



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS



IVO DA SILVA

**SÍNTESE DA ZEÓLITA ZSM-12 DE PURA SÍLICA E INCORPORADA COM
ESTANHO E SEUS EFEITOS NA CONVERSÃO CATALÍTICA DE GLICOSE
EM FRUTOSE**

MACEIÓ

2020

IVO DA SILVA

**SÍNTESE DA ZEÓLITA ZSM-12 DE PURA SÍLICA E INCORPORADA COM
ESTANHO E SEUS EFEITOS NA CONVERSÃO CATALÍTICA DE GLICOSE EM
FRUTOSE**

Tese de Doutorado apresentadaa Banca de defesa do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade Federal de Alagoas, como requisito para obtenção do grau de Doutor em Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Osimar Sousa da Silva

MACEIÓ

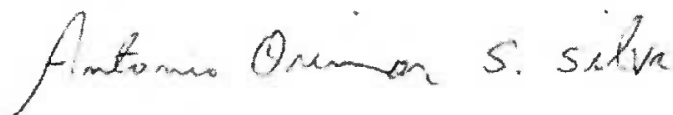
2020

Ivo da Silva

CONVERSÃO CATALÍTICA DE GLICOSE EM FRUTOSE UTILIZANDO ZEÓLITA Sn-ZSM-12 DE ALTA SÍLICA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade Federal de Alagoas e aprovada em 15 de Julho de 2020.

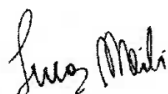
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Antonio Osimar Souza da Silva (Orientador - PPGMateriais/UFAL)



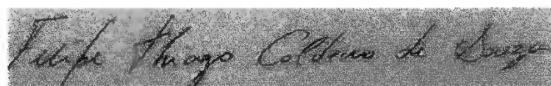
Prof^a. Dr^a. Camila Braga Dornelas (PPGMateriais/UFAL)



Prof. Dr. Lucas Meili (PPGMateriais/UFAL)



Prof. Dr. Johnnatan Duarte de Freitas (IFAL)



Prof. Dr. Felipe Thiago Caldeira de Souza (IFAL)

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

S586s Silva, Ivo da.
Síntese da zeólita ZSM-12 de pura sílica e incorporada com estanho e seus efeitos na conversão catalítica de glicose em frutose / Ivo da Silva. – 2020.
125 f. : il.

Orientador: Antonio Osimar Souza da Silva.
Tese (doutorado em Materiais) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Materiais. Maceió, 2020. Bibliografia: f. 87-100. Anexos: f. 101-125.

1. Zeólitos. 2. Sílica. 3. Isomerização catalítica. 4. Açúcares. I. Título.

CDU: 66.095.21.097:661.183.6

À minha Filha Fernanda Vitória de Queiroz Silva,
pelo amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar, a Deus, principal responsável por tudo em minha vida.

À Senhora Maria Julia Barbosa da Silva, responsável pela formação de meu caráter e pelo tempo de dedicação a minha vida.

A minha esposa pela compreensão e a falta dela, que me ajuda a sempre seguir em frente, sem olhar para trás. A minha amada filha Fernanda Vitória, razão da minha luta e persistência.

Ao meu orientador Prof. Dr. Antônio Osimar, por ter me acolhido em seu laboratório. Obrigado pela oportunidade.

Aos colegas do Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat), pela amizade, resenhas e brincadeiras, em especial à Breno Monteiro por ter orientado a manusear o DRX, Pedro Fernandes, Alysson Braga por ter ensinado a manusear o TG. E a Juliana por sua colaboração deste trabalho.

Ao amigo e parceiro de pesquisa Alson David, pelas trocas de ideias e colaboração sempre que requisitado.

Aos amigos Cristian e Paulo Henrique do Centro de Ciências Agrárias pela colaboração nas análises de HPLC.

Ao Professor Dr. Johnnatan e sua aluna Jeniffer pela colaboração nas análises de Microscopia Eletrônica de Varedura – MEV.

A Valcilaine do Laboratório de Tecnologia de Nanosistemas Carreadores de Substâncias Ativas, pela colaboração e disposição.

E a todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho. Muito Obrigado!

"Outras coisas sendo iguais, pode-se dizer que o valor de uma pedra para fins de construção é

inversamente como sua porosidade ou poder absorvente”. T.S. Hunt.

RESUMO

A cada dia surgem novas pesquisas envolvendo biomassa a fim de utilizá-la como substituto renovável dos produtos derivados do petróleo. Entre as inúmeras pesquisas, está a isomerização da glicose que tem despertado vários pesquisadores a busca por produtos da química fina. As zeólitas, aluminossilicatos de estrutura microporosa, têm sido utilizadas com sucesso em reações de craqueamento, adsorção e isomerização. Vários pesquisadores relatam rendimentos elevados nas reações de isomerização da glicose e de frutose utilizando zeólitas. Por isso, neste trabalho, pesquisou-se a impregnação de estanho em diferentes concentrações na zeólita ZSM-12 de pura sílica, por via hidrotérmica, utilizando hidróxido de tetrametilamônio (TEAOH), cloreto de metiltriethylamônio (MTEACl) e brometo de tetraethylamônio (TEABr) como direcionadores de estrutura. Os tempos de reação de síntese da zeólita ZSM-12 de pura sílica foi de 10 horas à 175 (°C). Já as amostras impregnadas com estanho em diferentes concentrações, o tempo reacional variou de 24, 48, 72 e 96 horas à 160 (°C). As reações de síntese das zeólitas ocorreram sem agitação. Após a obtenção dos catalisadores, utilizou-os nas reações de isomerização da glicose em frutose em diferentes tempos de reação à 120 °C. As zeólitas sintetizadas foram caracterizadas por difratometria de raios-X (DRX). Os resultados obtidos por DRX, foram utilizados como parâmetros qualitativos. A zeólita ZSM-12 de pura sílica foi obtida com sucesso quando se utilizou o hidróxido de tetrametilamônio (TEAOH) como direcionador de estrutura. Porém, ao incorporar estanho no meio reacional, não foi possível obter a estrutura da zeólita ZSM-12. Diante dos resultados, utilizou-se brometo de tetraethylamônio (TEABr) como direcionador de estrutura, porém as difratometrias de raio-X, mostraram que não foi possível formar a zeólita ZSM-12 pura e também a estrutura da ZSM-12 incorporada com estanho, por isso, utilizou-se cloreto de metiltriethylamônio (MTEACl) como direcionador de estrutura, porém as difratometrias mostraram que não houve formação da estrutura da zeólita ZSM-12 de pura sílica, todavia ao incorporar estanho no meio reacional, observou-se a formação da cristalinidade da estrutura da zeólita ZSM-12, porém em pequenas proporções. Por isso, alteraram-se as proporções estanho/sílica nas razões de 0,005; 0,01 e 0,015, obtendo maior cristalinidade quando se utilizou a razão 0,005 de estanho/sílica. As amostras que apresentaram os melhores resultados de cristalinidade foram caracterizadas pelas técnicas complementares, caracterizadas por análise termogravimétrica (ATG), adsorção de nitrogênio a -196 °C, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de fluorescência de raios x por energia dispersiva (EDX). Os catalisadores incorporados com estanho, foram utilizados na reação de isomerização de glicose em frutose, a identificação e quantificação da frutose e conversão da glicose foram realizadas por análise de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). O catalisador incorporado com estanho na razão de Sn/SiO₂ de 0,005 obteve melhor resultado de rendimento de frutose.

Palavras-Chave: MTW. Poros grandes. Pura sílica. Reação de Isomerização. Açúcares.

ABSTRACT

New research is emerging every day involving biomass in order to use it as a renewable substitute for petroleum products. Among the countless researches, it is the glucose isomerization that has awakened several researchers to search for products of fine chemistry. Zeolites, aluminosilicates of microporous structure, have been used successfully in cracking, adsorption and isomerization reactions. Several researchers report high yields in glucose and fructose isomerization reactions using zeolites. Therefore, in this work, researched the impregnation of tin in different concentrations in the high silica ZSM-12 zeolite, hydrothermally, using tetramethylammonium hydroxide (TEAOH), methyltriethylammonium chloride (MTEACl) and tetraethylammonium bromide (TEABr) as structure of directing agents. The reaction times for the high silica ZSM-12 explosion were 10 hours at 175 ° C. The samples impregnated with tin in different concentrations, the reaction time varied from 24, 48, 72 and 96 hours at 160 ° C. The synthesis reactions of the zeolites occurred without agitation. After obtaining the catalysts, he used them in the glucose isomerization reactions in fructose at different reaction times at 120 ° C. The synthesized zeolites were characterized by X-ray diffraction (XRD). The results obtained by XRD, were used as qualitative parameters. High silica ZSM-12 zeolite was successfully obtained when tetramethylammonium hydroxide (TEAOH) was used as a structure driver. However, by incorporating tin in the reaction medium, it was not possible to obtain the structure of the ZSM-12 zeolite. In view of the results, tetraethylammonium bromide (TEABr) was used as a structure of directing agents, however, X-ray diffractometry showed that it was not possible to form the pure ZSM-12 zeolite and also the structure of the ZSM-12 incorporated with tin, therefore, methyltriethylammonium chloride (MTEACl) was used as a structure of directing agents, but diffractometry showed that there was no formation of the high silica ZSM-12 structure, however, when incorporating tin in the reaction medium, the formation of crystallinity of the structure of zeolite ZSM-12 was observed, however in small proportions. Therefore, the tin/silica ratios were changed in the 0.005 ratios; 0.01 and 0.015, obtaining greater crystallinity when the 0.005 tin/silica ratio was used. The samples that presented the best crystallinity results were characterized by complementary techniques, characterized by thermogravimetric analysis (TGA), nitrogen adsorption at -196 °C, scanning electron microscopy (SEM) and dispersive energy x-ray fluorescence spectroscopy (EDXRF). The catalysts incorporated with tin were used in the reaction of isomerization of glucose to fructose and the identification and quantification of fructose and conversion of glucose were performed by analysis of high performance liquid chromatography (HPLC). The catalyst incorporated with tin in the Sn / SiO₂ ratio of 0.005 obtained the best fructose yield result.

Keywords: MTW. Large pores. High silica. Isomerization Reaction. Sugars.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Ilustração do funcionamento dos catalisadores homogêneo e heterogêneo.....	26
Figura 2: Formação de estrutura mesoporosa após a remoção do orgânico por calcinação.....	26
Figura 3: Estrutura microporosa da zeólita convencional mostra estrutura regular e ordenada.....	28
Figura 4: Zeólitos protônicos apresenta cátion de equilíbrio localizado dentro da maior cavidade devido os sítios ácidos de Brosted.....	28
Figura 5: Direcionadores de estrutura preenchendo os espaços nos poros dos zeólitos e sendo retirados por calcinação.....	30
Figura 6: Diminuição do tamanho das partículas e criação de poros abertos mostra uma das formas de aumentar a área de superfície de sólidos densos.....	31
Figura 7: Representação da faixa de tamanho de abertura dos poros da zeólita ZSM-12.....	33
Figura 8: Representação do sistema de canal de anel de 12 membros inidimensionais da zeólita ZSM-12.....	34
Figura 9: Instabilidade do preço anual do barril de petróleo dos estados unidos e da europa. Áreas sombreadas indicam recessões nos EUA.....	35
Figura 10: Estrutura da parede celular dos vegetais e corte transversal de micro fibrila (matrizes de hemicelulose e lignina envolta das microfibras de celulose).....	36
Figura 11: Álcoois que formam as unidades de fenilpropanóides, precursores da lignina.....	36
Figura 12: Produtos da conversão do furfural em diversas substâncias químicas.....	38
Figura 13: Transformações catalíticas da celulose em produtos químicos.....	40
Figura 14: Forma da estrutura da glicose em anéis piranosídicos.....	42
Figura 15: Ilustração das estruturas cíclicas da glicose formada pela ligação do grupo OH do carbono 5 ao grupo carbonila do carbono 1.....	42

Figura 16: Estrutura de enantiômeros de glicose: D-glicose e L-glicose.....	43
Figura 17: Estrutura da molécula do açúcar invertido ou invertose.....	45
Figura 18: isomerização de glicose em frutose por meio de enzimas isomerase.....	46
Figura 19: Procedimento de mistura reacional da síntese da ZSM-12 de pura sílica.....	50
Figura 20: Procedimento de mistura reacional da síntese da Sn-ZSM-12 de pura sílica.....	52
Figura 21: Difratometria padrão da zeólita ZSM-12 do banco de dados de estruturas da International Zeolite Association.....	54
Figura 22: Difratoformas de raios X das amostras da zeólitas ZSM-12 de pura sílica utilizando diferentes agentes direcionadores de estruturas, onde: (a) ZSM-12 utilizando TEAOH como SDA e tempo de reação de 10h; (b1) tentativa da formação da zeólita ZSM-12 utilizando TEABr como SDA; (b2) tentativa da formação da estrutura Sn-ZSM-12 utilizando TEABr como SDA e (c) Estrutura Sn-ZSM-12 utilizando MTEACl como SDA. A razãoSn/Si para as amostras com estanho foi de 0.010 e o tempo de reação das amostras (b), (c) e (d) foram de 96h. k = kenyaita, m= magadiita e q = alfa-quartzo].....	59
Figura 24: Perfis de DRX das amostras de ZSM-12 pura sílica cristalizadas em diferentes tempos com MTEACl como SDA.....	61
Figura 25 – Difratoformas de raios X das amostras de Sn-ZSM-12 contendo diferentes razões molares Sn/Si, (a) Sn/Si = 0,015, (b) Sn/Si = 0,010 e (c) Sn/Si = 0,005. Tempo de reação: 96 horas. ° = magadiita.....	62
Figura 26: Difratoformas de Raio X das amostras calcinadas de Sn-ZSM-12 de pura sílica utilizando MTEACl como Direcionador de estrutura e contendo diferentes razões molares de Sn/Si, (a) 0.015, (b) 0.010 e (c) 0.005. Tempo de reação de 96 horas.....	63
Figura 27: teor de cristalinidade das amostras que formaram a estrutura da zeólita ZSM-12 e Sn-ZSM-12 em diferentes concentrações.....	65
Figura 28: Curvas TG/DTG da amostra da zeólita ZSM-12 de pura sílica representando por (a) e das amostras incorporadas com estanho em diferentes razões de Sn/Si: (b) 0.005; (c) 0.010 e (d) 0.015.....	66
Figura 29: Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ à -196 °C das amostras: (a) ZSM-12 pura sílica utilizando o direcionador TEAOH mo tempo de reação de 10 horas e Sn-ZSM-12 utilizando MTEACl como direcionador de estrutura com Sn/Si: (a) 0,005; (b) 0,010 e (c) 0,015 em 96 horas de reação.....	68
Figura 30: Imagens de Microscopia eletrônica de varredura da ZSM-12 de pura sílica ampliada em (a) 3540x e (b) 8560x.....	70

Figura 31: Imagens de Microscopia eletrônica de varredura das amostras de Sn-ZSM-12 com diferentes razões molares Sn/Si. (a), (b) Sn/Si =0,005; (c), (d) Sn/Si = 0,010 e (e), (f) Sn/Si = 0,015.....	71
Figura 32: Conversão da glicose a partir de solução de 5% p/p de glicose na ausência e na presença de catalisadores com diferentes concentrações de estanho realizadas a 120 °C nos tempos de reação de 1, 2 e 3 horas.....	74
Figura 33: Rendimento de frutose na ausência e na presença de catalisadores com diferentes concentrações de estanho realizadas a 120 °C em 3 tempos de reação em solução de 5% p/p de glicose.....	75
Figura 34: Conversão da catalítica utilizando diferentes concentrações 10, 20 e 40% de glicose, e catalisador Sn-ZSM-12(a), realizadas a 120 °C em 3 tempos de reação.....	77
Figura 35: Rendimento de frutose utilizando diferentes concentrações 10, 20 e 40% de glicose, utilizando o catalisador Sn-ZSM-12(a), realizadas a 120 °C em 3 tempos de reação.....	77
Figura A1: Planilha de Síntese da zeólita ZSM-12 de pura sílica.....	96
Figura A2: Planilha de Síntese Sn-ZSM-12 – TEAOH.....	97
Figura A3: Planilha de Síntese Sn-ZSM-12 – TEABr.....	98
Figura A4: Planilha de Síntese Sn-ZSM-12 – MTEACl.....	99
Figura B1: Planilha de cálculos da conversão da solução de 5, 10, 20 e 40% de glicose.....	100
Figura B2: Planilha de cálculos de seletividade e rendimento de frutose a partir da reação de isomerização da solução de glicose à 5% a 120 °C.....	100
Figura B3: Planilha de cálculos de seletividade e rendimento de frutose a partir da reação de isomerização da solução de glicose à 10, 20 e 40% a 120 °C.....	101
Figura C1: Cromatograma da reação de solução de glicose à 5% na presença de catalisador Sn-ZSM-12(a) à 120 °C em 1 hora de reação, formando frutose.....	102
Figura C2: Cromatograma da reação de solução de glicose à 10% na presença de catalisador Sn-ZSM-12(a) à 120 °C em 1 hora de reação, formando frutose.....	102
Figura C3: Cromatograma da reação de solução de glicose à 20% na presença de catalisador Sn-ZSM-12(a) à 120 °C em 1 hora de reação, formando frutose.....	103

Figura C4: Cromatograma da reação de solução de glicose à 40% na presença de catalisador Sn-ZSM-12(a) à 120 °C em 1 hora de reação, formando frutose.....	103
Figura C5: Cromatograma da reação de solução de glicose à 10% na presença de catalisador Sn-ZSM-12(a) à 120 °C em 2 hora de reação, formando frutose.....	103
Figura C6: Cromatograma da reação de solução de glicose à 20% na presença de catalisador Sn-ZSM-12(a) à 120 °C em 2 hora de reação, formando frutose.....	104
Figura C7: Cromatograma da reação de solução de glicose à 40% na presença de catalisador Sn-ZSM-12(a) à 120 °C em 2 hora de reação, formando frutose.....	104
Figura C8: Cromatograma da reação de solução de glicose à 10% na presença de catalisador Sn-ZSM-12(a) à 120 °C em 3 hora de reação, formando frutose.....	104
Figura C9: Cromatograma da reação de solução de glicose à 20% na presença de catalisador Sn-ZSM-12(a) à 120 °C em 3 hora de reação, formando frutose.....	105
Figura C10: Cromatograma da reação de solução de glicose à 40% na presença de catalisador Sn-ZSM-12(a) à 120 °C em 3 hora de reação, formando frutose.....	105
Figura 1D: artigo científico publicado na revista cerâmica.....	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tabela 1: Falta de patentes sobre a tecnologia de conversão de glicose em frutose no Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI).....	20
Tabela 2: Quantidade de artigos científicos no portal do Periódicos Capes relacionados a conversão e isomerização de glicose, zeólita, ZSM-12 de pura sílica incorporada com estanho.....	21
Tabela 3: Patentes sobre a conversão e isomerização de glicose, zeólita, ZSM -12 de pura sílica incorporada com estanho e a tecnologia de conversão de glicose em frutose no Espacenet, USPTO e WIPO.....	23
Tabela 4: Classificação das peneiras moleculares de acordo com o diâmetro dos poros determinados pela IUPAC.....	27
Tabela 5: Reagentes e solventes utilizados na preparação da zeólita Sn-ZSM-12 e do cristal de semente da zeólita ZSM12 com as respectivas marcas de fornecedores e grau de pureza.....	49
Tabela 6: nomenclatura das siglas de identificação das amostras utilizadas neste trabalho.....	49
Tabela 7: Condições e composição química do gel de síntese da zeólita ZSM-12.....	51
Tabela 8: Composição química dos géis de síntese da zeólita Sn-ZSM-12 em diferentes direcionadores de estrutura.....	52
Tabela 9: Eventos térmicos e a quantificação da perda de massa das amostras ZSM-12 pura sílica e Sn-ZSM-12 com diferentes concentrações de Sn.....	66
Tabela 10: Propriedade texturais das amostras ZSM-12 pura sílica e Sn-ZSM-12 com diferentes concentrações de Sn.....	69
Tabela 11: Quantificação dos elementos presentes nas amostras ZSM-12 e Sn-ZSM-12 nas diferentes concentrações.....	73
Tabela C1: Tempo de retenção dos compostos durante a análise cromatográfica a partir de solução de glicose à 5%.....	102

LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Å	Angstrom
A _{BET}	Área Superficial pelo método desenvolvido por Brunnauer, Emmet e Teller (m ² .g ⁻¹)
A _{Ext}	Área Superficial Externa (m ² .g ⁻¹)
A _{micro}	Área Microporosa (m ² .g ⁻¹)
BEA	Tipo de estrutura de zeólita (Beta)
BET	Brunnauer, Emmet e Teller – equação para o cálculo de área superficial específica de sólidos porosos
BJH	Barret, Joiner e Halenda – equações para determinação de parâmetros texturais de sólidos porosos
CTA	Cetiltrimetilamônio
D _p	Diâmetro do poro
DRX	Difração de raios-X
DTG	Diferencial termogravimétrica
EDX	Espectroscopia de fluorescência de raios x por energia dispersiva (inglês: <i>dispersive energy x-ray fluorescence spectroscopy</i>)
HMF	Hidroximetilfurfural

HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência (Inglês: <i>High Performance Liquid Chromatography</i>)
IMF	Tipo de estrutura de zeólita (IM-5)
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (Inglês: <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
IZA	Associação Internacional de zeólitas (Inglês: <i>International Zeolite Association</i>)
JCPDS	Comitê Conjunto de Padrões de Difração de Pó (Inglês: <i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>)
K	Potássio
LA	Ácido levulínico
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MTEACl	Cloreto de metiltriethylamônio
Na	Sódio
ND	Não Detectado
Nm	Namômetro
RID	Detecção por Índice de Refração (Inglês: <i>Refractive Index Detector</i>)
SC	Sem Catalizador
SDA	Agente Direcionador de Estrutura (Inglês: <i>Structure Directing Agent</i>)
Si	Sílica
Sn	Estanho
TEABr	Brometo de tetraetilamônio
TEAOH	Hidróxido de Tetrametilamônio
TEOS	Ortossilicato de tetraetilo
TG	Termogravimetria
USY	Zeólita do tipo Y
UV/Vis	Ultravioleta Visível
V _t	Volume Total
V _{Micro}	Volume Microporoso
V _{Meso}	Volume Mesoporoso
Y	Zeólita que possui tipo de estrutura faujasitas
ZSM-12	Zeolite Socony Mobil, zeólita pertencente à família da estrutura MFI

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 RELEVÂNCIA DO TEMA	21
3 OBJETIVOS	26
3.1 Objetivo Geral	26
3.2 Objetivos específicos	26
4 REVISÃO DA LITERATURA	27
4.1 Catalisadores Heterogêneos	27
4.2 Peneiras moleculares	28
4.3 Zeólitas	29
4.4 Direcionadores de estrutura	31
4.7 Zeólitas de pura sílica	34
4.8 Zeólita ZSM-12	35
4.9 Biomassa	37
4.10 Glicose	43
4.11 Frutose	46
4.12 Conversões de glicose em frutose	49
5 MATERIAIS E MÉTODOS	50
5.1. Local do experimento e descrição do sistema	50
5.2 Reagentes utilizados	50
5.3 Nomenclaturas das amostras	51

5.4 Síntese da zeólita ZSM-12 de pura sílica	52
5.5 Síntese da zeólita Sn-ZSM-12 de pura sílica	53
5.6 Separação, lavagem e secagem dos produtos	55
5.7 Calcinação das amostras	55
5.8 Caracterizações físico-químicas	55
5.8.1 Difratoimetria de raios X (DRX).....	55
5.8.2 Análises termogravimétricas (TG/DTG).....	57
5.8.3 Fisissorção de nitrogênio – Método BET.....	57
5.8.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	57
5.8.5 Espectroscopia de fluorescência de raios x por energia dispersiva (EDX).....	58
5.9 Conversões catalíticas da glicose	58
5.9.1 Caracterização e quantificação dos produtos de reação	58
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
6.1 Difratoimetria de raios X	60
6.3 Determinação da área superficial específica e volume dos poros (BET)	69
6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	72
6.5 Espectroscopia de fluorescência de raios x por energia dispersiva (EDX)	74
6.6 Conversões catalíticas da glicose	75
6.7 Frutose formada no processo de isomerização da glicose	77
7 CONCLUSÕES	82
8 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	84
REFERÊNCIAS	85
APÊNDICES	99
Apêndice A - Planilhas de Síntese Zeólita ZSM-12 e Sn-ZSM-12 de pura sílica	99
Apêndice B - Planilhas de cálculos de conversão da glicose e seletividade e rendimento de frutose.	104
Apêndice C – Cromatogramas HPLC	106
Apêndice D – Artigo científico publicado em revista	106

1 INTRODUÇÃO

A possibilidade de escassez de petróleo tem ocasionado buscas por fontes renováveis de energia através da biomassa lignocelulósica. Por isso, muitas pesquisas investigam a produção de derivados do petróleo por meio dessa fonte. O grande desafio é produzir produtos similares dos derivados de petróleo utilizando fontes renováveis. A frutose produzida na degradação da glicose pode ser utilizada nas indústrias como fonte renovável para produção de matéria-prima para fabricação de polímeros, fármacos e alimentos (LANGE, et al., 2012).

A reação de isomerização de glicose em frutose expandiu-se bastante devido às investigações para converter biomassas em energia e produtos químicos derivados do petróleo e a grande produção de xaropes de milho rico em frutose (MOLINER; ROMÁN-LESHKOV; DAVIS, 2010).

Autores relatam a facilidade de converter frutose em produtos químicos devido sua alta seletividade, obtendo altos rendimentos (HU, et al., 2015; WANG, 2014). Porém, o alto custo da frutose inviabiliza seu uso na reação de isomerização em escala industrial (ZAKRZEWSKA; BOGEL-ŁUKASIK; BOGEL-ŁUKASIK, 2011). A reação de isomerização da glicose em frutose apresenta-se como rota alternativa uma vez que glicose é abundante na natureza e apresenta baixo custo (GOMEZ, 2015).

Devido às propriedades de alta acidez, elevada estabilidade térmica e seletividade, zeólitas tem sido utilizada com sucesso em várias reações catalíticas, como craqueamento catalítico (KASSARGY, 2019), reação de desidratação de etanol (MASIH, et al., 2019), reação de Hidrogenação (XIANG; WU, 2019), reação de oxidação (CHEN, et al., 2019) e reação de isomerização (GERASIMOV, et al., 2019).

Catalisadores homogêneos e zeólitas de sítio ativo básico foram utilizados na reação de isomerização de glicose em frutose e não foram bem-sucedidos (DELIDOVICH; PALKOVITS, 2016.^a; MOREAU, et al., 2000). Catalisadores heterogêneos de sítios ácidos apresentam altas seletividades e rendimentos em reações de isomerização de glicose em frutose (DESHPANDE, et al., 2017).

Além de sítios ácidos, outra característica de zeólitas que apresentam ótimo desempenho na isomerização de glicose em frutose são os tamanhos dos poros. Zeólitas microporosas de poros grandes apresentaram melhores resultados nas reações de isomerização de glicose em relação aos materiais mesoporosos que apresentaram pouca atividade de isomerização da glicose (MOLINER; ROMÁN-LESHKOV; DAVIS, 2010).

Pesquisas mostram que o estanho IV quando incorporado na estrutura de zeólita apresenta centro de caráter ácido ativo para isomerizar aldoses e apresentou melhor desempenho entre os metais para a reação de isomerização da glicose em frutose (MOLINER; ROMÁN-LESHKOV; DAVIS, 2010; LI; PIDKO; HENSEN, 2014).

A ZSM -12 ou MTW é considerada uma zeólita de poros grandes (CORMA, et al., 2015), por isso, nessa pesquisa incorporou estanho IV na zeólita ZSM-12 de pura sílica utilizando hidróxido de tetrametilamônio (TEAOH), brometo de tetraetilamônio (TEABr) e cloreto de metiltriethylamônio (MTEACl) como direcionadores de estrutura e avaliaram-se as diferentes concentrações de estanho no catalisador aplicando-se na reação de isomerização da glicose em frutose a 120 °C em diferentes tempos de reação.

Os catalisadores foram caracterizados por difratometria de raios-X (DRX), análise térmica (TG/DTG), Fisissorção de N₂ (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de fluorescência de raios x por energia dispersiva (EDX). A conversão da glicose e a quantificação da frutose foram realizadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

2 RELEVÂNCIA DO TEMA

Atualmente, existe um grande interesse mundial na química da biomassa, devido à possibilidade de escassez do petróleo, pesquisadores preveem no futuro, que a biomassa se torne a principal fonte de carbono para fabricação de produtos químicos (PALKOVITS; DELIDOVICH, 2016).

Nos últimos anos há um aumento nas pesquisas que valorizam a biomassa como fonte de energia, biocombustíveis e produtos químicos. São inúmeros os periódicos que relatam a produção de etanol a partir da celulose, gasolina verde, produção de bióleo e gaseificação da biomassa para produzir biocombustíveis e atualmente as pesquisas sobre fabricação de produtos químicos a partir de açúcares que se degradam da celulose, hemicelulose e da lignina. Glicose e frutose se degradam e formam diversos produtos valiosos industrialmente como o hidroximetilfurfural (HMF), ácido levulínico (LA), ácido Lático e outros que são utilizados para obtenção de outros produtos utilizados em diversos segmentos industriais (LI; PIDKO; HENSEN, 2014).

Diante disso, realizou-se uma análise dos documentos recuperados das tecnologias existentes, dos países e das instituições desenvolvedoras, para determinar as tendências e os desafios na conversão de glicose em frutose utilizando zeólitas. Para as buscas, as referências utilizadas foram as palavras-chave: zeólitas, ZSM-12, Sn-ZSM-12, zeólita de pura sílica, zeólita de pura sílica, isomerização da glicose, conversão glicose, conversão de glicose em frutose, zeolite, high sílica zeolite, pure sílica zeolite, incorporation of tin in zeolite, tin incorporation in ZSM-12 zeolite, zeólita de pura sílica, conversion of glucose to fructose e conversão de glicose em frutose.

Foram utilizadas as seguintes bases de dados:

- Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI, 2020): ênfase nas patentes nacionais;
- Espacenet(Espacenet, 2020): as buscas foram concentradas nos documentos depositados na Europa;
- United States Patent Trademark Office (USPTO, 2020): buscas de documentos depositados nos Estados Unidos;
- World Intellectual Property Organization (WIPO, 2020): ênfase nos documentos depositados internacionalmente;
- Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES, 2020): buscou-se artigos científicos na área de pesquisa.

A Tabela 1 mostra a poucas patentes depositadas no Brasil relacionado à conversão de glicose em frutose, conversão de glicose, isomerização de glicose, ZSM-12, Zeólitas e nenhuma patente sobre os temas relacionados a zeólita de pura sílica, zeólita de pura sílica, incorporação de estanho na zeólita e Sn-ZSM-12 de acordo com o INPI (2020). A pesquisa realizada indicou um vasto campo de pesquisa que pode ser explorado relacionadas à tecnologia de conversão de glicose em frutose utilizando a zeólita ZSM-12 incorporada com estanho e de pura sílica, devido a pouco quantidade de pesquisas depositadas como patentes no Brasil.

Tabela 1: Falta de patentes sobre a tecnologia de conversão de glicose em frutose no Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI).

Palavras-Chave (Título)	Números de Patentes depositadas no Brasil
Zeólitas	31
ZSM-12	7
Zeólita de pura sílica	0
Zeólita de pura sílica	0
Incorporação de estanho	0
Zeólita	
Sn ZSM-12	0
Isomerização da glicose	1
Conversão de glicose	4
Conversao de glicose em frutose	1

Fonte: Autor (2019)

No entanto, isso não quer dizer que não há estudos sobre isomerização de glicose em frutose ou isomerização de glicose em outros produtos, assim como as pesquisas com zeólitas e ZSM-12, pois os periódicos da CAPES (2020) mostram (Tabela 2) que a maioria das pesquisas (envolvendo) zeólitas e isomerização de glicose são publicadas em revistas nacionais e internacionais.

Tabela 2 – Quantidade de artigos científicos no portal do Periódicos Capes relacionados a conversão e isomerização de glicose, zeólita, ZSM -12 de pura sílica incorporada com estanho.

Palavras-Chave	Números de Artigos Científicos
Zeólitas	552
ZSM-12	485
Zeólita de pura sílica	10
Zeólita de pura sílica	3
Incorporação de estanho Zeólita	0
Incorporation of tin in zeolite	786
Sn-ZSM-12	7
Isomerização da glicose	5
Conversao de glicose em frutose	10
Glucose isomerization	8.603
Conversion glucose	154.995

Fonte: Autor (2019)

A quantidade de artigos publicados relacionados a zeólitas de pura sílica e incorporação de estanho na zeólita ZSM-12 de pura sílica corresponde aos números de patentes registradas no Brasil, indicando que os temas apresentam grande potencial de exploração em pesquisas científicas. Já o número de quantidade de artigos publicados em revistas sobre o tema, incorporação de estanho em zeólitas mostram que o número de publicação sobre os temas vêm aumentando no cenário internacional conforme mostram as pesquisas de quantidades de patentes registradas nos Estados Unidos (Tabela 3), enquanto que, países europeus parecem estar em fase de iniciação sobre as pesquisas que abordam esses temas, todavia países europeus se sobressaem sobre todos os países, quando o assunto abordado da pesquisa é zeólita de pura sílica.

Tabela 3: Patentes sobre a conversão e isomerização de glicose, zeólita, ZSM -12 de pura sílica incorporada com estanho e a tecnologia de conversão de glicose em frutose no Espacenet, USPTO e WIPO.

Palavras-Chave (Título)	Espacenet	USPTO	WIPO
Zeolite	302.979	367	4
ZSM-12	7.260	50	470
High sílica zeolite	157.799	156	650
Pure sílica zeolite	47.792	97	328
Incorporation of tin in zeolite	24	161	251
Tin incorporation in ZSM-12 zeolite	1	30	6
Sn-ZSM-12	0	23	9
Conversion of glucose to fructose	2	29	188
Glucose isomerization	0	54	2
Conversion glucose	9	376	6560

Fonte: Autor (2019)

No entanto, não é correto afirmar que países europeus estão em fase de iniciação sobre pesquisas relacionadas com a incorporação de estanho em zeólitas, uma vez que a grande maioria dos trabalhos são publicados como artigos em revistas científicas e não registrados como patentes. Também pode ocorrer, o depósito de patentes em países diferentes dos países de origem das pesquisas, indicando incertezas quanto ao maior ou menor número de pesquisas de um país.

De acordo com o número de artigos publicados sobre incorporação de estanho em zeólitas, conforme indicados na Tabela 2, mostra que possivelmente houve uma retomada dos estudos de incorporação de estanho em zeólitas devido aos resultados obtidos na reação de isomerização de glicose, ocasionada pela busca por biomassa como fontes renováveis para produzir subprodutos similares aos derivados do petróleo.

Entre os artigos mais recentes, destacam-se os trabalhos de: Rusanen, et al. (2019) relatam a conversão catalítica de glicose em 5-hidroximetilfurfural sobre catalisador de carvão

ativado à base de biomassa; Qu, et al. (2019), analisaram a Estrutura metal-orgânica contendo acidez de Brønsted e acidez de Lewis para conversão eficiente de glicose em ácido levulínico; Deshpande, et al. (2019), pesquisaram o ajuste da estrutura molecular de catalisadores de aminas terciárias para isomerização de glicose; Olson, et al. (2019), em sua pesquisa utilizaram nanotubos de imogolita como material catalítico sintonizável para a isomerização seletiva de glicose a frutose.

Destacam-se ainda os trabalhos de Yabushita, et al. (2019), que investigaram a Isomerização Seletiva de Glucose a Frutose em Etanol Catalisado por Hidrotalcitos; Cho, et al. (2019), pesquisaram a fabricação do ácido de Lewis hierárquico Sn-BEA com hidrofobicidade sintonizável para isomerização do açúcar celulósico; Song; Yu; Wu (2019), investigaram o ajuste da decomposição da glicose em misturas de valerolactona/água a quente: de isomerização a reação de desidratação; Sebastian et al. (2019), avaliaram a Conversão catalítica de glicose em pequenos polióis sobre um catalisador binário de zeólita beta modificada com vanádio e Ru/C.

Além desses autores, Souzanchi et al. (2019) relataram a isomerização catalítica de glicose a frutose usando catalisadores de base sólidos heterogêneos em um reator tubular de fluxo contínuo: estudo de triagem de catalisador; Subsadsana et al. (2019), pesquisaram compósito bifuncional ZSM-5/hidrotalcita para aumento da produção de 5-hidroxiacetilfurfural a partir de glicose; Zou et al. (2019) investigou a desidratação catalítica de açúcares hexose a 5-hidroxiacetilfurfural.

Os artigos citados, os quais investigam a conversão e isomerização da glicose por meio de catalisadores, reiteram a relevância atual do tema desta tese.

Como há poucos relatos de estanho incorporado na zeólita ZSM-12 de pura sílica, neste trabalho incorporou-se estanho na zeólita ZSM-12 de pura sílica utilizando TEOH, TEABr e MTEACl como agentes direcionadores de estrutura. O estanho IV foi utilizado na incorporação da zeólita ZSM-12 por apresentar em diversas pesquisas melhores resultados de rendimentos de frutose na reação de isomerização da glicose em relação a outros metais. A zeólita ZSM-12 foi produzida sem a adição de fontes de alumínio, caracterizando uma zeólita de pura sílica. Estudos comprovam que produzir zeólitas de pura sílica, favorece a formação de poros grandes que melhoram a difusão das moléculas maiores na reação e consequentemente aumentam o rendimento das reações.

Atualmente a exploração de pesquisas utilizando zeólitas de pura sílica vem aumentando e os poucos relatos de incorporação de estanho na zeólita ZSM-12 de pura sílica,

indica grande potencial de exploração em pesquisas que podem ser utilizadas em diversas reações.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo geral a incorporação de estanho na zeólita ZSM-12 de pura sílica, avaliando a conversão catalítica de glicose em frutose.

3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar a zeólita ZSM-12 de pura sílica;
- Desenvolver rotas de síntese para incorporar estanho em diferentes concentrações na zeólita ZSM-12 de pura sílica;
- Avaliar o efeito das diferentes concentrações de estanho na zeólita Sn-ZSM-12 na reação de isomerização de glicose em frutose;
- Identificar e quantificar a formação de frutose na reação de isomerização da glicose, utilizando a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC);
- Avaliar o efeito do tempo e concentração sobre a conversão da glicose, e determinar os rendimentos da frutose.

4 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo, será abordado uma revisão da literatura sobre o tema proposto a esta tese. Serão enfatizados fundamentos teóricos sobre catalisadores heterogêneos, zeólitas, ZSM-12, bem como a impregnação de estanho. Também será abordado o uso de biomassa para produzir substâncias químicas.

4.1 Catalisadores Heterogêneos

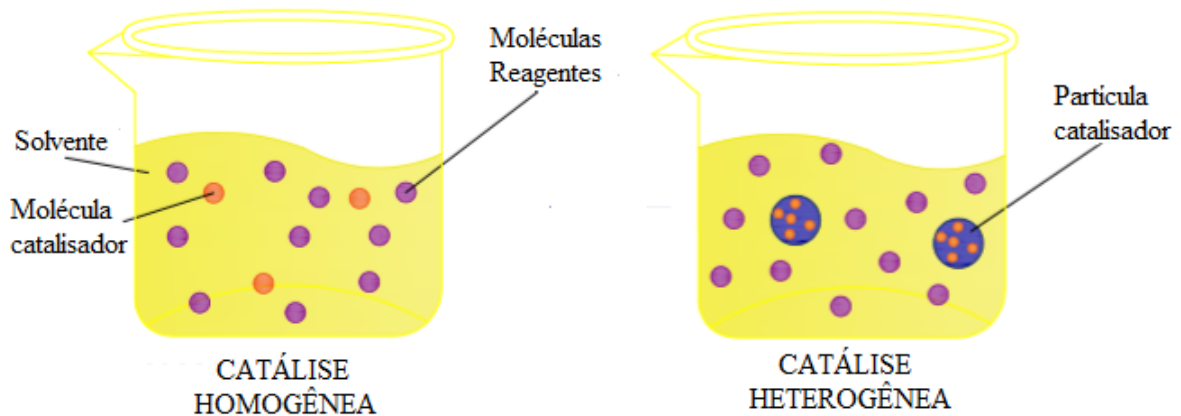
Reações catalíticas de processos industriais ocorrem geralmente com o uso de catalisadores heterogêneos devido à ativação térmica eliminarem o vapor d'água que diminuem a força do sítio ativo ácido. Os catalisadores de sítio ativo de caráter básico são menos utilizados devido à alta sensibilidade ao dióxido de carbono formando carbonatos superficiais que envenenam o catalisador (BUSCA, 2009).

Catalisadores líquidos de caráter ácidos e de sítio ativo de caráter básico, são corrosivos, poluem o meio ambiente e são difíceis de separar de sistemas líquidos e gasosos, por isso catalisadores heterogêneos são os mais utilizados nas indústrias, devido baixo custo, facilidade de separação, podendo ser reutilizados, contribuindo com o meio ambiente e por serem praticamente inertes (VÉDRINE, 2015). Os catalisadores heterogêneos mais utilizados nas indústrias são as zeólitas, resinas ácidas, óxidos, óxidos sulfatados, óxido mistos, e fosfatos protônicos (BUSCA, 2009).

Reações catalíticas de processos industriais ocorrem geralmente com o uso de catalisadores heterogêneos devido à ativação térmica eliminar o vapor d'água que diminuem a força do sítio ativo ácido. Os catalisadores de sítio ativo de caráter básico são menos utilizados devido à alta sensibilidade ao dióxido de carbono formando carbonatos superficiais que envenenam o catalisador (BUSCA, 2009).

Catalisadores líquidos de caráter ácidos e de sítio ativo de caráter básico, são corrosivos, poluem o meio ambiente e são difíceis de separar de sistemas líquidos e gasosos, por isso catalisadores heterogêneos são os mais utilizados nas indústrias, devido baixo custo, facilidade de separação, podendo ser reutilizados, contribuindo com o meio ambiente e por serem praticamente inertes (VÉDRINE, 2015). Os catalisadores heterogêneos mais utilizados nas indústrias são as zeólitas, resinas ácidas, óxidos, óxidos sulfatados, óxidos mistos, e fosfatos protônicos (BUSCA, 2009).

Figura 1: Ilustração do funcionamento dos catalisadores homogêneo e heterogêneo.



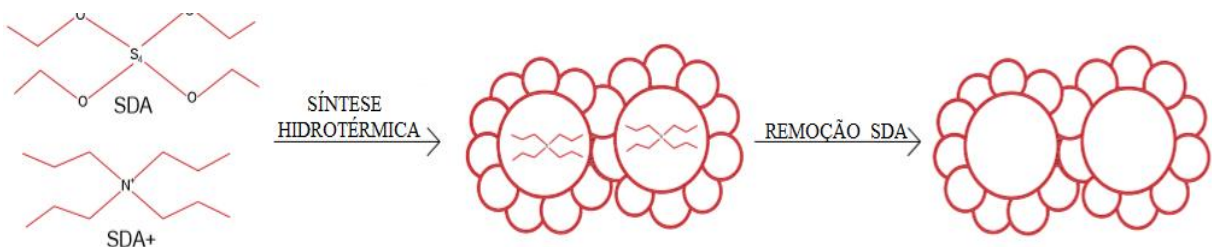
Fonte: Autor (2019)

4.2 Peneiras moleculares

Em 1970 Wulff e Sharkan, para produzir polímeros através de moléculas de açúcares, observaram que os polímeros precisavam de locais de ligações específicos que são formados a partir de um template que seria responsável pela localização adequada dos grupos funcionais formando uma cavidade funcional (WULFF; SARHAN, 1972). A partir dessa pesquisa surgiu o conceito de peneira molecular.

O primeiro conceito de peneira molecular mesoporosa surgiu em 1992 com Kresge et al., (1992) que introduziram um surfactante no gel de síntese na preparação de uma zeólita e observaram que algumas moléculas de sílica se direcionaram a superfície catiônica do surfactante através de interação iônica e que após a formação da zeólita e posterior calcinação formavam mesoporos na zeólita, conforme ilustra a Figura 2.

Figura 2: formação de estrutura mesoporosa após a remoção do orgânico por calcinação.



Fonte: Autor (2019)

Burkett e Davis (1994), afirmaram que para formar as peneiras moleculares eram preciso de ligações de aminas ou íons quaternários de amônio, mudando o conceito de templates para agentes direcionadores de estrutura.

Os tamanhos dos poros são determinantes na eficiência da reação catalítica. A *International Union of Pure and Applied Chemistry*– IUPAC (1994), classificou as peneiras moleculares de acordo com o tamanho dos poros formado que estão indicados na Tabela 4.

Tabela 4: Classificação das peneiras moleculares de acordo com o diâmetro dos poros determinados pela IUPAC.

Classificação	Tamanho do dp¹(nm)
Microporos	< 2
Mesoporos	2 < dp < 50
Macroporos	>50

Fonte: IUPAC (1994)

4.3 Zeólitas

O mineralogista sueco Axel Fredrik Cronstedt em 1756, ao aquecer um mineral desconhecido, observou que à medida que a água evaporava, o mineral parecia em estado de ebulição, por isso chamou de pedras a ferver, que na tradução do grego chama-se: zeólitas (SAND; MUMPTON, 1979).

Diferentemente dos catalisadores homogêneos, as zeólitas facilitam a separação da mistura de reação, não são corrosivas e não contaminam o meio ambiente. Além disso, sua estrutura evita a formação de produtos indesejados, porém, limita o transporte de moléculas volumosas (GROEN, et al., 2008). As condições de preparação das zeólitas e a estrutura dos poros são fundamentais para determinar as propriedades das zeólitas (ASTALA; AUERBACH; MONSON, 2004).

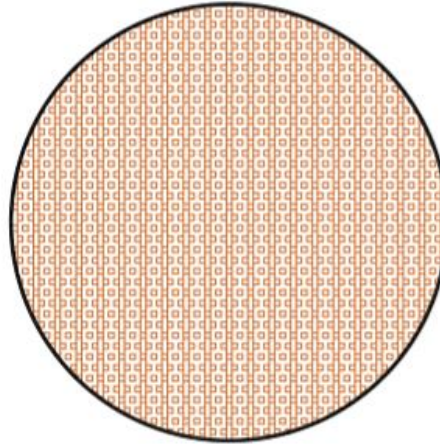
É de grande importância à síntese das zeólitas para aplicação industrial (GOUGAZEH; BUHL, 2014). Zeólitos sintéticos apresenta elevada pureza e tamanho das partículas uniformes, por isso são mais dispendiosos, mesmo assim são mais utilizados que as zeólitas naturais em escala industrial (JOHAN, et al., 2015). Por isso é de fundamental importância encontrar meios que reduzam o custo de zeólitas sintéticas.

As zeólitas são materiais sólidos compostos por aluminossilicatos, apresentando estrutura cristalina e microporosa, que dificultam a difusão de moléculas volumosas (SMAIL; SHAREEF; RAMLI, 2017), conforme ilustrado na Figura 3 que mostra o microporos regulares e ordenados que podem variar entre 0,4 e 1,2nm (MENG; NAWAZ; XIAO, 2009),

¹ Diâmetro dos poros

disposto de estrutura regular tetraédrica de unidades de $[\text{SiO}_4]$ e $[\text{AlO}_4]$ (ZAAROUR, et al., 2014).

Figura 3: Estrutura microporosa da zeólita convencional mostra estrutura regular e ordenada.



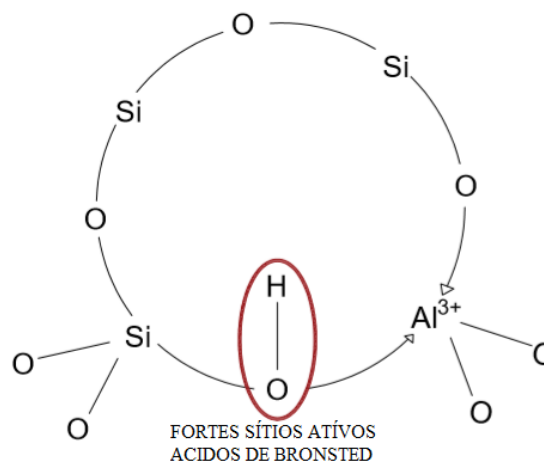
Fonte: Autor (2019)

Esse limite de difusão acarreta uma redução da taxa da reação e eficácia do zeólito, pois as moléculas grandes causam bloqueio nos poros e ainda podem desativar os catalisadores devido à formação de coque (WEI, et al. 2015).

Zeólitas também são conhecidas como peneiras moleculares, por adsorver moléculas menores, deixando passar as moléculas volumosas (ALOTHMAN, 2012).

Zeólitas agem como trocadores catiônicos, que induz a produção de zeólitos protônicos, conhecidos como ácidos sólidos de Brsted muito forte, ilustrado na Figura 4, onde a localização dos cátions de equilíbrio está localizada nas grandes cavidades carregadas negativamente (BUSCA, 2017).

Figura 4: Zeólito protônico apresenta cátion de equilíbrio localizado dentro da maior cavidade devido os sítios ácidos de Brsted.



Fonte: Autor (2019)

Se a estrutura local da parede do poro da zeólita ficar próxima ao sítio ativo e ajustar ao estado de transição, poderá aumentar a seletividade e rendimento de uma reação. Porém, produzir zeólitos eficientes para certa reação, é preciso realizar várias tentativas que exigem experimentos repetitivos e demorados (MILLINI, 2017).

A composição da mistura da reação, controla a relação Si/Al do material final e definem as propriedades físico-químicas das zeólitas, principalmente os átomos de alumínio que são responsáveis pela troca iônica e acidez modificando as estruturas da zeólita durante a síntese (JACOBS; BALLMONS, 1982; KENTGENS; SCHOLLE; VEEMAN, 1983).

Quando a relação sílica alumina é menor que 2, as zeólitas apresentam excelente capacidade de troca iônica (JIANG, N. et al., 2018). Atualmente está sendo utilizado o método de síntese de zeólitas de pura sílica que são produzidas substituindo o alumínio por sílica (BURTON, 2018). Zeólitas de pura sílica são altamente hidrofóbicas, característica que favorece a adsorção de materiais (TSITSISHVILI, 1973).

4.4 Direcionadores de estrutura

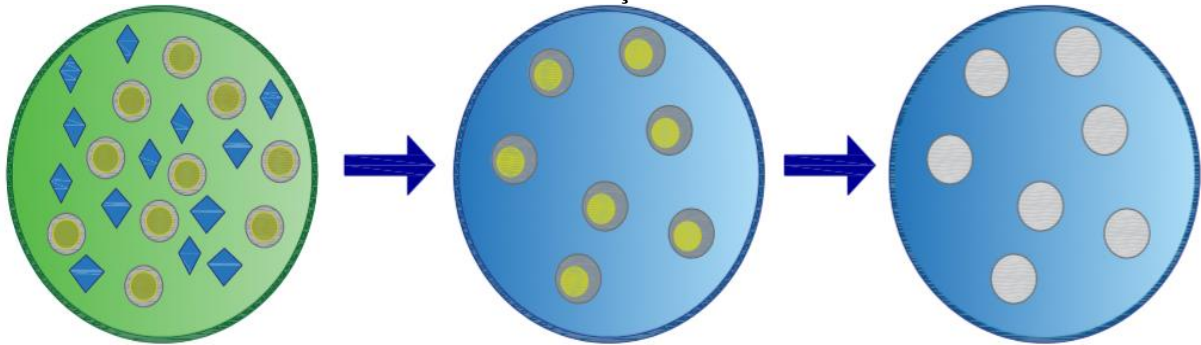
Agentes direcionadores de estrutura apresentam geometria e tamanho das moléculas equivalente aos canais das zeólitas que direcionam a incorporação de cátions no interior da rede cristalina em regiões específicas tetraédricas (DI LORIO; GOUNDER, 2016).

Há um grande esforço para melhorar as propriedades catalíticas das zeólitas. O tamanho dos poros é um dos fatores mais importantes, por aumentar a atividade catalítica do catalisador (TOSHEVA; VALTCHEV, 2005; VALTCHEV, V.P.; TOSHEVA, 2013). Essa modificação geralmente é feita utilizando agentes orgânicos como direcionadores para modificar toda estrutura dos cristais (LU, P.; VILLAESCUSA, L.A.; CAMBLOR, 2018). Geralmente cátions de amônia quaternária em meio básico é usado como direcionador de estrutura orgânico utilizando temperaturas de cristalização baixas, favorecendo a nucleação (TOSHEVA; VALTCHEV, 2005).

Síntese de zeólitas é realizada na maioria das vezes na presença de um agente direcionador de estrutura (MOLINER; REY; CORMA, 2013).

Os direcionadores preenchem os espaços nos poros dos zeólitos, orientando o tipo de sua estrutura (ZHOU, et al., 2014), mas não são incorporados na estrutura da zeólita, pois, depois de ficar presos nos poros formados, são retirados por calcinação, conforme mostra Figura 5.

Figura 5: Direcionadores de estrutura preenchendo os espaços nos poros dos zeólitos e sendo retirados por calcinação.



Fonte: Autor (2019)

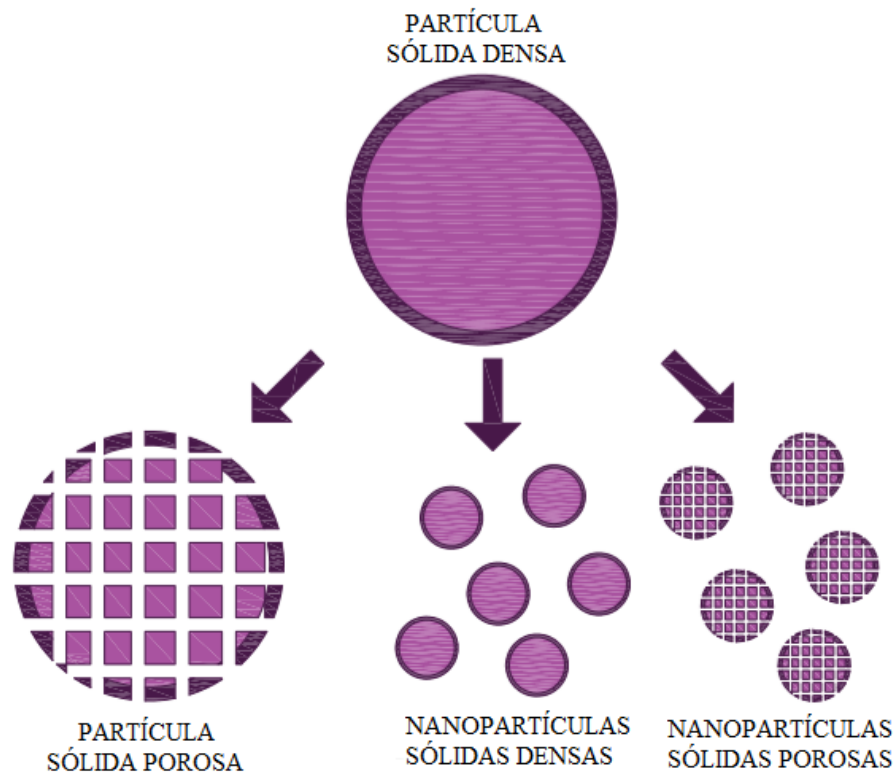
Portanto, os direcionadores de estrutura orgânica além de estabilizar a estrutura da zeólita, determina a composição química, o tamanho e a morfologia das zeólitas. A água usada da reação de síntese também contribui para a formação da zeólita, hidrolisando os reagentes, preenchendo os espaços dos poros e acelerando as reações (GRAND; AWALA; MINTOVA, 2016).

A formação de nanocristais ocorre na supersaturação e estabilidade na relação cátions e núcleo na zeólita, que ocorre com o uso de grandes quantidades de agentes orgânicos que passam a atuar como direcionadores de estrutura, todavia o teor de cátions alcalinos é baixo, limitando a agregação das partículas de silicato que são carregadas negativamente (TOSHEVA, L.; VALTCHEV, 2005).

Agentes inorgânicos também foram utilizados como direcionadores e apresentaram resultados superiores aos direcionadores orgânicos (PAL; BHAUMIK, 2013). Os cátions inorgânicos melhoram a estabilidade química, pureza do cristal, aumentando o rendimento do produto, pois equilibram a carga da estrutura, por isso são utilizados como direcionadores de estrutura (AHMED; SHIMPI; VELAGA, 2017; CHATTORAJ; SUN, 2018).

As abordagens de agentes orgânicos e inorgânicos como direcionadores de estrutura, resultam em aumentar ou criar poros abertos em quase todo o material e diminuir o tamanho de partículas densas, ilustrados na Figura 6, elevando a superfície do material devido ao aumento dos átomos expostos na superfície através de partículas nanométricas (VALTCHEV; TOSHEVA, 2013).

Figura 6: Diminuição do tamanho das partículas e criação de poros abertos mostra uma das formas de aumentar a área de superfície de sólidos densos.



Fonte: Autor (2019)

Direcionadores inorgânicos facilitam a taxa de cristalização, pois os cátions atuam na formação estrutural dos poros (CHAWLA, et al., 2018), interrompendo as ligações de hidrogênio ao redor dos íons positivos, promovendo a formação de núcleos com o deslocamento dos íons silicato ou alumino (GABELICA; BLOM; DEROUANE, 1983). No entanto, nem todos os metais alcalinos contribuem para a formação de estrutura mesoporosa, pois em alguns trabalhos, observa-se que os metais que apresentam maiores raios atômicos atuam como disjuntores de estrutura em algumas zeólitas (LIU, et al., 2014).

Alguns trabalhos mostram o sucesso da combinação de agentes orgânicos e inorgânicos como agente direcionador de estrutura, principalmente surfactantes e os metais alcalinos, apresentando redução no tempo de cristalização, como no caso da produção de IMF utilizando CTA e K como agentes de estrutura, porém na combinação de CTA e sódio (Na), nas mesmas condições necessitaram de maior tempo de aquecimento, porém apresentou contraste quando utilizado os mesmos direcionadores CTA e Na e CTA e K na síntese de ZSM-5, mostrando o oposto do resultado na produção de IMF (CHAWLA, et al., 2018).

A importância da fonte de sílica na produção de zeólita nas condições ácidas ou básicas consiste na produção de diferentes precursores de sílica (TAN; RANKIN, 2006). Esses resultados e outros relatos de combinação de agentes orgânicos e inorgânicos indica a

importância de avaliar o comportamento das zeólitas quando utiliza a combinação de agentes de estrutura orgânicas e inorgânicas em diferentes zeólitas, pois nas sínteses de zeólitas de baixa relação Si/Al, existem vários estudos sobre os efeitos dos agentes diretivos inorgânicos e poucos relatos de cátions alcalinos em sínteses de alta relação Si/Al que indicam a ruptura ou formação de estrutura, aumento ou diminuição das taxas de nucleação e cristalização (KOSANOVIĆ, et al., 1995; REN, et al., 2012; CORMA; GARCIA, 2002; BHAT, et al., 1996; KANG, et al., 2009).

Existem vários agentes de estrutura orgânicos que são utilizados na produção de materiais mesoporosos, como também vários relatos dos diferentes tipos de agentes direcionadores de estrutura combinados com precursores inorgânicos, obtendo muitas vezes sucesso e outras vezes fracassos. Um ótimo resultado desta combinação dos direcionadores vai depender do tipo de zeólita, dos agentes orgânicos e inorgânicos e das condições de tempo e temperatura.

Porém, na escolha dos direcionadores de estrutura, deve-se considerar a estabilidade térmica em altas temperaturas, ótima interação com sílica, tamanho adequado e baixo custo para viabilizar economicamente em processos industriais (MENG; NAWAZ; XIAO, 2009).

Outras pesquisas relatam o uso de sementes na produção de catalisadores, a fim de evitar o uso de direcionadores orgânicos que além de reduzir os custos, contribuem diminuindo o tempo de cristalização, permitindo o tamanho regular das partículas, aumentando significativamente o tamanho dos cristais (IYOKI; ITABASHI; OKUBO, 2014).

4.7 Zeólitas de pura sílica

A maioria das zeólitas descobertas contidas no banco de dados da International Zeolite Association (IZA), não foram produzidas com materiais de pura sílica (BUSHUEV; SASTRE, 2010).

A estrutura de pura sílica nas zeólitas é formada por ordenamento tetraédrico que forma uma curva interna. Qualquer distorção da estrutura tetraédrica da sílica na zeólita causa um estresse mecânico com aumento de energia, pois a sílica é substituída por outros elementos alterando as características das zeólitas em estado hidrofóbicos e de alta estabilidade térmica (BUSHUEV; SASTRE, 2010).

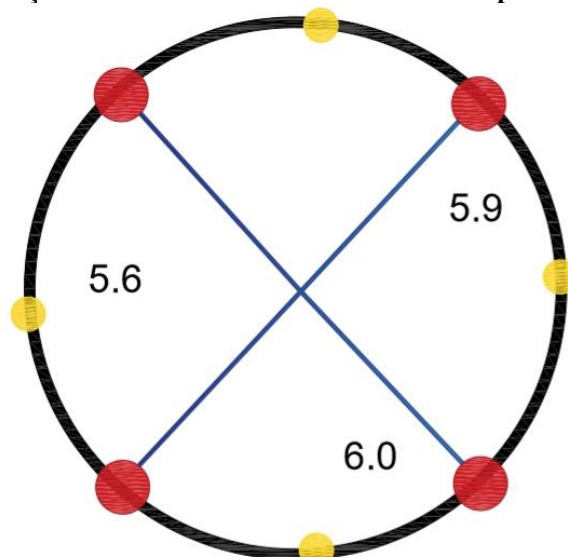
Para obter zeólitas de pura sílica é necessário a presença de agente direcionadores de estrutura (YAN, et al., 2001), pois praticamente zeólitas de pura sílica possuem estruturas neutras (WANG, et al, 2917), apresentam facilidade de produzir poros grandes termicamente

estáveis e de sítios ativos ácidos fortes (FREYHARDT, et al, 1996), enquanto zeólitas convencionais possuem carga negativa em sua estrutura cristalina devido à presença do tetraedro de alumina que são compensadas com cátions orgânicos ou inorgânicos (GRAND; AWALA; MINTOVA, 2016).

4.8 Zeólita ZSM-12

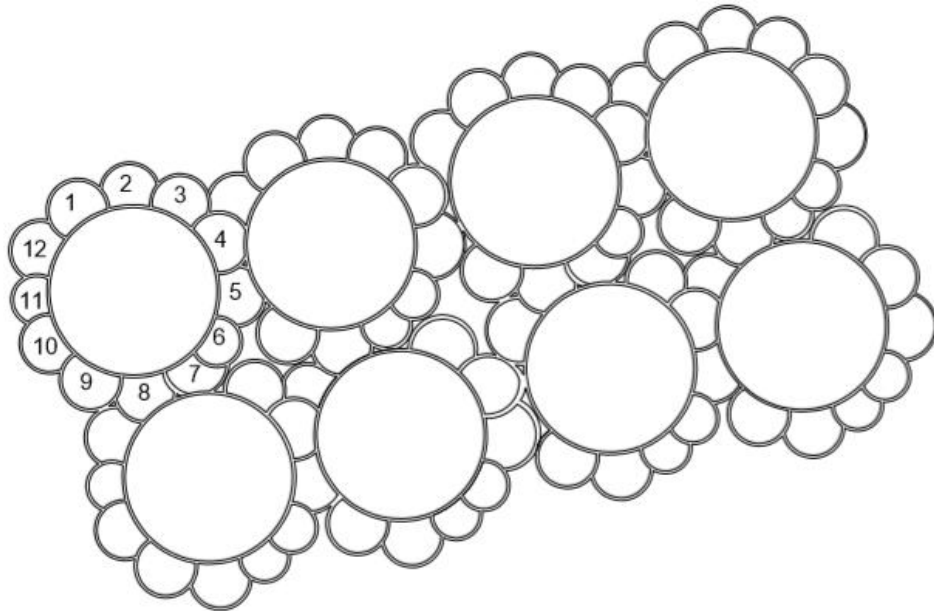
A ZSM-12, também conhecida como MTW de acordo com nomenclatura IZA (2019), é uma zeólita rica em sílica, possui aberturas de poro de 5,6 a 6,0 Å, conforme ilustra Figura 7, e um sistema de canal de anel de 12 membros unidimensionais (LA PIERRE, et al., 1985), mostrado na Figura 8. A zeólita ZSM-12, foi produzida pela primeira vez em 1972 pelo grupo Mobil Corporation (ROSINSKI, E. J.; RUBIN, 1974). É considerada uma zeólita de poros grandes (BAERLOCHER; MCCUSKER; OLSON, 2019).

Figura 7: Representação da faixa de tamanho de abertura dos poros da zeólita ZSM-12.



Fonte:Autor (2019)

Figura 8: Ilustração do sistema de canal de anel de 12 membros inidimensionais que formam estrutura da zeólita ZSM-12.



Fonte: Autor, 2019.

A síntese da zeólita ZSM-12 pode ocorrer em meio bastante básico usando o método hidrotérmico, na presença de um direcionador de estrutura, variando a temperatura entre 130 e 160 °C durante 120-180 horas (CHU, et al, 1985; ERNST, et al, 1987).

Catizzone, et al. (2018), sintetizaram ZSM-12 usando brometo de metil-trietilamônio (MTEABr) como direcionador de estrutura. O gel utilizado na síntese tinha a composição: 0,2 MTEABr - 0,1N₂O - 0,01 Al₂O₃ - 1 SiO₂ - 20 H₂O. O catalisador foi obtido após 144 horas a 140 °C em estufa estática.

Mitra, et al. (2002), utilizaram diferentes fontes de sílica para obter ZSM-12 de pura sílica, obtiveram melhor resultado utilizando metassilicato de sódio e sílica gel, em apenas 24 horas à uma temperatura de 165 °C. A composição utilizada na pesquisa deles foi: 1 Na₂SiO₃:12.47 SiO₂:6.25 TEAOH:31.36 H₂O.

Mal, et al. (1995), produziu em seu laboratório um direcionador de estrutura, o 1,6-hexametileno bis (hidróxido de benzil dimetilamônio) e usou na síntese de ZSM -12, impregnando estanho a fim de obter uma zeólita de grandes poros. A síntese foi realizada a 160 °C por 120 horas.

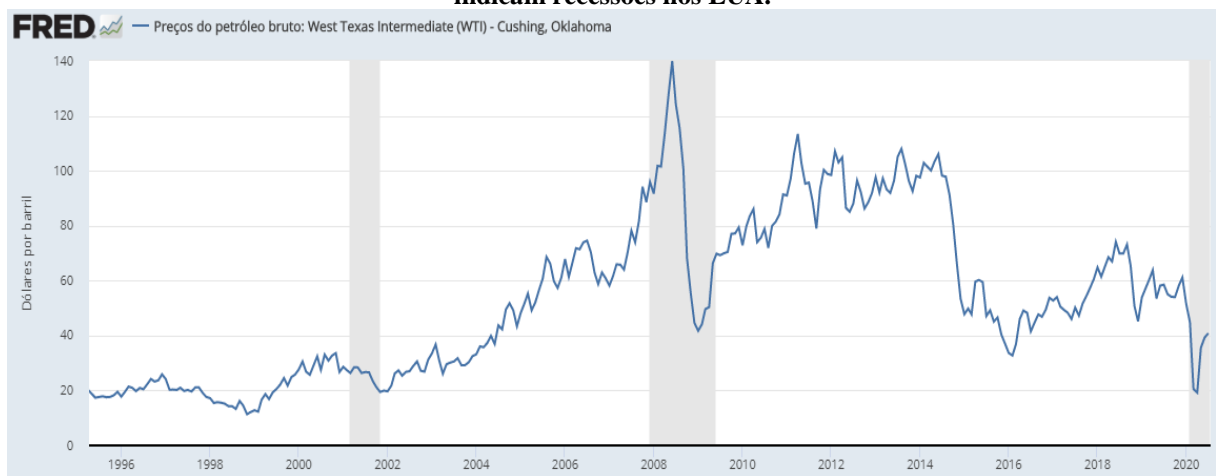
Devido sua alta estabilidade térmica e grandes poros que facilitam a difusão, a zeólita ZSM-12 tem se tornado foco de processos catalíticos de hidrocraqueamento, hidroisomerização, isomerização, oligomerização e alquilação (GOPAL; ZHANG; SMIRNIOTIS, 2004; DIMITROV, et al., 2011; KATOVIC, et al., 2000; GRIGOR'EVA, et al., 2010; WU, et al., 2010).

4.9 Biomassa

Segurança energética é indispensável para o desenvolvimento de um país. O aumento da população e redução da disponibilidade de petróleo exige a busca por fontes renováveis que possam substituir os derivados de petróleo. Fontes renováveis de biomassa estão sendo exploradas como alternativa sustentável para atender o consumo de energia, combustíveis e produtos químicos derivados do petróleo (ISLAM, et al., 2014).

A instabilidade do preço do petróleo dos últimos anos conforme mostra Figura 9, tem afetado a economia de vários países que dependem dos derivados de petróleo para geração de energia, combustíveis e produtos químicos, por isso uma busca intensa por fontes renováveis tem despertado vários países a busca por biomassa lignocelulósica como fonte de carbono (ARISTIDOU; PENTTILÄ, 2000; CHARLES; RYAN; OLORUNTOBA, 2007; PIMENTEL, et al., 2008).

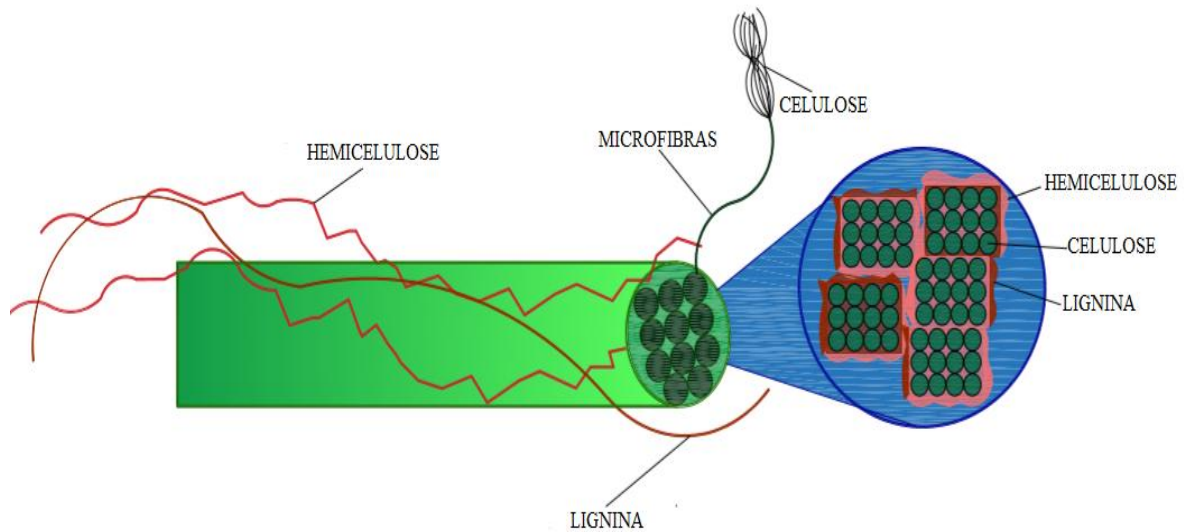
Figura 9: Instabilidade do preço anual do barril de petróleo nos Estados Unidos. Áreas sombreadas indicam recessões nos EUA.



Fonte: Administração de Informações sobre Energia dos EUA (2020)

Biomassa lignocelulósica é uma fonte abundante de carbono renovável, por isso possui grande potencial para produzir produtos químicos, porém é necessário método viável de produção em escala industrial (GIRISUTA; JANSSEN; HEERES, 2006). São compostas basicamente de lignina, hemiceluloses e celulose conforme mostra Figura 10.

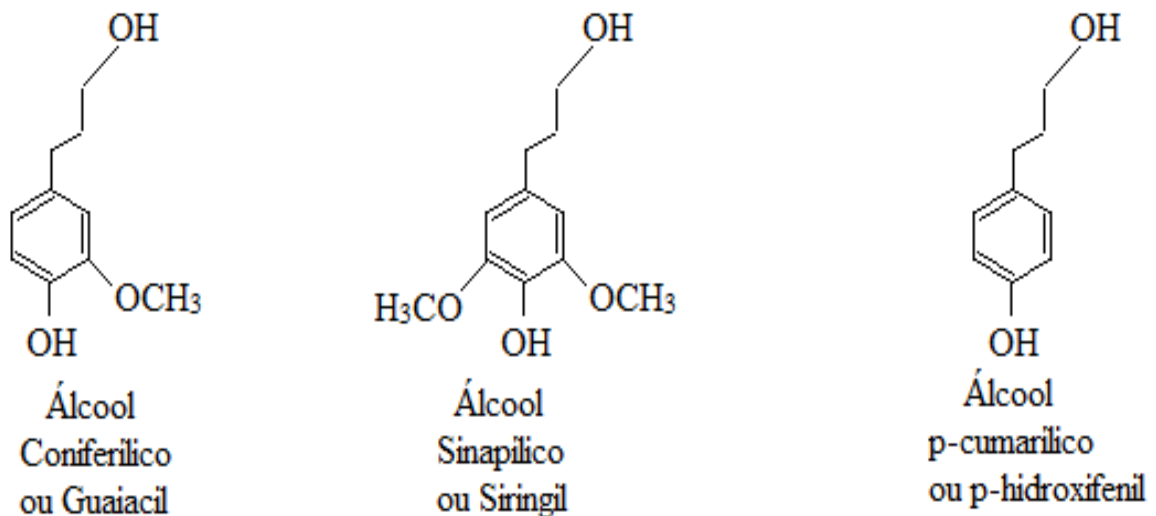
Figura 10: Estrutura da parede celular dos vegetais e corte transversal de micro fibrila (matrizes de hemicelulose e lignina envolta das microfibras de celulose)



Fonte: Autor (2019)

Lignina é formada por unidades interligadas de fenilpropano oriundo da metaxilação dos álcoois cumarílico, coniferílico e sinapílico que propicia a rigidez da estrutura do material celulósico assim como hidrofobicidade ao sistema vascular que auxilia o transporte de água e minerais (ALONSO; BOND; DUMESIC, 2010). Esses 3 álcoois são os principais blocos de construção da lignina mostrados na Figura 11, e a proporção deles resulta em diferentes tipos de lignina (VANHOLME, et al., 2010).

Figura 11: Álcoois que formam as unidades de fenilpropanoídeos, precursores da lignina.



Fonte: Autor (2020)

A lignina encontra-se envolto das paredes primárias e secundárias dos vegetais sob a forma de lignina guaiacil nas gimnospermas, siringil-guaiacil nas angiospermas e Hidroxifenil nas gramíneas (BOERJAN, et al., 2003), constituindo de 20 a 30% dos tecidos dos vegetais (KIRK; FARREL, 1987).

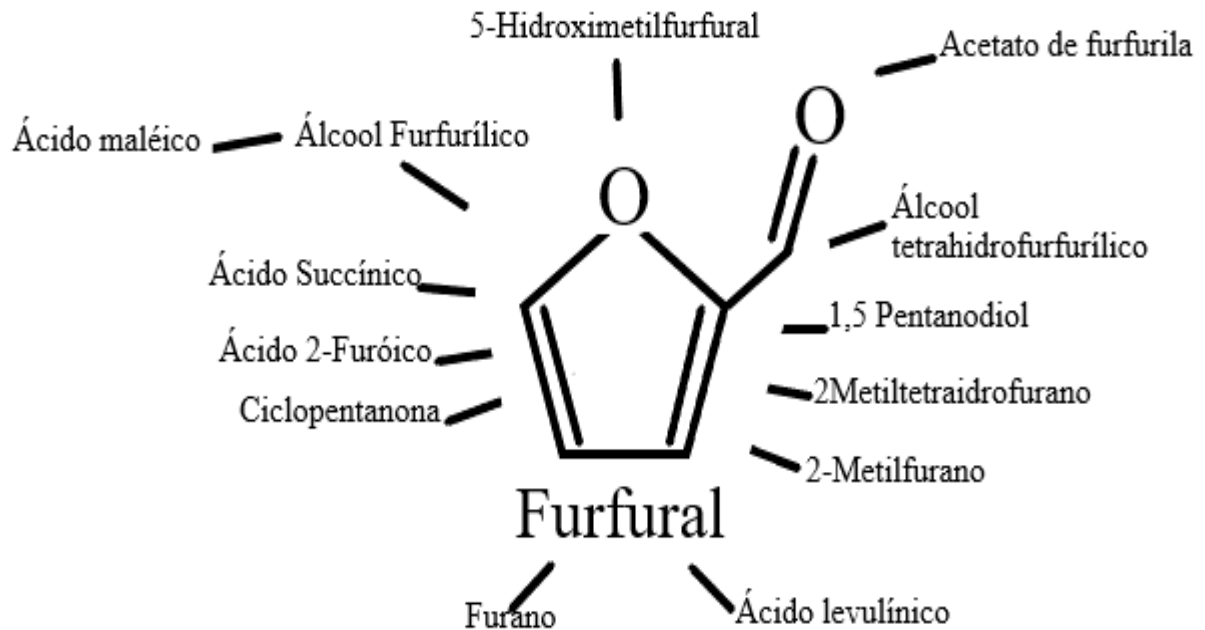
Nos vegetais, a lignina é formada por biossíntese por deposição programada e induzida por perturbações na estrutura da parede celular, infecção por patógenos, estresse metabólico e fermentos (TRONCHET, et al., 2010). Formando um a estrutura duraque forma resistência a deterioração, protegendo a estrutura celular de ações de degradação microbiana (VANHOLME, et al., 010).

Nas últimas décadas várias pesquisas foram realizadas utilizando lignina, como alternativa de produção de produtos químicos derivados do petróleo, entre eles o fenol, vanilina, formaldeído e outros compostos fenólicos (TEJADO, et al., 2007; GIUDICIANNI; CARDONE; RAGUCCI, 2013).

Lignina e hemiceluloses estão Hemiceluloses, é formada por polissacarídeos de diferentes açúcares, como xilose, manose, glicose, arabinose, galactose, ácido O-metil-glucurônico e ácido galacturônico, sendo a xilose a mais abundante (ALONSO; BOND; DUMESIC, 2010; BROEKER, et al., 2018). Esses monômeros estão interligados entre si, formando uma cadeia polimérica ramificada com cerca de 200 monômeros desses açúcares (STEINBACH; KRUSE; SAUER, 2017).

A decomposição das hemiceluloses tem despertado pesquisas para obtenção de açúcares, ácidos orgânicos e principalmente compostos furfurais de composição semelhante aos produzidos a partir dos derivados de petróleo (STEINBACH; KRUSE; SAUER, 2017). Uma grande variedade de produtos químicos (Figura 12), é utilizada como solventes, aditivos de combustíveis e plásticos a partir do furfural, por isso, várias pesquisas e empresas tem desenvolvido técnicas de produção furfural a partir de açúcares e polissacarídeos (DELBECQ, et al., 2018).

Figura 12: Produtos da conversão do furfural em diversas substâncias químicas.



Fonte: Autor (2020)

Pesquisas de obtenção de furfural a partir das hemiceluloses mostram que pode ser realizada por diversas rotas. Entre elas está a desidratação por solventes críticos, como a extração de hemiceluloses para obtenção de furfural através de CO supercrítico, relatado por Gairola; Smirnova (2012), Desidratação usando pré-tratamento de água quente (LU, et al., 2016), Desidratação na Presença de Ácidos Minerais (KIM, et al., 2016), Desidratação na Presença de Ácidos Orgânicos (YANG, et al., 2012), Desidratação na Presença de Sais metálicos (BINDER, et al., 2010), Desidratação na Presença de Ácidos de Carbono (SAIRANEN, et al., 2014), Desidratação na Presença de Argilas (CORTÉS et al., 2013), Desidratação na Presença de Resinas e Ionômeros (AGIRREZABAL-TELLERIA et al., 2012), Desidratação na presença de Oxidos (SHI, et al. 2011), Desidratação na presença de óxidos à base de nióbio (GARCÍA-SANCHO, et al., 2014b), Desidratação na Presença de Fosfatos (CHENG, et al., 2013), Desidratação na presença de silicatos (KÄLDSTRÖM et al., 2010) e Desidratação na Presença de Zeólitas (LESSARD, et al., 2010),

As hemiceluloses encontram-se sobreposta em sequência às microfibrilas de celulose fornecendo elasticidade e impedindo o contato das microfibrilas entre si (BRINGMANN, et al., 2012)

Celulose é formada por polímeros de glicose ligados por ligação glicosídica (OGEDA; PETRI, 2010), formando uma ligação covalente do oxigênio entre o carbono número 1 de

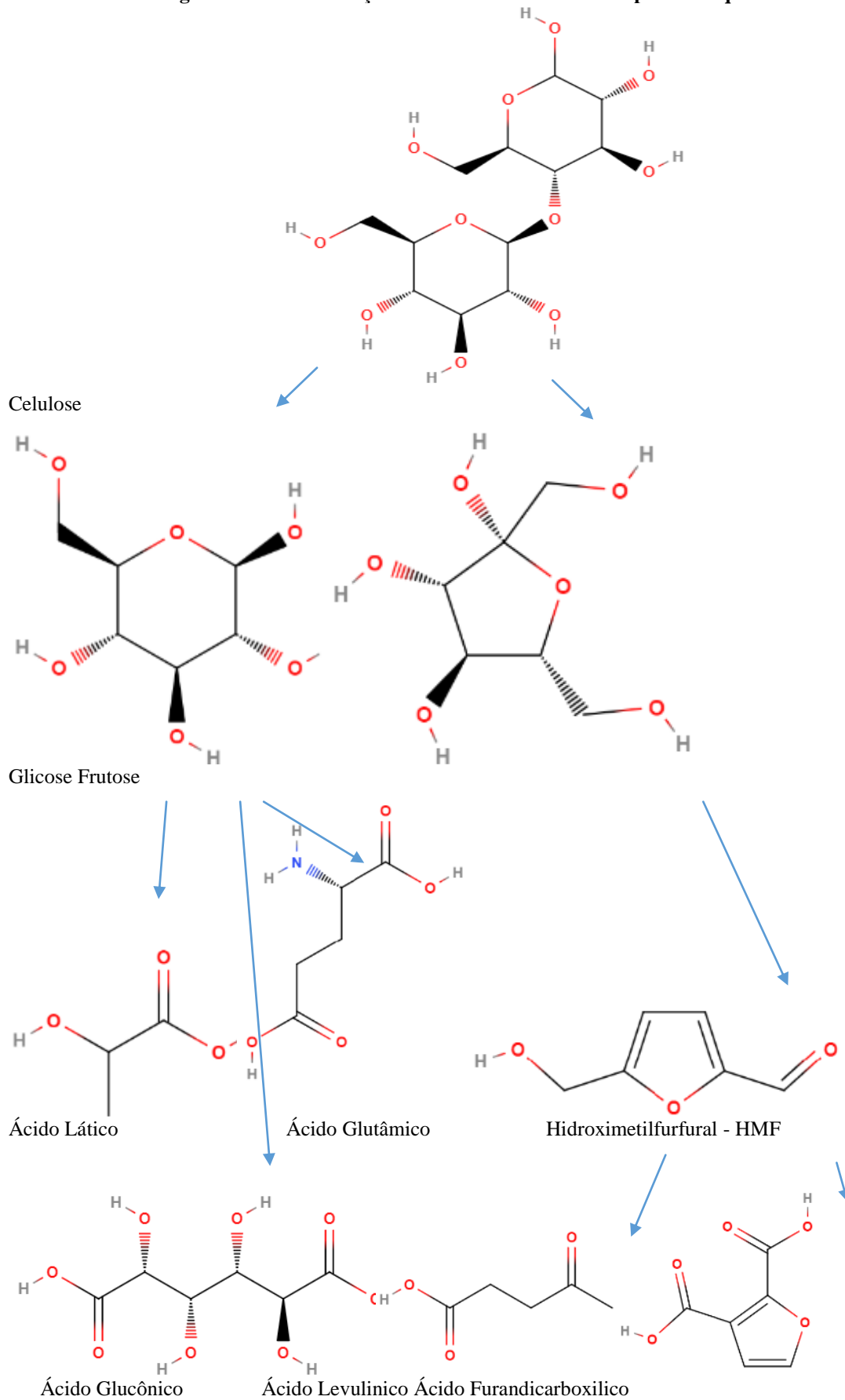
uma glicose e o carbono número 4 da próxima glicose, formando uma estrutura linear e fibrosa (LOERBROKS; RINALDI; THIEL, 2013).

A grande quantidade de grupos hidroxila na estrutura da celulose, formam muitas ligações de hidrogênio formando alta cristalinidade e inibe a digestibilidade da biomassa, por isso, a extração de celulose se torna o grande desafio para a biorrefinaria em desconstruir o conteúdo não celulósico da biomassa lignocelulósica (TAHERZADEH; KARIMI, 2007). A degradação da celulose pode ocorrer por meio ácido e por enzimas celulolíticas (TAHERZADEH; KARIMI, 2007; TAHERZADEH; KARIMI, 2007).

A celulose é insolúvel em vários solventes, principalmente na água, isso porque a celulose cristalina é formada por ligações de hidrogênio que formam uma fibra densa e complexa, bastante resistente à hidrólise (TAHERZADEH; KARIMI, 2007), além disso, as ligações glicosídicas para formar a celulose ocorrem entre C-O e C-C, por isso precisam de ligações C-O e C-C para que ocorram a separação ou decomposição dos polímeros de glicose (DENG; ZHANG; WANG, 2015). A degradação dos materiais lignocelulósicos tem despertado grande interesse das indústrias de vários países a fim de substituir o uso dos derivados do petróleo por biomassa para obter produtos químicos.

A variação dos preços do petróleo tem afetado a demanda de produtos químicos derivados de petróleo e por este motivo pesquisas tem desenvolvido tecnologias para a transformação catalítica da celulose em produtos químicos, conforme ilustrados na Figura 13, para estabelecer processos químicos sustentáveis. (DENG; ZHANG; WANG, 2015).

Figura 13: Transformações catalíticas da celulose em produtos químicos.



Fonte: Autor (2019)

A remoção da lignina e das hemiceluloses é o grande gargalo do uso da biomassa lignocelulósica para produzir compostos similares aos derivados de petróleo, por isso, várias tecnologias foram utilizadas para converter biomassa lignocelulósica em produtos químicos (PAKSUNG, et al., 2020).

O uso de ácidos diluídos ou concentrados na hidrólise da celulose, apresentaram problemas de separação dos produtos, devido a formação de substâncias indesejadas, além de causar corrosão nos equipamentos e custo elevado para recuperação do ácido (TAHERZADEH; KARIMI, 2007). O processo de hidrólise enzimática é caro e ineficiente, pois a complexidade e insolubilidade dos polímeros de lignina, hemiceluloses e celulose, precisariam do uso de um complexo enzimático, contendo enzimas intra e extracelulares para a degradação completa dos materiais lignocelulosícos, tornando-o o processo oneroso e inviável (BENOIT, et al., 2015).

Devido os problemas gerados pelos métodos de hidrólise ácida e enzimática, surgiram, novos métodos e novas tecnologias objetivando viabilizar o processo de hidrólise em escala industrial. O tratamento hidrotérmico apresentou resultados promissores. A água quente compressada, principalmente água usada na temperatura supercrítica, penetra as estruturas do material lignocelulósico desenvolvendo frações amorfas da celulose cristalina, elevando a formação de oligômeros (YU;WU, 2010;DEGUCHI; TSUJII; HORIKOSHI, 2008).

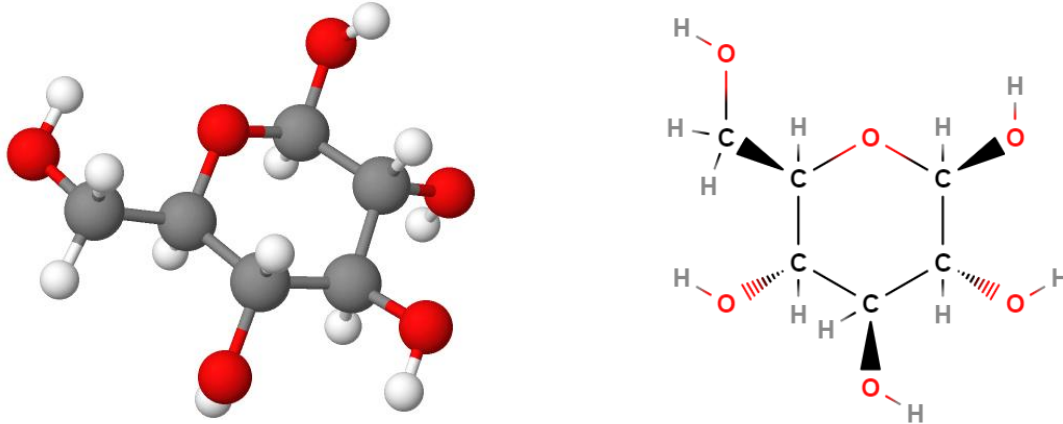
Outros tratamentos foram realizados como ozonólise, tratamentos básicos, oxidantes e básicos-oxidantes, este último apresentou melhor resultado por intumescer a estrutura lignocelulósica aumentando o acesso a área superficial interna e redução da cristalinidade da celulose (AMEZCUA-ALLIERI; DURÁN; ABURTO, 2017). Também foi relatado o uso de zeólitas de caráter ácido como alternativa para resolver o problema de corrosão e de separação dos produtos, todavia, a eficácia da hidrólise enzimática por esta rota irá depender do tamanho dos poros, da força do sítio ativo ácido, da densidade dos locais ácidos e do poder de adsorção (HUANG; FU, 2013). O uso de catalisadores heterógenos sólidos ácidos também apresenta a vantagem de serem reutilizados.

4.10 Glicose

A glicose é um carboidrato que forma os monômeros de celulose e possui fórmula molecular $C_6H_{12}O_6$, estruturados na forma de anéis piranosídicos ilustrado na Figura 14, pode ser produzida a partir das reações hidrotérmicas da celulose (SACA, S.; UENO, 1999),

por catálise ácida(MALESTER, I. A.; GREEN, M.; SHELEF, 1992)ou sem adição de catalisador (HOLGATE, H. R.; MEYER, J. C.; TESTER, 1995).

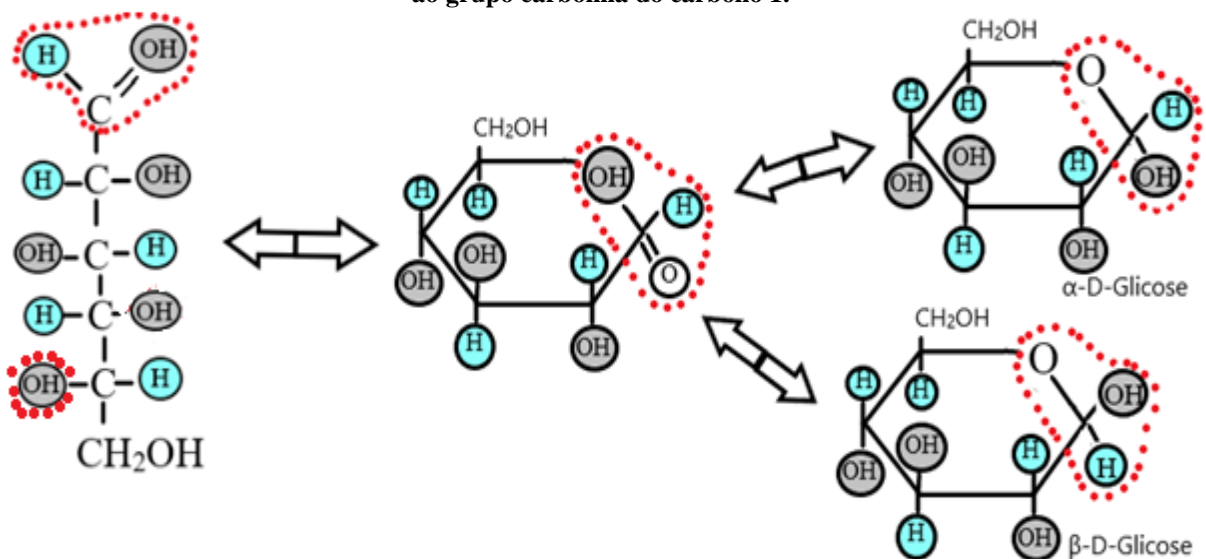
Figura 14: Forma da estrutura da glicose em anéis piranosídicos.



Fonte: Autor (2019)

A estrutura da glicose pode sofrer modificações isoméricas formando dois tipos de glicose. Um grupo hidroxila do carbono 5, pode se aproximar do grupo carbonila do carbono 1, formando um hemiacetal de cadeia fechada. Desta forma o carbono 1 que continha forma aquiral passar a ser quiral na estrutura cíclica formada. Esta alteração de posição da hidroxila é chamada de centro anomérico (NELSON; COX, 2014). Quando o grupo OH⁻ está na posição acima do carbono 1 o isômero é chamado de β-D-Glicose, quando o grupo OH⁻ esta abaixo do carbono 1, o isômeno é chamado de α-D-Glicose, conforme ilustrado na Figura 15.

Figura 15: Ilustração das estruturas cíclicas da glicose formada pela ligação do grupo OH⁻ do carbono 5 ao grupo carbonila do carbono 1.

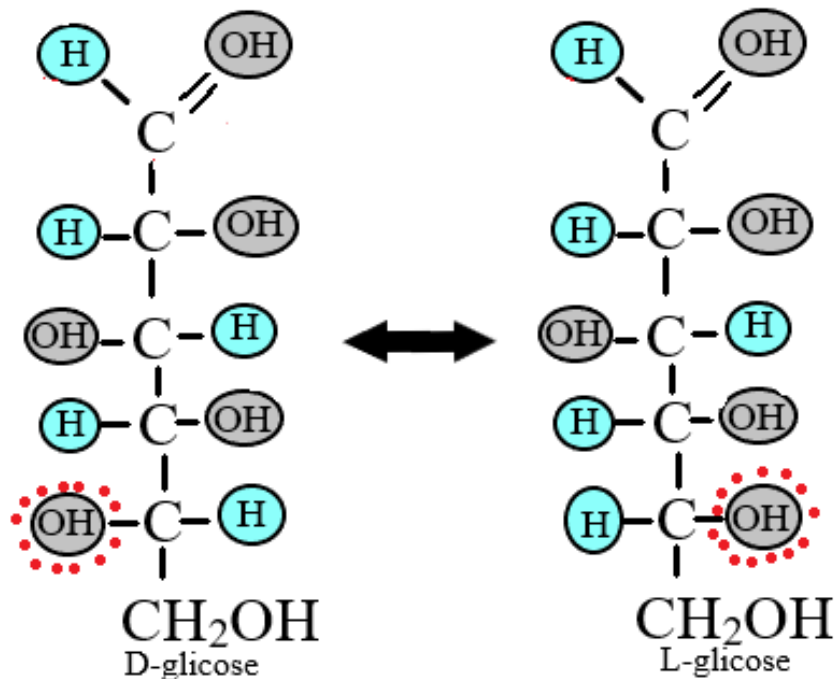


Fonte: Autor (2020)

Esta estrutura cíclica da glicose é chamada de piranose, por apresentar semelhança ao anel piranosídico, formados pela conformação nas ligações C-O, que influencia diretamente o ângulo de torção, denominado de efeito exo-anomérico (KAMERLING, 2007). Essa mudança na estrutura da glicose ocorre devido a interconversão entre os dois anômeros que ocorre entre o carbono 1 e o carbono 5 é chamada de mutarotação que apresentam rotação óptica de $+112^\circ$ na estrutura α -D-Glicose e $+19^\circ$ na estrutura β -D-Glicose (VOET, D; VOET, J. G., 2004; NELSON; COX, 2014).

Glicose também é encontrada na estrutura de L-glicose que diferencia da estrutura D-glicose através de mudança das posições da hidroxila no carbono 5 conforme mostra Figura 16, tornando a forma L-glicose menos reativa que a D-glicose, pois, não participa da reação glicolítica, por não sofrer processo de oxidação. A forma D-Glicose gira o plano de luz polarizada no sentido horário, enquanto que a forma L-Glicose, gira a luz polarizada no sentido anti-horário (VOET, D; VOET, J. G., 2004; NELSON; COX, 2014).

Figura 16: Estrutura de enantiômeros de glicose: D-glicose e L-glicose.



Fonte: Autor (2020)

Glicose pode ser transformada em diversos produtos químicos. Pesquisas focadas na decomposição da glicose revelam as variedades de produtos químicos que podem ser formados, tais como frutose, gliceraldeído, 5-hidroxiacetona, eritrose, 1,6-anidroglicose, piruvato, di-hidroxiacetona e ácidos sacarínicos (GALLO; TRAPP, 2017; KABYEMELA, et al., 1997).

As reações de decomposição da glicose em altas temperaturas favorecem a formação de acetaldeído, ácido acético, acetilacetona, ácido levulínico, furfural e 5-hidroxiacetilfurfural (5-HMF), e formação de gases como hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono (YU, D.; AIHARA, M.; ANTAL-JUNIOR, 1993).

Holgate; Meyer; Tester (1995) estudaram a hidrólise e oxidação de glicose em água supercrítica em reator, variando a temperatura entre 425 a 600 °C e pressão de 24,6 Mpa, no tempo de 6s, verificaram que os principais produtos formados a 500 °C, eram os produtos de fase líquida e a 600 °C, a glicose foi totalmente gaseificada.

Kabyemela, et al. (1997) constataram que os produtos de decomposição da glicose e da frutose na temperatura de 240 °C eram praticamente os mesmos, exceto a epimerização de frutose à glicose não são formados. Porém, temperaturas elevadas podem ocasionar produtos indesejados na isomerização ou degradação da glicose produzindo huminas, por isso é de grande importância que as reações de glicose ocorram em temperaturas brandas (LIMA, et al., 2011).

4.11 Frutose

Frutose é um açúcar natural encontrado em diversas frutas, como banana, maçã, pera, uvas e também em diversos legumes como cenoura, tomate e outros. Também é encontrada como monossacarídeo na sacarose, estaquiose, inulina e rafinose (KAUR; GUPTA, 2002; SINGH, et al., 2018).

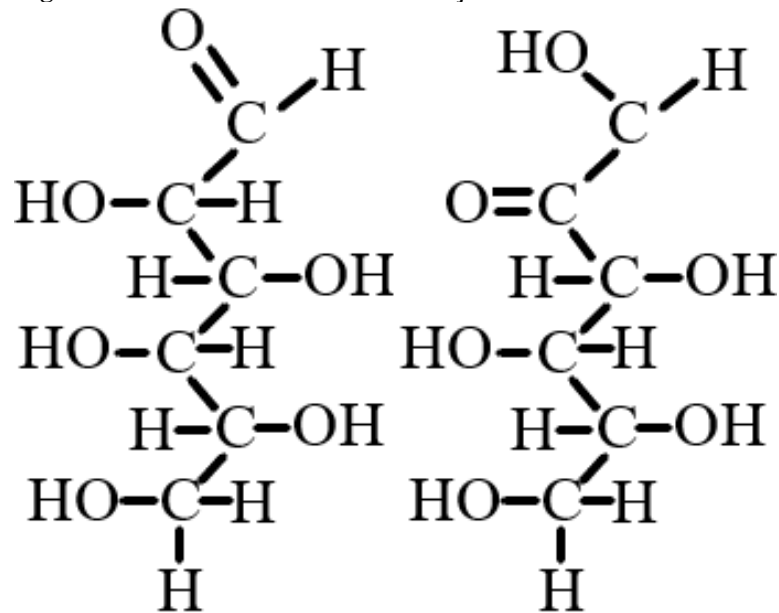
Uma das características da frutose é que é um açúcar de baixa caloria, é duas vezes mais doce que a sacarose, acelera o metabolismo do etanol, aumenta a disponibilidade de ferro, menor índice de doenças causadas pelo acúmulo de outros açúcares nos organismos, alta solubilidade, consistência suave que contribui para a não formação de cristais, elevada pressão osmótica, intensidade de sabor superior ao da sacarose, estável em alimentos ácidos, humectante e resistente a deterioração microbiana (ESSAYEM, et al., 2012).

Por isso diversas indústrias farmacêuticas, de alimentos e bebidas têm investido na substituição da sacarose por frutose (ESSAYEM, et al., 2012).

Outro motivo que incentivou a busca por xarope de frutose foi a alta demanda do consumo mundial de açúcar saudável, que incentivou várias empresas de alimentos a produzir e utilizar adoçante nutritivo, com menor taxa de agressão a saúde (ESSAYEM, et al., 2012). Em 1984 a frutose era produzida em escala industrial separando o açúcar invertido por troca iônica, (CRUEGER, A.; CRUEGER, W., 1984). Açúcar invertido ou invertose é produzido a partir

da sacarose aquecida em meio ácido, decompondo-se em dissacarídeo, formado por uma molécula de glicose e outra de frutose ilustrado na Figura 17, apresentando aspecto incolor, mais doce que a sacarose e menos propensa a cristalização (BAYRAMOGLU, et al., 2003). Possui fórmula molecular igual a $C_{12}H_{24}O_{12}$.

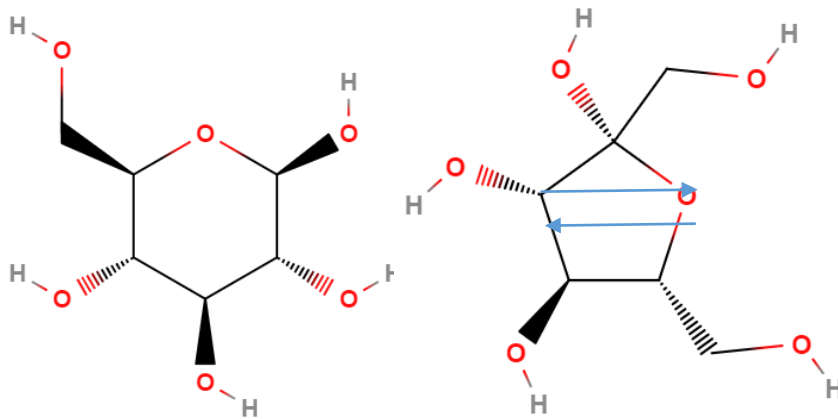
Figura 17: Estrutura da molécula do açúcar invertido ou invertose



Fonte: Autor (2020)

O uso de enzimas no processo de isomerização da glicose em frutose, revolucionou a indústria de adoçantes em 1977 (CARRIQUIRY; DU; TIMILSINA, 2011), conforme ilustrado na Figura 18, apresenta qualidade superior a frutose obtida por via química, porém baixo rendimento em relação ao processo ácido (FILHO; HORI; RIBEIRO, 1999). Todavia o elevado custo das enzimas e o baixo rendimento de produção aumentam os preços da frutose na comercialização inviabilizando a produção de frutose por via enzimática, pois grande parte das enzimas utilizadas nas indústrias brasileiras é exportada (JENSEN; RUGH; 1987; JIA; ZHOU; ZHENG, 2017).

Figura 18: isomerização de glicose em frutose por meio de enzimas isomerase.



Fonte: Autor (2019)

Pesquisas promissoras para converter sacarose em açúcar invertido para obter xarope de alta frutose foi proposto por Gehlawat, (2000), removendo a glicose por cromatografia em coluna. Almeida, et al., (2005) relatam o uso da enzima invertase imobilizada em fungo *Cladosporium* para hidrolisar sacarose em açúcar invertido rico em frutose. Siddiqui, (2010), estudou o aumento da altura de onda da frutose para investigar a hidrólise da sacarose em açúcar invertido. Delidovicha; Palkovits, (2016), produziram frutose via isomerização assistida por extração de glicose catalisada por fosfatos.

A produção de frutose, tem atraído pesquisadores devido ao grande potencial de conversão da frutose em vários produtos químicos semelhantes aos produtos derivados do petróleo, assim como alimentos na substituição de sacarose, todavia, faltam estratégias eficientes para uma isomerização quimio-catalítica combinada e processo de separação de frutose (DELIDOVICHA; PALKOVITS, 2016b).

Chang, et al., (2020), relatam nova tecnologia para obter produtos químicos utilizando frutose obtida da biomassa para produzir condensado de aldol ou 3-hidroxiбутanal. Uma tecnologia de separação para remoção seletiva e recuperação eficiente do coproduto D-frutose, utilizando processos downstream, foi desenvolvida por Kruschitz; Nidetzky, (2020). Demonstrando a extração reativa de complexo de organoboronato de D-frutose em um solvente 1-octanol/hexano (4/1,v/v) usando cloreto de metiltrioctilamônio como catalisador de transferência de fase e extratante, com os principais parâmetros de extração, separação e reciclagem da fase orgânica identificados e seu efeito no rendimento e pureza do produto/coproduto caracterizados, por meio de um processo de extração de três etapas com

extração alternada e estágios de separação que removeu a D-frutose de forma eficiente apresentando alto grau de pureza, superior a 90%.

4.12 Conversões de glicose em frutose

Lobry De Bruyn e Alberda Van Ekenstein (1895) realizaram a primeira pesquisa de conversão de glicose em frutose utilizando um catalisador básico, obtendo alta conversão de glicose, porém baixa seletividade em frutose. Pesquisas recentes utilizando catalisador básico apresentaram os mesmos resultados (LANZIANO, et al., 2014).

Para viabilizar o processo de isomerização de glicose em frutose, várias pesquisas relatam o uso de catalisadores homogêneos e heterogêneos suportados com metais (BRUYN; EKENSTEIN, 1895; LANZIANO, et al., 2014), principalmente estanho que tem apresentado melhor desempenho na reação de isomerização de glicose e frutose em relação aos outros metais (MOLINER; ROMÁN-LESHKOV; DAVIS, 2010).

Catalisadores sólidos de ácido de Lewis contendo átomos centrais de estrutura tetraédrica, são bastante utilizados nas indústrias de petróleo (BIELLA; PRATI; ROSSI, 2002) e atualmente bastante explorado devido à eficiência na isomerização de glicose e frutose principalmente o tetracloreto de estanho IV que se mostra altamente reativo na isomerização de glicose e frutose (LIU, et al., 2017), principalmente quando incorporadas em zeólitas de pura sílica, favorecendo a formação de poros grandes, aumentando a proximidade do sítio ativo ao local de parede do poro, melhorando a seletividade de forma e o rendimento da reação (KOSINOV, et al., 2018). Por isso, há um aumento de pesquisas com zeólitas de pura sílica, uma vez que zeólitas tradicionais contêm átomos de alumínio que são trivalentes, resultando em excesso de cargas negativas que são neutralizadas pelos cátions de compensação, formando a acidez de Brønsted (CORMA, 1995).

Já a incorporação de metais tetravalentes na estrutura da zeólita de pura sílica resulta em excesso de cargas positivas, formando a acidez de Lewis, aumentando a adsorção de moléculas polares (ROMÁN-LESHKOV, et al., 2010), atraindo várias pesquisas devido à grande capacidade de ativar grupos funcionais hidroxila e carbonila, melhorando o desempenho dos catalisadores, principalmente nas reações de isomerização de açúcares (FERRINI, P. et al., 2017).

A reação de isomerização de açúcares têm despertado vários países a busca por fonte renovável para produzir produtos químicos. Pesquisas relatam que uma temperatura ótima de conversão de glicose e frutose foi próxima de 120 °C, apresentando maiores

rendimentos(HUANG, et al., 2018; MOLINER,2014; SARAVANAMURUGAN, et al., 2013).

5MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será apresentado os materiais utilizados para o desenvolvimento experimental deste trabalho, também será mostrado a metodologia empregada nas várias etapas do mesmo.

5.1. Local do experimento e descrição do sistema

Este trabalho foi realizado em duas etapas, sendo a primeira a síntese das zeólitas ZSM-12 e Sn-ZSM-12 de pura sílica, impregnado estanho nas razões de Sn/SiO₂ de 0.005; 0.01 e 0.015, pelo método hidrotérmico e a caracterização destas zeólitas. E a segunda etapa, a conversão catalítica da glicose e a quantificação de açúcares.

As sínteses e as caracterizações das zeólitas foram realizadas no Laboratório de Síntese de Catalisadores, localizado no Núcleo de Pesquisa Multidisciplinar Severino Pereira Cavalcante Marques, no Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas, exceto as análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), que foi realizada no Instituto Federal de Alagoas — IFAL, Campus Maceió. A análise de quantificação de açúcares foi realizada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), realizado no Laboratório de Fisiologia Vegetal, do Centro de Ciências Agrárias — CECA, da Universidade Federal de Alagoas. Já as análises de espectroscopia de fluorescência de raios x por energia dispersiva (EDX), foram realizados no Laboratório de Tecnologia de Nanosistemas Carreadores de Substâncias Ativas — TecNano, localizado no Instituto de Ciências Farmacêuticas — ICF, da Universidade Federal de Alagoas.

5.2 Reagentes utilizados

A procedência e características dos reagentes utilizados na preparação da zeólita Sn-ZSM -12, dos cristais de semente da zeólita ZSM-12 usada e da reação de isomerização da glicose e dos reagentes usados na curva de calibração do HPLC estão descritas na Tabela 5.

Tabela 5 – Reagentes e solventes utilizados na preparação da zeólita Sn-ZSM-12 e do cristal de semente da zeólita ZSM12 com as respectivas marcas de fornecedores e grau de pureza.

Reagente	Marca	Grau de pureza
Metassilicato de Sódio	Carlo Erba	47,5%
Sílica Gel	Merck	93%
Hidróxido de Tetrametilamônio	Sigma-Aldrich	40%
Cloreto de metiltriethylamonio	Sigma	97%
Brometo de tetraetilamônio	Aldrich	98%
Ortossilicato de tetraetilo	Aldrich	98%
Cristal de semente ZSM-12	-	-
Hidróxido de Sódio	Merck	75,9%
Glicose	Êxodo	99%
Frutose	Sigma	99%

Fonte: Autor (2019)

5.3 Nomenclaturas das amostras

A nomenclatura das amostras utilizadas na conversão de glicose em frutose utilizando amostras sem catalisador, com catalisador ZSM-12 sem estanho impregnado e utilizando catalisadores ZSM-12 com estanho impregnado nas razões molares de Sn/SiO₂ de 0.005, 0.01 e 0.015, em diferentes tempos de reação: 1 2 e 3 horas, foram identificadas conforme Tabela 6.

Tabela 6: Nomenclatura das siglas de identificação das amostras utilizadas neste trabalho.

Siglas	Amostras
SC	Amostras sem catalisador
ZSM-12	Com catalisador sem estanho impregnado
Sn-ZSM-12(a)	Amostras com catalisadores e Sn/SiO ₂ = 0.005
Sn-ZSM-12(b)	Amostras com catalisadores e Sn/SiO ₂ = 0.01
Sn-ZSM-12(c)	Amostras com catalisadores e Sn/SiO ₂ = 0.015
10%xH	Solução de glicose 10%, tempo reacional x Horas
20%xH	Solução de glicose 20%, tempo reacional x Horas
40%xH	Solução de glicose 40%, tempo reacional x Horas

x = 1, 2 ou 3 horas

Fonte: Autor (2019)

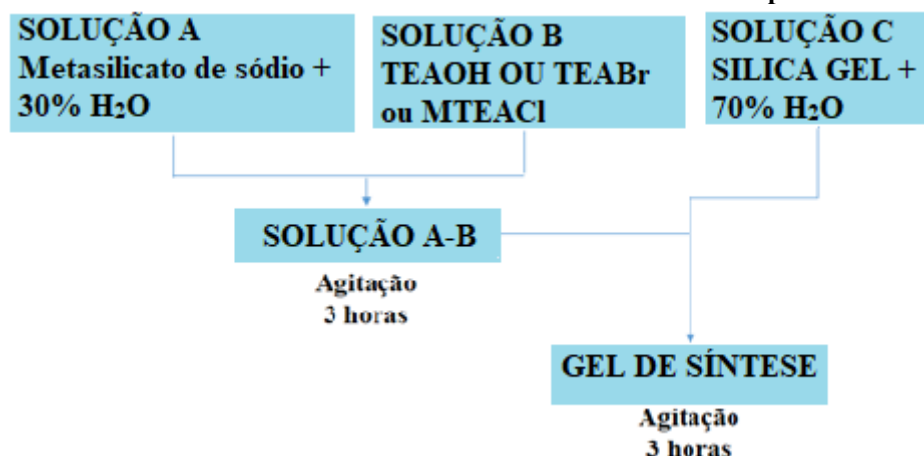
5.4 Síntese da zeólita ZSM-12 de pura sílica

As zeólitas ZSM-12 de pura sílica foram sintetizadas pelo método hidrotérmico utilizando diferentes agentes direcionadores de estrutura. Na primeira reação utilizou hidróxido de tetrametilamônio (TEAOH), na segunda reação utilizou brometo de tetraetilamônio (TEABr) e na terceira reação foi utilizado cloreto de metiltriethylamônio (MTEACl), sem adição de cristais de sementes da zeólita ZSM-12.

As condições de sínteses foram preparadas segundo adaptação da metodologia apresentada por Mitra, et al. (2002). O procedimento para obtenção do gel de síntese segue os seguintes passos descritos a abaixo; e ilustrado na Figura 19.

1. Solução A: Solubilizou-se o metassilicato de sódio em 30% da água requerida para a síntese;
 2. Solução B: Hidróxido de tetrametilamônio ou brometo de tetraetilamônio ou cloreto de metiltriethylamônio;
 3. Solução C: Sílica gel e mais 70% de água requerida para a síntese;
- Com as soluções preparadas deve-se:
- i. Adicionou-se à solução B a solução A (agitar durante 3 horas);
 - ii. Adicionou-se a solução C na mistura anterior (agitar durante 3 horas) e encerra o processo de mistura.

Figura 19 -Procedimento de mistura reacional da síntese da ZSM-12 de pura sílica.



O hidrogel foi então dividido em vasos de teflons revestidos com autoclaves de aço inoxidável e tratado hidrotermicamente a 175 °C por 10 horas em estufas estáticas. Os detalhes das condições de síntese e composição química dos géis de partida são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Condições e composição química do gel de síntese da zeólita ZSM-12.

Amostra: ZSM-12	
Razão molar TEAOH ou TEABr ou MTEACl/SiO₂	0,46
Razão molar OH/SiO₂	0,148
Razão molar H₂O/SiO₂	9,75
Temperatura	175 °C
Tempo	10h

Fonte: Autor (2019)

5.5 Síntese da zeólita Sn-ZSM-12 de pura sílica

Várias tentativas para impregnar estanho na zeólita ZSM-12 de pura sílica na metodologia apresentada por Mitra, et al. (2002), foram realizadas sem sucesso, utilizando TEAOH como agente direcionador de estrutura. Por isso, realizou-se vários testes seguindo outras metodologias. Seguindo a metodologia de Mal, et al., (1995), que em sua pesquisa conseguiu sintetizar estanho na zeólita ZSM-12 de grandes poros e de pura sílica utilizando um direcionador orgânico preparado por ele e sua equipe em laboratório, o 1,6-hexametilenobis (hidróxido de benzil dimetil amônio), por isso, utilizaram-se diferentes direcionadores de estrutura, a fim de obter a zeólita ZSM-12 impregnada com estanho.

Os dois direcionadores de estrutura que foram testados para produzir Sn-ZSM-12 de pura sílica foram: brometo de tetraetilamônio (TEABr) e cloreto de metiltriethylamônio (MTEACl). Os procedimentos para obtenção dos géis de síntese seguiram os seguintes passos descritos a abaixo; e ilustrado na Figura 20.

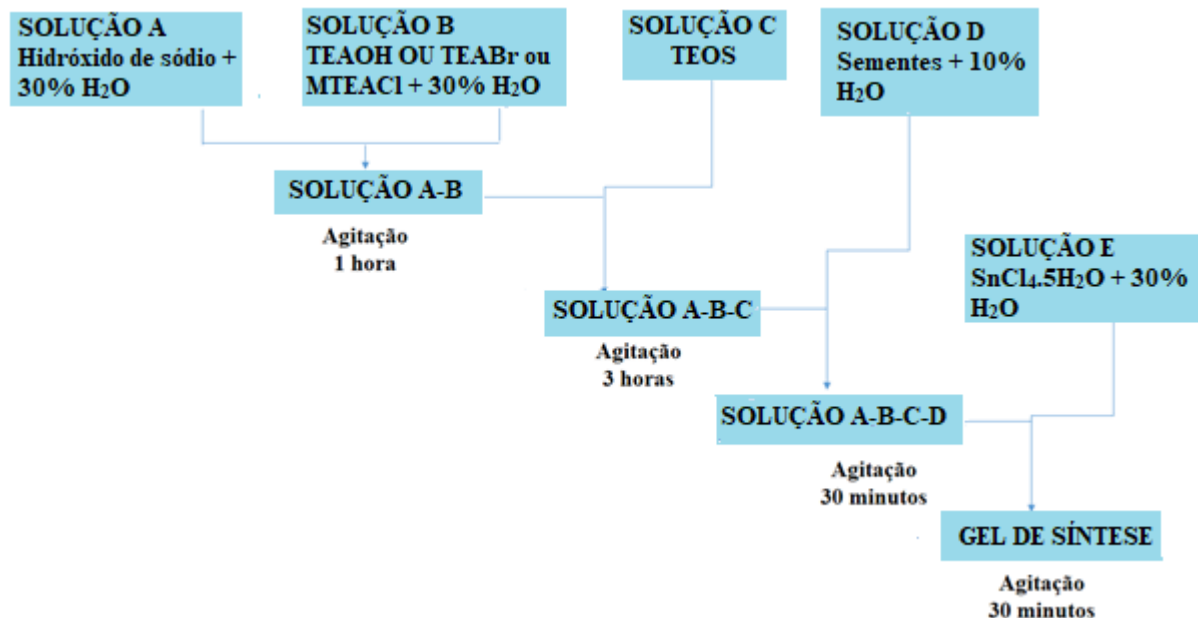
1. SOLUÇÃO A: Solubilizou-se o hidróxido de sódio em 30% de água requerida para a síntese;
2. SOLUÇÃO B: TEAOH ou TEABr ou MTEACl e 30% de água requerida para a síntese;

3. SOLUÇÃO C: TEOS;
4. SOLUÇÃO D: Dispensou-se as sementes em 10% de água;
5. SOLUÇÃO E: $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dissolvido nos 30% da água restante.

Com as soluções preparadas deve-se:

- i. Adicionar à solução B a solução A (agitar durante 1 hora);
- ii. Adicionar a solução C na mistura anterior (agitar durante 3 horas);
- iii. Dispensar a semente em 10 % de água e colocar no ultrassom por 1 hora e em seguida adicionar a solução anterior e agitar por 30 minutos;
- iv. Adicionar a solução E na mistura, agitar por 30 minutos e encerra o processo de misturas.

Figura 20 -Procedimento de mistura reacional da síntese da Sn-ZSM-12 de pura sílica.



Fonte: Autor (2019)

O hidrogel foi então dividido em vasos de teflons revestidos com autoclaves de aço inoxidável e tratado hidrotérmicamente a 160 °C num intervalo de 24 a 96 horas em estufas estáticas. Os detalhes da composição química dos géis de partida são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Composição química dos géis de síntese da zeólita Sn-ZSM-12 em diferentes direcionadores de estrutura.

Amostra	Razão molar do Sn	Direcionador	Razão *R/Si ₂ O	Razão OH/ Si ₂ O	Razão H ₂ O/SiO ₂
Sn-ZSM-12	0.001	TEAOH	0,13	0,19	30

Sn-ZSM-12	0.001	TEABr	0,13	0,19	30
Sn-ZSM-12	0.001	MTEACl	0,13	0,19	30

*R = Direcionado

Fonte: Autor (2019)

5.6 Separação, lavagem e secagem dos produtos

Após o tempo de reação na estufa, as autoclaves foram resfriadas até temperatura ambiente. O sólido resultante do processo de cristalização foi separado do líquido sobrenadante por filtração e lavado, diversas vezes com água destilada (até pH neutro) e seco em estufa a 100 °C durante 24 horas.

5.7 Calcinação das amostras

As amostras, antes da análise de adsorção, passaram por um tratamento térmico, assim foram submetidas inicialmente a uma rampa de aquecimento de 2 °C.min⁻¹ da temperatura ambiente até atingir 450 °C em atmosfera de ar sintético (vazão de 400 mL.min⁻¹). Após a temperatura atingir 450 °C foi mantido nestas condições por 4 horas. Esta temperatura de calcinação foi utilizada, devido o resultado da degradação térmica do direcionador de estrutura obtida na análise de TG/DTG.

5.8 Caracterizações físico-químicas

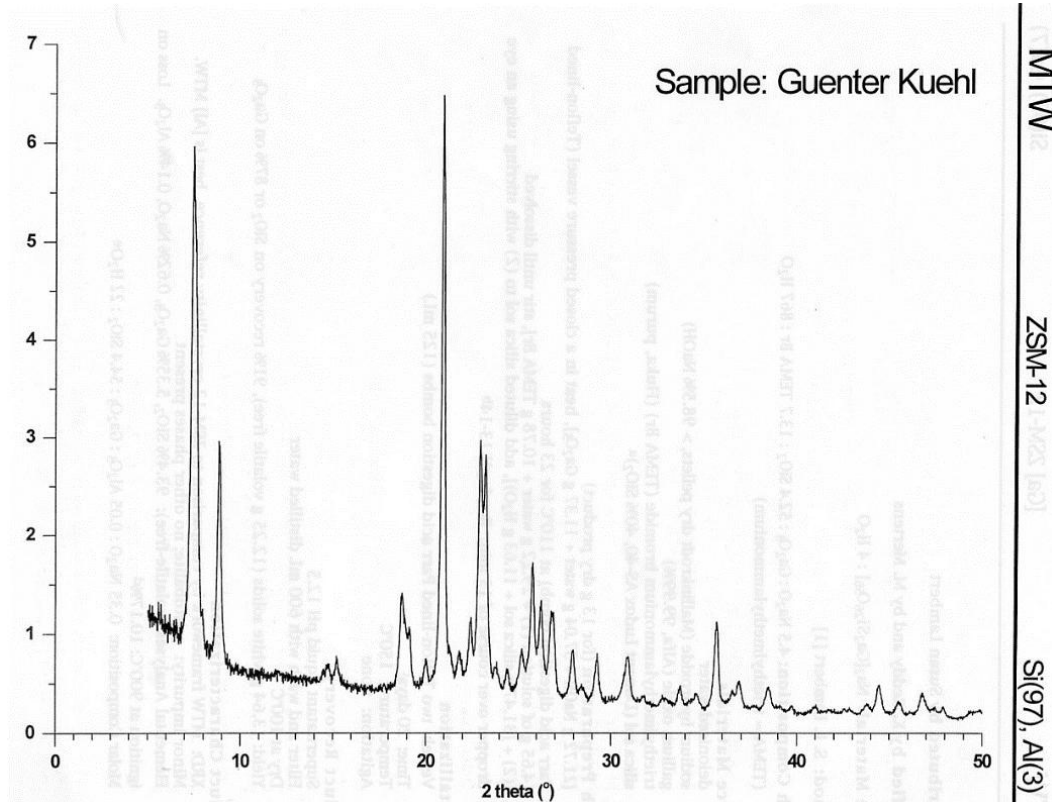
As amostras sintetizadas foram caracterizadas inicialmente, utilizando a técnica de difratometria de raio X (DRX), os resultados obtidos por DRX, foram utilizados como parâmetros qualitativos. As amostras realizadas que apresentaram os melhores resultados de cristalinidade foram caracterizadas pelas técnicas complementares de análises térmicas (TG/DTG), Fisissorção de N₂ (método BET), espectroscopia de fluorescência de raios x por energia dispersiva (EDX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

5.8.1 Difratometria de raios X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos utilizando o difratômetro Shimadzu, modelo XRD-6000, com radiação CuK α ($\lambda = 0,1542$ nm), filtro de Ni, voltagem de 40 kV e corrente de 30

mA. A aquisição dos dados, foram utilizadas no intervalo de 2θ entre 3 e 40° , com velocidade de varredura de goniômetro de $2^\circ.\text{min}^{-1}$ e passo de $0,02^\circ$. A partir da análise de DRX, foi possível confirmar as fases cristalinas, de acordo com o padrão da zeólita ZSM-12 (Figura 21), do banco de dados da International Zeolite Association (IZA) e verificação de fases contaminantes.

Figura 21: Difratometria padrão da zeólita ZSM-12 do banco de dados de estruturas da International Zeolite Association.



Fonte: IZA (2020)

O percentual de cristalinidade foi calculado através da divisão entre as somas dos picos de difração de raio-X característicos da amostra considerada, pela soma dos picos da amostra padrão, conforme equação (1).

$$\text{Cristalinidade (\%)} = \left(\frac{\sum \text{Área da Amostras}}{\sum \text{Área Padrão}} \right) \times 100\% (1)$$

Para determinação da cristalinidade, foi considerando como amostra padrão o material sintetizado que apresentou maior área sob os picos selecionados.

Em que:

Área amostra = Área dos picos de difração da amostra em análise (2θ aproximadamente entre $20,22 - 21,50^\circ$ e $22,46 - 23,56^\circ$);

Área padrão = Área dos picos de difração da amostra com maior área 2 θ aproximadamente entre 20,22 - 21,50° e 22,46-23,56°).

5.8.2 Análises termogravimétricas (TG/DTG)

Para verificar a instabilidade térmica das amostras Sn-ZSM-12 de pura sílica, as amostras foram submetidas as análises de TG/DTG, para verificar a variação de temperatura da evaporação da água e da retirada do direcionador de estrutura.

As análises termogravimétricas foram realizadas numa termobalança Shimadzu, modelo DTG-60H, onde foram utilizados cadinhos de alumina e massas de amostra de aproximadamente 10 mg. Foi utilizado razão de aquecimento 10 °C.min⁻¹, na faixa de temperatura ambiente até 800 °C, em atmosfera de ar sintético com vazão de 50 mL.min⁻¹.

5.8.3 Fisissorção de nitrogênio – Método BET

As medidas de adsorção e dessorção de nitrogênio para obtenção das propriedades texturais dos materiais sintetizados, tais como: área superficial, tamanho dos poros e volume microporoso das amostras foram realizadas num equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2020, a -196 °C e anteriormente tratadas por 12 horas, sob gás de N₂ a 350 °C, com o objetivo de remover qualquer espécie fisissorvida na superfície da amostra. A área superficial externa e o volume de microporos foram determinados pelo método t-plot.

5.8.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos catalisadores foi analisada em microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo VEGA3 da TESCAN, com detectores de elétrons secundários (SE) e retroespalhados (ERE). O Material foi metalizado em um Sanyu Electron, modelo Quick Coater SC-701 com ouro (10 mA por 10 minutos), utilizando um sistema de revestimento (Quorum Technologies LTD, Shford modelo Q150R) no Instituto Federal de Alagoas, Campus Maceió.

As amostras foram colocadas em uma fita de carbono, aderida ao porta mostra de alumínio até a deposição do material.

5.8.5 Espectroscopia de fluorescência de raios x por energia dispersiva (EDX)

Para as análises de Espectroscopia de fluorescência de raios x por energia dispersiva (DRX), foi utilizado o modelo EDX 7000/8000 da Shimadzu sob vácuo para evitar a interação dos raios X com as partículas de ar, utilizando polipropileno como copo da amostra e colimador de 10mm.

5.9 Conversões catalíticas da glicose

As reações foram conduzidas em vasos de teflons revestidos com autoclaves de aço inoxidável a 120 °C, num intervalo de 1, 2 e 3 horas em estufa agitação, modelo TE028 da TECNAL por 60rpm por tombamento. A mistura reacional foi composta de 10 mL de solução de glicose à 5% e 0,1g de catalisador. Também foi realizado testes da solução 5% de glicose sem catalisador.

Após os resultados de conversão, seletividade e rendimento, o catalisador que apresentou melhor resultado foi utilizado nas mesmas condições de tempo e temperatura utilizando soluções de 10, 20 e 40% de glicose.

Após a reação catalítica, as autoclaves foram retiradas da estufa e resfriadas a temperatura ambiente. Em seguida a mistura reacional foi centrifugada à 2500rpm por 10 minutos. A mistura líquida foi analisada em HPLC para determinação dos produtos formados.

5.9.1 Caracterização e quantificação dos produtos de reação

A mistura líquida foi filtrada em filtros de membrana com porosidade de 0,45 µm da marca Millipore e em seguida injetado no cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC) com Detecção por Índice de Refração (RID). O cromatógrafo estava equipado com uma bomba modelo LC 20AD SP da Shimadzu. Injetor automático com loop de 20 µL. Foi utilizado o método isocrático. A coluna cromatográfica empregada para determinação dos açúcares foi a SHODEX SUGAR SC 1011(8.0 mm X 300 mm), operando nas seguintes condições: temperatura da coluna 80 °C; fase móvel água ultra pura Milli-Q, com fluxo de 1 mL/min; tempo de corrida de 20 minutos.

A conversão da glicose foi calculada pela diferença da razão entre a concentração de glicose inicial menos a concentração da glicose final, dividido pela concentração da glicose inicial vezes 100, conforme mostra Equação (2).

$$\text{Convers\~{a}o (\%)} = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \times 100 \quad (2)$$

Onde:

C_i = Concentra\~{c}o inicial de glicose (mol/L);

C_f = Concentra\~{c}o final de glicose (mol/L).

O rendimento de cada produto foi calculado conforme a Equa\~{c}o 3.

$$\text{Rendimento (\%)} = \left(\frac{C_p}{C_i} \right) \times 100 \quad (3)$$

Onde:

C_p = concentra\~{c}o do produto formado;

C_i = Concentra\~{c}o inicial da glicose.

Seletividade foi calculada de acordo com a Equa\~{c}o 4.

$$\text{Seletividade (\%)} = \left(\frac{C_p}{C_g - C_p} \right) \times 100 \quad (4)$$

Onde:

C_p = concentra\~{c}o do produto formado;

C_g = Concentra\~{c}o da glicose.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Observou-se que a produção da zeólita ZSM-12 de pura sílica, foi obtida em tempo de reação menor que a produção da forma convencional. A ZSM-12 de pura sílica foi obtida em 10 horas durante o tempo de cristalização enquanto que a ZSM-12 convencional contendo alumínio, geralmente é produzida em 96 horas.

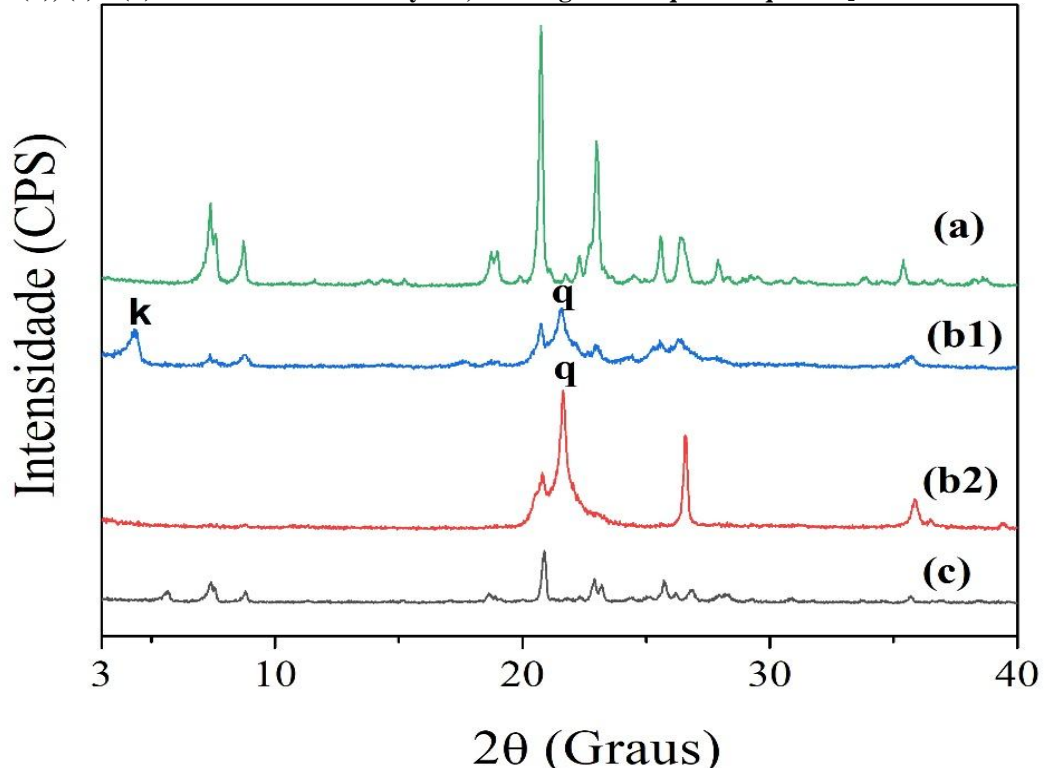
Os principais resultados obtidos a partir da síntese e caracterização das zeólitas ZSM-12 e Sn-ZSM-12 com diferentes razões Sn/Si e a aplicação de catalisadores na reação de isomerização da glicose em frutose serão apresentados e discutidos, destacando a taxa de conversão, seletividade e rendimento.

6.1 Difractometria de raios X

A análise de difração de raios-X foi utilizada como principal técnica de caracterização das amostras na forma sintetizada, pois é através da formação da cristalização que as demais análises foram realizadas.

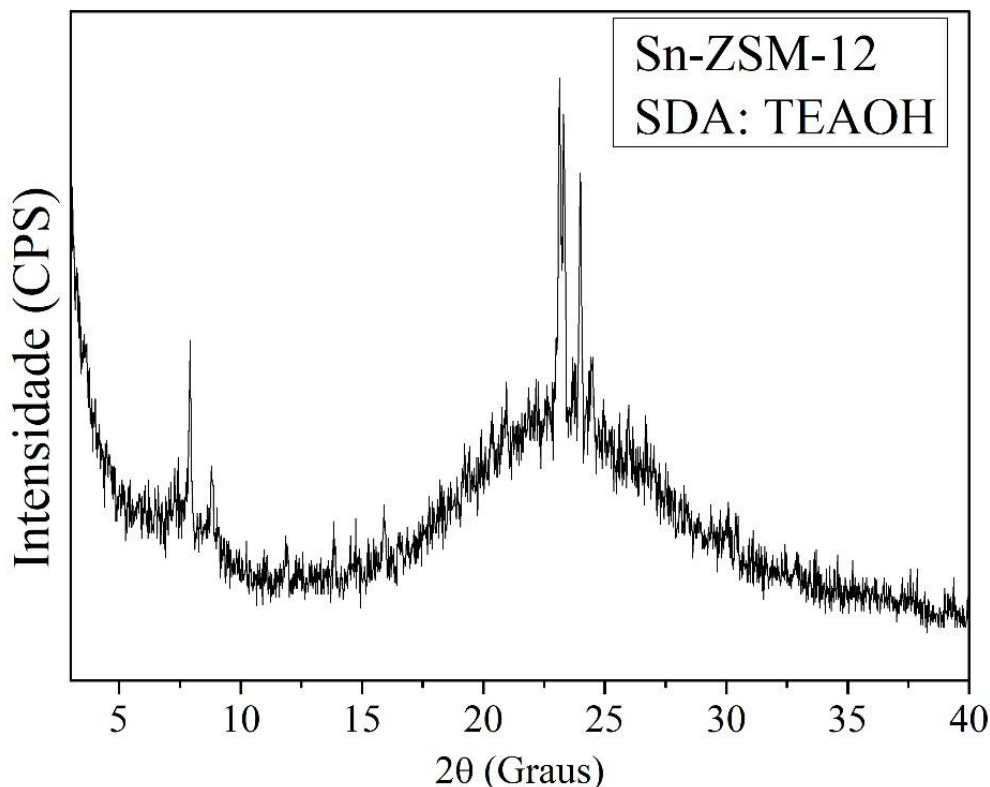
A Figura 22 mostra os difratogramas de raios-X das amostras de pura sílica ZSM-12 e Sn-ZSM-12 sintetizadas com diferentes agentes direcionadores de estrutura. A ZSM-12 de pura sílica, sintetizada de acordo com a metodologia apresentada por Mitra, et al. (2002), usando TEAOH como SDA (Fig. 22a), apresentou os principais picos de difração em posições e intensidades semelhantes às relatadas para uma amostra típica de ZSM-12 conforme do banco de dados de estruturas da International Zeolite Association, (2019). Isso indica que houve a formação da zeólita ZSM-12 como a única fase cristalina.

Figura 22: Difratogramas de raios X das amostras da zeólitas ZSM-12 de pura sílica utilizando diferentes agentes direcionadores de estruturas, onde: (a) ZSM-12 utilizando TEAOH como SDA e tempo de reação de 10h; (b1) tentativa da formação da zeólita ZSM-12 utilizando TEABr como SDA; (b2) tentativa da formação da estrutura Sn-ZSM-12 utilizando TEABr como SDA e (c) Estrutura Sn-ZSM-12 utilizando MTEACl como SDA. A razão Sn/Si para as amostras com estanho foi de 0.010 e o tempo de reação das amostras (b), (c) e (d) foram de 96h. k = kenyaíta, m= magadiíta e q = alfa-quartzo].



Como não houve formação da fase ZSM-12, nos experimentos com adição de estanho quando foi utilizado TEAOH como SDA, evidenciado na Figura 23, novas sínteses foram realizadas para a cristalização de ZSM-12 e Sn-ZSM-12 substituindo TEAOH por TEABr, mas o uso deste SDA também não resultou na formação das zeólitas ZSM-12 e Sn-ZSM-12, como evidenciado pelos difratogramas mostrados na Figura 22 (b1) e 22 (b2). Outras experiências usando MTEACl como SDA (Fig. 22c) foram realizadas e resultaram em um material com picos possivelmente relacionados ao ZSM-12, mas de baixa intensidade indicando a presença de grandes quantidades de fases amorfas.

Figura 23: Difratograma de raio X da tentativa de formação da Zeólita Sn-ZSM-12 de pura sílica utilizando TEAOH como SDA após 10 horas de reação.



Uma análise mais detalhada dos difratogramas das amostras que não produziram a fase ZSM-12 pura e Sn-ZSM-12 (Fig. 22 (b1) e 22 (b2)) permitiu identificar picos relacionados a outras fases cristalinas, nas amostras com TEABr como SDA. Uma das fases detectadas é atribuída à fase condensada de alfa quartzo (JCPDS n.º 46-1045). A amostra contendo estanho mostra ainda picos de difração adicionais atribuídos à fase lamelar denominada Kenyaita (JCPDS n.º 20-1157). Na amostra contendo MTEACl (Fig. 22 (c)) como SDA, foi possível identificar um pico adicional relacionado à magadiita da fase lamelar (JCPDS n.º 42-1350) e a formação inicial dos cristais da zeólita ZSM-12. A amostra ilustrada na Figura 23, mostra difratograma de fase amorfa com picos iniciais da estrutura da zeólita ZSM-5.

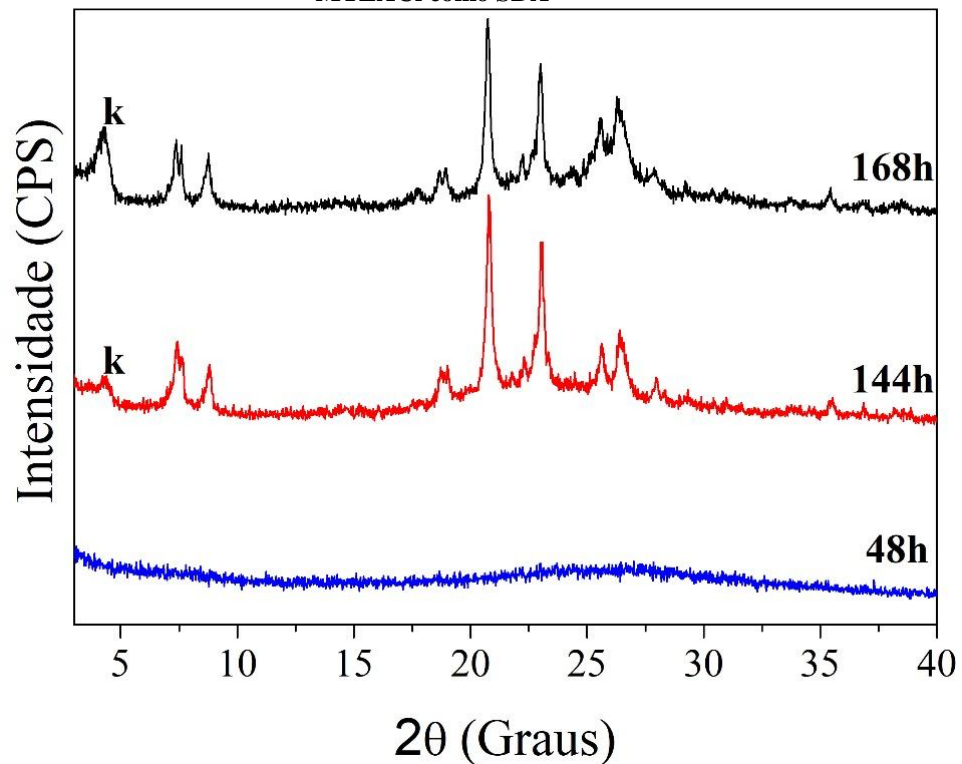
Yoo et al. (2003) relataram a síntese do ZSM-12 utilizando TEABr como SDA e concluíram que a estrutura formada era semelhante à estrutura do zeólito ZSM-12 obtido com TEAOH como SDA. A influência da razão OH/SiO_2 na cristalização de ZSM-12 verificada no trabalho de Yoo, et al. (2003), foi estabelecido para amostras contendo alumínio, mas esse comportamento pode ser diferente em nossas sínteses. O meio de reação usado aqui não contém Al e visa obter zeólitas ZSM-12 de pura sílica ou com a incorporação de Sn na estrutura.

Como não foi possível obter as estruturas das zeólitas ZSM-12 de pura sílica e Sn-ZSM-12 a partir do uso do direcionador de estrutura TEABr, novas sínteses foram realizadas

usando MTEACl como SDA. Nesses testes, foi possível verificar que a formação dos picos da amostra Sn-ZSM-12 apresentava reflexos típicos da zeólita ZSM-12, como mostra a Figura 22 (c), porém a estrutura formada apresentou a fase lamelar da magadiita.

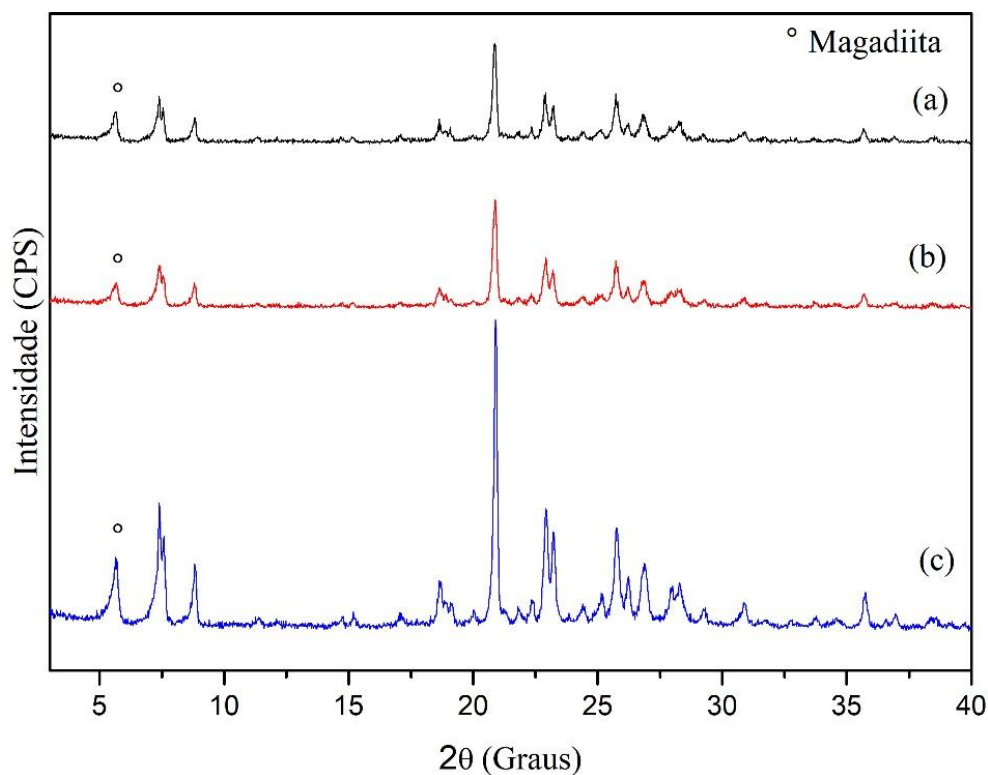
Experiências adicionais para produzir ZSM-12 de pura sílica sem a incorporação de Sn utilizando MTEACl sob a mesma razão molar, condições de tempo e temperatura, que o zeólito Sn-ZSM-12 não tiveram êxito. Mesmo com variações no tempo de cristalização, a contaminação pela fase lamelar do Kenyaita (JCPDS nº 20–1157) ainda ocorreu às 144 e 168h, enquanto que nas 48h de tratamento não houve formação de fases cristalinas, como mostra a Figura 24.

Figura 24: Perfis de DRX das amostras de ZSM-12 pura sílica cristalizadas em diferentes tempos com MTEACl como SDA



Com a formação dos picos da estrutura da zeólita Sn-ZSM-12 observada quando se utilizou MTEACl como direcionador de estrutura, na razão Sn/Si 0.01 no tempo de reação de 96 horas, avaliaram-se outras razões de Sn/Si de 0.005 e 0.015. A Figura 25 mostra os difratogramas de raios-X de amostras sintetizadas com diferentes razões Sn/Si usando MTEACl como SDA.

Figura 25 – Difratogramas de raios X das amostras de Sn-ZSM-12 contendo diferentes razões molares Sn/Si, (a) Sn/Si = 0,015, (b) Sn/Si = 0,010 e (c) Sn/Si = 0,005. Tempo de reação: 96 horas. ° = magadiita



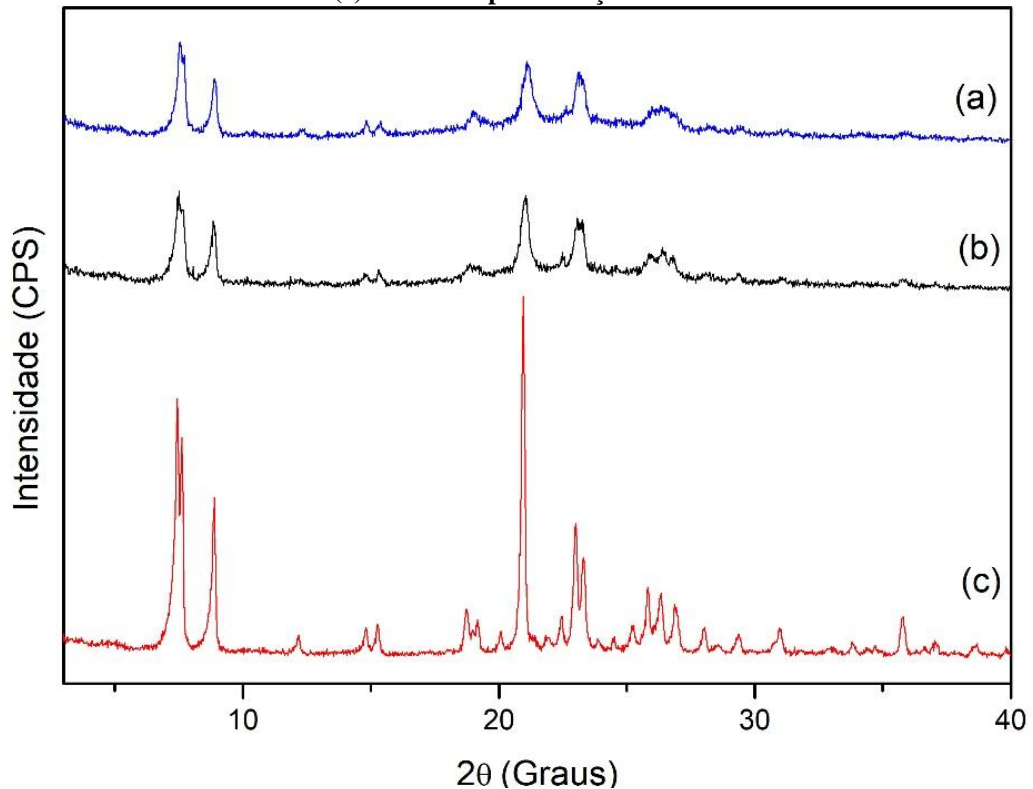
A maior cristalinidade foi observada na amostra com uma relação molar Sn/Si de 0,005 (Fig. 25a). O aumento da concentração de estanho no gel de síntese (aumento da razão Sn/Si) causou uma redução no grau de cristalinidade das amostras 0.01 e 0.015. Isso é evidenciado pela diminuição da intensidade dos picos de difração nos difratogramas ilustrados nas Figuras 25b e 25c. Isso indica que a incorporação de estanho na rede na zeólita ZSM-12 é um processo difícil, sendo possível apenas em baixas concentrações de estanho.

Embora as amostras incorporadas com estanho em diferentes razões Sn/Si apresentaram formação dos picos típicos da zeólita ZSM-12, também foi observado um pico adicional (marcado com ° nos difratogramas da Figura 18), relacionado a uma fase contaminante que foi identificada como magadiita (JCPDS No. 42-1350).

Após várias tentativas de incorporação de estanho na zeólita ZSM-12, e os resultados obtidos de incorporação de estanho na zeólita ZSM-12 quando se utilizou o agente direcionador de estrutura MTEACl e o aparecimento da fase contaminante magadiita (JCPDS No. 42-1350), realizou-se o processo de calcinação nas amostras. Os difratogramas apresentados na Figura 26, mostraram que as amostras de Sn-ZSM-12 calcinadas, foram modificadas com o desaparecimento dos picos da fase contaminante magadiita. Isso já era

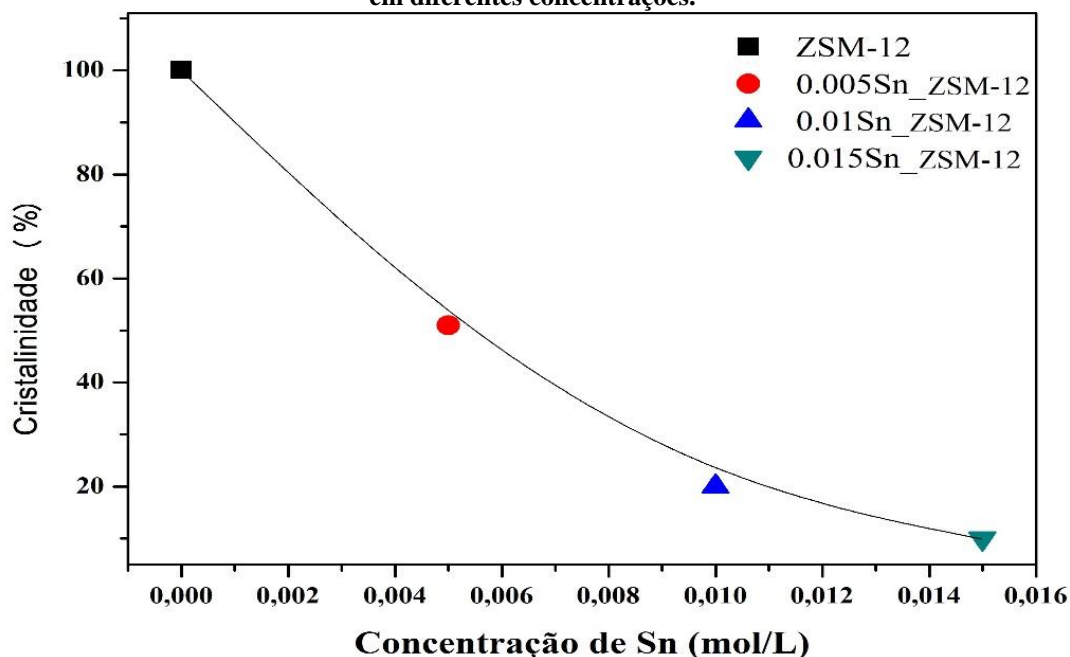
esperado, uma vez que a magadiita tem baixa estabilidade térmica e quando aquecida a altas temperaturas, sua estrutura entra em colapso e se converte em materiais amorfos.

Figura 26: Difratomogramas de Raio X das amostras calcinadas de Sn-ZSM-12 de pura sílica utilizando MTEACl como Direcionador de estrutura e contendo diferentes razões molares de Sn/Si, (a) 0.015, (b) 0.010 e (c) 0.005. Tempo de reação de 96 horas.



A amostra contendo razão molar de 0.01 de estanho/sílica apresentou redução na cristalinidade em comparação com a amostra contendo razão molar de 0.005, mostrando que o aumento na concentração de estanho dificultou o desenvolvimento da zeólita Sn-ZSM-12, fato comprovado na amostra contendo razão molar 0.015 de estanho mostrando uma redução significativa com menor cristalinidade do que a amostra contendo razão molar estanho/sílica de 0.005, conforme ilustrado na Figura 27. Esses resultados demonstram que a formação da zeólita Sn-ZSM-12 só é possível em baixas relações Sn/Si. Também foi possível verificar a formação da fase simultânea de magadiita, a qual teve sua estrutura colapsada por calcinação a 450 °C por 4 horas.

Figura 27: teor de cristalinidade das amostras que formaram a estrutura da zeólita ZSM-12 e Sn-ZSM-12 em diferentes concentrações.



Somente calculou a cristalinidade das amostras que formou a estrutura da zeólita ZSM-12 de pura sílica usando TEAOH como agente direcionador de estrutura e as amostras da zeólita ZSM-12 incorporadas com estanho nas diferentes concentrações, utilizando MTEACl como agente direcionador de estrutura. Nas demais amostras contendo diferentes agentes direcionadores de estrutura, os teores de cristalinidade não foram calculados por não formarem a estrutura da zeólita ZSM-12 e por formarem em sua maioria, fases amorfas.

O primeiro relato de incorporação de Sn em zeólito de pura sílica ZSM-12 foi descrito por Mal, et al. (1995a), pesquisando a reação de oxidação de fenol, cresol e xileno em solução de H₂O₂. No mesmo ano, Mal, et al. (1995b) avaliaram a incorporação de estanho nas zeólitas ZSM-12, MFI e MEL, para a reação de oxidação de fenol, tolueno, cresol, xileno, naftaleno e 2-metilnaftaleno. Desde então, existem poucos relatos de impregnação de Sn na zeólita ZSM-12.

A única similaridade deste trabalho ao descrito por Mal, et al. (1995a) foi em relação à diminuição da estrutura cristalina da zeólita incorporada com estanho, quando comparada com a difratometria da estrutura da ZSM-12 sem estanho, pois, a cristalinidade relatada por Mal, et al. (1995a) na zeólita ZSM-12 incorporada com estanho foi de 90%, maior que a apresentada neste trabalho que apresentou cristalinidade de 51%, indicando que o sucesso da incorporação de estanho na zeólita ZSM-12 sem reduzir a cristalinidade está associado ao agente direcionador de estrutura utilizado na reação de síntese.

Outros trabalhos que relatam a redução da cristalinidade da zeólita após incorporação de estanho, foi descrito por Jennings et al. (2017), afirmando que a adição de estanho promoveu a redução do espaçamento intercamadas da zeólita beta que utilizaram para incorporar o estanho e aplicar nas reações de despolimerização da lignina. Guan et al. (2017), relatam a incorporação de estanho na zeólita beta de pura sílica utilizando cloreto de estanho e cloreto de colina, aplicando na reação de isomerização da glicose. Afirmaram que a maior concentração de estanho, favoreceu a formação de óxidos que formaram barreiras físicas, ocasionando perdas de acesso aos microporos, envenenando o catalisador. Este fato foi observado neste trabalho, nas amostras contendo maior concentração de estanho, conforme mostrou a difratometria, uma redução no desenvolvimento da cristalinidade. Dzwigaj (2018), incorporou diferentes concentrações de estanho da zeólita BEA, utilizando o método de pós-síntese e apresentaram o mesmo resultado desta pesquisa em relação à redução da cristalinidade da zeólita e afirmaram que o aumento da concentração de estanho causa expansão na estrutura da zeólita devido o maior comprimento de ligação entre estanho e oxigênio em relação à ligação Si-O. Este fato relatado por Dzwigaj (2018), pode explicar a maior área superficial da amostra com maior concentração de estanho em relação à amostra de menor concentração detectada neste trabalho na análise de fisissorção de nitrogênio.

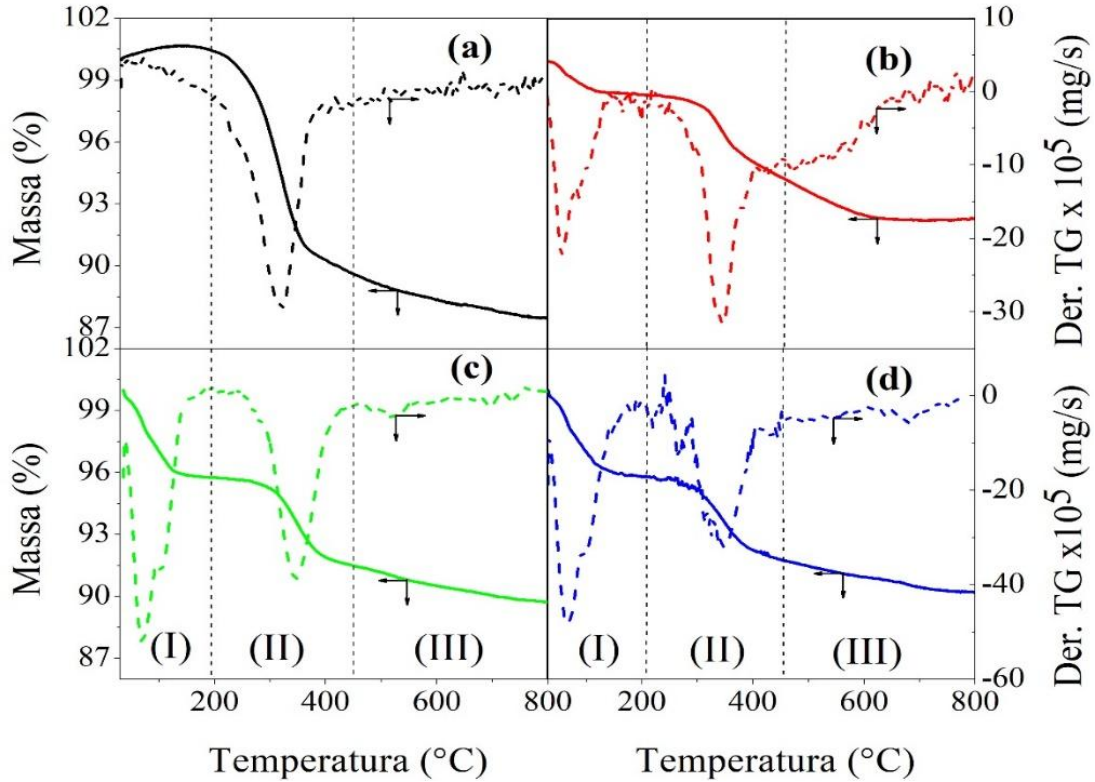
Xia et al., (2019), utilizando a zeólita beta incorporada com cromo e estanho para catalisar eficientemente a conversão de *Miscanthus* em ácido láctico e Czekaj; Sobuś (2019), que pesquisaram a adsorção e desidratação do ácido láctico em ácido acrílico utilizando zeólita beta incorporada com ferro e com estanho, também relataram a expansão da estrutura da zeólita usada em suas pesquisas quando incorporadas com estanho e que a redução na cristalinidade ocorre devido a forte interação do estanho com o grupo silanol da zeólita, ocasionando a substituição do grupo silanol por estanho que resulta na diminuição dos cristalitos da zeólita. Dessa forma, essa redução de tamanho da cristalinidade comprova a incorporação de estanho na estrutura da zeólita realizada neste trabalho.

6.2 Análises termogravimétricas (TG/DTG)

As curvas TG/DTG mostram o efeito da incorporação de estanho na estrutura da zeólita ZSM-12 em diferentes proporções. A Figura 28 (a), mostra as curvas TG/DTG da amostra de ZSM-12 sintetizada por TEAOH, como agente direcionador de estrutura após 10 horas de reação e as curvas de TG/DTG das amostras de Sn-ZSM-12 em diferentes concentrações de estanho utilizando MTEACl como agente direcionador de estrutura após 96

horas de reação, sendo a Figura 28(b) a amostra contendo razão Sn/Si 0.005, Figura 28(c) 0.01 e Figura 28(d) 0.015.

Figura 28: Curvas TG/DTG da amostra da zeólita ZSM-12 de pura sílica representando por (a) e das amostras incorporadas com estanho em diferentes razões de Sn/Si: (b) 0.005; (c) 0.010 e (d) 0.015.



No caso da amostra de pura sílica ZSM-12 (a), a curva derivada de massa (DTG) indica que a reação de decomposição do TEAOH (evento II) ocorreu em uma única etapa. Considerando que o evento (I) representa a remoção de água na superfície externa e no interior dos poros da zeólita. O evento (III) foi atribuído à lenta oxidação de compostos carbonáceos (coque) formados a partir da decomposição do SDA.

Os eventos térmicos são confirmados pelos dados de perda de massa mostrados na Tabela 9, relacionados a este evento. A baixa quantidade de água liberada pela amostra de pura sílica ZSM-12 é típica de materiais zeolíticos siliciosos, como a silicalita, e indica que estes possuem uma superfície altamente hidrofóbica.

Tabela 9: Eventos térmicos e a quantificação da perda de massa das amostras ZSM-12 pura sílica e Sn-ZSM-12 com diferentes concentrações de Sn.

Sample	Sn/Si	Temperature range (°C)			TG (%)			Σ (%)
		(I)	(II)	(III)	(I)	(II)	(III)	
ZSM-12	-	30-190	190-445	-	1.0	9.0	1.6	11.6
Sn-ZSM-12a	0.005	30-210	210-460	410-670	1.3	3.1	2.9	7.3
Sn-ZSM-12b	0.010	30-190	190-445	445-555	4.0	4.5	1.3	9.8
Sn-ZSM-12c	0.015	30-210	210-460	410-455	4.0	4.5	1.3	9.8

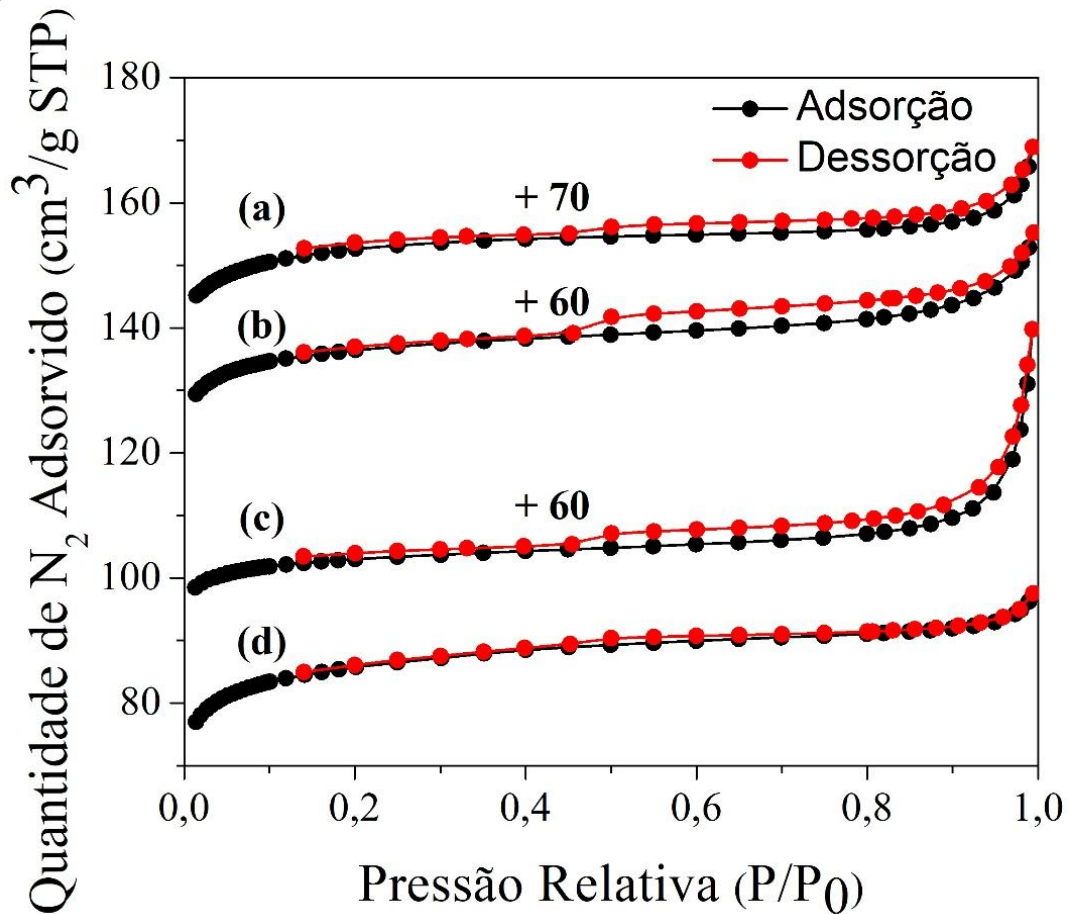
As curvas TG da pura sílica ZSM-12 do nosso trabalho difere dos resultados relatados por Kasunič, et al. (2009), que escolheram uma temperatura de calcinação de 550 ° C para remover o TEAOH da estrutura de zeólita. No entanto, suas amostras têm composições químicas diferentes daquelas sintetizadas em nosso estudo. Embora resultados semelhantes aos obtidos em nosso trabalho tenham sido relatados por Počkaj, et al. (2018), mesmo para amostras de diferentes composições químicas e obtidas com outros tempos de cristalização.

A análise das curvas TG das amostras de Sn-ZSM-12 contendo diferentes concentrações de estanho indicou que o aumento da concentração de estanho ocasionou maiores perdas de massa total (Tabela I), este fato provavelmente ocorreu devido o aumento da concentração de estanho promover a expansão da estrutura da zeólita causada pela forte interação da ligação entre estanho e oxigênio, acarretando em uma calcinação em maior perda de massa. Knudsen et al. (1993), relatou o mesmo resultado deste trabalho em relação ao aumento da perda de massa nas amostras de maior razão Sn/Si, nas análises termogravimétrica, quando incorporou estanho nas zeólitas de ferrierita, mordenita e silicalita em diferentes proporções molares: 0.2, 0.5 e 1.0, afirmando que ocorre um ganho de massa, com a formação de óxidos e cloretos de estanho na medida que aumenta a concentração de estanho na zeólita.

6.3 Determinação da área superficial específica e volume dos poros (BET)

A isotérmica de adsorção e dessorção das amostras de ZSM-12 de pura sílica utilizando TEAOH como agente direcionador de estrutura e Sn-ZSM-12 de pura sílica utilizando MTEACl como agente direcionador de estrutura, foram obtidas variando a P/P_0 de 0,01 a 1, como mostra a Figura 29.

Figura 29: Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ à -196 °C das amostras: (a) ZSM-12 pura sílica utilizando o direcionador TEAOH no tempo de reação de 10 horas e Sn-ZSM-12 utilizando MTEACl como direcionador de estrutura com Sn/Si: (a) 0,005; (b) 0,010 e (c) 0,015 em 96 horas de reação.



As isotermas de adsorção/dessorção de todas as amostras foram identificadas como sendo do tipo I, de acordo com a classificação IUPAC, que é uma característica dos materiais microporosos. Mas a amostra de ZSM-12 de pura sílica apresentou alça de histerese tipo H4, enquanto as amostras que contêm estanho apresentaram alça de histerese que pode ser classificada como tipo H3, indicando poros do tipo em forma de cunha, em forma de cone ou paralelo. Como relatado por Anovitz e Cole (2015), que afirmam que isotermas do tipo I tem formato de côncavo, apresentando superfície exposta microporosa e quando preenchidas com o adsorbato, a superfície externa fica limitada a uma posterior adsorção, formando uma região no formato de platô na curva.

O valor da área microporosa e do volume microporoso descrito na Tabela 10, confirmam a formação de material microporoso, e os dados das propriedades texturais da amostra ZSM-12 de pura sílica e das amostras contendo diferentes razões de Sn/Si, como área superficial específica obtida pelo método Brunnauer-Emmet-Teller (ABET), área externa (Aext), área microporosa (A_{micro}), volume total (V_t), volume microporoso (V_{micro}) e mesoporoso (V_{meso}) são típicos da zeólita ZSM-12.

Tabela 10: Propriedade texturais das amostras ZSM-12 pura sílica e Sn-ZSM-12 com diferentes concentrações de Sn.

Sample	Sn/Si	A_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$A_{ext.}$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	A_{micro} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_t (cm^3/g^{-1})	V_{micro} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{meso} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
ZSM-12	-	326	48	278	0.14	0.11	0.03
Sn-ZSM-12a	0.005	190	18	172	0.09	0.07	0.02
Sn-ZSM-12b	0.010	291	37	254	0.14	0.10	0.04
Sn-ZSM-12c	0.015	314	41	273	0.14	0.11	0.03

As amostras incorporadas com estanho apresentaram redução da área superficial, área externa e área microporosa em relação à amostra ZSM-12, no entanto, os volumes microporosos de $0,11 \text{ cm}^3 \cdot g^{-1}$ das amostras desta pesquisa foram semelhantes aos valores relatados na literatura de Tsaplin et al. (2018) e Pourahmad e Mehmandoust, (2018) para a zeólita ZSM-12.

No entanto, observou-se que, na medida que aumentava a razão Sn/Si nas amostras incorporadas com estanho, houve um aumento da área superficial, área externa e microporosa. Provavelmente este fato ocorreu devido ao aumento do espaçamento entre os átomos substituídos, na medida que aumentou a concentração de estanho. Resultados semelhantes foram relatados por Zhu et al. (2017) que incorporaram estanho em diferentes razões na zeólita beta e Osmundsen et al. (2012) que incorporaram estanho nas zeólitas BETA, SBA, MFI e MCM-41. Este aumento de espaçamento ocorrido nas amostras incorporadas com estanho, provavelmente alterou a estrutura microporosa da amostra contendo razão Sn/Si 0.005, ocorrendo uma redução do volume microporoso em relação as outras amostras incorporadas com estanho que apresentaram pouca variação nos volumes micro e mesoporoso.

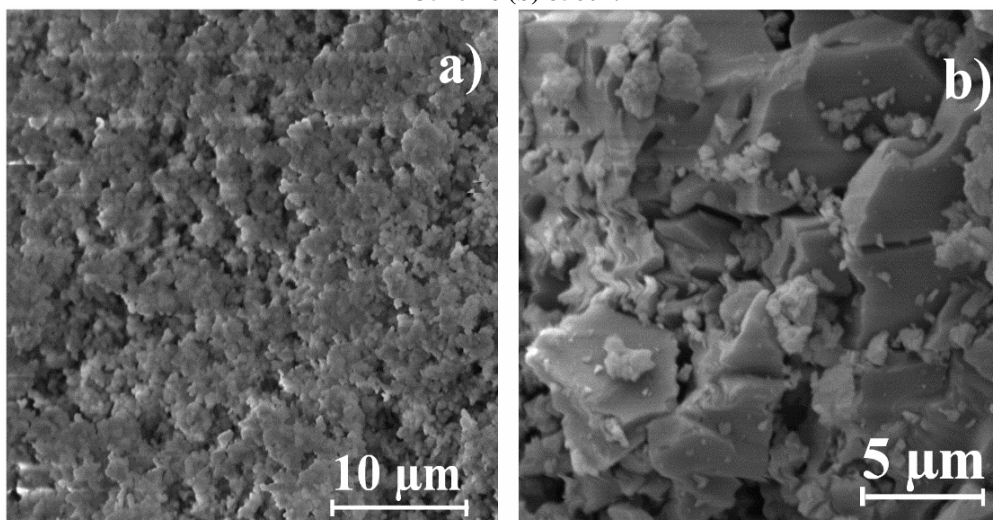
Nas amostras contendo razão Sn/Si de 0.01 e 0.015 provavelmente há a formação de óxido de estanho depositado na superfície externa, ocluindo os espaços dos poros, enquanto que na amostra da zeólita incorporada com estanho na razão Sn/Si 0.005, provavelmente, o estanho incorporado, pode estar presente na zeólita Sn-ZSM-12 como fase cristalina na parte externa da estrutura ou dentro dos poros, conforme descrito por Bermejo-Deval; Gounder; Davis (2012). Nemeth et al. (2014) que detectaram por espectrômetro de foto elétrons excitados por raios-X e por espectrometro de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente, que a concentração da superfície do estanho é maior que no cristal da zeólita e que somente uma parte do estanho é incorporada na zeólita beta, desta forma, na medida que aumentava a concentração de estanho, aumentava a área superficial da zeólita beta, essa afirmação explica o aumento das propriedades texturais das amostras contendo razões Sn/Si 0.01 e 0.015 em relação à amostra contendo razão Sn/Si 0.005, mostradas neste trabalho.

Esses aumentos de estanho na superfície da zeólita SN-ZSM-12 na medida que aumenta a razão de Sn/Si é mostrado nas imagens de micrografias eletrônicas de varredura.

6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias eletrônicas de varredura do zeólito de pura sílica ZSM-12 sintetizadas com gel de sílica e metassilicato de sódio como fonte de sílica, usando TEOAH como SDA são mostradas na Figura 30.

Figura 30: Imagens de Microscopia eletrônica de varredura da ZSM-12 de pura sílica ampliada em (a) 3540x e (b) 8560x.



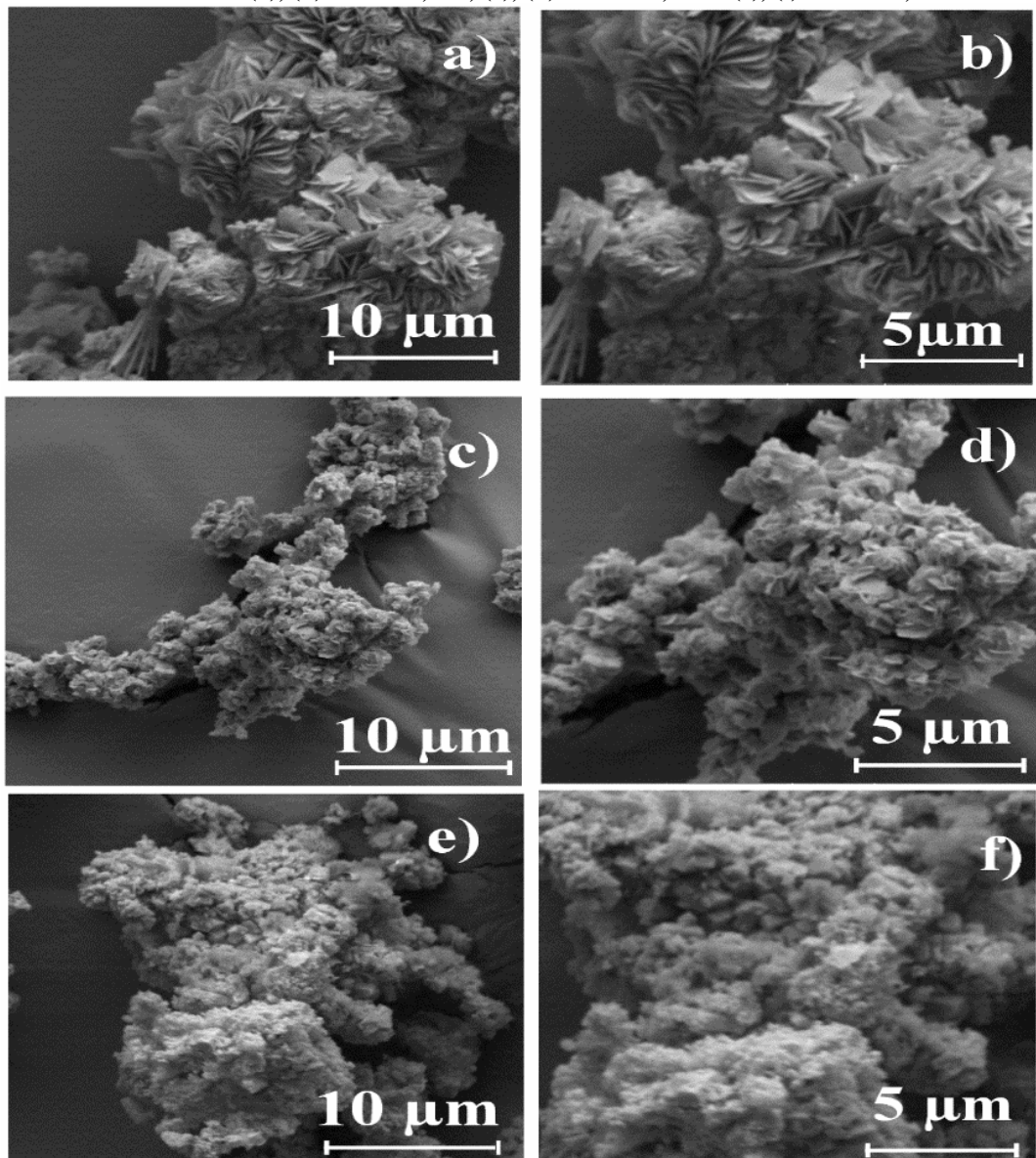
A Figura 30 (a), mostra com uma ampliação de 3540x, onde é observado que o material tem a aparência de cristais em forma de flocos aglomerados uniformemente lisos. No entanto, com uma ampliação de 8560x (Fig. 30 (b), foi observado cristal de estrutura quebradiça com aparência de placas sobrepostas e formação de fendas. A morfologia do crystal de ZSM-12 formado neste trabalho é diferente da morfologia relatada por Dugkhuntod et al. (2019) que utilizando dimetiloctadecyl[3-(trimethoxysilyl)propyl]cloreto de amônio como SDA, a zeólita ZSM-12 apresentou morfologia cristalina no formato de nanocamadas, afirmam ainda que a estrutura da ZSM-12 pode ser alterada utilizando diferentes razões entre o agente direcionador de estrutura e a sílica, onde o aumento da razão SDA/Si pode aumentar o tamanho e espessura das partículas, apresentando estrutura melhor definida.

A morfologia da zeólita ZSM-12 relatada por Ritsch, et al.(1998), mostram a zeólita ZSM-12 como cristais alongados e lisos quando utilizadobrometo de trietilmetilamônio (MTEABr), como direcionador de estrutura e cilindros ramificados na forma de estrela quando utilizou 2,7-dibenzil-2,7-dimetil-2,7-diazoniaspiro [4.4] nonano dihidróxido como

agente direcionador de estrutura. Dimitrov et al. (2011) utilizando o mesmo direcionador de estrutura usado neste trabalho, relataram a morfologia da zeólita ZSM-12 como cristais aglomerados de superfície lisa. Porém, utilizaram razão TEAOH/Si diferente e sulfato de alumínio, enquanto que neste trabalho a ZSM-12 foi preparada sem fontes de alumínio.

Estes resultados mostram que a zeólita ZSM-12 tende a formação de cristais aglomerados e a formação da sua estrutura irá depender do agente direcionador de estrutura e da razão SDA/Si aplicada no gel de síntese. Essa afirmação é mostrada na Figura 31, que mostra a morfologia das amostras da zeólita Sn-ZSM-12 utilizando MTEACl como agente direcionador de estrutura e a influência da incorporação de um metal na estrutura da zeólita ZSM-12

Figura 31: Imagens de Microscopia eletrônica de varredura das amostras de Sn-ZSM-12 com diferentes razões molares Sn/Si. (a), (b) Sn/Si = 0,005; (c), (d) Sn/Si = 0,010 e (e), (f) Sn/Si = 0,015.



As imagens da amostra Sn-ZSM-12 nas Figuras 31 (a) e (b), mostram que o estanho possivelmente foi bem incorporado na zeólita, pois mostraram a formação de placas sobrepostas, algumas em paralelo em linha reta e outras no formato de V, apresentando formação de fendas bem organizadas. Já as imagens 31 (c), e 31 (d) observou-se o aparecimento de placas envoltas de um material amorfo, e as imagens 31 (e) e 31 (f) apresentaram aparência de material amorfo ou material totalmente encoberto por material de aparência amorfa na superfície da zeólita.

É possível distinguir o material de aparência amorfa na superfície, pela imagem do MEV. Possivelmente esse material na superfície da zeólita, trata-se do estanho em excesso, que aumentou a área superficial, conforme foi detectado na análise de BET.

Kleitz; Kaliaguine; Masoumifard, (2016), utilizando os mesmos direcionadores desta pesquisa (TEAOH e MTEACl) para produzir a zeólita ZSM-12, porém alterando as fontes de sílica, utilizando TEOS, sílica coloidal e sílica gel, relatam a obtenção de micrografia de forma de nanocristais no formato de cubo. Estas pesquisas mostram que diferentes fontes de sílica e diferentes razões SDA/Si formam estruturas variadas de ZSM-12.

Em relação à incorporação de estanho, Xu et al. (2018) relataram a incorporação de estanho na zeólita beta em diferentes concentrações e afirmaram que as amostras que continham diferentes razões Sn/Si apresentaram morfologias semelhantes, porém os cristais formados apresentavam morfologia mais irregular e de maior tamanho na medida que aumentava a razão de Sn/Si. A incorporação de estanho pode ter resultados diferentes quando se utiliza diferentes zeólitas, porém o resultado relatado por Xu et al. (2018) mostra que na variação da razão Sn/Si em zeólita, as amostras que continham as menores concentrações de estanho foram as que se desenvolveram com sucesso, pois as zeólitas incorporadas com estanho na menor razão Sn/Si obtiveram melhor estrutura, conseguindo formar os locais de sítios ativos ácidos de Lewis enquanto que as amostras incorporadas com maior concentração de estanho apresentaram redução ou deformação da estrutura da zeólita, causando poucos locais de sítios ativos ácidos de Lewis. A afirmação de que a melhor formação da estrutura da zeólita Sn-ZSM-12, foi a que apresentou menor concentração de estanho incorporado, foi comprovada através da análise de espectroscopia de fluorescência de raios x por energia dispersiva.

6.5 Espectroscopia de fluorescência de raios x por energia dispersiva (EDX)

Os resultados de Espectroscopia de fluorescência de raios x por energia dispersiva das amostras ZSM-12 e Sn-ZSM-12, com diferentes razões de estanho são mostrados na Tabela 11.

Tabela 11: Quantificação dos elementos presentes nas amostras ZSM-12 e Sn-ZSM-12 nas diferentes concentrações.

Amostras	Elementos	
	Si (%)	Sn (%)
ZSM-12	97,7	ND*
SN-ZSM-12 (a)	96,6	0,32
SN-ZSM-12 (b)	97,37	1,14
SN-ZSM-12 (c)	93,7	3,44

*ND = Não Detectado.

Os resultados da análise da razão de elementos confirmam a presença de estanho nas amostras de Sn-ZSM-12. A amostra contendo maior proporção de estanho apresentou uma maior concentração de Sn na fase sólida, o que também foi relatado por Knudsen et al. (1993). A amostra Sn-ZSM-12(a), apresentou 96,9% de Si, a amostra Sn-ZSM-12(b) apresentou 97,4% de Si e Sn-ZSM12(c) apresentou 93,7% de Si, comprovando a formação das zeólitas de pura sílica.

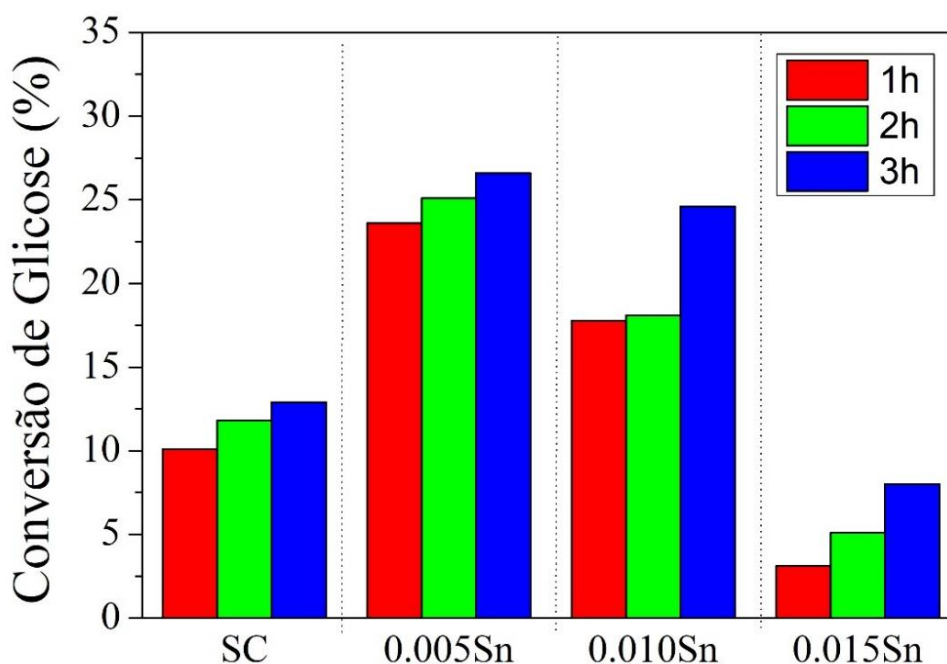
Os resultados mostraram que a amostra incorporada com estanho na menor razão Sn/Si, foi a que apresentou a melhor formação dos locais de sítios ativos ácidos de Lewis. Essa afirmação pode ser comprovada no uso dos catalisadores incorporados com estanho na reação de isomerização de glicose em frutose.

6.6 Conversões catalíticas da glicose

Como diversas pesquisas já mostraram que a utilização de zeólitas de sítio ativo básico não foram bem-sucedidas nas reações catalíticas de glicose em frutose, a zeólita ZSM-12 de pura sílica não foi utilizada na reação de isomerização, porém, foram utilizadas como sementes de cristalização nas zeólitas Sn-ZSM-12. Entre os metais, pesquisas revelaram que o estanho IV foi o que apresentou melhor resultado na reação de isomerização de glicose quando incorporado nas zeólitas por formar sítios ativos de caráter ácido de Lewis que facilitam a reação de isomerização de aldoses. Por isso, somente os catalisadores incorporados com estanho foram utilizados nas reações de isomerização de glicose em frutose.

Os resultados obtidos da conversão da glicose, na ausência e na presença dos catalisadores preparados com diferentes razões de estanho, estão exibidos na Figura 32. As reações foram realizadas à 120°C em três diferentes tempos de reação. A concentração de glicose utilizada foi de 5% p/p.

Figura 32: Conversão da glicose a partir de solução de 5% p/p de glicose na ausência e na presença de catalisadores com diferentes concentrações de estanho realizadas a 120 °C nos tempos de reação de 1, 2 e 3 horas.



As amostras incorporadas com estanho contendo razão Sn/Si 0.005 na zeólita Sn-ZSM-12 apresentou maior conversão de glicose do que as demais amostras com maiores concentrações de estanho e sem catalisador.

As maiores conversões de glicose foram observadas nos maiores tempos de reação, indicando que a reação ainda pode não ter atingido o equilíbrio. O aumento da concentração de estanho nos catalisadores levou a uma redução na conversão de glicose. Esse fato é confirmado nas amostras Sn-ZSM-12 contendo razões Sn/Si 0.01 e 0.015, que apresentaram menor conversão de glicose do que as amostras com os demais catalisadores e sem catalisador.

Este fato pode estar associado a maior formação de locais de sítios ativos ácidos de Lewis produzidos na zeólita SN-ZSM-12 altamente hidrofóbicos, quando utilizou a razão Sn/Si 0.005. A análise de conversão de glicose mostra ainda que o aumento da concentração de estanho na zeólita Sn-ZSM-12 utilizando a razão 0.01 causou a redução da conversão catalítica e que a continuação do aumento da concentração de estanho na zeólita Sn-ZSM-12 que utilizou a razão de Sn/Si 0.015 provocou uma redução drástica na conversão da glicose,

que foi menor que a conversão catalítica da glicose realizada somente com o efeito do aumento da temperatura.

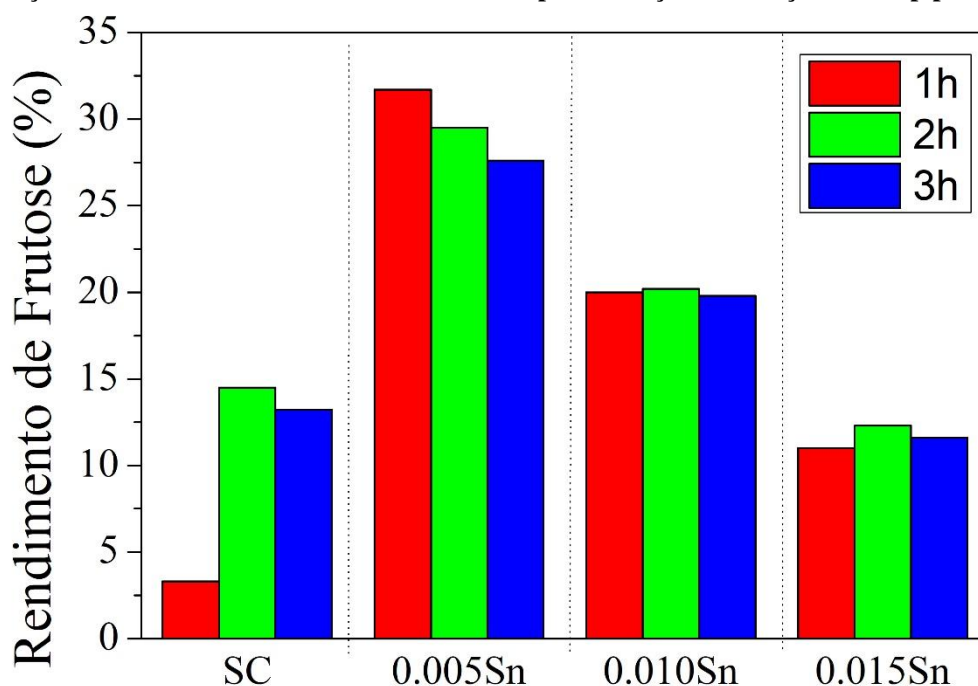
Essa redução na conversão catalítica da glicose ocorreu de acordo com Bermejo-Deval; Rajamani Gounder; Davis (2012), devido o aumento da concentração de estanho promover a redução do estado hidrofóbico, pois a isomerização de glicose ocorre nos sítios ativos incorporados nos poros formando locais protegidos da água.

O mesmo resultado de redução da conversão catalítica da glicose foi apresentado por Elliot et al. (2019) quando variou a razão Sn/Si de 25 a 400 na zeólita beta. Todavia, Elliot et al. (2019), afirmaram que podem aumentar a concentração de estanho nos poros da zeólita adicionando um sal secundário carbonato de potássio, no gel de síntese que formam um deslocamento da concentração de álcalis em direção a concentrações mais altas de estanho, favorecendo o aumento do rendimento do produto.

6.7 Frutose formada no processo de isomerização da glicose

A Figura 33 mostra os resultados do rendimento de frutose para os diferentes catalisadores avaliados e no sistema utilizado sem catalisador.

Figura 33: Rendimento de frutose na ausência e na presença de catalisadores com diferentes concentrações de estanho realizadas a 120 °C em 3 tempos de reação em solução de 5% p/p de glicose.



A incorporação de estanho na razão molar Sn/Si de 0.005 no zeólito ZSM-12 causou um aumento significativo na produção de frutose, mas à medida que a concentração de estanho aumentou no catalisador, o rendimento de frutose caiu acentuadamente.

Mesmo com o aumento significativo no rendimento de frutose ao usar o zeólito Sn-ZSM-12 (a) como catalisador, o rendimento obtido é considerado baixo para uso em escala industrial; no entanto, as condições podem ser otimizadas para obter melhores resultados. Saravanamurugan, et al. (2013), usaram os zeólitos Y, H-USY e H-Beta para converter glicose da solução de 3 e 1,5% de glicose em água e utilizando a mistura água/etanol (1:1), obtiveram rendimentos de 16 a 40% de frutose ao usar o zeólito Y, 28 a 30% usando o zeólito H-USY e 23 a 40% de frutose usando o zeólito H-Beta.

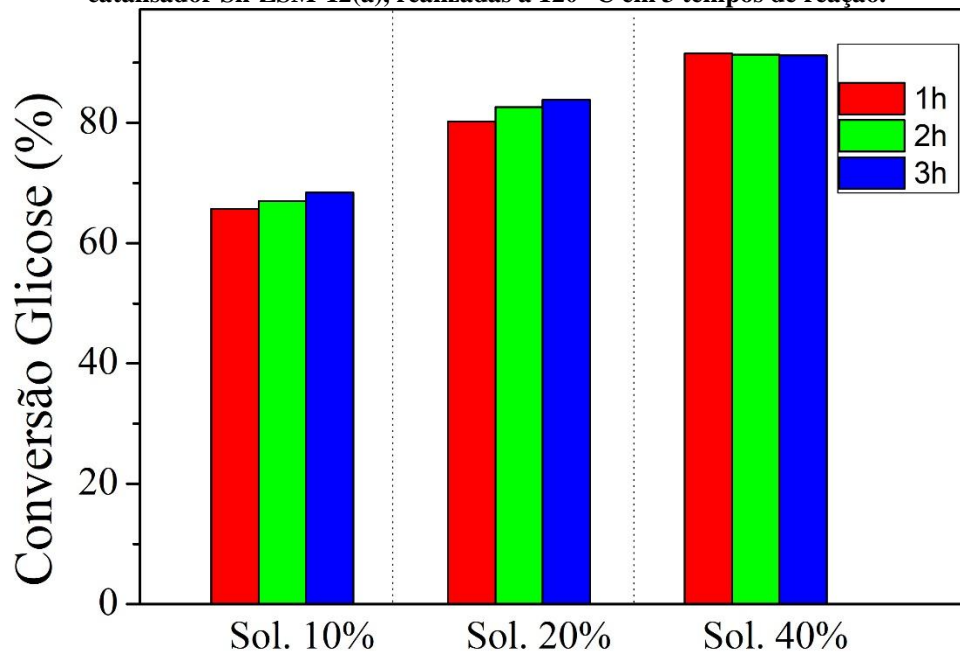
Bermejo-Deval, et al. (2014), relataram que, ao incorporar Sn no beta-zeólito, foram obtidos rendimentos de 10,3% de frutose ao usar o metanol como solvente, enquanto o uso de água como solvente, o rendimento foi de 5%. Esses resultados mostram a eficiência da incorporação de metais em zeólitas para aumentar o rendimento dos produtos. Xu et al. (2017), incorporaram o metal ferro no beta-zeólito e obtiveram 22% de rendimento de frutose, utilizando água como solvente. Xia, et al. (2018), incorporaram ferro em diferentes proporções no zeólito beta e a amostra contendo a menor razão molar apresentou o melhor resultado, como ocorreu neste trabalho. Embora os exemplos de Xu, et al. (2017) e Xia et al. (2018) sejam diferentes deste trabalho, pois utilizaram ferro no lugar do estanho, porém apresentaram os mesmos resultados quanto a redução dos locais de sítios ativos, na medida que aumentou a concentração do metal nas zeólitas. Os resultados desses diferentes autores mostram uma tendência das zeólitas em reduzir sua eficiência reacional quando a razão metal/sílica aumenta, apresentando melhores resultados nas menores concentrações do metal incorporado.

Outra pesquisa que apresentou resultados semelhantes quanto a redução dos sítios ativos quando aumentava a concentração de estanho foi o relatado por Vega-Vila, et al. (2016), que avaliaram diferentes concentrações de estanho incorporado na zeólita beta utilizando TEOH como direcionador de estrutura, porém contendo alumínio que foi removido por desaluminação. Vega-Vila, et al. (2016), também avaliaram diferentes solventes orgânicos diclorometano e isopropanol na incorporação de estanho na zeólita beta, todavia os rendimentos de frutose foram menores que os resultados deste trabalho, pois variaram de 2 à 6%.

O catalisador Sn-ZSM-12(a), contendo estanho na menor razão molar de 0.005, obteve maior rendimento de frutose e por isso, foi utilizado na reação de isomerização da glicose em

frutose, variando a concentração da solução de glicose em 10, 20 e 40% nas mesmas condições de tempo e temperatura realizado inicialmente. Os resultados de conversão da glicose em diferentes concentrações de glicose estão ilustrados na Figura 34.

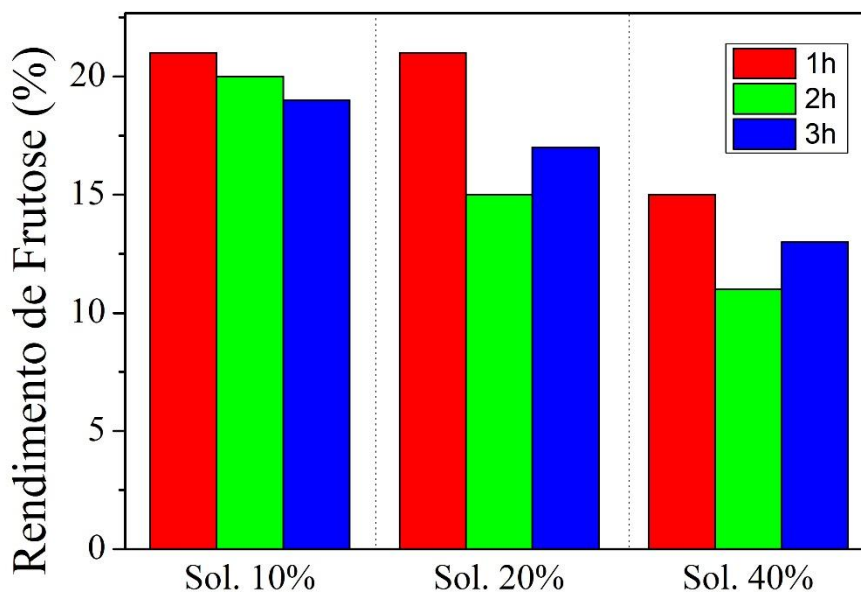
Figura 34: Conversão da catalítica utilizando diferentes concentrações 10, 20 e 40% de glicose, e catalisador Sn-ZSM-12(a), realizadas a 120 °C em 3 tempos de reação.



A conversão da glicose passou de 24, 25 e 27%, para 66, 67 e 68%, respectivamente nos tempos reacionais de 1, 2 e 3h, quando utilizou a solução de glicose a 10%. Já as reações que continham solução de glicose de 20 e 40% apresentaram conversão de 80, 82 e 84% e 91.4, 91.3 e 91.2%, indicando que o aumento de concentração de glicose favorece a altas taxas de conversão.

Já os resultados de rendimento em frutose formado a partir das soluções de 10, 20 e 40% de glicose, estão expressos na Figura 35.

Figura 35: Rendimento de frutose utilizando diferentes concentrações 10, 20 e 40% de glicose, utilizando o catalisador Sn-ZSM-12(a), realizadas a 120 °C em 3 tempos de reação.



Observou-se que a conversão da glicose e o rendimento da frutose foram afetados pela diferença de concentração da solução de glicose. A solução a 10% de glicose apresentou menor conversão catalítica, porém apresentou maior rendimento de frutose. Essa tendência ocorreu nas demais amostras contendo concentrações diferentes, pois a conversão da glicose aumentou e o rendimento da frutose diminuiu com o aumento da concentração de glicose. A diminuição do rendimento de frutose de 22% partindo da solução de 10% de glicose para 15% quando aumentou a solução de glicose para 40% após 1 hora da reação é atribuída a maior quantidade de locais catalíticos na solução de menor concentração e possivelmente a formação de altas taxas de reações de condensação na medida que aumenta a concentração da solução de glicose, conforme descrito por Fan, et al. (2011).

Essas altas taxas de reação de condensação formam uma mistura complexa, dispersa e heterogênea de vários compostos orgânicos que se formam com a decomposição de carboidratos em altas temperaturas conforme descritas por Van Putten, et al. (2013). Segundo Kabyemela, et al. (1997) e Yu; Aihara; Antal-Junior, (1993), a decomposição de açúcares a altas temperaturas favorecem a formação de compostos orgânicos como acetaldeído, ácido acético, acetnilacetona, Ácido levulínico, furfural e 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), e formação de gases como hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono. Isso explica as altas conversões de glicose apresentadas neste trabalho, pois, na proporção que aumentou-se as concentrações das soluções de glicose, houve a diminuição dos locais catalíticos, que favoreceram a formação de altas taxas de reações de condensação, obtendo a formação de substâncias húmicas.

Outro fato que pode ter ocorrido na conversão catalítica da glicose, relatado segundo Deng; Zhang; Wang, (2015) é que o uso de glicose em condições hidrotérmicas é altamente reativo, ocorrendo uma série de reações consecutivas, além das reações de condensação, podem ocorrer reações como de desidratação, reidratação, isomerização e polimerização.

Por isso, o baixo rendimento de frutose obtido neste trabalho, não pode ser considerado como produto principal da reação de isomerização de glicose, uma vez que a alta conversão catalítica da glicose obtida com o aumento das concentrações da solução, podem indicar a formação de elevados rendimentos de outros produtos orgânicos que podem ser explorados, todavia, os baixos rendimentos de frutose, podem ser otimizados alterando as condições no processo de isomerização e na quantidade de catalisador, como também o uso de solventes orgânicos que melhoram o rendimento da reação de isomerização.

Zeólitas têm apresentado resultados satisfatórios nas conversões catalítica de glicose, por isso deve-se explorar as melhores condições para obter maiores rendimentos, pois vários trabalhos relatam condições diferentes de conversão catalítica de glicose utilizando zeólitas e obtendo diferentes resultados.

Graça, et al. (2018), relataram a conversão de glicose entre 21 e 51% utilizando zeólita Y mesoporosa. Marianou, et al., (2018), utilizando 0,5% catalisador (óxido de magnésio) em solução de 4 % de glicose, relatam rendimento de 41,76% e 75,81% de frutose.

Saravanamurugan, et al. (2013), utilizaram as zeólitas Y, H-USY e H-Beta em solução de 3 e 1,5% de glicose em água e utilizando a mistura água/etanol (1:1), conseguiram rendimentos de 16 à 40% de frutose, quando usaram a zeólita Y, 28 à 30% utilizando a zeólita H-USY e de 23 à 40% de frutose usando a zeólita H-Beta. Deshpande, et al. (2019), avaliaram diferentes aminas terciárias como catalisador na reação de isomerização da glicose, obtiveram rendimentos de 9 a 29% de frutose, a partir de solução de 10% de glicose. Olson, et al. (2019), utilizando nanotubos de imogolita como catalisador na reação de isomerização de glicose, utilizando solução de glicose a 11% e 0,27% de catalisador à 100 °C por 24 horas e sob agitação de 420 rpm, conseguiram seletividade de frutose entre 35 à 47%. Rendimentos de 22,8 e 25,1% de frutose foram obtidos por Souzanchi, et al. (2019), quando utilizaram Oxido de Magnésio e hidrotalcite como catalisadores na reação de isomerização de glicose à 100 °C. Quando aumentaram a temperatura da reação para 120 °C, os rendimentos de frutose foram 19,5% e 25,1%.

Por isso, é de grande importância avaliar reações de isomerização a baixas concentrações de glicose e diferentes quantidades de catalisador, utilização de solventes orgânicos na reação de isomerização e reutilização dos catalisadores.

7 CONCLUSÕES

A preparação da zeólita ZSM-12 de pura sílica, promoveu um menor tempo de reação até total cristalização do material em relação a zeólita ZSM-12 convencional, reduzindo o custo de produção. A adição de estanho na zeólita ZSM-12 acarretou na formação de fase lamelar magadiita, que na calcinação o cristal é transformado em fase amorfa. Porém a calcinação deve ocorrer em baixa taxa de aquecimento para não comprometer a estrutura da zeólita.

Constatou-se também que a adição de estanho na razão molar de 0.005, obteve melhor resultado na incorporação da zeólita, sem causar obstrução na estrutura da ZSM-12. Já a adição de estanho nas razões molares de 0.01 e 0.015, depositou-se nas superfícies da zeólita, causando redução dos locais de sítio ativos, causando o impedimento do desenvolvimento da zeólita, que foi observado nos resultados das reações de isomerização.

Os resultados obtidos nas reações de isomerização da glicose em frutose na ausência e na presença de catalisador incorporado com estanho mostraram baixos rendimentos para frutose e na medida que aumentava a concentração de glicose, obteve-se altas conversões, porém ocasionando maior redução nos rendimentos de frutose podendo ter favorecido a altas taxas de reações de condensação.

Altos rendimentos de frutose podem ser obtidos utilizando glicose em baixas concentrações. A quantidade de catalisador também poderá influenciar na conversão e no rendimento dos produtos.

O catalisador estudado neste trabalho poderá produzir grandes rendimentos de frutose se utilizar baixas concentrações de glicose como 2 e 4% e aumentar a proporção do catalisador e utilizar reagentes orgânicos na reação de isomerização, que poderá favorecer a obtenção de altos rendimentos de frutose na reação de isomerização, conforme relatado por alguns autores. Porém cabe ressaltar que a zeólita ZSM-12 de pura sílica pode se tornar bastante promissora no uso da reação de isomerização da glicose utilizando maior quantidade do catalisador que utilizado neste trabalho como também utilizando solventes orgânicos na reação de isomerização, uma vez que há relatos de maiores obtenções de rendimentos de frutose quando utilizou-se solventes orgânicos na reação de isomerização, uma vez que neste trabalho o solvente utilizado foi somente água.

8 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Avaliar a estabilidade do catalisador;
- Avaliar o rendimento da reação reutilizando o catalisador;
- Alternar a quantidade de catalisador na reação de isomerização da glicose;
- Verificar a produção de frutose no uso de solventes orgânicos na reação de isomerização;
- Verificar produção de frutose em menores tempos de reação;
- Avaliar processos de separação e purificação da frutose.

REFERÊNCIAS

- AHMED, H.; SHIMPI, M.R.; VELAGA, S. Relationship between mechanical properties and crystal structure in cocrystals and salt of paracetamol. **Drug Development and Industrial Pharmacy**. v. 43. p. 89-97. 2017.
- AGIRREZABAL-TELLERIA, I. et al. Furfural production from xylose + glucose feedings and simultaneous N₂-stripping. **Green Chemistry**. v. 14.p. 3132-3140. 2012.
- ALMEIDA, A. C. S. Sucrose hydrolysis catalyzed by auto-immobilized invertase into intact cells of *Cladosporium cladosporioides*. **Journal of Biotechnology**. v. 8. p. 54-62. 2005.
- ALONSO, D. M.; BOND, J. Q.; DUMESIC, J. A. Catalytic conversion of biomass to biofuels. **Green Chemistry**. v. 12. p. 1493–1513. 2010.
- ALOTHMAN, Z.A. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. **Materials**. v.5.12. ed. p. 2874-2902. 2012.
- AMEZCUA-ALLIERI, M. A.; DURÁN, T. S.; ABURTO, J. Study of Chemical and Enzymatic Hydrolysis of Cellulosic Material to Obtain Fermentable Sugars. **Journal of Chemistry**. v. 2017. p. 1-9. 2017.
- ANOVITZ, L. M.; COLE, D. R. (2015). Characterization and Analysis of Porosity and Pore Structures. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**. v. 80. p. 61–164. 2015.
- ARISTIDOU, A.; Penttilä, M. Metabolic engineering applications to renewable resource utilization. **Current Opinion in Biotechnology**. v. 11. n. 2. p.187-198. 2000.
- ASTALA, R.; AUERBACH, S.M.; MONSON, P.A. Density Functional Theory Study of Silica Zeolite Structures: Stabilities and Mechanical Properties of SOD, LTA, CHA, MOR, and MFI. **J. Phys. Chem. B**. v. 108. n. 26. p. 9208–9215. 2004.
- BAERLOCHER, C.; MCCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. **Atlas of Zeolite framework types**. 6 Ed., Amsterdam: Elsevier Science. 2007. disponível em: < http://asia.iza-structure.org/IZA-SC/material_tm.php?STC=MTW> Acesso em 16 de Jul. 2019.
- BERMEJO-DEVAL, R.; GOUNDER, R.; DAVIS, M. E. Framework and Extraframework Tin Sites in Zeolite Beta React Glucose Differently. **ASC Catalysis**. v. 2.p. 2705-2713. 2012.
- BHAT, Y.S. et al. Inactivation of External Surface of ZSM-5: Zeolite Morphology, Crystal Size, and Catalytic Activity. **Journal of Catalysis**. v. 159. n. 2. p. 368-374. 1996.
- BIELLA, S.; PRATI, L.; ROSSI, M. Selective Oxidation of D-Glucose on Gold Catalyst. **Journal of Catalysis**. v. 206. n. 2. p. 242-247. 2002.
- BINDER, J. B. et al. Synthesis of furfural from xylose and xylan. **ChemSusChem**.v. 3.p. 1268-1272. 2010.
- BOERJAN, W. RALPH, J. BAUCHER, M. (2003) Lignin biosynthesis. **Annu. Rev. Plant Biol.**v.54. p. 519-546.2003.

BRINGMANN, M. et al. Cracking the elusive alignment hypothesis: the microtubule-cellulose synthase nexus unraveled. **Trends in Plant Science**. v. 17. n. 11. p. 666-674. 2012.

BROEKER, J. et al. The hemicellulose-degrading enzyme system of the thermophilic bacterium *Clostridium stercorarium*: comparative characterisation and addition of new hemicellulolytic glycoside hydrolases. **Biotechnology for Biofuels**. v. 11. n. 229. p. 1-18. 2018.

BULLON, J.; ROJAS, O.J.; SALAGER, J. **Fenómenos Interfaciales y Surfactantes en la Industria Papelera**. CUADERNO CUADERNO FIRP S340-C. 3. ed. Mérida: LABORATORIO DE FORMULACION, INTERFASES REOLOGIA Y PROCESOS, 2007. p. 3.

LESSARD, J. et al. High yield conversion of residual pentoses into furfural via zeolite catalysis and catalytic hydrogenation of furfural to 2-methylfuran. **Topics in Catalysis**. v. 53, p. 1231-1234. 2010.

BURKETT, S. L.; DAVIS, M.E. Mechanism of Structure Direction in the Synthesis of Si-ZSM-5: An Investigation by Intermolecular ^1H - ^{29}Si CP MAS NMR. **J. Phys. Chem.** v. 98. p. 4647-4653. 1994.

BURTON, A. Recent trends in the synthesis of high-silica zeolites. **Catal. Rev.** v. 60. p. 132-175. 2018.

BUSCA, G. Bases and Basic Materials in Industrial and Environmental Chemistry: A Review of Commercial Processes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 48. n. 14. p. 6486-6511. 2009.

BUSHUEV, Y.G.; SASTRE, S. Feasibility of Pure Silica Zeolites. **The Journal of Physical Chemistry C**. v. 114. n. 45. p. 19157-19168. 2010.

CARRIQUIRY, M. A.; DU, X.; TIMILSINA, G. R. Second generation biofuels: Economics and policies. **Energy Policy**. v. 39. p. 4222-4234. 2011.

CATIZZONE, E. et al. Methanol conversion over ZSM-12, ZSM-22 and EU-1 zeolites: from DME to hydrocarbons production. **Catalysis Today**. v. 304. p. 39-50. 2018.

Chang, H. et al. Catalytic strategy for conversion of fructose to organic dyes, polymers, and liquid fuels. **Green Chemistry**. p. 1-12. 2020.

CHARLES, M. B.; Ryan, R.; Oloruntoba, N. R. Public policy and biofuels: The way forward? **Energy Policy**. v. 35. n. 11. p. 5737-5746. 2007.

CHATTORAJ, S.; SUN, C.C. Crystal and Particle Engineering Strategies for Improving Powder Compression and Flow Properties to Enable Continuous Tablet Manufacturing by Direct Compression. **Journal of Pharmaceutical Sciences**. v. 107. n.4. p. 968-974. 2018.

CHAWLA, A. et al. Cooperative effects of inorganic and organic structure-directing agents in ZSM-5 crystallization. **Molecular Systems Design & Engineering**. v. 3. p. 159-170. 2018.

CHEN, R. et al. Visible-light-driven selective oxidation of glucose in water with H-ZSM-5 zeolite supported biomimetic photocatalyst. **Journal of Catalysis**. v. 374. p. 297-305. 2019.

CHENG, L. et al. High performance mesoporous zirconium phosphate for dehydration of xylose to furfural in aqueous-phase. **RSC Advances**. v. 3. p. 23228-23235. 2013.

CHO, H. et al. Fabrication of hierarchical Lewis acid Sn-BEA with tunable hydrophobicity for cellulosic sugar isomerization. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 278. p. 387-396. 2019.

CHU, C. T-W. et al. Isomorphous substitution in zeolite frameworks: II. Catalytic properties of [B]ZSM-5. **Journal of Catalysis**. v. 93. n. 2. p. 451-458. 1985.

Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.
<http://www.periodicos.capes.gov.br/>. Acesso em: Acesso em: 13 de Jul. 2019.

CORMA, A. et al. Synthesis of Al-MTW with low Si/Al ratios by combining organic and inorganic structure directing agents. **New J. Chem**. v.40. p.5. 2015.

CORMA, A. Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions. **Chem. Rev**. v. 95. n. 3. p. 559-614. 1995.

CORMA, A.; GARCIA, H. Lewis Acids as Catalysts in Oxidation Reactions: From Homogeneous to Heterogeneous Systems. **Chemical Reviews**. v. 102. n. 10. p. 3837–3892. 2002.

CORTÉS-ORTIZ, W. G.; PINEROS-CASTRO, Y.; ROSARIO, A. M. C. Conversion of D-xylose into furfural with aluminum and hafnium pillared clays as catalyst. **Dyna**. v. 80. n. 180. p. 105-112. 2013.

CRUEGER, A.; CRUEGER, W. **Biotechnology**. 6^a. eds H.-J. Rehm & G. Reed. Verlag Chemie. Weinheim. 1984.

CZEKAJ, I.; SOBUŚ, N. Cluster model DFT study of lactic acid dehydration over Fe and Sn-BEA zeolite. **Current Chemistry Letters**. v. 8. n. 4. p. 187-198. 2019.

DEGUCHI, S.; TSUJII, K.; HORIKOSHI, K. Crystalline-to-Amorphous Transformation of Cellulose in Hot and Compressed Water and Its Implications for Hydrothermal Conversion. **Green Chemistry**. v. 10. p. 191-196. 2008.

DELBECQ, F. et al. Hydrolysis of Hemicellulose and Derivatives—A Review of Recent Advances in the Production of Furfural. **Frontiers in Chemistry**. v. 6. n. 146. p. 1-29. 2018.

DELIDOVICH, I.; PALKOVITS, R.; Catalytic isomerization of biomass-derived aldoses: a Review. **ChemSusChem**. v. 9. p. 547–561. 2016.(a)

DELIDOVICH, I.; PALKOVITS, R. Fructose production via extraction-assisted isomerization of glucose catalyzed by phosphates. **Green Chemistry**. v. 18. p. 5822-5830. 2016.(b)

DENG, W.; ZHANG, Q.; WANG, Y. Catalytic transformations of cellulose and cellulose derived carbohydrates into organic acids. **Catalysis Today**. v. 234. p. 31-41. 2014.

DENG, W.; ZHANG, Q.; WANG, Y. Catalytic transformation of cellulose and its derived carbohydrates into chemicals involving CC bond cleavage. **Journal of Energy Chemistry**. v.24. n. 5. p.595-607. 2015.

Derwent World Patents Index. <https://clarivate.com/products/derwent-world-patents-index/>. Acesso em: 13 de Jul. 2019.

DESHPANDE, N. et al. Selectively converting glucose to fructose using immobilized tertiary amines. **Journal of Catalysis**. v.353. p.205–210. 2017.

DESHPANDE, N. et al. Tuning molecular structure of tertiary amine catalysts for glucose isomerization. **Journal of Catalysis**. v.372. p.119-127. 2019.

DESHPANDE, N. et al. Tuning molecular structure of tertiary amine catalysts for glucose isomerization. **Journal of Catalysis**. v. 372. p. 119–127. 2019.

DI LORIO, J.R.; GOUNDER, R. Controlling the Isolation and Pairing of Aluminum in Chabazite Zeolites Using Mixtures of Organic and Inorganic Structure-Directing Agents. **Chemistry of Materials**. v. 28. n. 7. p. 2236–2247. 2016.

DIMITROV, L. et al. Catalytic properties and acidity of ZSM-12 zeolite with different textures. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 143. p. 291–301. 2011.

Dugkhuntod, P. et al. Synthesis of hierarchical ZSM-12 nanolayers for levulinic acid esterification with ethanol to ethyl levulinate. **RSC Advances**. v. 9. n. 32. p. 18087–18097. 2019.

DZWIGAJ, S. (2018). Sn-BEA zeolites prepared by two-step postsynthesis method: Physicochemical properties and catalytic activity in processes based on MPV reduction. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 268. p. 178–188. 2018.

ELLIOT, S. G. et al. Stoichiometric Active Site Modification Observed by Alkali Ion Titrations of Sn-Beta. **Catalysis Science & Technology**. v.9. p. 4339-4346. 2019.

ERNST, S. et al. Synthesis of zeolite ZSM-12 in the system (MTEA)₂O-Na₂O-SiO₂-Al₂O₃-H₂O. **Zeolites**. v. 7. n. 5. p. 458-462. 1987.

Espacenet Patent search. <https://worldwide.espacenet.com/>. Acesso em: 13 de Jul. 2019.

ESSAYEM, et al. Glucose–fructose isomerisation promoted by basic hybrid catalysts. **Catalysis Today**. v. 195. n. 1. p. 114-119. 2012.

FAN, et al. Conversion of fructose and glucose into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by a solid heteropolyacid salt. **Biomass and Bioenergy**. v. 35. n. 7. p. 2659–2665. 2011.

FERRINI, P. et al. Lewis acid catalysis on single site Sn centers incorporated into silica hosts. **Coordination Chemistry Reviews**. v. 343. p. 220–255. 2017.

FILHO, U. C.; HORI, C. E; RIBEIRO, E. J. Influence of the reaction products in the inversion of sucrose by invertase. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. v. 16. n. 2. 1999.

FREYHARDT, C.C. et al. A high-silica zeolite with a 14-tetrahedral-atom pore opening. **Nature**. v. 381, p. 295–298. 1996.

GABELICA, Z.; BLOM, N.; DEROUANE, E.G. Synthesis and characterization of zsm-5 type zeolites: III. A critical evaluation of the role of alkali and ammonium cations. **Applied Catalysis**. v. 5. v. 2. p. 227-248. 1983.

GAIROLA, K.; SMIRNOVA, I. Hydrothermal pentose to furfural conversion and simultaneous extraction with sc-CO₂-kinetics and application to biomass hydrolysates. **Bioresource Technology**. v. 123. p. 592–598. 2012.

GALLO, J. M.; TRAPP, M. A. The Chemical Conversion of Biomass-Derived Saccharides: an Overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v.28. n. 9. p. 1586-1607. 2017

GARCÍA-SANCHO, C. Desidratação de D-xilose para furfural usando diferentes catalisadores de niobia suportados. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 152-153. p. 1-10. 2014.

Gehlawat, J.K. New technology for invert sugar and high fructose syrups from sugarcane. **Indian Journal of Chemical Technology**. v. 8. n. 1. p. 28-32. 2000.

GERASIMOV, D. N. et al. Effect of Zeolite Properties on Dewaxing by Isomerization of Different Hydrocarbon Feedstocks. **Energy Fuels**. v. 33. n. 4. p. 3492-3503. 2019.

GIRISUTA, B.; JANSSEN, L. P.B.M.; HEERES, H. J. Green Chemicals: A Kinetic Study on the Conversion of Glucose to Levulinic Acid. **Chemical Engineering Research and Design**. v. 84. n. 5. p. 339-349. 2006.

GIUDICIANNI, P.; CARDONE, G.; RAGUCCI, R. Cellulose, hemicellulose and lignin slow steam pyrolysis: Thermal decomposition of biomass components mixtures. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 100. p. 213-222. 2013.

GOMEZ, F.N.D.C. et al. PRODUCTION OF 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL (HMF) VIA FRUCTOSE DEHYDRATION: EFFECT OF SOLVENT AND SALTING-OUT. **Braz. J. Chem. Eng.** v.32. 2015.

GOPAL, S.; ZHANG, W.; SMIRNIOTIS, P. G. Comparison of Hydroisomerization and Hydrocracking Reactions of Normal and Branched Octanes over USY and ZSM-12 Catalysts. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 43. p. 2950-2956. 2004.

GOUGAZEH, M.; BUHL, J. Synthesis and characterization of zeolite A by hydrothermal transformation of natural Jordanian kaolin. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**. v. 15. p. 35-42. 2014.

GRAÇA, I. et al. Desilicated NaY zeolites impregnated with magnesium as catalysts for glucose isomerisation into fructose. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 224. p. 660-670. 2018.

GRAND, J.; AWALA, H.; MINTOVA, S. Mechanism of zeolites crystal growth: new findings and open questions. **CrystEngComm**. v. 18. n. 5. p. 650–664. 2016.

GRAND, J.; AWALA, H.; MINTOVA, S. Mechanism of zeolites crystal growth: new findings and open questions. **CrystEngComm**. v. 18. n. 5. p. 650–664. 2016.

GRIGOR'EVA, N.G. et al. Styrene oligomerization catalyzed by zeolites of different structural types. **Petroleum Chemistry**. v. 50. n. 2. p. 129–134. 2010.

GROEN, J.C. et al. Mesoporous beta zeolite obtained by desilication. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 114. p. 93-102. 2008.

GUAN, G. et al. Preparation of Sn- β -zeolite via immobilization of Sn/choline chloride complex for glucose-fructose isomerization reaction. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 38. n. (3). p. 426–433. 2017.

HATTORI, H. Heterogeneous Basic Catalysis. **Chemical Reviews**. v. 95. n. 3. p. 537–558. 1995.

HOLGATE, H. R.; MEYER, J. C.; TESTER, J. W. Glucose hydrolysis and oxidation in supercritical water. **Aiche Journal**. v. 41. n. 3. p. 637-648. 1995.

HU, L. et al. Magnetic lignin-derived carbonaceous catalyst for the dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural in dimethylsulfoxide. **Chemical Engineering Journal**. v. 263. p. 299-308. 2015.

HUANG, Q. et al. Gas-sensing properties of composites of Y-zeolite and SnO₂. **Journal of Materials Science**. v. 53. n. 9. p. 672–6740. 2018.

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

Instituto Nacional da Propriedade Industrial. <http://www.inpi.gov.br/>. Acesso em: 22 de Jul. 2020.

International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). <https://iupac.org//>. Acesso em: 29/07/2019.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). Physical Chemistry Division Commission on Colloid and Surface Chemistry, Subcommittee on Characterization of Porous Solids: "Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)", **Pure Appl. Chem**. v. 66. n. 8. p. 1739–1758. 1994.

ISLAM, M. A. et al. Global Renewable Energy-Based Electricity Generation and Smart Grid System for Energy Security. **Scientific World Journal**. v. 2014. p. 1-13. 2014.

IYOKI, K.; ITABASHI, K.; OKUBO, T. Progress in seed-assisted synthesis of zeolites without using organic structure-directing agents. **Microporous and Mesoporous Materials**. p. 189. p. 22-30. 2014.

International Zeolite Association (IZA). Disponível em <<http://www.izaonline.org/synthesis/Recipes/ZSM-12.html>>. Acesso em 26/07/2019.

JACOBS, P.A.; BALLMONS, R.V. Framework Hydroxyl Groups of H-ZSM-5 Zeolites. **J. Phys. Chem.** v. 86. p. 3050–3052. 1982.

JENNINGS, J. A. et al. Regioselective Baeyer–Villiger oxidation of lignin model compounds with tin beta zeolite catalyst and hydrogen peroxide. **RSC Advances**. v. 7. n. 42. p. 25987–25997. 2017.

JENSEN, V. J.; RUGH, S. Industrial-scale production and application of immobilized glucose isomerase. **Methods in Enzymology**. v. 136. p. 356-370. 1987.

JI, Y.; YANG, H.; YAN, W. Strategies to Enhance the Catalytic Performance of ZSM-5 Zeolite in Hydrocarbon Cracking: A Review. **Catalysts**. v. 7. n. 12. p. 367. 2017.

JIA, D.; ZHOU, L. ZHENG, Y. Properties of a novel thermostable glucose isomerase mined from *Thermus oshimai* and its application to preparation of high fructose corn syrup. **Enzyme and Microbial Technology**. v. 99. p. 1-8. 2017.

JIANG, N. et al. High-silica zeolites for adsorption of organic micro-pollutants in water treatment: A review. **Water Research**. v. 144. p. 145-161. 2018.

JOHAN, E. et al. Natural zeolites as potential materials for decontamination of radioactive cesium. **Procedia Environmental Sciences**. v. 28. p. 52-56. 2015.

KABYEMELA, et al. Kinetics of Glucose Epimerization and Decomposition in Subcritical and Supercritical Water. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 36. p. 1552-1558. 1997.

KAMERLING, J. P. Basics Concepts and Nomenclature Recommendations in Carbohydrate Chemistry. **Comprehensive Glycoscience**. v. 1. p. 1-38. 2007.

KANG, N.Y. et al. The effect of Na₂SO₄ salt on the synthesis of ZSM-5 by template free crystallization method. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 118. n. 1-3. p. 361-372. 2009.

KÄLDSTRÖM, M. et al. Formation of furfural in catalytic transformation of levoglucosan over mesoporous materials. **ChemCatChem**. v. 2. p. 539-546. 2010.

KASSARGY, C. et al. Study of the effects of regeneration of USY zeolite on the catalytic cracking of polyethylene. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 244. p. 704–708. 2019.

KASUNIČ, M. et al. Crystal structure of pure-silica ZSM-12 with tetraethylammonium cations from X-ray powder diffraction data. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 122. n. 3. p. 255–263. 2009.

- KATOVIC, A. et al. Influence of the aluminium content on the acidity and catalytic activity of MTW-type zeolites. **Studies in Surface Science and Catalysis**. v.130. p. 857-862. 2000.
- KAUR, N.; GUPTA, A.K. Applications of inulin and oligofructose in health and nutrition. **J. Biosci.** v. 27. n. 7. p. 703-714. 2002.
- KENTGENS, A.P.M.; SCHOLLE, K.F.M.G.J.; VEEMAN, W.S. Effect of Hydration on the Local Symmetry Around Aluminum in ZSM-5 Zeolites Studied by Aluminum-27 Nuclear Magnetic Resonance. **J. Phys. Chem.** v. 87, p. 4357–4360. 1983.
- KIRK, T. K.; FARREL, R. L. Enzymatic combustion: the microbial degradation of lignin. **Annual Review Microbiology**. v. 41. p. 465-505. 1987.
- KNUDSEN, N. et al. Tin-zeolites, syntheses and ionic conductivity. **Solid State Ionics**. v. 61. n. 3. p. 153–161. 1993.
- KOSANOVIĆ, C. et al. Mechanochemistry of zeolites. Part 4: Influence of cations on the rate of amorphization of zeolite A by ball milling. **Zeolites**. v. 15. n. 7. p. 632-636. 1995.
- KOSINOV, N. et al. Engineering of Transition Metal Catalysts Confined in Zeolites. **Chemistry of Materials**. v.30. n. 10. p. 3177-3198. 2018.
- KRESGE, C.T. et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**. v. 359. p. 710–712. 1992.
- KRUSCHITZ, A.; NIDETZKY, B. Reactive extraction of fructose for efficient separation of sucrose-derived glucosides produced by enzymatic glycosylation. **Green Chemistry**. v. 22.p. 4985-4994. 2020.
- LA PIERRE, R. B. et al. The framework topology of ZSM-12: A high-silica zeolite. **Zeolites**. v. 5. n. 6. p. 346–348. 1985.
- LANGE, J.P., et al., Furfural-a promising platform for lignocellulosic biofuels. **ChemSusChem**. v. 5. p. 150-166. 2012.
- LANZIANO, C. S. et al. Catalytic Conversion of Glucose Using TiO₂ Catalysts. **Chemical engineering transactions**. v. 37. p. 589-594. 2014.
- LI, G.; PIDKO, E.A.; HENSEN, E.J.M. Synergy between Lewis acid sites and hydroxyl groups for the isomerization of glucose to fructose over Sn-containing zeolites: a theoretical perspective. **Catal. Sci. Technol.** v. 4. p. 2241-2250. 2014.
- LIMA, D.M. et al. Fructose syrup: a biotechnology asset. **Food Technol. Biotechnol.** v. 49. n. 4. p. 424-434. 2011.
- LIU, C. et al. Efficient Aerobic Oxidation of Glucose to Gluconic Acid over Activated Carbon-Supported Gold Clusters. **ChemSusChem**. v. 10. n. 9. p. 1976-1980. 2017.

- LIU, C. et al. The significant effects of the alkali-metal cations on ZSM-5 zeolite synthesis: From mechanism to morphology. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 183. p. 30-36. 2014.
- LOBRY DE BRUYN C.A., ALBERDA VAN EKENSTEIN W. Action des alcalis sur les Sucres Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas. **Journal of the Royal Netherlands Chemical Society**. v. 14. p. 203-216. 1895.
- LOERBROKS, C.; RINALDI, R.; THIEL, W. The Electronic Nature of the 1,4- β - Glycosidic Bond and Its Chemical Environment: DFT Insights into Cellulose Chemistry. **Chemistry A European Journal**. v. 19. n. 48. p. 16282-16294. 2013.
- LU, H. et al. Investigation of the strengthening process for liquid hot water pretreatments. **Energy Fuels**. v. 30. p. 1103-1108. 2016.
- LU, P.; VILLAESCUSA, L.A.; CAMBLOR, M.A. Driving the Crystallization of Zeolites. **Chemical record**. v.18. n. 7-8. p. 713-723 2018.
- MAL, N. K. et al. Sn-ZSM- 12, a new, large pore MTW type tin-silicate molecular sieve: synthesis, characterization and catalytic properties in oxidation reactions. **Catalysis Letters**. v. 33. p. 387-394. 1995a.
- MAL, N.K. et al. Synthesis of Al-free Sn-containing molecular sieves of MFI MEL and MTW types and their catalytic activity in oxidation reactions. **Studies in Surface Science and Catalysis**. v. 94. p. 317-324. 1995b.
- MALESTER, I. A.; GREEN, M.; SHELEF, G. Kinetics of Dilute Hydrolysis of Cellulose originating from Municipal Waste. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 31. n. 8. p. 1998-2003. 1992.
- MARIANOU, A. A. et al. Isomerization of Glucose into Fructose over Natural and Synthetic MgO Catalysts. **ACS Sustainable Chem. Eng.** v. 6. p. 16459–16470. 2018.
- MASIH, et al. Catalytic dehydration of ethanol-to-ethylene over Rho zeolite under mild reaction conditions. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 282. p. 91–99. 2019.
- MASOUMIFARD, N.; KALIAGUINE, S.; KLEITZ, F. (2016). Synergy between structure direction and alkalinity toward fast crystallization, controlled morphology and high phase purity of ZSM-12 zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 227. p. 258–271. 2016.
- MENG, X.; NAWAZ, F.; XIAO, F. Templating route for synthesizing mesoporous zeolites with improved catalytic properties. **Nano Today**. v. 4, p. 292-301. 2009.
- MILLINI, R. Beyond trial and error for zeolite catalysts. **Science**. v. 355. n. 6329. p. 1028–1028. 2017.
- MITRA, A. et al. Synthesis of pure-silica MTW powder and supported films. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 54. n.1-2. p. 175–186. 2002.

MOLINER, M. State of the art of Lewis acid-containing zeolites: lessons from fine chemistry to new biomass transformation processes. **Dalton Trans.** v. 43. p. 4197-4208. 2014.

MOLINER, M.; REY, F.; CORMA, A. Towards the rational design of efficient organic structure-directing agents for zeolite synthesis. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.** v.52. n. 52. p. 13880-13889. 2013.

MOLINER, M.; ROMÁN-LESHKOV, Y.; DAVIS, M.E. Tin-containing zeolites are highly active catalysts for the isomerization of glucose in water. **Proc. Nat. Acad. Sci.**

MOREAU, C. et al. Isomerization of glucose into fructose in the presence of cation-exchanged zeolites and hydrotalcites, **Appl. Catal. A: Gen.** v. 193. p. 257–264. 2000.

NELSON, D. L.; COX, M. M. **Principios de Bioquímica de Lehninger.** 6. ed. Porto alegre. Artmed. 2014.

NEMETH et al. Synthesis and characterization of Sn-Beta as a selective oxidation catalyst. **Studies in Surface Science and Catalysis.** v. 154. p. 2626-2631. 2014.

OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. S. Hidrólise Enzimática de Biomassa. **Química Nova.** v. 33 n. 7. p. 1549-1558. 2010.

OLSON, N. et al. Utilizing imogolite nanotubes as a tunable catalytic material for the selective isomerization of glucose to fructose. **Catalysis Today.** v.323. p.69-75. 2019.

OSMUNDSEN, C. M. et al. Tin-containing silicates: structure–activity relations. **Proceedings the Royal of Society A.** v. 468.p. 2000-2016. 2012.

PAKSUNG, N. et al. Structural Effects of Cellulose on Hydrolysis and Carbonization Behavior during Hydrothermal Treatment. **ACS Omega.** v. 5.n. 21.p. 12210-12223. 2020.

PAL, N.; BHAUMIK, A. Soft templating strategies for the synthesis of mesoporous materials: inorganic, organic-inorganic hybrid and purely organic solids. **Adv. Colloid Interface Sci.** v. 21. p. 189-190. 2013.

PALKOVITS, R.; DELIDOVICH, I. Catalytic Isomerization of Biomass-Derived Aldoses: A Review. **ChemSusChem.** v.9 n.6. p.547-561. 2016.

PIMENTEL, D. et al. Biofuel impacts on world food supply: Use of fossil fuel, and water resources. **Energies,** v. 1. Nn. 2. p. 41-78. 2008.

POČKAJ, M. et al. Structural investigations in pure-silica and Al-ZSM-12 with MTEA or TEA cations. **Microporous and Mesoporous Materials.** v. 263. p. 236–242. 2018.

POURAHMAD, A.; MEHMANDOUST, G. Preparation of ZSM-12 Zeolite from RHS and Its Application for Synthesis of n-type ZnO Semiconductor Nanoparticles: A Green Chemistry Approach. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials.** v. 28. n. 6. p. 2213–2220. 2018.

- QU, H. et al. Metal-organic framework containing Brønsted acidity and Lewis acidity for efficient conversion glucose to levulinic acid. **Fuel Processing Technology**. v.193. p.1-6. 2019.
- REN, N. et al. Controllable and SDA-free synthesis of sub-micrometer sized zeolite ZSM-5. Part 2: Influence of sodium ions and ageing of the reaction mixture on the chemical composition, crystallinity and particulate properties of the products. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 147. p. 229-241. 2012.
- RITSCH, et al. High-Resolution Electron Microscopy Study of ZSM-12 (MTW). **Chem. Mater**. v. 10. n. 12. p. 3958-3965. 1998.
- ROMÁN-LESHKOV, Y. et al. Mechanism of glucose isomerization using a solid Lewis acid catalyst in water. **Angew Chem Int Ed Engl**. v. 49. n. 47. p. 8954-8957. 2010.
- ROSINSKI, E. J.; RUBIN, M. K. Crystalline Zeolite ZSM-12. U.S. Patente 3832449. 1974.
- RUSANEN, A. et al. Catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural over biomass-based activated carbon catalyst. **Catalysis Today**. 2019.
- SACA, S.; UENO, T. Chemical conversion of various celluloses to glucose and its derivatives in supercritical water. **Cellulose**. v. 6. n. 3. p. 177–191. 1999.
- SAIRANEN, E.; KARINEN, R.; LEHTONEN, J. Comparison of solid acid-catalyzed and autocatalyzed C5 and C6 sugar dehydration reactions with water as a solvent. **Catalysis Letters**. v. 144. p. 1839-1850. 2014.
- SAND, L. B.; MUMPTON, F. A. Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use. **Clays and Clay Minerals**. v. 27. n. 4. p. 309-310. 1979.
- SARAVANAMURUGAN, S. et al. Efficient Isomerization of Glucose to Fructose over Zeolites in Consecutive Reactions in Alcohol and Aqueous Media. **J. Am. Chem. Soc**. v. 135. n. 14. p. 5246-5249. 2013.
- SEBASTIAN, J. et al. Catalytic conversion of glucose to small polyols over a binary catalyst of vanadium modified beta zeolite and Ru/C. **Journal of Energy Chemistry**. v. 34. p. 88-95. 2019.
- SIDDIQUI, I. Polarographic investigation of kinetics of inversion of sucrose. **Rasayan Journal of Chemistry**. v.3. n. 2. p. 255-259. 2010.
- SHI, X. et al. Catalytic conversion of xylose to furfural over the solid acid/ZrO₂-Al₂O₃/SBA-15 catalysts. **Carbohydrate Research**. v. 346. n. 4. p. 480-487. 2011.
- SINGH, B.K. et al. Template free facile synthesis of mesoporous mordenite for bulky molecular catalytic reactions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 57. p. 363–369. 2018.
- SINGH, R. S. et al. Biocatalytic strategies for the production of high fructose syrup from inulin. **Bioresource Technology**. v. 260. p. 395–403. 2018.

SMAIL, H.; SHAREEF, K.; RAMLI, Z. Synthesis of Mesoporous Mordenite Zeolite by Different Natural Raw Materials. **Australian Journal of Basic and Applied Sciences**. p. 27-34. 2017.

SONG, B.; YU, Y.; WU, H. Tuning glucose decomposition in hot-compressed gamma valerolactone/water mixtures: From isomerization to dehydration. **Fuel**. v. 238. p. 225. 2019.

SOUZANCHI, S. et al. Catalytic isomerization of glucose to fructose using heterogeneous solid Base catalysts in a continuous-flow tubular reactor: Catalyst screening study. **Catalysis Today**. v. 319. p. 76-83. 2019.

SOUZANCHI, S. et al. Catalytic isomerization of glucose to fructose using heterogeneous solid Base catalysts in a continuous-flow tubular reactor: Catalyst screening study. **Catalysis Today**. v. 319. p. 76-83. 2019.

STEINBACH, D.; KRUSE, A.; SAUER, J. Pretreatment technologies of lignocellulosic biomass in water in view of furfural and 5-hydroxymethylfurfural production- A review. **Biomass Conversion and Biorefinery**. Vv.7. n. 2. p. 247-274. 2017.

SUBSADSANA, M. et al. Bifunctional ZSM-5/hydrotalcite composite for enhanced production of 5-hydroxymethylfurfural from glucose. **New Journal of Chemistry**. v. 43. n. 24. p. 9483-9490. 2019.

TADROS, T.F. **Applied Surfactants. Principles and Applications**. Weinheim (República Federal Alemana): Wiley-VCH; 2005.

TAHERZADEH, M. J.; KARIMI, K. Acid-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: a review. **Bioresources**. v. 2. n. 3. p. 472-499. 2007.

TAHERZADEH, M. J.; KARIMI, K. Enzymatic-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: A review. **Bioresources**. v. 2. n. 4. p. 707-738. 2007.

TAN, B.; RANKIN, S.E. Study of the Effects of Progressive Changes in Alkoxysilane Structure on Sol-Gel Reactivity. **Journal Physical Chemistry**. v. 110. 45. ed. p. 22353-22364. 2006.

TEJADO, A.; PEÑA, C.; LABIDI, J.; ECHEVERRIA, J. M.; MONDRAGON, I. Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. **Bioresource Technology**. v. 98. p. 1655-1663. 2007.

TOSHEVA, L.; VALTCHEV, V.P. Nanozeolites: Synthesis, Crystallization Mechanism, and Applications. **Chemistry of Materials**. v. 17. n. 10. p. 2494-2513. 2005.

TSAPLIN, D. E. et al. Synthesis of ZSM-12 Zeolites with New Templates Based on Salts of Ethanolamines. **Russian Journal of Applied Chemistry**. v. 91. n. 12. p. 1957-1962. 2018.

TSITSISHVILI, G.V. Molecular Sieves. **American Chemical Society**. p. 291-298. 1973.

U.S. Energy Information Administration. **Crude Oil Prices: West Texas Intermediate (WTI) - Cushing, Oklahoma [ACOILWTICO]**. retrieved from FRED, Federal Reserve Bank of St. Louis; <https://fred.stlouisfed.org/series/ACOILWTICO>. July 23, 2020.

United States Patent and Trademark Office. <https://www.uspto.gov/>. Acesso em: 22 de Jul. 2020. v. 107. p. 6164–6168. 2010.

VALEA Á., GONZÁLEZ M.L. **Comportamiento de los Tensioactivos en Disolución**. Bilbao: Editorial Universidad del País Vasco; 1990.

VALTCHEV, V.P.; TOSHEVA, L. Porous Nanosized Particles: Preparation, Properties, and Applications. **Chemical Reviews**. v. 113. n. 8. p. 6734–6760. 2013.

VANHOLME, R. et al. Lignin Biosynthesis and Structure. **Plant Physiology**. v. 153. p. 895–905. 2010.

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

VÉDRINE, J.C. Acid–base characterization of heterogeneous catalysts: an up-to-date overview. **Research on Chemical Intermediates**. v. 41. n. 12. p. 9387–9423. 2015.

VOET, D.; VOET, J. G. **Principles of Biochemistry**. 4th edition. New York. 2004. John Wiley & Sons. 2004.

WANG, H.L. Graphene oxide catalyzed dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural with isopropanol as cosolvent. **ChemCatChem**. v. 6. p. 728–732. 2014.

WANG, Y. et al. Insights into the organotemplate-free synthesis of zeolite catalysts. **Engineering**. v. 3. n. 4. p. 567–574. 2017.

WEI, Y. et al. Tailoring and visualizing the pore architecture of hierarchical zeolites. **Chemical Society Reviews**. v. 44. p. 7234–7261. 2015.

World Intellectual Property Organization. <https://patentscope.wipo.int/search/pt/search.jsf>. Acesso em: 22 de Jul. 2020.

WU, W. et al. Methylation of naphthalene on MTW-type zeolites. Influence of template origin and substitution of Al by Ga. **Applied Catalysis A: General** v. 375. n. 2. p. 279–288. 2010.

WULFF, G.; SARHAN, A. Use of polymers with enzyme-analogous structures for the resolution of racemates. **Angew. Chem. Int. Ed. Eng.** v. 11. p. 341. 1972.

XIA, M. et al. Synergistic effects and kinetic evidence of a transition metal-tin modified Beta zeolite on conversion of Miscanthus to lactic acid. **Applied Catalysis A: General**. v. 583. p. 117–126. 2019.

- XIANG, M.; WU, D. Facile preparation of pore- and morphology-controllable ETS-10 zeolite with enhanced biomass hydrogenation activity. **Chemical Engineering Journal**. v. 369. p. 180-194. 2019.
- XU, H. et al. Hydrothermal Synthesis of Sn-Beta Zeolites in F-Free Medium. **Inorganic Chemistry Frontiers**. v. 5. p. 2763-2771. 2018.
- YABUSHITA, M. et al. Selective Glucose-to-Fructose Isomerization in Ethanol Catalyzed by Hydrotalcites. **ACS Catalysis**. v. 9. n. 3. p. 2101-2109. 2019.
- YANG, W. et al. The optimization of formic acid hydrolysis of xylose in furfural production. **Carbohydrate Research**. v. 357. p. 53–61. 2012.
- YAN, Y. et al. Pure-Silica Zeolite Low-k Dielectric Thin Films. **Advanced Materials**. v.13. n. 10. p. 746-749. 2001.
- YOO, K. et al. TEABr directed synthesis of ZSM-12 and its NMR characterization. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 60. n. 3. p. 57-68. 2003.
- YU, D.; AIHARA, M.; ANTAL-JUNIOR, M. J. Hydrogen production by steam reforming glucose in supercritical water. **Energy Fuels**. v. 7. n. 5. p. 574-577. 1993.
- YU, Y.; WU, H. Significant Differences in the Hydrolysis Behavior of Amorphous and Crystalline Portions within Microcrystalline Cellulose in Hot-Compressed Water. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 49. p. 3902-3909. 2010.
- ZAAROUR, M., B. et al. Progress in zeolite synthesis promotes advanced applications. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 189. p.11-21. 2014.
- ZAKRZEWSKA, M.; BOGEL-ŁUKASIK, E.; BOGEL-ŁUKASIK, R. Ionic liquid-mediated formation of 5-hydroxymethylfurfurals-A promising biomass-derived building block. **Chemical Reviews**. v.111. n. 2. p. 397-417. 2011.
- ZHOU, H. et al. Organotemplate-free Hydrothermal Synthesis of SUZ-4 Zeolite: Influence of Synthesis Conditions. **Chinese Journal of Chemical Engineering**. v.22. p. 120-126. 2014.
- ZHU, Z. et al. Sn-Beta zeolite hydrothermally synthesized via interzeolitetransformation as efficient Lewis acid catalyst. **Journal of Catalysis**. v. 352. p. 1-12. 2017.
- ZOU, X. et al. Catalytic dehydration of hexose sugars to 5-hydroxymethylfural. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**. v. 13. p. 153-173. 2019.

APÊNDICES

Apêndice A - Planilhas de Síntese Zeólita ZSM-12 e Sn-ZSM-12 de pura sílica

Figura A1: Planilha de Síntese da zeólita ZSM-12 de pura sílica.

Planilha para a Síntese de:		MTW	(ZSM-12)	AMOSTRA	N_patente			
Componentes da Reação	TEAOH	SnO2	Na2O	Al2O3	SiO2	HCl	H2O	M. Molar
	0,464	0,000	0,07424	0	1	0,000	9,752042	
Composição do Gel:	6,25	0,00	1,0000	0	13,47	0,0000	131,36	4158,74
Composição - Sementes:	0	0	1	1	72	0	0	4489,70
% Sementes	0	%						
Massa de Gel	100	g						
Massas de Componentes	22,1311	0,0000	1,4904	0,0000	19,4597	0,0000	56,9189	M. total 100,0000
Massa de Sementes			0,0000	0,0000	0,0000		0,0000	0,0000
Massa de Sólido Teórico =	19,4597	g						
Reagentes/Composição:	TEAOH	SnO2	Na2O	Al2O3	SiO2	HCl	H2O	M. Molar
TEAOH	0,4000						0,6000	147,26
SnCl4.5H2O		0,4299				0,4160	0,1541	150,71
Metassilicato de Na (Carlo Erba)			0,2450		0,4750		0,2800	61,98
Al2O3 - [Al2(SO4)3.18H2O]				0,2117		0,2271	0,5612	101,96
SiO2 gel Merck					0,9300		0,0700	60,08
Silicato de Na (QUIMESP)			0,0786		0,2764		0,6450	60,08
HCl						1,0000	0,0000	36,46
H2O							1,0000	18,02
Sementes			0,0138	0,0227	0,9635		0,0000	4489,70
Cálculo das Massas de Reagentes								
								Mas. Total Pesado
TEAOH	22,1311						33,1967	55,3278
SnCl4.5H2O		0,0000				0,0000	0,0000	0,0000 g
Metassilicato de Na (Carlo Erba)			1,4904		2,8895		1,7033	6,0831
Al2O3 - [Al2(SO4)3.18H2O]				0,0000		0,0000	0,0000	0,0000 g
SiO2 gel Merck					16,5702		1,2472	17,8174
HCl						0,0000		0,0000 g
H2O							20,7717	20,772 g
Sementes								0,0000 g
subtotais	22,1311	0,0000	1,4904	0,0000	19,4597	0,0000	56,9189	99,9999 g
							Total	100,0000 (sem seed)
Parametros de Síntese							Total	100,0000 (c/seed)
Razão Molar R/SiO2	0,46							Pesado
Razão Molar OH/SiO2	0,148				30% H2O	6,2315 g		6,2316 g
Razão Molar SiO2/Al2O3	#DIV/0!				30% H2O	6,2315 g		6,2315 g
Razão Molar M+/SiO2	0,15				30% H2O	6,2315 g		6,2315 g
Razão Molar K/(Na+K)	0,00				10% H2O	2,0772 g		2,0772 g
Razão Molar H2O/SiO2	9,75				total	20,7717 g		20,7718 g
% Sementes no gel	0,00							
Temperatura (oC)	175							
Tempo (h)	10							
Agitação (rpm)	0							
Procedimento de mistura								
i) Dissolver o Metassilicato de sódio em 30% de Água (Solução. A)								
ii) Adicionar TEOAH a solução A e Agitar por 3 horas (solução A-B)								
iii) Dissolver a sílica gel em 70% de água (Solução C)								
iv) Misturar a solução C na mistura da solução A-B e agitar por 3 horas								

Figura A2: Planilha de Síntese Sn-ZSM-12 – TEOAH.

Planilha para a Síntese de:		Sn-MTW	(Sn-ZSM-12)	AMOSTRA	Sn-ZSM-12			
Componentes da Reação	TEAOH	SnO2	Na2O	EtOH	SiO2	HCl	H2O	M. Molar
	0,133	0,010	0,05	4	1	0,040	30	
Composição do Gel:	0,133	0,0100	0,0500	4	1	0,0400	30	810,61
Composição - Sementes:	0	0	0	0	1	0	0	60,08
% Sementes	10	%						
Massa de Gel	100	g						
Massas de Componentes	2,4162	0,1859	0,3823	#####	7,4117	0,1799	66,6905	M. total 100,0000
Massa de Sementes			0,0000	0,0000	0,7412		0,0000	0,7412
Massa de Solido Teórico =	8,3388	g						
Reagentes/Composição:	TEAOH	SnO2	Na2O	EtOH	SiO2	HCl	H2O	M. Molar
TEAOH	0,4000						0,6000	147,26
SnCl4.5H2O		0,4299				0,4160	0,1541	150,71
NaOH (Na2O.1,09H2O)			0,7590				0,2410	61,98
Etanol, abs				1,0000				46,07
SiO2 gel Merck					0,9300		0,0700	60,08
TEOS, 98%				0,8846	0,2884		-0,1730	60,08
HCl						1,0000	0,0000	36,46
H2O							1,0000	18,02
Sementes			0,0000	0,0000	1,0000		0,0000	60,08
Cálculo das Massas de Reagentes								
							Mas. Total	Pesado
TEAOH	2,4162						3,6242	6,0404
SnCl4.5H2O		0,1859				0,1799	0,0666	0,4325
TEOS, 98%				#####	7,4117		-4,4458	25,6994
Etanol, abs				0,0000				0,0000
NaOH			0,3823				0,1214	0,5037
HCl						0,0000		0,0000
H2O							67,3241	67,324
Sementes								0,7412
subtotais	2,4162	0,1859	0,3823	#####	7,4117	0,1799	66,6905	74,5381
							Total	100,0000 (sem seed)
Parametros de Síntese							Total	100,7412 (c/seed)
Razão Molar R/SiO2	0,13							Pesado
Razão Molar OH/SiO2	0,193				40% H2O	26,9296 g		26,9296 g
Razão Molar SiO2/Al2O3	0				30% H2O	20,1972 g		20,1972 g
Razão Molar M+/SiO2	0,12				30% H2O	20,1972 g		20,1972 g
Razão Molar K/(Na+K)	0,17					g		g
Razão Molar H2O/SiO2	30,00				total	67,3241 g		67,324 g
% Sementes no gel	0,74							
Temperatura (oC)	160							
Tempo (h)	96							
Agitação (rpm)	0							
Procedimento de mistura								
i) Dissolver o NaOH em 40% H2O da síntese e adicionar a solução de TEOAH, agitar por 3 horas								
ii) Adicionar o TEOS na solução do item (i), agitar por 3 horas;								
iii) Dispensar as sementes em 10% H2O e colocar no ultrassom por 1 hora e em seguida adicionar a solução (ii) e agitar por 30 min;								
iv) Adicionar o SnCl4.5H2O previamente dissolvido nos 30% H2O restantes a solução do item (II), agitar por 30 min;								

Figura A3: Planilha de Síntese Sn-ZSM-12 – TEABr.

Planilha para a Síntese de:		Sn-MTW	(SnZSM-12)	AMOSTRA	Sn-ZSM-12				
Componentes da Reação	TEABr	SnO2	Na2O	EtOH	SiO2	HCl	H2O	M. Molar	
	0,133	0,010	0,1165	4	1	0,040	30		
Composição do Gel:	0,133	0,0100	0,1165	4	1	0,0400	30	823,10	
Composição - Sementes:	0	0	0	0	1	0	0	60,08	
% Sementes	10	%							
Massa de Gel	100	g							
Massas de Componentes	3,3959	0,1831	0,8773	#####	7,2993	0,1772	65,6787	M. total 100,0000	
Massa de Sementes			0,0000	0,0000	0,7299		0,0000	0,7299	
Massa de Sólido Teórico =	8,2123	g							
Reagentes/Composição:	TEABr	SnO2	Na2O	EtOH	SiO2	HCl	H2O	M. Molar	
TEABr, 98% Sigma	0,9800						0,0200	210,16	
SnCl4.5H2O		0,4299				0,4160	0,1541	150,71	
NaOH (Na2O.1,09H2O)			0,7590				0,2410	61,98	
Etanol, abs				1,0000				46,07	
SiO2 gel Merck					0,9300		0,0700	60,08	
TEOS, 98%				0,8846	0,2884		-0,1730	60,08	
HCl						1,0000	0,0000	36,46	
H2O							1,0000	18,02	
Sementes			0,0000	0,0000	1,0000		0,0000	60,08	
Cálculo das Massas de Reagentes									
							Mas. Total	Pesado	
TEABr, 98% Sigma	3,3959						0,0693	3,4652	3,4652
SnCl4.5H2O		0,1831				0,1772	0,0656	0,4259	0,4259 g
TEOS, 98%				#####	7,2993		-4,3784	25,3095	25,31
Etanol, abs				0,0000				0,0000	g
NaOH			0,8773				0,2785	1,1558	1,1558 g
HCl						0,0000		0,0000	g
H2O							69,6436	69,6436	69,644 g
Sementes								0,7299	0,7299 g
subtotais	3,3959	0,1831	0,8773	#####	7,2993	0,1772	65,6787	#####	g
							Total	100,0000	(sem seed)
Parametros de Síntese							Total	100,7299	(c/seed)
Razão Molar R/SiO2	0,13							Pesado	
Razão Molar OH/SiO2	0,193				40% H2O	27,8575 g		27,8575 g	
Razão Molar SiO2/Al2O3	0				30% H2O	20,8931 g		20,8931 g	
Razão Molar M+/SiO2	0,25				30% H2O	20,8931 g		20,8931 g	
Razão Molar K/(Na+K)	0,08							g	g
Razão Molar H2O/SiO2	30,00				total	69,6436 g		69,6437 g	
% Sementes no gel	0,72								
Temperatura (oC)	150								
Tempo (h)	168								
Agitação (rpm)	250								
Procedimento de mistura									
i) Dissolver o NaOH em 30% H2O da síntese e adicionar a solução de TEABr + 30% da H2O, agitar por 1 hora									
ii) Adicionar o TEOS na solução do item 1, agitar por 3 horas;									
iii) Dispensar as sementes em 10% H2O e colocar no ultrasom por 1 hora e em seguida adicionar a solução (ii) e agitar por 30 min;									
iv) Adicionar o SnCl4.5H2O previamente dissolvido nos 30% H2O restantes a solução do item (iii), agitar por 30 min;									

Figura A4: Planilha de Síntese Sn-ZSM-12 – MTEACI.

Planilha para a Síntese de:		Sn-MTW	(Sn-ZSM-12)	AMOSTRA	Sn-ZSM-12			
Componentes da Reação	MTEACl	SnO2	Na2O	EtOH	SiO2	HCl	H2O	M. Molar
	0,133	0,010	0,1165	4	1	0,040	30	
Composição do Gel:	0,133	0,0100	0,1165	4	1	0,0400	30	815,32
Composição - Sementes:	0	0	0	0	1	0	0	60,08
% Sementes	10	%						
Massa de Gel	100	g						
Massas de Componentes	2,4743	0,1848	0,8856	#####	7,3689	0,1789	66,3053	M. total 100,0000
Massa de Sementes			0,0000	0,0000	0,7369		0,0000	0,7369
Massa de Solido Teórico =	8,2906	g						
Reagentes/Composição:	MTEACl	SnO2	Na2O	EtOH	SiO2	HCl	H2O	M. Molar
MTEACl, 97% Sigma	0,9700						0,0300	151,68
SnCl4.5H2O		0,4299				0,4160	0,1541	150,71
NaOH (Na2O.1,09H2O)			0,7590				0,2410	61,98
Etanol, abs				1,0000				46,07
SiO2 gel Merck					0,9300		0,0700	60,08
TEOS, 98%				0,8846	0,2884		-0,1730	60,08
HCl						1,0000	0,0000	36,46
H2O							1,0000	18,02
Sementes			0,0000	0,0000	1,0000		0,0000	60,08
Cálculo das Massas de Reagentes								
								Mas. Total Pesado
MTEACl, 97% Sigma	2,4743						0,0765	2,5508 2,5508
SnCl4.5H2O		0,1848				0,1789	0,0663	0,4300 0,43 g
TEOS, 98%				#####	7,3689		-4,4202	25,5509 25,551
Etanol, abs				0,0000				0,0000 g
NaOH			0,8856				0,2812	1,1668 1,1668 g
HCl						0,0000		0,0000 g
H2O							70,3015	70,3015 70,302 g
Sementes								0,7369 0,7369 g
subtotais	2,4743	0,1848	0,8856	#####	7,3689	0,1789	66,3053	##### g
							Total	100,0000 (sem seed)
Parametros de Síntese							Total	100,7369 (c/seed)
Razão Molar R/SiO2	0,13							Pesado
Razão Molar OH/SiO2	0,193							
Razão Molar SiO2/Al2O3	0				40% H2O	28,1206 g		28,1206 g
Razão Molar M+/SiO2	0,25				30% H2O	21,0904 g		21,0904 g
Razão Molar K/(Na+K)	0,08				30% H2O	21,0904 g		21,0904 g
Razão Molar H2O/SiO2	30,00				total	70,3015 g		70,3014 g
% Sementes no gel	0,73							
Temperatura (oC)	150							
Tempo (h)	168							
Agitação (rpm)	250							
Procedimento de mistura								
i) Dissolver o NaOH em 30% H2O da síntese e adicionar a solução de MTEACl + 30% da H2O, agitar por 1 hora								
ii) Adicionar o TEOS na solução do item 1, agitar por 3 horas;								
iii) Dispensar as sementes em 10% H2O e colocar no ultrassom por 1 hora e em seguida adicionar a solução (ii) e agitar por 30 min;								
iv) Adicionar o SnCl4.5H2O previamente dissolvido nos 30% H2O restantes a solução do item (iii), agitar por 30 min;								

Apêndice B - Planilhas de cálculos de conversão da glicose e seletividade e rendimento de frutose.

Figura B1: Planilha de cálculos da conversão da solução de 5, 10, 20 e 40% de glicose.

Solução 5% glicose (50000PPM) -SC			Conversão (%)			SOL.10%			Conversãc		
Tempo	Conc. PPM					Tempo	Conc. PPM				
1H	44955,63			10,08875		1H	34273,91			65,72609	
2H	44087,97			11,82406		2H	33059,84			66,94016	
3H	43515,94			12,96813		3H	31581,72			68,41828	
Solução 5% glicose (50000PPM) MTW-Sn 0,005			Conversão (%)			Sol. 20%					
Tempo	Conc. PPM					Tempo	Conc. PPM				
1H	38158,44			23,68313		1H	39677,19			80,16141	
2H	37461,41			25,07719		2H	34865			82,5675	
3H	36670,78			26,65844		3H	32418,59			83,7907	
Solução 5% glicose (50000PPM) MTW-Sn 0,01			Conversão (%)			Sol. 40%					
Tempo	Conc. PPM					Tempo	Conc. PPM				
1H	41052,81			17,89438		1H	34081,25			91,47969	
2H	40948,91			18,10219		2H	34865,47			91,28363	
3H	37686,72			24,62656		3H	34965,31			91,25867	
Solução 5% glicose (50000PPM) MTW-Sn 0,015			Conversão (%)								
Tempo	Conc. PPM										
1H	48429,38			3,14125							
2H	47450,16			5,099688							
3H	45985,16			8,029688							

Figura B2: Planilha de cálculos de seletividade e rendimento de frutose a partir da reação de isomerização da solução de glicose à 5% a 120 °C.

Concentração Frutose -SC		Seletividade(%)		Rendimento (%)	
Tempo	Conc. PPM				
1H	1423,65		3,3		3,2
2H	5590,653		14,5		12,7
3H	5057,735		13,2		11,6
Concentração Frutose -Sn-0,005					
Tempo	Conc. PPM				
1H	9181,734		31,7		24,1
2H	8530,614		29,5		22,8
3H	7928,675		27,6		21,6
Concentração Frutose -Sn-0,01					
Tempo	Conc. PPM				
1H	6823,873		20		16,6
2H	6874,124		20,2		16,8
3H	6215,757		19,8		16,5
Concentração Frutose -Sn-0,015					
Tempo	Conc. PPM				
1H	4819,787		11		10
2H	5211,813		12,3		11
3H	4796,740		11,6		10,4

Figura B3: Planilha de cálculos de seletividade e rendimento de frutose a partir da reação de isomerização da solução de glicose à 10, 20 e 40% a 120 °C.

SOL.10%		Seletividade (%)		Rendimento (%)	
Tempo	Conc. PPM				
1H	7118,249	26,2		21	
2H	6739,885	25,6		20,4	
3H	5991,827	23,4		19	
Sol. 20%					
Tempo	Conc. PPM				
1H	8186,937	26		20,6	
2H	5349,497	18,1		15,3	
3H	5376,939	19,9		16,6	
Sol. 40%					
Tempo	Conc. PPM				
1H	5215,852	18,1		15,3	
2H	3971,346	12,9		11,4	
3H	4726,888	15,6		13,5	

Apêndice C– Cromatogramas HPLC

Tabela C1: Tempo de retenção dos compostos durante a análise cromatográfica apartir de solução de glicose à 5%.

Composto	Tempo _{ret.} (min)
Glicose	8.3
Frutose	9.9

Figura C1: Cromatograma da reação de solução de glicose à 5% na presença de catalisador Sn-ZSM-12(a) à 120 °C em 1 hora de reação, formando frutose.

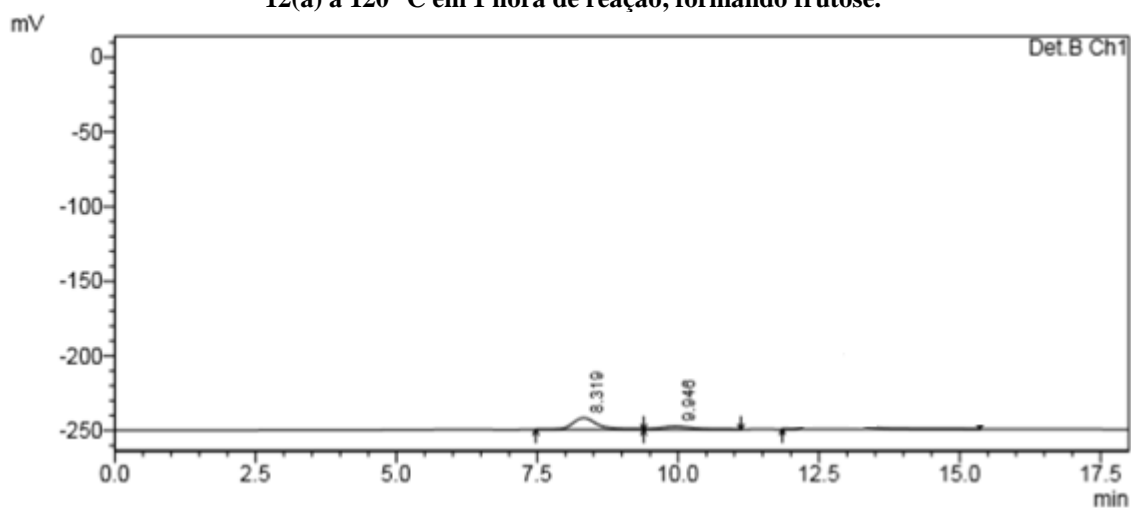


Figura C2: Cromatograma da reação de solução de glicose à 10% na presença de catalisador Sn-ZSM-12(a) à 120 °C em 1 hora de reação, formando frutose.

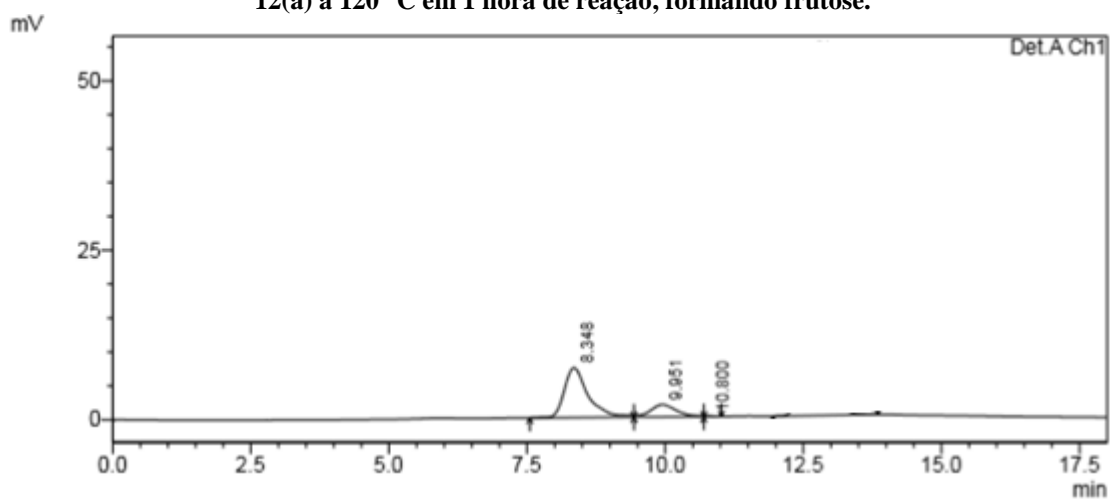


Figura C3: Cromatograma da reação de solução de glicose à 20% na presença de catalisador Sn-ZSM-12(a) à 120 °C em 1 hora de reação, formando frutose.

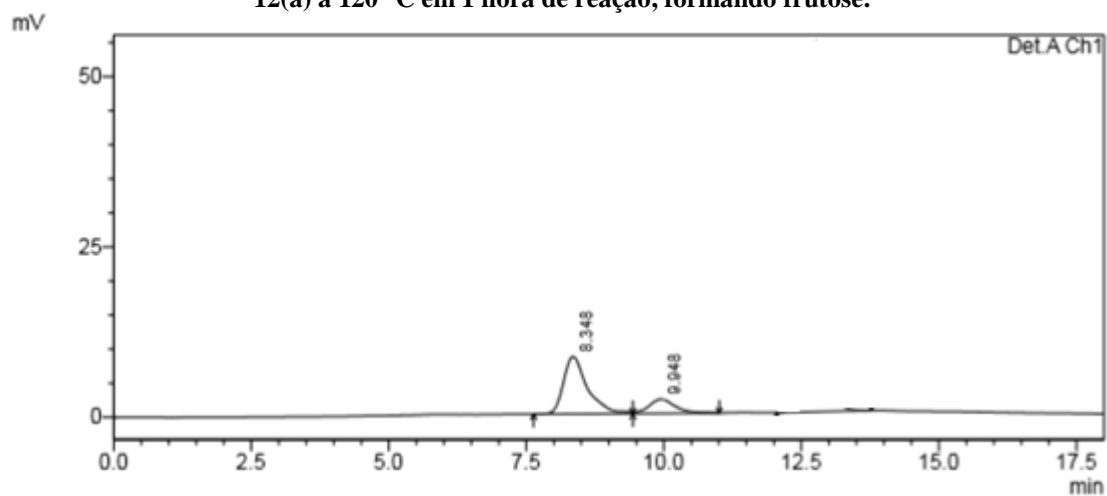


Figura C4: Cromatograma da reação de solução de glicose à 40% na presença de catalisador Sn-ZSM-12(a) à 120 °C em 1 hora de reação, formando frutose.

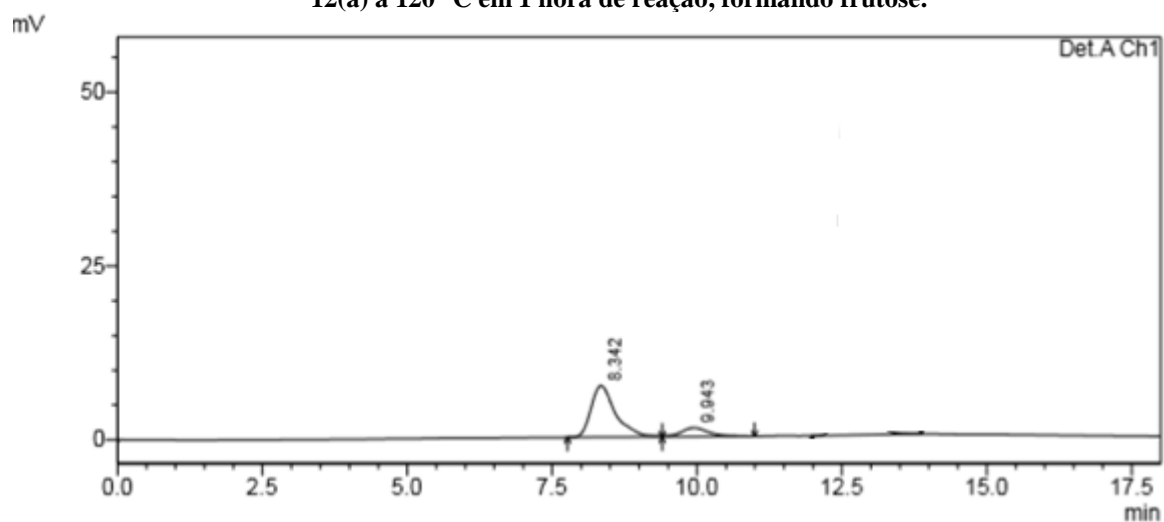


Figura C5: Cromatograma da reação de solução de glicose à 10% na presença de catalisador Sn-ZSM-12(a) à 120 °C em 2 hora de reação, formando frutose.

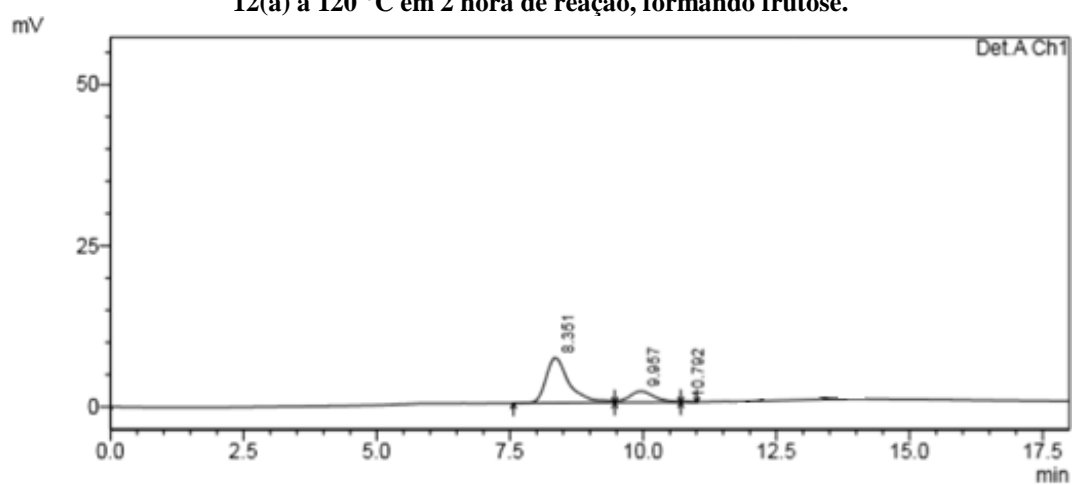


Figura C6: Cromatograma da reação de solução de glicose à 20% na presença de catalisador Sn-ZSM-12(a) à 120 °C em 2 hora de reação, formando frutose.

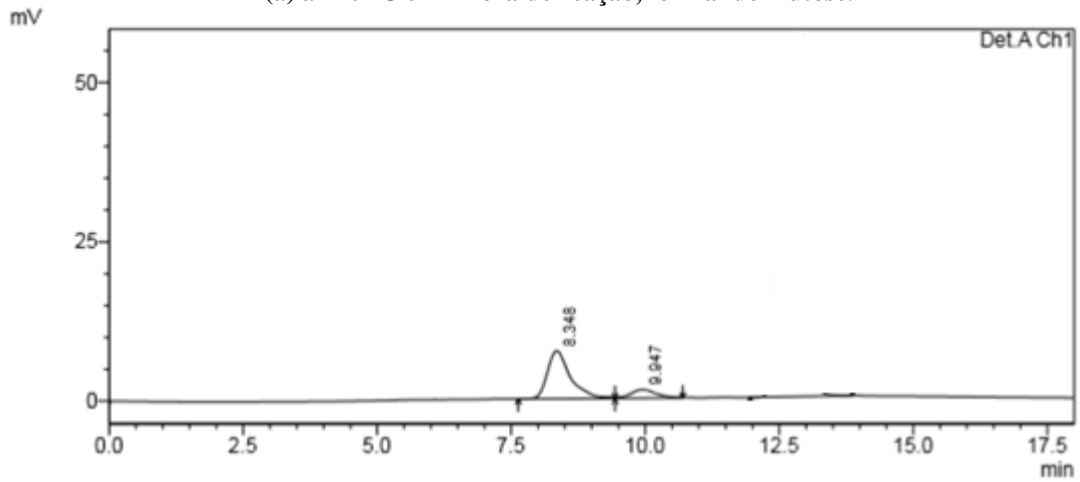


Figura C7: Cromatograma da reação de solução de glicose à 40% na presença de catalisador Sn-ZSM-12(a) à 120 °C em 2 hora de reação, formando frutose.

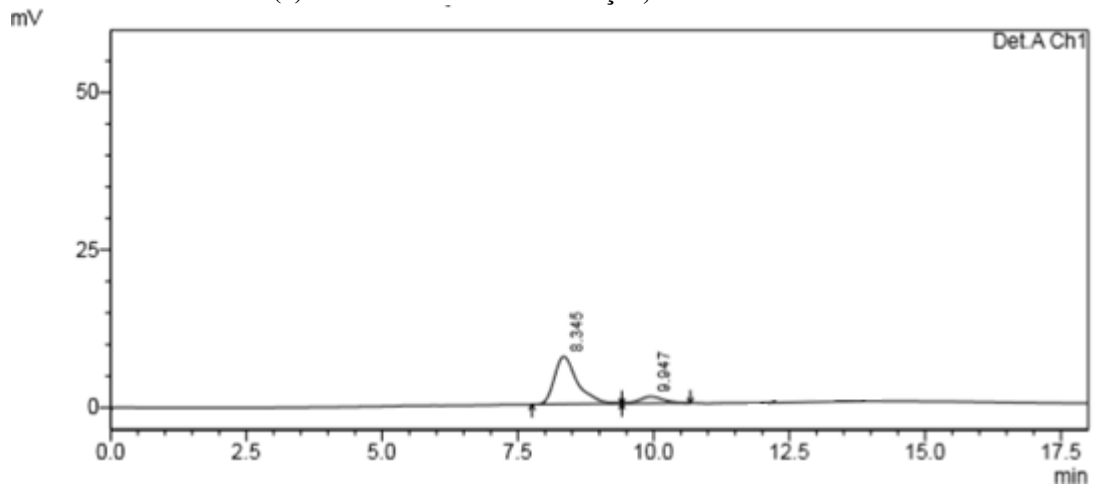


Figura C8: Cromatograma da reação de solução de glicose à 10% na presença de catalisador Sn-ZSM-12(a) à 120 °C em 3 hora de reação, formando frutose.

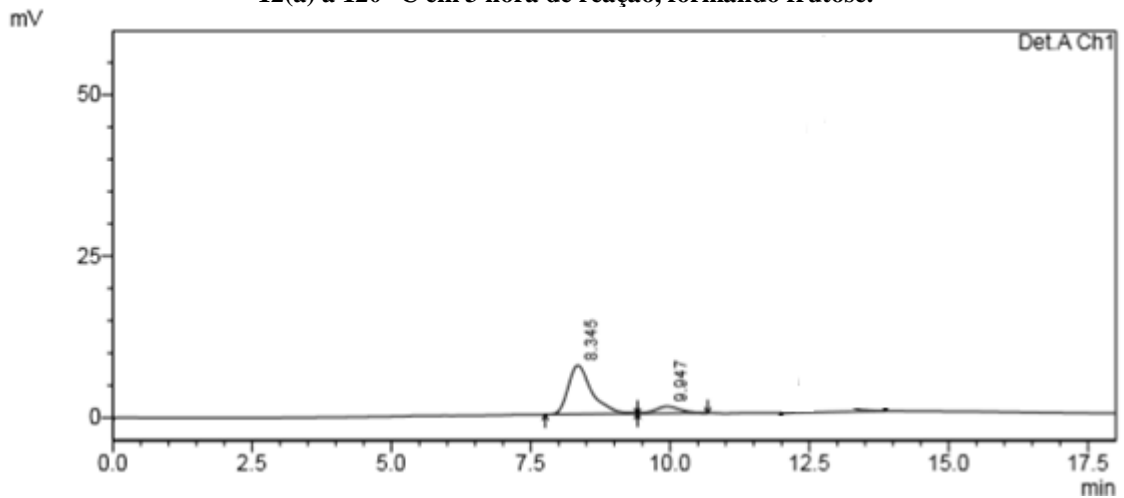


Figura C9: Cromatograma da reação de solução de glicose à 20% na presença de catalisador Sn-ZSM-12(a) à 120 °C em 3 hora de reação, formando frutose.

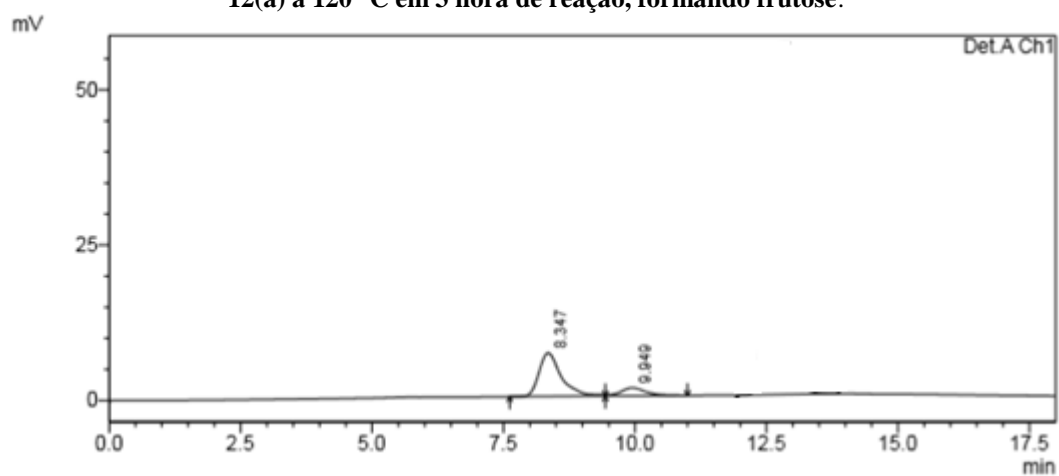
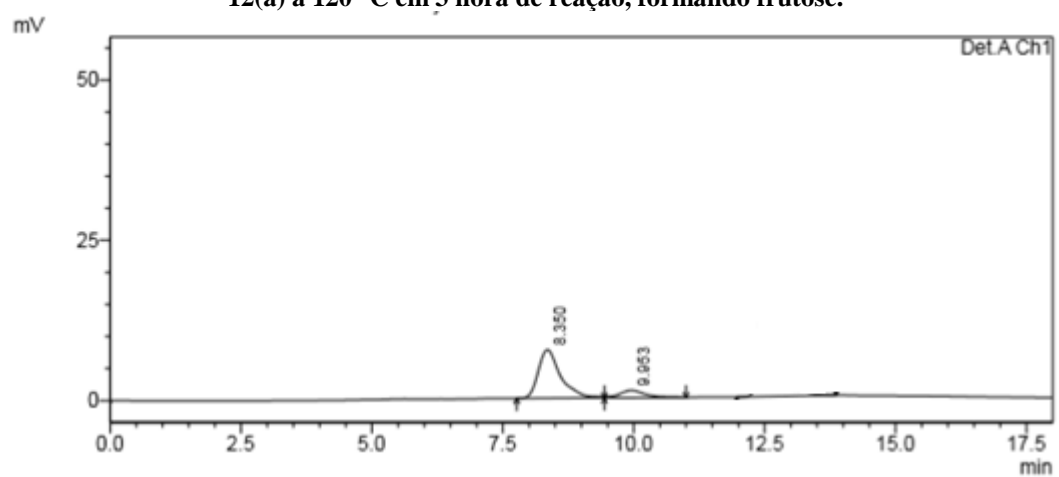


Figura C10: Cromatograma da reação de solução de glicose à 40% na presença de catalisador Sn-ZSM-12(a) à 120 °C em 3 hora de reação, formando frutose.

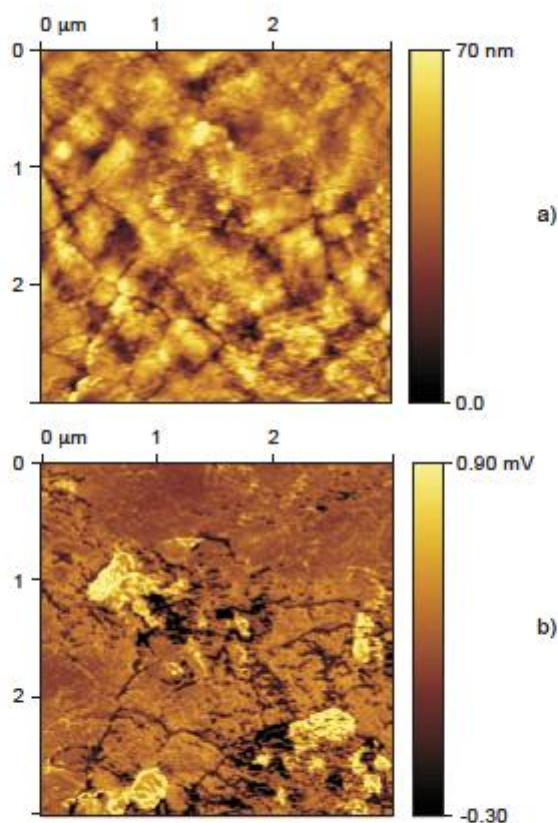


Apêndice D – Artigo científico publicado em revista

Figura 1D: artigo científico publicado na revista cerâmica



A S S O C I A Ç Ã O
B R A S I L E I R A



D E C E R Â M I C A

Catalytic conversion of glucose in fructose utilizing high-silica zeolite Sn-ZSM-12

(Conversão catalítica de glicose em frutose utilizando zeólita Sn-ZSM-12 de alta sílica)

I. da Silva^{1*}, A. O. S. Silva¹, J. R. Santos¹, R. C. S. Nascimento¹, J. M. Ferreira², A. D. Rodrigues³

¹Federal University of Alagoas, Catalyst Synthesis Laboratory, Campus A.C.

Simões, Av. Lourival Melo Mota s/n, 57072-900, Maceio, AL, Brazil

²Federal University of Alagoas, Academic Registration and Control Coordination, Penedo, AL, Brazil

³Federal University of Alagoas, Biofuels and Energy Laboratory, Maceió, AL, Brazil

Abstract

Tin incorporation in high-silica ZSM-12 zeolite was evaluated using different concentrations of tin and different structure-directing agents (SDA), in order to be used in the glucose isomerization reaction in fructose. The tetraethylammonium hydroxide SDA successfully formed the structure of the high silica zeolite ZSM-12; however, in this system, the addition of Sn prevented the formation of the ZSM-12 zeolite. Therefore, tetraethylammonium bromide was used as SDA, but the syntheses of high-silica ZSM12 zeolite without and with tin incorporation were not effective. Then methyltriethylammonium chloride was used as SDA, and the high-silica ZSM-12 structure was formed only with the incorporation of tin. The samples with ZSM-12 structure and different concentrations of tin were evaluated in reaction of glucose conversion to fructose. It was found that the sample with the lowest tin content (Sn/Si=0.005) achieved the highest glucose conversion and the highest fructose yield. **Keywords:** MTW, zeolites, high-silica, isomerization, sugars.

Resumo

A incorporação de estanho na zeólita ZSM-12 de alta sílica foi avaliada utilizando diferentes concentrações de estanho e diferentes agentes direcionadores de estrutura (ADS), a fim de ser utilizada na reação de isomerização da glicose para frutose. A síntese com hidróxido de tetraetilamônio como ADS formou a estrutura da zeólita ZSM-12 de alta sílica, entretanto, neste sistema, a adição de Sn impediu a formação da zeólita ZSM-12. Portanto, o brometo de tetraetilamônio foi utilizado como ADS, mas as sínteses com e sem a incorporação de Sn não produziram a zeólita ZSM-12. Em seguida, o cloreto de metiltriethylamônio foi utilizado como ADS e a estrutura ZSM-12 de alta sílica foi formada apenas com a incorporação de estanho. As amostras com estrutura ZSM-12 e diferentes concentrações de estanho foram avaliadas na reação de conversão de glicose em frutose. Verificou-se que a amostra com menor teor de estanho (Sn/Si=0,005) obteve a maior conversão de glicose e o maior rendimento de frutose. **Palavras-chave:** MTW, zeólitas, alta sílica, isomerização, açúcares.

INTRODUCTION

The possibility of oil becoming a scarce resource has motivated the search for alternative sources of energy, with emphasis on the use of lignocellulosic biomass. Therefore, most research investigates the production of petroleum products through this source. The big challenge is to produce similar petroleum products utilizing renewable sources. Fructose produced in glucose degradation can be used in industries as a renewable source for the production of raw materials for the manufacture of

polymers, drugs, and foods [1]. The glucose isomerization reaction in fructose has greatly expanded due to investigations to convert biomass into energy and petroleum-based chemicals and the large production of high-fructose corn syrups [2]. Authors report the ease of converting fructose into chemicals due to their high selectivity, getting high yields [3, 4]. However, the high cost of fructose makes its use impossible in the industrial scale isomerization reaction [5]. The isomerization reaction of glucose in fructose is an alternative route since glucose is abundant in nature and presents low cost [6].

Due to the properties of high acidity, high thermal stability, and selectivity, zeolites have been successfully used in various catalytic reactions such as catalytic cracking [7], ethanol dehydration reaction [8], hydrogenation reaction [9], oxidation reaction [10], and isomerization reaction [11]. Homogeneous

ivo.silva@penedo.ufal.br acid site catalysts have high selectivities and yields in the <https://orcid.org/0000-0002-3134-9999> isomerization reaction of the glucose in fructose [14]. In

catalysts and zeolites of basic active sites were used in the isomerization reaction of the glucose in fructose and were not successful [12, 13]. Heterogeneous addition to acid sites, another feature of zeolites that perform optimally in isomerization reaction of the glucose in fructose is pore size. Large pore zeolites demonstrated better performance in isomerization reactions than medium pore zeolites. Conversely, the mesoporous materials presented little activity of glucose isomerization [2].

Research demonstrates that tin(IV), when incorporated into the zeolite structure, has an active acid character center for isomerizing aldoses and demonstrated better performance among metals for isomerization reaction of the glucose in fructose [2, 15]. ZSM-12 or MTW is considered a large pore zeolite [16], so the present research synthesized Sn(IV) in the structure of high-silica ZSM-12 zeolite and evaluated different concentrations of tin in the catalyst applying in the glucose isomerization reaction in fructose at 120 °C at different reaction times. The catalysts were characterized by X-ray diffractometry (XRD), thermal analysis (TG/DTG), N₂ physisorption, scanning electron microscopy (SEM), and energy-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy (EDX). Glucose and fructose were quantified by high-performance liquid chromatography (HPLC).

MATERIALS AND METHODS

Reagents: the following reagents were used as sources of inorganic materials: sodium metasilicate hydrate (24.5% Na₂O, 47.5% SiO₂, Carlo Erba), silica gel (93%, Merck), tetraethyl orthosilicate (98%, Aldrich), and sodium hydroxide (99%, Merck). The structure-directing agents (SDA) evaluated were: solution of tetraethylammonium hydroxide (40% in water, Sigma-Aldrich), methyltriethylammonium chloride (97%, Sigma), and tetraethylammonium bromide (98%, Aldrich). The carbohydrates glucose

(99%, Exodo) and fructose (99%, Sigma) were used in experiments to evaluate catalytic activity.

Synthesis of high-silica zeolite ZSM-12: by a hydrothermal method, employing the tetraethylammonium hydroxide (TEAOH) as SDA and without adding seed crystals. The synthesis methodology was similar to that reported in [17]. The procedure for preparing the reaction mixture used in the synthesis consisted of the following steps: 1) sodium metasilicate was solubilized in 30% of the

water required for synthesis; 2) addition of the TEAOH solution, followed by stirring for 3 h; 3) the silica gel was dispersed in the remaining 70% of the water; and 4) the solution obtained in step 2 was added slowly to the dispersion formed by silica gel in water, followed by 3 h of stirring. The hydrogel formed was separated into several portions, transferred to stainless steel autoclaves lined with polytetrafluoroethylene (PTFE), and hydrothermally treated at 175 °C under autogenous pressure in static conditions for 10 h.

Synthesis of Sn-ZSM-12 zeolite: the adaptation of the synthesis method reported in [17] for the crystallization of high-silica zeolites ZSM-12 with the incorporation of tin in the structure resulted in the formation of a mixture of α -quartz and magadiite, instead of materials with the MTW structure containing Sn (Sn-ZSM-12). Thus, another methodology was necessary to synthesize this type of material. The study [18] describes the methodology of the synthesis of high-silica ZSM-12 with tin incorporation in the crystalline structure, using a highly specific SDA, synthesized in a laboratory, identified as 1,6-hexamethylenebis(benzyl hydroxide dimethyl ammonium). This methodology was adapted here, replacing the SDA reported in [18] with the commercial SDAs tetraethylammonium bromide (TEABr) and methyltriethylammonium chloride (MTEACl), as an attempt to synthesize Sn-ZSM-12 more easily and economically. The procedures for obtaining the synthesis gels consisted of the following steps: 1) sodium hydroxide was solubilized in 30% of the water required for synthesis; 2) TEABr or MTEACl was dissolved in 30% of the water required and added a solution from step 1, followed by stirring for 1 h; 3) the tetraethyl orthosilicate was added to form a hydrogel, followed by stirring for 3 h; 4) the tin source ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) was dissolved in 30% of the water required in the synthesis; and 5) the seed crystals were dispersed in the remaining 10% of the water and added to the gel formed in step 4 and stirred for 30 min. The reactional mixture resultant was divided into several portions, transferred to stainless steel autoclaves lined with PTFE, and hydrothermally treated at 160 °C, under autogenous pressure in static conditions, for periods of 24 to 96 h. Other

synthesis experiments were carried out to obtain materials with varying Sn/Si molar ratio. These materials had the following molar gel composition: $0.133 \text{ R} : x \text{ SnO}_2 : 0.117 \text{ Na}_2\text{O} : 30 \text{ H}_2\text{O}$, with R= TEABr or MTEACl and $x = 0.005, 0.010, \text{ and } 0.015$.

Product recovery after crystallization: after the reaction time in the oven, the autoclaves were cooled to room temperature. The solid resulting from the crystallization process was separated from the supernatant by vacuum filtration, washed several times with distilled water (to neutral pH), and dried at 100 °C for 24 h. *Calcination of samples:* the samples, before adsorption analysis and catalytic evaluation, were calcined using the following procedure: i) initially subjected to a heating rate of $2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ from room temperature to 450 °C in a dynamic atmosphere of air ($400 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$); and ii) after reaching 450 °C, it was kept under these conditions for 4 h. This final calcination temperature was defined based on the thermal decomposition data of the samples obtained by thermogravimetry.

Physicochemical characterizations: the synthesized samples were initially characterized by XRD technique. These results were used as a qualitative way of identifying the formed zeolitic phases and the presence or not of contaminating materials. The samples with the highest crystallinity were characterized by complementary techniques of thermal analysis (TG/DTG), N_2 physisorption, X-ray fluorescence, and scanning electron microscopy (SEM).

Catalytic conversions of glucose: the reactions were conducted in PTFE pots inserted into stainless steel autoclaves. These vessels were placed in a device installed inside an oven (Tecnal, TE028), which allowed rotation by rolling at 60 rpm. The reaction was conducted at 120 °C, and

the progress of the reaction was analyzed by taking samples at intervals of 1, 2, and 3 h. After the pre-established reaction time, the autoclave was removed from the oven and cooled to room temperature. Then the reaction mixture was centrifuged at 2500 rpm for 10 min. The liquid mixture was analyzed on HPLC to determine the concentration of glucose and products formed. In the catalytic selection tests, the reaction mixture was composed of 10 mL of 5 wt% glucose aqueous solution and 0.1 g of catalyst. An additional experiment was also carried out using the same solution containing 5 wt% glucose, but without the addition of a catalyst. Based on the results of fructose yield, the catalyst with the highest activity was selected to perform additional experiments with glucose solutions of concentrations of 10, 20, and 40 wt%. *Characterization and quantification of reaction products:* the liquid mixture recovered from the autoclave was filtered through a Millipore 0.45 mm pore size membrane and then injected into a high-performance liquid chromatograph (HPLC, Shimadzu, UFLC) containing a refractive index detector (RID). The chromatograph was equipped with a pump (Shimadzu, LC 20AD SP), an automatic 20 mL loop injector, and was operated at an isocratic method. The chromatographic column utilized for the determination of the carbohydrates was a Shodex Sugar SC1011 (8.0x300 mm), operating under the following conditions: 80 °C, mobile phase ultra-pure Milli-Q water with a flow rate of 1 mL/min, and run time of 20 min.

RESULTS AND DISCUSSION

The main results obtained from the synthesis and characterization of zeolites ZSM-12 and Sn-ZSM-12 with different Sn/Si ratios and the application of catalysts in isomerization reaction of the glucose in fructose is presented and discussed, highlighting the conversion rate, selectivity, and yield.

X-ray diffractometry: XRD was utilized as the main characterization technique to samples in as-

synthesized form, because it detected whether or not the sample originated the desired crystalline phase. When the formation of the desired zeolitic phase was verified, additional characterizations were performed by other techniques. Fig. 1 shows the X-ray diffractograms of the high-silica samples ZSM-12 and Sn-ZSM-12 synthesized with different SDAs. It appears that the high-silica ZSM-12, synthesized according to the methodology presented in [17], using TEAOH as SDA (Fig. 1a), presented the main diffraction peaks at positions and intensities similar to those reported for a typical sample of ZSM-12 in the structure database of International Zeolite Association [19]. This indicated that there was the formation of zeolite ZSM-12 as the only crystalline phase, but there was no formation of the ZSM-12 phase in the experiments with tin addition using TEAOH as SDA. New syntheses were performed for the crystallization of ZSM-12 and Sn-ZSM-12 replacing TEAOH with TEABr, but the use of this SDA also did not result in the formation of the zeolite ZSM-12 and SnZSM-12, as evidenced by the diffractograms shown in Figs. 1b1 and 1b2. Other experiments using MTEACl as SDA (Fig. 1c) resulted in a material with peaks possibly related to ZSM-12, but of low intensity that indicated the presence of large amounts of amorphous phases. A more detailed analysis of the diffractograms of the samples that did not produce the pure ZSM-12 phase (Figs. 1b1, 1b2, and 1c), allowed to identify peaks related to other crystalline phases. In the samples with TEAOH as SDA (Figs. 1b1 and 1b2), a peak attributed to the condensed α -quartz phase (JCPDS 461045) was identified. The tin-containing sample showed still additional diffraction peaks attributed to the lamellar phase kenyaite (JCPDS 20-1157). In the sample with MTEACl (Fig. 1c), it was possible to identify an additional peak related to the lamellar phase magadiite (JCPDS 42-1350).

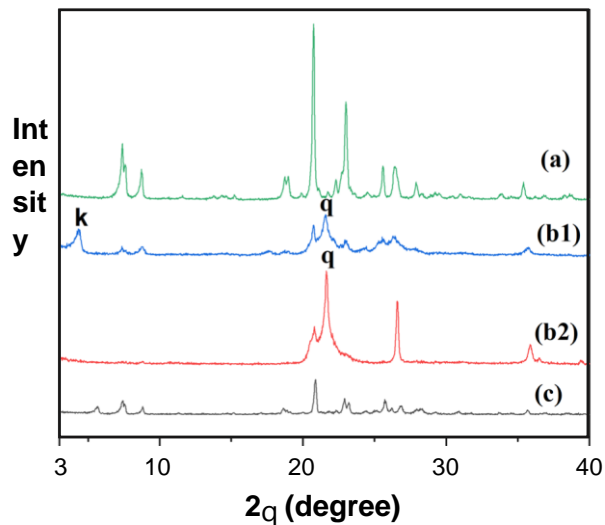


Figure 1: XRD profiles of the synthesized high-silica ZSM-12 zeolite samples using as SDA TEAOH (a), TEABr (b1), and MTEACl (c), and Sn-ZSM-12 sample with Sn/Si=0.010 using TEABr as SDA (b2). k - kenyaite; q - α -quartz.

[Figura 1: Perfis de DRX das amostras de zeólitas ZSM-12 de alta sílica utilizando como agentes direcionadores de estruturas (ADS) TEAOH (a), TEABr (b1) e MTEACl (c), e amostra Sn-ZSM-12 com Sn/Si=0,010 usando TEABr (b2). k - kenyaite, q - quartzo-a.]

Yoo et al. [20] reported the synthesis of ZSM-12 utilizing TEABr as SDA and concluded that the structure formed was similar to the structure of zeolite ZSM-12 obtained with TEAOH as SDA. The influence of the OH/SiO₂ ratio on the crystallization of ZSM-12 was established for samples containing aluminum [20], but this behavior may be different in our syntheses. The reaction medium used here did not contain Al and aimed to obtain high-silica ZSM-12 zeolites with the incorporation of Sn in the structure. Since the synthesis of ZSM-12 from tin-containing gels employing TEABr as SDA was not effective, new syntheses were performed using MTEACl as SDA. In these tests, it was possible to verify that the Sn-ZSM-12 sample presented typical reflections of the zeolite ZSM-12 (Fig. 2). Additional experiments to produce high-silica ZSM-12 without Sn impregnation utilizing MTEACl under the same molar ratio, time, and temperature conditions as Sn-ZSM-12 zeolite were unsuccessful. Even with variations in crystallization time, contamination by the kenyaite lamellar phase (JCPDS 20-1157) still occurred at 144 and 168 h, while with 48 h of treatment, there was no formation of crystalline phases (Fig. 2).

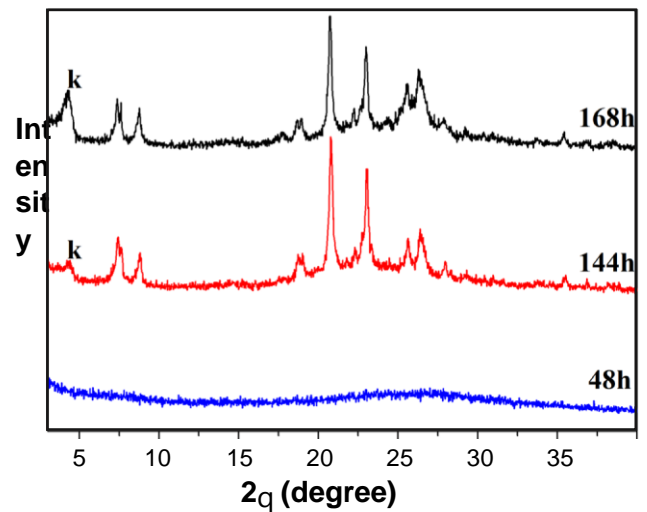


Figure 2: XRD profiles of the samples of high-silica ZSM-12 crystallized at different times with MTEACl as SDA. [Figura 2: Perfis de DRX das amostras de ZSM-12 de alta sílica cristalizadas em diferentes tempos com MTEACl como ADS.]

Figs. 3a to 3c show the X-ray diffractograms of samples synthesized with different Sn/Si ratios using MTEACl as SDA. The highest crystallinity was observed in the sample with an Sn/Si molar ratio of 0.005 (Fig. 3a). The increase of the concentration of tin in the synthesis gel (increasing the Sn/Si ratio) caused a reduction in the degree of crystallinity of the sample obtained. This was evidenced by the decrease in the intensity of the diffraction peaks (Figs. 3b and 3c) and indicated that the incorporation of tin in the ZSM-12 zeolite network is a difficult process, being possible only in low concentrations. Although all samples showed typical peaks of the ZSM-12, an additional peak was also observed (marked with m in Fig. 3), which was related to a contaminating phase identified as magadiite (JCPDS 42-1350). Figs. 3d to 3f show the X-ray diffractograms of Sn-ZSM-12 samples obtained with MTEACl as SDA after the calcination process to remove MTEACl. The main modification observed in relation to the samples in the non-calcined form was the disappearance of the peak of the magadiite contaminating phase. This was already expected since magadiite has low thermal stability, and when heated to high temperatures, its structure collapses and converts to amorphous materials.

The first report of Sn incorporation in high-silica zeolite ZSM-12 was described by Mal et al. [18], researching the oxidation reaction of phenol, cresol,

and xylene in H_2O_2 solution. In the same year (1995), Mal *et al.* [21] evaluated the incorporation of tin in zeolites ZSM-12, MFI, and MEL, for the oxidation reaction of phenol, toluene, cresol, xylene, naphthalene, and 2-methylnaphthalene. Since then, there have been few reports of Sn incorporation in zeolite

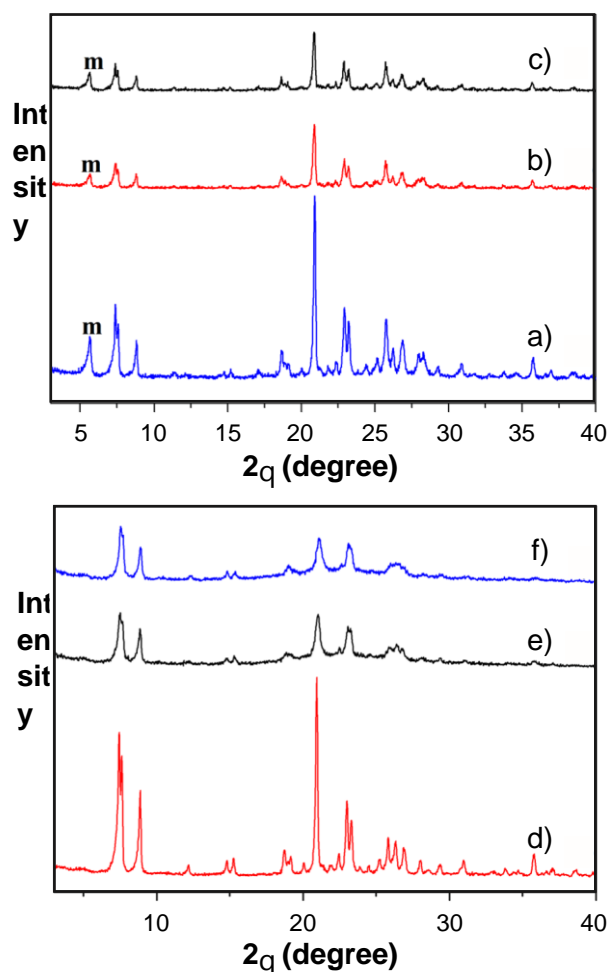


Figure 3: XRD profiles of the non-calcined (a-c) and calcined (d-f) samples of Sn-ZSM-12 synthesized with MTEACl as SDA and containing different Sn/Si molar ratios: a,d) 0.005; b,e) 0.010; and c,f) 0.015. m - magadiite.

[Figura 3: Perfis de DRX das amostras não calcinadas (a-c) e calcinadas (d-f) de Sn-ZSM-12 sintetizadas com MTEACl como ADS e contendo diferentes razões molares Sn/Si: a,d) 0,005; b,e) 0,010; e c,f) 0,015. m - magadiita.]

ZSM-12. However, tin has been incorporated into other zeolites to perform catalytic conversions. Jennings *et al.* [22] incorporated tin into the beta zeolite to apply to lignin depolymerization reactions. Bayu *et al.* [23] impregnated tin in high-silica beta zeolite utilizing tin chloride and choline chloride and applied in the glucose isomerization reaction.

Thermogravimetric analysis (TG/DTG): Fig. 4 shows the TG/DTG curves of the high-silica ZSM-12 zeolite obtained with TEOAH at 10 h of crystallization and SnZSM-12 samples synthesized with MTEACl as SDA

and different concentrations of tin. In the samples of SnZSM-12 synthesized with MTEACl, the crystallization time was 96 h. In the case of high-silica ZSM-12 sample, the mass derived curve (DTG) indicated that the TEOAH decomposition reaction (event II) occurred in a single step; the event I represented the removal of water on the external surface and inside the pores of the zeolite, whereas event II was attributed to the slow oxidation of carbonaceous compounds (coke) formed from the decomposition of the SDA. For samples containing tin, it was observed that the decomposition of MTEACl occurred in a single step (event II) in a similar way to that observed in the case of TEOAH for the sample of high-silica ZSM-12. Event III attributed to the removal of coke also showed similar behavior in both materials. On the other hand, the event I associated with the removal of water from the structure showed very different behavior in the samples with tin, with an intense peak being observed in the DTG curve that indicated an outflow of larger amounts of water. This can be confirmed by the mass loss data shown in Table I related to this event. The low amount of water released by the high-silica ZSM-12 sample is typical of siliceous zeolitic materials, such as silicalite, and indicated that these have a highly hydrophobic surface.

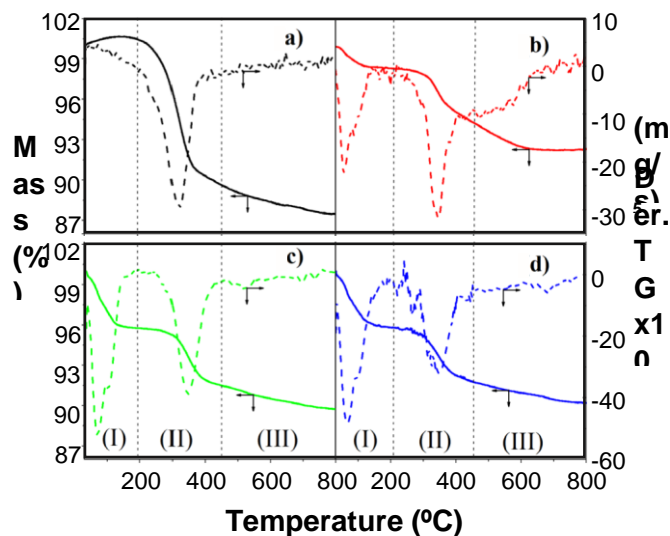


Figure 4: TG/DTG curves of the sample high-silica ZSM-12 (a) and samples of Sn-ZSM-12 synthesized with MTEACl as SDA and Sn/Si molar ratio of 0.005 (b), 0.010 (c), and 0.015 (d).

[Figura 4: Curvas de TG/DTG da amostra ZSM-12 de alta sílica (a) e das amostras Sn-ZSM-12 sintetizadas com MTEACl como ADS e razão molar Sn/Si de 0,005 (b), 0,010 (c) e 0,015 (d).]

The TG curves of the high-silica ZSM-12 of our study seem to differ from the results reported by Kasunič et al. [24], who chose a calcination temperature of 550 °C to remove TEOH from the zeolite structure. However, their samples have different chemical compositions than those synthesized in our study. Results similar to those obtained in our study were reported in [25] even for samples of different chemical composition and obtained with others crystallization time. The analysis of the TG curves of the samples of Sn-ZSM-12 containing different tin concentrations indicated that the addition of tin occasioned reduction in the total mass loss (Table I) probably due to the increase in structural defects caused by the incorporation of tin in the structure. Knudsen et al. [26] reported the

Table I - Thermal events and mass loss quantification of the samples high-silica ZSM-12 and Sn-ZSM-12 with different Sn concentration.

[Tabela I - Eventos térmicos e quantificação da perda de massa das amostras ZSM-12 de alta sílica e Sn-ZSM-12 com diferentes concentrações de Sn.]

Sample	Sn/Si	Temperature range (°C)			TG (wt%)			Σ (wt%)
		I	II	III	I	II	III	
ZSM-12	-	30-190	190-445	-	1.0	9.0	1.6	11.6
Sn-ZSM-12a	0.005	30-210	210-460	410-670	1.3	3.1	2.9	7.3
Sn-ZSM-12b	0.010	30-190	190-445	445-555	4.0	4.5	1.3	9.8
Sn-ZSM-12c	0.015	30-210	210-460	410-455	4.0	4.5	1.3	9.8

incorporation of tin in the ferrierite, mordenite, and silicalite zeolites in different molar ratios (0.001, 0.005, and 0.01) and concluded that the higher tin concentration caused lower mass loss due to the formation of tin oxide and chloride due to excess tin on the surface of the zeolites.

Determination of specific surface area and pore volume: the adsorption and desorption isotherms of the samples of high-silica ZSM-12 and Sn-ZSM-12 were obtained with P/P_0 ranging from 0.01 to 1 (Fig. 5). The adsorption/ desorption isotherms of all samples were identified as being type I according to the IUPAC classification, which

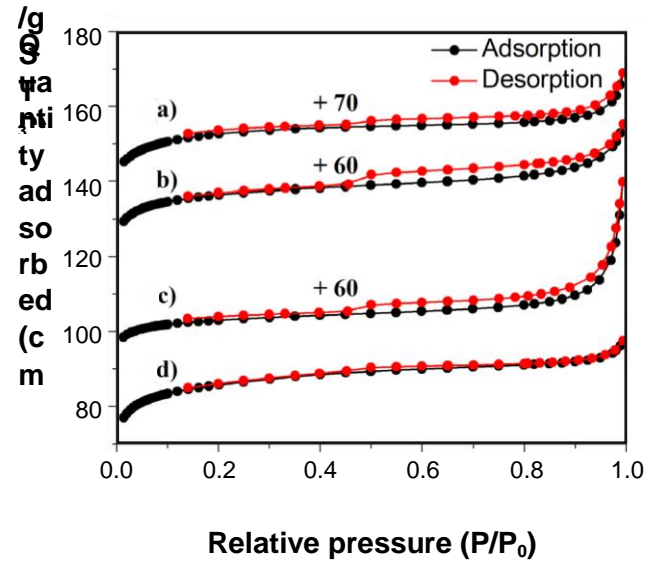


Figure 5: Isotherms of N_2 adsorption/desorption at -196 °C of the samples high-silica ZSM-12 (a) and Sn-ZSM-12 with Sn/Si of 0.005 (b), 0.010 (c), and 0.015 (d).

[Figura 5: Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a -196 °C das amostras ZSM-12 de alta sílica (a) e Sn-ZSM-12 com Sn/Si de 0,005 (b), 0,010 (c) e 0,015 (d).]

is characteristic of microporous materials. But the

sample of high-silica ZSM-12 presented type H4 hysteresis loop, while the samples containing tin presented hysteresis loop that can be classified as type H3, indicating pores of the type wedge-shaped, cone-shaped, or parallel-plated. Table II summarizes the data of specific surface area obtained by Brunnauer-Emmet-Teller method (A_{BET}), external area (A_{ext}), microporous area (A_{micro}), total volume (V_t), microporous volume (V_{micro}), and mesoporous volume (V_{meso}) from the samples ZSM-12 and Sn-ZSM-12. The high-silica ZSM-12 sample presented a typical surface area of the conventional ZSM-12 zeolite. The samples containing tin presented a reduction of surface area, external area, and microporous area in relation to

ZSM-12 sample; however, the microporous volume of $0.11 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ from the samples in this research was similar to the values reported in the literature for the zeolite ZSM-12 [27, 28].

Scanning electron microscopy: SEM micrographs of the high-silica zeolite ZSM-12 synthesized with silica gel and sodium metasilicate as silica source, using TEAOH as SDA are shown in Fig. 6. Fig. 6a shows that the material had the appearance of uniform smooth agglomerated of flake-shaped crystals. However, at higher magnification (Fig. 6b), a more homogeneous aspect was observed, containing well-defined crystals with the appearance of hard and brittle structure revealing overlapping plates of regular size. SEM micrographs of samples of Sn-ZSM-12 with different Sn/Si ratios using MTEACI as SDA are shown in Fig. 7. Some features visualized in the samples of ZSM-12 of our study revealed different shapes and textures reported

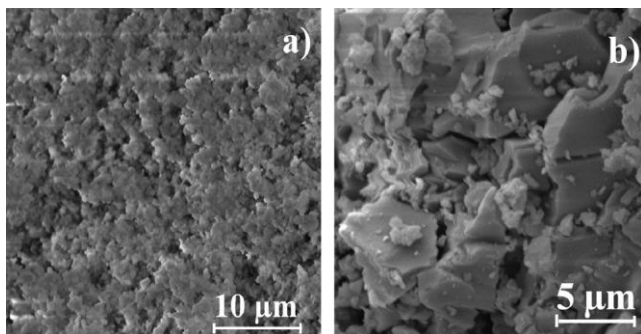


Figure 6: SEM images of the sample high-silica ZSM-12 synthesized with TEAOH as SDA.

[Figura 6: Imagens de MEV da amostra ZSM-12 de alta sílica sintetizada com TEAOH como ADS.]

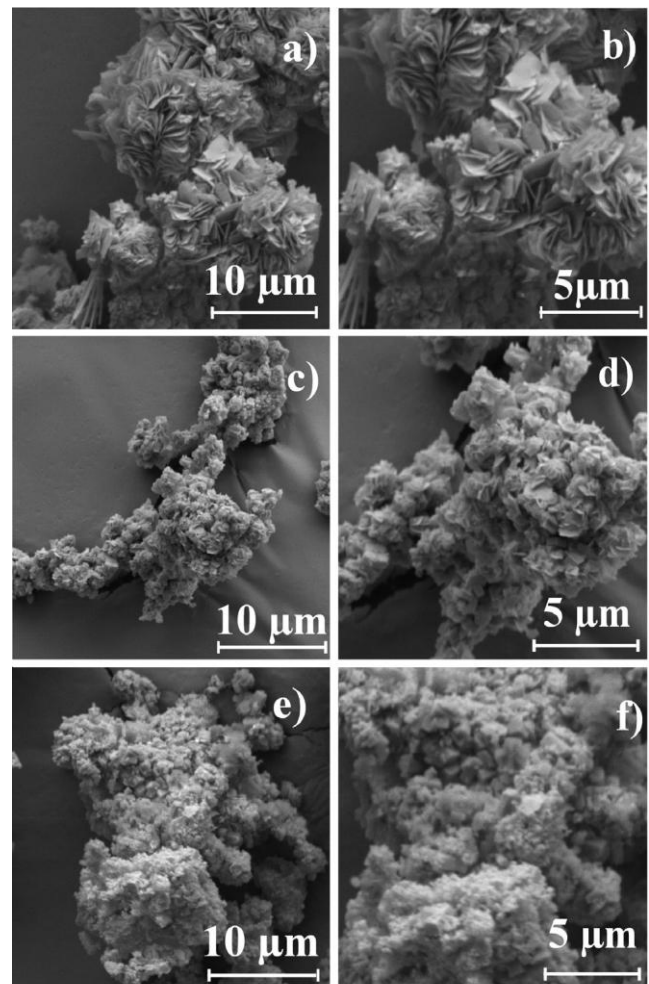


Figure 7: SEM micrographs of the samples Sn-ZSM-12 with different Sn/Si molar ratio: a,b) 0.005; c,d) 0.010; and e,f) 0.015. [Figura 7: Imagens de MEV das amostras Sn-ZSM-12 com diferentes razões molares Sn/Si: a,b) 0,005; c,d) 0,010; e e,f) 0,015.]

by Masoumifard *et al.* [29], who utilized the same SDAs (TEAOH and MTEACI), but modified the sources of silica using TEOS, colloidal silica, and silica gel. These results demonstrated that different sources of silica and different SDA modify the shape of the ZSM-12 crystals obtained.

Energy-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy: EDX results of the samples ZSM-12 and Sn-ZSM-12 with different tin ratios are shown in Table

na presença de catalisadores com diferentes concentrações de estanho a 120 °C em 3 tempos de reação.]

the element ratio analysis confirmed the presence of

Table II - Textural properties of the samples high-silica ZSM-12 and Sn-ZSM-12 with different Sn concentration.

[Tabela II - Propriedade texturais das amostras ZSM-12 de alta sílica e Sn-ZSM-12 com diferentes concentrações de Sn.]

Sample	Sn/Si	A_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$A_{\text{ext.}}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	A_{micro} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_t ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{micro} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{meso} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
ZSM-12	-	326	48	278	0.14	0.11	0.03
Sn-ZSM-12a	0.005	190	18	172	0.09	0.07	0.02
Sn-ZSM-12b	0.010	291	37	254	0.14	0.10	0.04
Sn-ZSM-12c	0.015	314	41	273	0.14	0.11	0.03

III. The results of

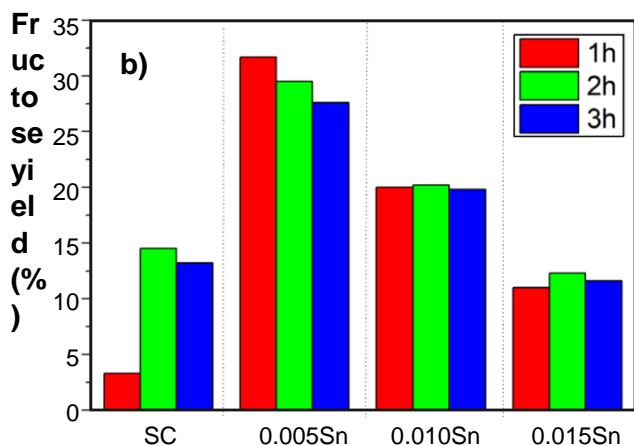
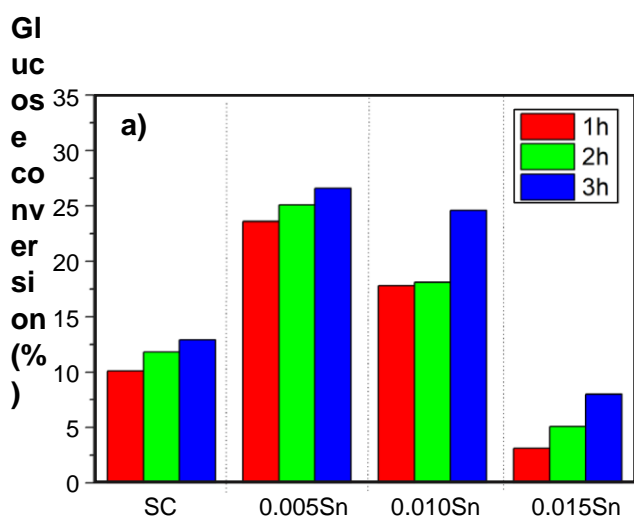


Figure 8: Glucose conversion (a) and fructose yield (b) from 5 wt% glucose solution in the absence (SC) and presence of catalysts with different tin concentrations at 120 °C at 3 reaction times.

[Figura 8: Conversão da glicose (a) e rendimento de frutose (b) a partir de solução de 5% em massa de glicose na ausência (SC) e

tin in the samples of Sn-ZSM-12. A sample containing a higher tin ratio had a higher proportion of Sn content in the solid phase; a similar result was also reported in [26].

Catalytic conversions of glucose: the results obtained from glucose conversion, in the absence and presence of catalysts prepared with different tin concentration, are shown in Fig. 8a. The reactions were performed at 120 °C at 3 different reaction times. The glucose concentration used was 5 wt%. The samples containing Sn/Si=0.005 showed higher glucose conversion than the other samples with higher concentrations of tin and without a catalyst. The highest glucose conversions were observed in the longest reaction time, indicating that the reaction may not yet have reached equilibrium. Increasing the tin concentration in the catalysts led to a reduction in glucose conversion. This fact was confirmed to sample Sn-ZSM-12c (Sn/Si=0.015), which presented lower glucose conversion than the samples with the other catalysts and without a catalyst.

Table III - Quantification by EDX of the elements present in samples ZSM-12 and Sn-ZSM-12.

[Tabela III - Quantificação por EDX dos elementos presentes nas amostras ZSM-12 e Sn-ZSM-12.]

Sample	Si (%)	Sn (%)
ZSM-12	97.7	nd
Sn-ZSM-12a	96.6	0.32
Sn-ZSM-12b	97.3	1.14

Sn-ZSM-12c	93.7	3.44
<i>nd - not detected.</i>		

Products formed in the glucose isomerization process: Fig. 8b shows the results of fructose yield for the different catalysts evaluated and the system without a catalyst. The incorporation of tin at the Sn/Si molar ratio of 0.005 in zeolite ZSM-12 caused a significant increase in fructose production, but as the tin concentration increased in the catalyst, the fructose yield dropped sharply. Even with the significant increase in fructose yield when using the Sn-ZSM-12a zeolite as a catalyst, the obtained yield was considered low to an industrial scale use; however, conditions can be optimized to obtain better results. Saravanamurugan *et al.* [30] using the zeolites Y, H-USY, and H-beta to convert the glucose from solutions of 3% and 1.5% of glucose in water and water/ethanol mixture (1:1) achieved yields of 16% to 40% of fructose when using zeolite Y, 28% to 30% using zeolite H-USY, and 23% to 40% fructose using zeolite H-beta. Bermejo-Deval *et al.* [31] reported that, when incorporating Sn in the beta zeolite, a yield of 10.3% fructose was obtained using methanol as a solvent, while using water as a solvent the yield was 5%. Xu *et al.* [32] incorporated iron in the beta zeolite and obtained 22% fructose yield using water as a solvent. Xia *et al.* [33] incorporated iron in different proportions in the beta zeolite, and the sample containing the smallest molar ratio showed the best result, as it happened in the present study.

CONCLUSIONS

The experiments of synthesis with TEOH as a structure-directing agent (SDA) successfully formed the structure of the high-silica ZSM-12, but in this system, the addition of tin prevented the formation of the Sn-ZSM-12 zeolite. Therefore, TEABr was used as SDA, then again, the syntheses of high-silica ZSM-12 zeolite without and with tin incorporation were not effective. When the MTEACl was used as SDA, high-silica ZSM-12 structure was formed only with the incorporation of tin. Among the samples containing Sn, it was observed that the material with the highest degree of crystallinity was the one obtained with the Sn/Si molar ratio of 0.005. The increasing of the Sn/Si

ratio in the synthesis gel caused a reduction in the degree of crystallinity of the sample obtained. This was evidenced by the decrease in the intensity of the diffraction peaks, indicating that the incorporation of Sn in the ZSM-12 zeolite structure is a difficult process, being possible only in low Sn/Si molar ratios. The calcination of the samples containing the contamination by magadiite caused the disappearance of the diffraction peaks related to this phase indicating the decomposition of magadiite and formation of amorphous materials. The high-silica ZSM-12 zeolite synthesized in this study presented a typical surface area of the conventional ZSM-12 zeolite reported in the literature. The samples containing tin presented a reduction of surface area, external area, and microporous area in relation to ZSM12. The thermal analysis indicated that the decomposition reaction of the TEOH and MTEACl occurred in a single step, whereas the removal of water on the external surface and inside the pores of the zeolite occurred differently in the high-silica ZSM-12 zeolite and the samples containing tin. This was attributed to the higher hydrophobicity of high-silica zeolite. The highest glucose conversions were observed at the longest reaction time, indicating that the reaction may not yet have reached equilibrium. However, increasing the tin concentration in the catalysts led to a reduction in glucose conversion.

REFERENCES

- [1] J.P. Lange, E.V.D. Heide, J.V. Buijtenen, R. Price, *ChemSusChem* **5** (2012) 150.
- [2] M. Moliner, Y. Román-Leshkov, M.E. Davis, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **107** (2010) 6164.
- [3] L. Hu, X. Tang, Z. Wu, L. Lin, J. Xu, N. Xu, B. Dai, *Eng. J.* **263** (2015) 299.
- [4] H.L. Wang, *ChemCatChem* **6** (2014) 728. [5] M. Zakrzewska, E. Bogel-Łukasik, R. Bogel-Łukasik, *Chem. Rev.* **111**, 2 (2011) 397.
- [6] F.N.D.C. Gomez, L.R. Pereira, N.F.P. Ribeiro, M.M.V.M. Souza, *Braz. J. Chem. Eng.* **32** (2015) 119.
- [7] C. Kassargy, S. Awad, G. Burnens, G. Upreti, K. Kahine, M. Tazerout, *Appl. Catal. B* **244** (2019) 704.
- [8] D. Masih, S. Rohani, J.N. Kondo, T. Tatsumi, *Microporous Mesoporous Mater.* **282** (2019) 91.
- [9] M. Xiang, D. Wu, *Chem. Eng. J.* **369** (2019) 180.

- [10] R. Chen, C. Yang, Q. Zhang, B. Zhang, K. Deng, J. Catal. **374** (2019) 297.
- [11] D.N. Gerasimov, E.V. Kashin, I.V. Pigoleva, I.A. Maslov, V.V. Fadeev, S.V. Zaglyadova, Energy Fuels **33**, 4 (2019) 3492.
- [12] I. Delidovich, R. Palkovits, ChemSusChem **9** (2016) 547.
- [13] C. Moreau, R. Durand, A. Roux, D. Tichit, Appl. Catal. A **193** (2000) 257.
- [14] N. Deshpande, N.L. Pattanaik, M. Whitaker, C. Yang, L. Lin, N.A. Brunelli, J. Catal. **353** (2017) 205.
- [15] G. Li, E.A. Pidko, E.J.M. Hensen, Catal. Sci. Technol. **4** (2014) 2241.
- [16] C. Paris, N. Martín, J.M. Triguero, M. Moliner, A. Corma, New J. Chem. **40** (2015) 4140.
- [17] A. Mitra, C.W. Kirby, Z. Wang, L. Huang, H. Wang, Y. Huang, Y. Yan, Microporous Mesoporous Mater. **54**, 2 (2002) 175.
- [18] N.K. Mal, A. Bhaumik, R. Kumar, A.V. Ramaswamy, Catal. Letters **33** (1995) 387.
- [19] Int. Zeolite Ass., www.iza-online.org, acc. 26/07/2019.
- [20] K. Yoo, K. Ruhnaz, S. Gopal, P.G. Smirniotis, M. Gangoda, R.N. Bose, Microporous Mesoporous Mater. **60**, 3 (2003) 57.
- [21] N.K. Mal, A. Bhaumik, V. Ramaswamy, A.A. Belhekar, A.V. Ramaswamy, Stud. Surf. Sci. Catal. **94** (1995) 317.
- [22] J.A. Jennings, S. Parkin, E. Munson, S.P. Delaney, J.L. Calahan, M. Isaacs, K. Honge, M. Crocker, RSC Adv. **7**, 42 (2017) 25987.
- [23] A. Bayu, S. Karnjanakom, K. Kusakabe, A. Abudula, G. Guan, Chinese J. Catal. **38**, 3 (2017) 426.
- [24] M. Kasunič, J. Legiša, A. Meden, N.Z. Logar, A.M. Beale, A. Golobič, Microporous Mesoporous Mater. **122**, 3 (2009) 255.
- [25] M. Počkaj, A. Meden, N.Z. Logar, M. Rangus, G. Mali, I. Lezcano-Gonzalez, A.M. Beale, A. Golobič, Microporous Mesoporous Mater. **263** (2018) 236.
- [26] N. Knudsen, E.K. Andersen, I.G.K. Andersen, P. Norby, E. Skou, Solid State Ion. **61**, 3 (1993) 153.
- [27] D.E. Tsaplin, D.A. Makeeva, L.A. Kulikov, A.L. Maksimov, E.A. Karakhanov, Russ. J. Appl. Chem. **91**, 12 (2018) 1957.
- [28] A. Pourahmad, G. Mehmandoust, J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. **28**, 6 (2018) 2213.
- [29] N. Masoumifard, S. Kaliaguine, F. Kleitz, Microporous Mesoporous Mater. **227** (2016) 258.
- [30] S. Saravanamurugan, M. Paniagua, J.A. Melero, A. Riisager, J. Am. Chem. Soc. **135**, 14 (2013) 5246. [31] R. Bermejo-Deval, M. Orazov, R. Gounder, S. Hwang, M.E. Davis, CS Catal. **4**, 7 (2014) 2288.
- [32] S. Xu, L. Zhang, K. Xiao, H. Xia, Carbohydr. Res. **446447** (2017) 48.
- [33] H. Xia, H. Hu, S. Xu, K. Xiao, S. Zuo, Biomass Bioenergy **108** (2018) 426.

(Rec. 02/10/2019, Rev.05/02/2020, Ac. 07/02/2020)



Cerâmica

Ano LXVI - Vol 66, 379 JUL/AGO/SET 2020 - ISSN-0366-6913

- Catalytic conversion of glucose in fructose utilizing high-silica zeolite Sn-ZSM-12
(*Conversão catalítica de glicose em frutose utilizando zeólita Sn-ZSM-12 de alta sílica*)
I. da Silva, A. O. S. Silva, J. R. Santos, R. C. S. Nascimento, J. M. Ferreira, A. D. Rodrigues
..... 221
- Analysis of deformability modulus by linear and nonlinear elastic methods in ceramic structural masonry and mortars
(*Análise do módulo de deformabilidade por métodos elásticos lineares e não lineares em alvenaria estrutural cerâmica e argamassas*)
N. A. Cerqueira, M. T. Marvila, A. R. G. de Azevedo, J. Alexandre, G. C. Xavier, V. B. de Souza
..... 229
- Effect of cementation on the mechanical behavior of a nanoceramic resin
(*Efeito da cimentação no comportamento mecânico de uma resina nanocerâmica*)
A. D. Nogueira, P. H. Corazza, O. E. Pecho, M. M. Perez, M. Borba
..... 236
- Application of beta zeolite in allylation reaction aiming formation of new C-C bonds
(*Aplicação de zeólita beta na catálise da reação de alilação visando formação de novas ligações C-C*)
V. K. S. A. Macedo, C. S. Santos, M. I. S. de Mello, J. A. B. L. R. Alves, J. M. F. Barros, J. C. R. Freitas
..... 243
- Leaching pattern of phosphate glass fertilizers with different compositions under Soxhlet distillation conditions
(*Lixiviação de fertilizantes de vidros de fosfato com diferentes composições em condições de destilação com Soxhlet*)
B. Mandal, G. Hazra, G. K. Ghosh, T. Das
..... 250
- Synthesis of silicon carbide from rice husk
(*Síntese de carbeto de silício a partir de casca de arroz*)
M. L. G. Pereira, D. S. S. Figueira, B. R. Girolamo, F. Vernilli
..... 256
- Analysis of structural, morphological and magnetic properties of diluted magnetic semiconductor ZnO:Eu obtained by combustion reaction
(*Análise das propriedades estruturais, morfológicas e magnéticas do semicondutor magnético diluído ZnO:Eu obtido via reação de combustão*)
D. B. Maia, R. A. Raimundo, T. A. Passos, R. A. Torquato
..... 262
- Adsorption of reactive blue BF-5G dye on MCM-41 synthesized from Chocolate clay
(*Adsorção do corante reativo azul BF-5G por MCM-41 sintetizada a partir da argila Chocolate*)
L. N. R. de Paula, G. M. de Paula, M. G. F. Rodrigues
..... 269
- Wollastonite/TCP composites for bone regeneration: systematic review and meta-analysis
(*Compósitos de wollastonita/TCP para regeneração óssea: revisão sistemática e metanálise*)
G. G. dos Santos, E. C. A. Meireles, F. B. Miguel
..... 277
- Structural, electrical and optical properties of copper-doped zinc oxide films deposited by spray pyrolysis
(*Propriedades estruturais, elétricas e óticas de filmes de óxido de zinco dopados com cobre depositados por spray-pirólise*)
J. S. C. Licurgo, G. R. de Almeida Neto, H. R. Paes Junior
..... 284
- Electrical conductivity of lithium tantalate thin film
(*Condutividade elétrica de filme fino de tantalato de lítio*)
S. I. Gudkov, A. V. Solnyshkin, D. A. Kiselev, A. N. Belov
..... 291
- Calcination thermokinetics of three Brazilian limestones
(*Termocinética de calcinação de três calcários brasileiros*)
M. A. C. W. da Silveira, J. A. M. da Luz, G. L. de Faria, F. M. P. Coutinho
..... 297
- Synthesis and characterization of sol-gel derived monophasic mullite powder
(*Síntese e caracterização de pó de mullita monofásico derivado de sol-gel*)

A. Jana, D.

Ray.....
307

Efeito das condições de queima na estabilização de um resíduo rico em CaCO_3 em massa argilosa
(*Effect of firing conditions on stabilization of a waste rich in CaCO_3 in clayey mass*)

L. R. Rodrigues, V. P. Della Sagrillo, A. S. dos Reis

..... 314

Effects of storage temperature and time on false setting behavior of CPI-S Portland cement

(*Efeitos da temperatura e do tempo de armazenamento no comportamento de falsa pega do cimento Portland CPI-S*)

R. M. Mota, A. S. Silva, V. H. S. Ramos, J. C. T. Rezende, E. de

Jesus..... 321

Influence of substitution of Portland cement CP-II-Z32 by refractory cement on residual properties of high-temperature concrete
(*Influência da substituição do cimento Portland CP-II-Z32 por cimento refratário nas propriedades residuais do concreto de alta temperatura*)

C. da Silva, D. S. S. Godinho, A. Ribeiro, A. Ferronato, A. B. S. dos Santos Neto, E.

Angioletto..... 330

Influence of preferred orientation on the bioactivity of hydroxyapatite: a potential tooth repair and implant surface coating material
(*Influência da orientação preferencial na bioatividade da hidroxiapatita: potencial reparo dentário e material de revestimento de superfície de implante*)

B. O. Asimeng, E. K. Tiburu, K. Kan-Dapaah, J. K. Efavi, R. Asiamah, D. W.

Afeke..... 340

Analytical investigation of archaeological pottery fragments excavated from Porunthal, Tamil Nadu, India

(*Investigação analítica de fragmentos arqueológicos de cerâmica escavados em Porunthal, Tamil Nadu, Índia*)

G. Raja Annamalai, R. Ravisankar, A. Chandrasekaran

..... 347

PATROCINADOR



CONFEA
Conselho Federal de Engenharia
e Agronomia

