrado em Engenharia química)** – Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal do Pernambuco, Recife, 2003.

CAI, Na; XIE, Xin; ZHANG, Yu; ZHAO, Yanbao; CAO, Liuqin; SUN, Lei. Dendritic porous SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>@polymer nanospheres for pH-controlled styptic drug release. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [S. l.], v. 34, p. 9–13, 2001. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.10.040.

CASAS-OROZCO, Daniel; ALARCÓN, Edwin; VILLA, Aída Luz. Kinetic study of the nopol synthesis by the Prins reaction over tin impregnated MCM-41 catalyst with ethyl acetate as solvent. **Fuel**, [S. l.], v. 149, p. 130–137, 2015. ISSN: 00162361. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.08.067. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.08.067>.

CATALANO, Federico; POMPA, Pier Paolo. Design Rules for Mesoporous Silica toward the Nanosize: A Systematic Study. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [S. l.], v. 11, n. 50, p. 47237–47246, 2019. ISSN: 19448252. DOI: 10.1021/acsami.9b16135.

CORMA, Avelino. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. **Chemical Reviews**, [S. l.], v. 97, n. 6, p. 2373–2419, 1997. ISSN: 00092665. DOI: 10.1021/cr960406n.

CORMA, Avelino et al. Al-Free Sn-Beta Zeolite as a Catalyst for the Selective Reduction of Carbonyl Compounds (Meerwein–Ponndorf–Verley Reaction) - Journal of the American Chemical Society (ACS Publications). **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 124, n. 13, p. 3194–3195, 2002. ISSN: 0002-7863. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja012297m%0Ahttps://doi.org/10.1021/ja012297m%0Ahttps://pubs.acs.org/doi/pdfplus/10.1021/ja012297m%0Ahttps://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ja012297m%0Ahttps://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja012297m>.

CORMA, Avelino; DOMINE, Marcelo E.; VALENCIA, Susana. Water-resistant solid Lewis acid catalysts: Meerwein-Ponndorf-Verley and Oppenauer reactions catalyzed by tin-beta zeolite. **Journal of Catalysis**, [S. l.], v. 215, n. 2, p. 294–304, 2003. ISSN: 00219517. DOI: 10.1016/S0021-9517(03)00014-9.

CORMA, Avelino; NAVARRO, María Teresa; NEMETH, Laszlo; RENZ, Michael. Sn-MCM-41—a heterogeneous selective catalyst for the Baeyer–Villiger oxidation with hydrogen peroxide. **Chemical Communications**, [S. l.], v. 1, n. 21, p. 2190–2191, 2001. ISSN: 1364548X. DOI: 10.1039/b105927k.

CORMA, Avelino; RENZ, Michael. Sn-Beta zeolite as diastereoselective water-resistant heterogeneous Lewis-acid catalyst for carbon–carbon bond formation in the intramolecular carbonyl–ene reaction. **Chemical Communications**, [S. l.], v. 4, n. 5, p. 550–551, 2004. ISSN: 1364548X. DOI: 10.1039/b313738d.

COSTA, José Arnaldo S.; DE JESUS, Roberta A.; SANTOS, Danilo O.; MANO, João F.; ROMÃO, Luciane P. C.; PARANHOS, Caio M. Recent progresses in the adsorption of organic, inorganic, and gas compounds by MCM-41-based mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S. l.], v. 291, n. September 2019, p. 109698, 2020. ISSN: 13871811. DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.109698. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109698>.

DIEZ, Alejandra S.; ALVAREZ, Mariana; VOLPE, Maria A. Metal-modified mesoporous silicate (MCM-41) material: Preparation, characterization and applications as an adsorbent.

**Journal of the Brazilian Chemical Society**, [*S. l.*], v. 26, n. 8, p. 1542–1550, 2015. ISSN: 16784790. DOI: 10.5935/0103-5053.20150122.

DÉMOLIS, A.; ESSAYEM, N.; RATABOUL, F. Synthesis and applications of alkyl levulinates. **ACS Sustainable Chem. Eng.**, [*S. l.*], v. 2, n. 6, p. 1338-1352, 2014.

DIAS, A. L. B.; SANTOS, P.; MARTÍNEZ, J. Supercritical CO<sub>2</sub> technology applied to the production of flavor ester compounds through lipase-catalyzed reaction: **A review. Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, [*S. l.*], v. 23, p. 159-178, 2018.

FANG, Q.; HANNA, M. A. Experimental studies for levulinic acid production from whole kernel grain sorghum. **Bioresource Technology**. [*S. l.*], v. 81, n. 3, p.187-192, 2002. ISSN: 13802224. DOI: 10.1007/s10934-015-9968-y.

GIRISUTA, B.; DUSSAN, K.; HAVERTY, D.; LEAHY, J. J.; HAYES, M. H. B. A kinetic study of acid catalysed hydrolysis of sugar cane bagasse to levulinic acid. **Chemical Engineering Journal**, [*S. l.*], v. 217, p. 61–70, 2013. ISSN: 13858947. DOI: 10.1016/j.cej.2012.11.094. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.094>.

GRZYBEK, Justyna; GIL, Barbara; ROTH, Wieslaw J.; SKOCZEK, Monika; KOWALCZYK, Andrzej; CHMIELARZ, Lucjan. Characterization of Co and Fe-MCM-56 catalysts for NH<sub>3</sub>-SCR and N<sub>2</sub>O decomposition: An in situ FTIR study. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [*S. l.*], v. 196, n. 2017, p. 281–288, 2018. ISSN: 13861425. DOI: 10.1016/j.saa.2018.02.033. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.02.033>.

GUO, Feng; FANG, Zhen; XU, C. Charles; SMITH, Richard L. Solid acid mediated hydrolysis of biomass for producing biofuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, [*S. l.*], v. 38, n. 5, p. 672–690, 2012. ISSN: 03601285. DOI: 10.1016/j.peccs.2012.04.001. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.peccs.2012.04.001>.

GUO, Yao; LIANG, Jinbao; LIU, Yang; LIU, Yaqian; XU, Xianglan; FANG, Xiuzhong; ZHONG, Wei; WANG, Xiang. Identifying Surface Active Sites of SnO<sub>2</sub>: Roles of Surface O<sup>2-</sup>, O<sup>22-</sup> Anions and Acidic Species Played for Toluene Deep Oxidation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [*S. l.*], v. 58, n. 40, p. 18569–18581, 2019. ISSN: 15205045. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b03687.

GOSH, M. K.; HOWARD, M. S.; ZHANG, Y.; DJEBBI, K.; CAPRIOLO, G.; FAROOQ, A.; CURRAN, H. J.; DOOLEY, S. The combustion kinetics of the lignocellulosic biofuel, ethyl levulinate, **Combustion and Flame**, [*S. l.*], v. 193, p. 157-169, 2018.

GOMES, B. L. O. Conversão de ácido levulínico a levulinato de etila e  $\gamma$ -valerolactona empregando nanotubos de carbono funcionalizados ou carbeto de molibdênio suportado em nanotubos. **Tese (Doutorado em Engenharia química)** – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

HAGHIGHI MOOD, Sohrab; HOSSEIN GOLFESHAN, Amir; TABATABAEI, Meisam; SALEHI JOUZANI, Gholamreza; NAJAFI, Gholam Hassan; GHOLAMI, Mehdi; ARDJMAND, Mehdi. Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [*S. l.*], v. 27, p. 77–93, 2013. ISSN: 13640321. DOI: 10.1016/j.rser.2013.06.033.



JIA, Songyan; HE, Xinjun; MA, Jiao; WANG, Kangjun; XU, Zhanwei; ZHANG, Z. Conrad. Efficient synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from mannose with a reusable MCM-41-supported tin catalyst. **Catalysis Science and Technology**, [S. l.], v. 8, n. 21, p. 5526–5534, 2018. ISSN: 20444761. DOI: 10.1039/c8cy01630e.

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J.; VARTULI, J. C.; BECK, J. S. kresge1992.pdf. **Nature**, [S. l.], v. 359, p. 710–712, 1992.

KRUK, Michal; JARONIEC, Mietek; KIM, Ji Man; RYOO, Ryong. Characterization of highly ordered MCM-41 silicas using X-ray diffraction and nitrogen adsorption. **Langmuir**, [S. l.], v. 15, n. 16, p. 5279–5284, 1999. ISSN: 07437463. DOI: 10.1021/la990179v.

KUMAR, Sandeep; GUPTA, Ram B. Hydrolysis of microcrystalline cellulose in subcritical and supercritical water in a continuous flow reactor. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 47, n. 23, p. 9321–9329, 2008. ISSN: 08885885. DOI: 10.1021/ie801102j.

KUHAD, Ramesh Chander; GUPTA, Rishi; KHASA, Yogender Pal; SINGH, Ajay; ZHANG, Y. H. Perciva. Bioethanol production from pentose sugars: Current status and future prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 15, n. 9, p. 4950–4962, 2011. ISSN: 13640321. DOI: 10.1016/j.rser.2011.07.058. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.058>.

LI, Li; COLLARD, Xavier; BERTRAND, Arnaud; SELS, Bert F.; PESCARMONA, Paolo P.; APRILE, Carmela. Extra-small porous Sn-silicate nanoparticles as catalysts for the synthesis of lactates. **Journal of Catalysis**, [S. l.], v. 314, p. 56–65, 2014. ISSN: 10902694. DOI: 10.1016/j.jcat.2014.03.012.

LIN, Ruya; LIANG, Zhijie; YANG, Chun; SHI, Wenxin; CUI, Fuyi; ZHAO, Zhiwei. Selective and enhanced adsorption of the monosubstituted benzenes on the Fe-modified MCM-41: Contribution of the substituent groups. **Chemosphere**, [S. l.], v. 237, p. 124546, 2019. ISSN: 18791298. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.124546. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124546>.

LIU, Dapeng; QUEK, Xian Yang; CHEO, Wei Ni Evelyn; LAU, Raymond; BORGNA, Armando; YANG, Yanhui. MCM-41 supported nickel-based bimetallic catalysts with superior stability during carbon dioxide reforming of methane: Effect of strong metal-support interaction. **Journal of Catalysis**, [S. l.], v. 266, n. 2, p. 380–390, 2009. ISSN: 00219517. DOI: 10.1016/j.jcat.2009.07.004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2009.07.004>.

LANZAFAME, P.; TEMI, D. M.; PERATHONER, S.; SPADARO, A. N.; CENTI, G. Direct conversion of cellulose to glucose and valuable intermediates in mild reaction conditions over solid acid catalysts. **Catalysis Today**, [S. l.], v. 179, n. 1, p. 178–184, 2012. ISSN: 09205861. DOI: 10.1016/j.cattod.2011.07.018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2011.07.018>.

LIMAYEM, Alya; RICKE, Steven C. Lignocellulosic biomass for bioethanol production: Current perspectives, potential issues and future prospects. **Progress in Energy and Combustion Science**, [S. l.], v. 38, n. 4, p. 449–467, 2012. ISSN: 03601285. DOI: 10.1016/j.peccs.2012.03.002. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.peccs.2012.03.002>.

LEHMANN, T.; WOLFF, T.; HAMEL, C.; VEIT, P.; GARKE, B.; SEIDEL-MORGENSTERN, A. Physico-chemical characterization of Ni/MCM-41 synthesized by a template ion exchange approach. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S. l.], v. 151, p. 113–125, 2012. ISSN: 13871811. DOI: 10.1016/j.micromeso.2011.11.006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.11.006>.

MARAKATTI, Vijaykumar S.; MANJUNATHAN, Pandian; HALGERI, Anand B.; SHANBHAG, Ganapati V. Superior performance of mesoporous tin oxide over nano and bulk forms in the activation of a carbonyl group: Conversion of bio-renewable feedstock. **Catalysis Science and Technology**, [S. l.], v. 6, n. 7, p. 2268–2279, 2016. ISSN: 20444761. DOI: 10.1039/c5cy01252j.

MOHD AZHAR, Siti Hajar; ABDULLA, Rahmath; JAMBO, Siti Azmah; MARBAWI, Hartinie; GANSAU, Jualang Azlan; MOHD FAIK, Ainol Azifa; RODRIGUES, Kenneth Francis. Yeasts in sustainable bioethanol production: A review. **Biochemistry and Biophysics Reports**, [S. l.], v. 10, n. March, p. 52–61, 2017. ISSN: 24055808. DOI: 10.1016/j.bbrep.2017.03.003.

MOLAEI, Somayeh; GHADERMAZI, Mohammad. Selective and efficient oxidation of sulfides and thiols to their corresponding sulfoxides and disulfides catalyzed with praseodymium (III) and dysprosium (III) isonicotinamide (INA) complexes grafted onto modified mesoporous MCM-41. **Solid State Sciences**, [S. l.], v. 100, n. Iii, p. 106091, 2020. ISSN: 12932558. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2019.106091. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.106091>.

MORONE, M.; APTE, M.; PANDEY, R. A. Levulinic acid production from renewable waste resources: Bottlenecks, potential remedies, advancements and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 51, p. 548-565, 2015. ISSN: 00092665. DOI: 10.1021/cr960406n

MASCAL, M.; DUTTA, S. Chemical-catalytic approaches to the production of furfurals and levulinates from biomass. **Topics in Current Chemistry**, [S. l.], v. 353, p. 41–83, 2014.

MOE, Størker T.; JANGA, Kando K.; HERTZBERG, Terje; HÄGG, May Britt; ØYAAS, Karin; DYRSET, Nils. Saccharification of lignocellulosic biomass for biofuel and biorefinery applications A renaissance for the concentrated acid hydrolysis? **Energy Procedia**, [S. l.], v. 20, n. 1876, p. 50–58, 2012. ISSN: 18766102. ISBN: 9781627484299. DOI: 10.1016/j.egypro.2012.03.007.

MAÇAIRA, J.; SANTANA, A.; RECASENS, F.; LARRAYOZ, M. Biodiesel production using supercritical methanol/carbon dioxide mixtures in a continuous reactor. **Fuel**, [S. l.], v. 90, p. 2280-2288, 2011.

OGUNYEWU, Olusola A.; RANDHAWA, Anmoldeep; JOSHI, Manish; JAIN, Kavish Kumar; WADEKAR, Prathamesh; ODANETH, Annamma A.; LALI, Arvind M.; YAZDANI, Syed Shams. Engineered *Penicillium funiculosum* produces potent lignocellulolytic enzymes for saccharification of various pretreated biomasses. **Process Biochemistry**, [S. l.], v. 92, n. December 2019, p. 49–60, 2020. ISSN: 13595113. DOI: 10.1016/j.procbio.2020.02.029. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2020.02.029>.

NIPHADKAR, P. S.; BHANGE, D. S.; SELVARAJ, K.; JOSHI, P. N. Thermal expansion properties of stannosilicate molecular sieve with MFI type structure. **Chemical Physics Letters**, [S. l.], v. 548, p. 51–54, 2012. ISSN: 00092614. DOI: 10.1016/j.cplett.2012.08.023. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2012.08.023>.

NIPHADKAR, P. S.; TANGALE, N. P.; JOSHI, P. N.; AWATE, S. V. Crystallization kinetics of Sn-MFI molecular sieve formation by dry gel conversion method. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S. l.], v. 182, p. 73–80, 2013. ISSN: 13871811. DOI: 10.1016/j.micromeso.2013.08.026. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.08.026>.

OGEDA, Thais Lucy; PETRI, Denise F. S. Biomass enzymatic hydrolysis. **Quimica Nova**, [S. l.], v. 33, n. 7, p. 1549–1558, 2010. ISSN: 16787064. DOI: 10.1590/s0100-40422010000700023.

PASQUALE, G.; VÁSQUEZ, P.; ROMANELLI, G.; BARONETTI, G. Catalytic upgrading of levulinic acid to ethyl levulinate using reusable silica-included Wells-Dawson heteropolyacid as catalyst. **Catalysis Communications**, [S. l.], v. 18, p. 115-120, 2012.

PENG, L.; LIN, L.; LI, H.; YAN, Q. Conversion of carbohydrates biomass into levulinate esters using heterogeneous catalysts. **Applied Energy**, [S. l.], v. 88, p. 4590-4596, 2011.

QUITAIN, A. T.; MISSIO, E. G.; SUMIGAWA, Y.; SASAKI, M. Supercritical carbon dioxide-mediated esterification in a microfluidic reactor. **Chemical Engineering & Processing: Process Intensification**, [S. l.], v. 123, p. 158-173, 2018.

REDDY, C. R.; BHAT, Y. S.; NAGENDRAPPA, G.; JAI PRAKASH, B. S. Brønsted and Lewis acidity of modified montmorillonite clay catalysts determined by FT-IR spectroscopy. **Catalysis Today**, [S. l.], v. 141, p. 157-160, 2009.

ROSATELLA, A. A., SIMEONOV, S. P., FRADE, R. F. M. & AFONSO, C. A. M. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications. **Green Chem, Issue** [S. l.], v. 124, p. 440–445, 2011. ISSN: 09608524. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.08.025.

SOH, L.; CURRY, J.; BECKMAN, E. J.; ZIMMERMAN, J. B. Effect of system conditions for biodiesel production via transesterification using carbon dioxide–methanol mixtures in the presence of a heterogeneous catalyst. **ACS Sustainable Chem. Eng.**, [S. l.], v. 2, p. 387–395, 2014.

SADJADI, M. S.; FARHADYAR, N.; ZARE, K. Improvement of the alkaline protease properties via immobilization on the TiO<sub>2</sub> nanoparticles supported by mesoporous MCM-41. **Superlattices and Microstructures**, [S. l.], v. 46, n. 1–2, p. 77–83, 2009. ISSN: 07496036. DOI: 10.1016/j.spmi.2008.10.022. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.spmi.2008.10.022>.

SANTOS, Tiago G.; SILVA, Antonio O. S.; MENEGHETTI, Simoni M. P. Comparison of the hydrothermal syntheses of Sn-magadiite using Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub> and SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O as the precursors. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 183, n. May, p. 105293, 2019. ISSN: 01691317. DOI: 10.1016/j.clay.2019.105293. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105293>.

SANTOS, Fernando A.; QUEIRÓZ, José H. De; COLODETTE, Jorge L.; FERNANDES, Sergio A.; GUIMARÃES, Valéria M.; REZENDE, Sebastião T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, [S. l.], v. 35, n. 5, p. 1004–1010, 2012. ISSN: 0100-4042. DOI: 10.1590/s0100-40422012000500025.

SASIKALA, R.; KULSHRESHTHA, S. K. Temperature programmed reduction studies of spillover effect in Pd impregnated metal oxide catalysts. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [S. l.], v. 78, n. 3, p. 723–729, 2004. ISSN: 13886150. DOI: 10.1007/s10973-005-0438-0.

SELVARAJ, M.; CHOE, Y. Well ordered two-dimensional SnSBA-15 catalysts synthesized with high levels of tetrahedral tin for highly efficient and clean synthesis of nopol. **Applied Catalysis A: General**, [S. l.], v. 373, n. 1–2, p. 186–191, 2010. ISSN: 0926860X. DOI: 10.1016/j.apcata.2009.11.014.

SILVA, Marta Ligia Pereira Da. Síntese e caracterização de peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 e AIMCM-41 a partir de fontes alternativas de sílica e de alumínio. **Tese de doutorado**, [S. l.], v. UFRN, 2009.

SOHRABNEZHAD, Sh; SADEGHI, A. Matrix effect of montmorillonite and MCM-41 matrices on the antibacterial activity of Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nanoparticles. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 105–106, p. 217–224, 2015. ISSN: 01691317. DOI: 10.1016/j.clay.2014.12.034. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2014.12.034>.

SOUZA, Marcelo J. B.; ARAUJO, Antonio S.; PEDROSA, Anne M. G.; MARINKOVIC, Bojan A.; JARDIM, Paula M.; MORGADO, Edison. Textural features of highly ordered Al-MCM-41 molecular sieve studied by X-ray diffraction, nitrogen adsorption and transmission electron microscopy. **Materials Letters**, [S. l.], v. 60, n. 21–22, p. 2682–2685, 2006. ISSN: 0167577X. DOI: 10.1016/j.matlet.2006.01.066.

TIENGCHAD, Napaporn; MEKASUWANDUMRONG, Okorn; NA-CHIANGMAI, Chayanin; WEERACHAWANASAK, Patcharaporn; PANPRANOT, Joongjai. Geometrical confinement effect in the liquid-phase semihydrogenation of phenylacetylene over mesostructured silica supported Pd catalysts. **Catalysis Communications**, [S. l.], v. 12, n. 10, p. 910–916, 2011. ISSN: 15667367. DOI: 10.1016/j.catcom.2011.01.029. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2011.01.029>.

TONG, Dong Shen; XIA, Xi; LUO, Xi Ping; WU, Lin Mei; LIN, Chun Xiang; YU, Wei Hua; ZHOU, Chun Hui; ZHONG, Zhe Ke. Catalytic hydrolysis of cellulose to reducing sugar over acid-activated montmorillonite catalysts. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 74, p. 147–153, 2013. ISSN: 01691317. DOI: 10.1016/j.clay.2012.09.002. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2012.09.002>.

ULF SCHUCHARDT, MARCELO L. RIBEIRO, Adilson R. Gonçalves. Conferência proferida na 23<sup>a</sup> Reunião Anual da SBQ, maio/2000, Poços de Calda - MG. **Química Nova**, [S. l.], v. 24, n. 2, p. 247–251, 2001. ISSN: 00344257.

VAN DE VYVER, Stijn; PENG, Li; GEBOERS, Jan; SCHEPERS, Hans; DE CLIPPEL, Filip; GOMMES, Cedric J.; GODERIS, Bart; JACOBS, Pierre A.; SELS, Bert F. Sulfonated

silica/carbon nanocomposites as novel catalysts for hydrolysis of cellulose to glucose. **Green Chemistry**, [S. l.], v. 12, n. 9, p. 1560–1563, 2010. ISSN: 14639270. DOI: 10.1039/c0gc00235f.

WERPY, T.; PETERSEN, G.; ADEN, A.; BOZELL, J. Top value added chemicals for biomass, volume-I. Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas. **United States**, doi: 10.2172/15008859, 2004.

WU, Xinbo; HUI, K. N.; HUI, K. S.; LEE, S. K.; ZHOU, W.; CHEN, R.; HWANG, D. H.; CHO, Y. R.; SON, Y. G. Adsorption of basic yellow 87 from aqueous solution onto two different mesoporous adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 180, p. 91–98, 2012. ISSN: 13858947. DOI: 10.1016/j.cej.2011.11.009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.009>.

XU, L.; YANG, X.; YU, X.; GUO, Y. Preparation of mesoporous polyoxometalate– tantalum pentoxide composite catalyst for efficient esterification of fatty acid. **Catalysis Communications**, [S. l.], v. 9, n. 7, p. 1607-1611, 2008.

YANG, Guang; DENG, Yanxi; DING, Hao; LIN, Zhixiang; SHAO, Yuankai; WANG, Yan. A facile approach to synthesize MCM-41 mesoporous materials from iron ore tailing: Influence of the synthesis conditions on the structural properties. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 111, p. 61–66, 2015. ISSN: 01691317. DOI: 10.1016/j.clay.2015.04.005. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.04.005>.

YABUSHITA, M., KOBAYASHI, H. & FUKUOKA, A., Catalytic transformation of cellulose into platform chemicals. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S. l.], v. 145, n. 9, p. 1-9, 2014. ISSN: 14639270. DOI: 10.1039/c0gc00235f.

YANG, Jun; HIDAJAT, Kus; KAWI, Sibudjing. Synthesis, characterization and sensing properties of nano-SnO<sub>2</sub> supported on SBA-15 as highly sensitive semiconductor gas sensors. **Journal of Materials Chemistry**, [S. l.], v. 19, n. 2, p. 292–298, 2009. ISSN: 09599428. DOI: 10.1039/b807539e.

ZATTA, L. Argilominerais modificados como catalisadores para reações de esterificação de ácidos graxos. **Tese (Doutorado em Química)** – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

ZHANG, Fan; FANG, Zhen. Hydrolysis of cellulose to glucose at the low temperature of 423K with CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-based solid catalyst. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 124, p. 440–445, 2012. ISSN: 09608524. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.08.025. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.08.025>.

ZHAO, Yan; DAMGAARD, Anders; CHRISTENSEN, Thomas H. Bioethanol from corn stover – a review and technical assessment of alternative biotechnologies. **Progress in Energy and Combustion Science**, [S. l.], v. 67, p. 275–291, 2018. ISSN: 03601285. DOI: 10.1016/j.pecc.2018.03.004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.pecc.2018.03.004>.

ZHOU, Lipeng; SHI, Meiting; CAI, Qiyong; WU, Lin; HU, Xiaopeng; YANG, Xiaomei; CHEN, Chen; XU, Jie. Hydrolysis of hemicellulose catalyzed by hierarchical H-USY zeolites – The role of acidity and pore structure. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S. l.], v.

169, p. 54–59, 2013. ISSN: 13871811. DOI: 10.1016/j.micromeso.2012.10.003. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.10.003>.

ZHU, Zhiguo; XU, Hao; JIANG, Jingang; GUAN, Yejun; WU, Peng. Sn-Beta zeolite derived from a precursor synthesized via an organotemplate-free route as efficient Lewis acid catalyst. **Applied Catalysis A: General**, [S. l.], v. 556, p. 52–63, 2018. ISSN: 0926860X. DOI: 10.1016/j.apcata.2018.02.017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.02.017>.