

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Izabela Diniz Padula

**ÓXIDOS MISTOS DE MgAl MODIFICADOS COM NIÓBIO COMO
CATALISADORES PARA A CONVERSÃO DA GLICERINA RESIDUAL**

Belo Horizonte
2020

UFMG/ICEX/DQ.1.381

D.749

Izabela Diniz Padula

**ÓXIDOS MISTOS DE MgAl MODIFICADOS COM NIÓBIO COMO
CATALISADORES PARA A CONVERSÃO DA GLICERINA RESIDUAL**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestra em Química.

Belo Horizonte

Fevereiro/2020

Ficha Catalográfica

P125o Padula, Izabela Diniz
2020 Óxidos mistos de MgAl modificados com nióbio como
D catalisadores para a conversão da glicerina residual
[manuscrito] / Izabela Diniz Padula. 2020.
[xv], 84 f. : il.

Orientadora: Cinthia de Castro Oliveira.
Coorientador: Luiz Carlos Alves de Oliveira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais - Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

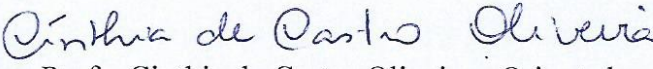
1. Química inorgânica - Teses. 2. Hidróxidos -
Teses. 3. Óxidos - Teses. 4. Catalisadores - Teses. 5.
Glicerina - Teses. 6. Ácido fórmico - Teses. 7. Nióbio
- Teses. 8. Catálise heterogênea - Teses. I. Oliveira,
Cinthia de Castro, Orientadora. II. Oliveira, Luiz
Carlos Alves de, Coorientador. III. Título.

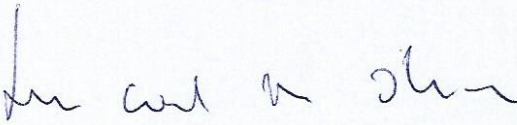
CDU 043

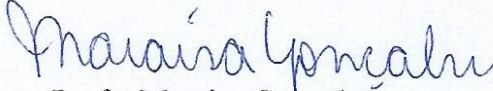
**"Óxidos mistos de MgAl Modificados com Nióbio como Catalisadores para a
Conversão da Glicerina Residual"**

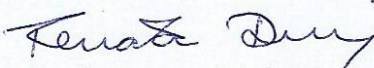
Izabela Diniz Padula

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Cinthia de Castro Oliveira - Orientadora
UFMG


Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira - Coorientador
UFMG


Prof. Maraisa Gonçalves
UNIFESP


Prof. Renata Diniz
UFMG

Belo Horizonte, 17 de fevereiro de 2020.

Aos meus pais João e Gláucia,
às minhas irmãs Bruna, Iolanda e Bianca,
e ao meu noivo Shawan.

AGRADECIMENTOS

À Deus por toda força espiritual concedida para que esse sonho fosse realizado.

À minha orientadora Cinthia, por toda dedicação e disponibilidade na realização desse trabalho. Obrigada por todo conhecimento compartilhado e por sempre estar presente. Ao meu coorientador Luiz Carlos, também sempre presente, pelas oportunidades e apoio desde a iniciação científica.

À todos do Laboratório de Química Ambiental e Novos Materiais (QANM), pelas conversas, risadas e discussões sobre ciência, em especial à Poli, que se tornou uma grande amiga, e me apoiou durante essa trajetória, e à Brenda, pelo auxílio nesse trabalho. À todos aqueles que fizeram parte do QANM, mas agora estão em novos projetos, principalmente, Ana (pela amizade e pelo tratamento do SAXS), Talita (pela amizade e orientação na IC) e Victor (pela amizade e momentos de descontração).

Aos amigos que fiz no DQ, em especial, Ana Luiza e Carolzinha, que estão comigo desde a graduação e compartilham todos os momentos felizes e difíceis dessa caminhada.

À todos os professores que tive durante minha trajetória acadêmica, em destaque a professora Isolda pelas análises de FRX. Ao Departamento de Química da UFMG pela infraestrutura. À Petrobras pelo auxílio financeiro.

À meus amigos Dennis e Lolota, que mesmo de longe sempre se fizeram presente.

À minha família, especialmente meus pais João e Gláucia e às minhas irmãs, Bruna, Iolanda e Bianca, sem o amor, apoio de vocês eu não teria conseguido. À meu amor, Shawan, seu amor e companheirismo ajudaram a realizar esse sonho.

À todos que me auxiliaram e incentivaram nessa trajetória de alguma forma, o meu sincero obrigada!

“Os benefícios da ciência não são para os cientistas, e sim, para humanidade.”

(Louis Pasteur)

RESUMO

O propósito dessa pesquisa foi a síntese de catalisadores baseados em hidrotalcita (HT) modificados com nióbio para reações de conversão de glicerina residual visando produtos de maior valor agregado. Para isso, a síntese do precursor (HT) foi realizada pelo método de coprecipitação e as modificações com Nb foram feitas por impregnação via úmida e troca iônica. O precursor de Nb empregado na síntese dos catalisadores foi um oligômero de nióbio sintetizado com elevada carga negativa. Dessa forma, foram obtidos cinco catalisadores denominados: HT, Nb@HT, MgAl, Nb@MgAl e Nb/MgAl, sendo que os três últimos foram obtidos após tratamento térmico a 600 °C. As caracterizações dos materiais comprovaram a estrutura lamelar da HT e que o processo de troca iônica (Nb@HT) foi eficiente na troca de íons carbonatos (CO_3^{2-}) presente no espaço interlamelar por clusters de polioxometalato de nióbio. Além disso, foi comprovada a presença do óxido misto de MgAl nos materiais calcinados e, para os catalisadores modificados com Nb, foi observada a formação de Nb_2O_5 . No material sintetizado por impregnação (Nb/MgAl), foi observada ainda uma nova fase identificada como $\text{Mg}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$. Análises de EDX e FRX comprovaram a presença de Nb nos catalisadores (16, 18 e 19 % de Nb para Nb@HT, Nb@MgAl e Nb/MgAl, respectivamente). A adição de Nb aumentou a área superficial específica dos catalisadores (HT = 65, Nb@HT = 89, MgAl = 88, Nb@MgAl = 229 e Nb/MgAl = 123 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), aumentou a quantidade de sítios ácidos e diminuiu a basicidade dos materiais. Os testes catalíticos foram realizados em refluxo (batelada) e em processo de fluxo contínuo em reator de leito fixo (PBR). Foram obtidas elevadas conversões, atingindo $\approx 70\%$ para o refluxo e 80% para o fluxo contínuo. Em todas as reações, os principais produtos formados na fase líquida foram o diglicerol (DG) e o ácido fórmico (AF). Em todos os testes catalíticos, o catalisador Nb/MgAl gerou maior quantidade de AF, devido à maior acidez e basicidade e o Nb@MgAl apresentou maior rendimento para DG. Por fim, a destilação fracionada dos produtos formados em fluxo contínuo usando o Nb/MgAl permitiu concentrar a fração de AF, obtendo assim uma concentração de 45% (v/v). Dessa forma, o trabalho apresenta catalisadores promissores para a geração de produtos químicos de elevado interesse industrial a partir de uma fonte renovável de biomassa (glicerol residual), contribuindo para o aumento da sustentabilidade da produção do biodiesel.

Palavras-chave: Hidróxido duplo lamelar, óxidos mistos, glicerol, ácido fórmico, diglicerol, nióbio, catálise heterogênea.

ABSTRACT

Mixed oxides of MgAl modified with niobium as catalysts for the conversion of waste glycerin

The purpose of this research was the synthesis of niobium-modified hydrotalcite (HT) catalysts for crude glycerin conversion to value-added products. For this, the synthesis of the precursor (HT) was performed by the coprecipitation method and the Nb addition was performed by wet impregnation and ion exchange methods. The Nb precursor employed in catalyst synthesis was a synthesized niobium oligomer with high negative charge. Thus, five catalysts were obtained: HT, Nb@HT, MgAl, Nb@MgAl and Nb/MgAl, and the last three were obtained after heat treatment at 600 °C. The characterization of the materials proved the lamellar structure of HT and that the ion exchange process (Nb@HT) was efficient in the carbonate ion exchange (CO_3^{2-}) present in the interlamellar space by the niobium polyoxometalate clusters. In addition, the MgAl mixed oxide was verified in the calcined materials (i.e., MgAl, Nb@MgAl and Nb/MgAl). The Nb_2O_5 was observed for all the Nb modified catalysts whereas a new phase identified as $\text{Mg}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ was observed only for Nb/MgAl (synthesized by impregnation). EDX and FRX analyzes confirmed the presence of Nb in the catalysts (16, 18 and 19% Nb for Nb@HT, Nb@MgAl and Nb/MgAl, respectively). The Nb addition further increased the specific surface area of the catalysts (HT = 65, Nb@HT = 89, MgAl = 88, Nb@MgAl = 229 and Nb/MgAl = 123 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), increased the amount of acid sites and decreased the basicity of the materials. The catalytic tests were performed in reflux (batch) and in a continuous flow process in a fixed bed reactor (PBR). High conversions were obtained, reaching ~70% for reflux and 90% for continuous flow. In all reactions, the main products formed in the liquid phase were diglycerol (DG) and formic acid (FA). In all catalytic tests, the Nb/MgAl catalyst generated higher FA due to higher acidity and basicity and the Nb@MgAl showed higher DG yield. Finally, the fractional distillation of the products formed in continuous flow of the reaction with Nb/MgAl allowed to concentrate the FA fraction generating 45% (v/v) yield. Thus, the work presents promising catalysts for generation of chemicals of high industrial interest from a renewable source of biomass (residual glycerol), contributing to the increased sustainability of biodiesel production.

Keywords: Layered double hydroxide, mixed oxides, glycerol, formic acid, diglycerol, niobium, heterogeneous catalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática (a) da estrutura e da unidade octaédrica da brucita e (b) da estrutura da hidrotalcita. Fonte: Adaptado de (SALOMÃO; VILLAS-BÔAS; PANDOLFELLI, 2010).....	20
Figura 2 - Representação esquemática da estrutura e formação do óxido misto de MgAl a partir da hidrotalcita, e o efeito memória. Fonte: Adaptado de (SALOMÃO; VILLAS-BÔAS; PANDOLFELLI, 2010).....	23
Figura 3 - Representação esquemática da obtenção dos principais produtos de Nb comercializados, utilizando o mineral pirocloro como fonte de Nb. Fonte: Adaptado de “CBMM- Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração”, 2019.....	24
Figura 4 - Reação de transesterificação do biodiesel utilizando triglicerídeos. Fonte: Adaptado de (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).	26
Figura 5 - Quantidades de biodiesel (B100) e glicerina produzidos desde 2005 até 2018 no Brasil. Fonte: Adaptado de (“Anuário Estatístico Brasileiro Do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2019”, 2019).....	27
Figura 6 - (a) Variação do preço da glicerina pura e da glicerina residual no período de 2001 a 2012, no mundo e a (b) quantidade de artigos sobre “glicerina residual” de acordo com <i>Science Direct</i> no período de 2006 a 2018. Fonte: Adaptado de (a) (QUISPE; CORONADO; CARVALHO, 2013); (b) <i>Science Direct</i>	28
Figura 7 - Diferentes reações químicas para conversão de glicerol para produtos com valor agregado. Fonte: Adaptado de (ZHOU et al., 2008).	30
Figura 8 - Produção de ácido fórmico com matéria-prima não sustentável (esquerda) e produção de AF por matéria prima sustentável (direita). Fonte: Adaptado de (CHEN; LIU; WU, 2019).....	31
Figura 9 - Aplicações industriais do ácido fórmico. Fonte: Adaptado de (CHEN; LIU; WU, 2019).....	32
Figura 10 - Caminhos de reação para a decomposição do ácido fórmico. Fonte: Adaptado de (LIU et al., 2015).	32
Figura 11 - Reação de desidratação seguido da polimerização para obtenção de diferentes digliceróis. Fonte: Adaptado de (MARTIN; RICHTER, 2011).	34
Figura 12 - Rota industrial de síntese de DG, partindo da epícloridrina. Fonte: Adaptado de (MARTIN; RICHTER, 2011).....	35

Figura 13 - Representação esquemática do método de síntese e nomenclatura dos catalisadores sintetizados.....	37
Figura 14 - Representação esquemática do sistema de refluxo utilizado nas reações de conversão da glicerina residual. Fonte: Do autor.	42
Figura 15 - Representação esquemática do reator de leito fixo em sistema de fluxo contínuo utilizado nas reações de conversão da glicerina residual. Fonte: Do autor.	43
Figura 16 - (a) Difratomogramas de raios X dos catalisadores sintetizados (b) e a ampliação na região de 59-70° 2 θ . Fonte: Do autor.	46
Figura 17 - Ilustração esquemática da estrutura lamelar da (a) hidrotalcita e (b) após o processo de troca iônica com o polioxometalato de nióbio no Nb@HT. Fonte: Do autor.	47
Figura 18 - Padrão de SAXS para as amostras HT e Nb@HT. Fonte: Do autor.	48
Figura 19 - Curva de SAXS para as amostras HT e Nb@HT. Fonte: Do autor.....	49
Figura 20 - Análise termogravimétrica dos catalisadores sintetizados. Fonte: Do autor.	50
Figura 21 - Curvas TG e DTA dos catalisadores (a) HT e (b) Nb@HT. Fonte: Do autor.....	51
Figura 22 - Espectros na região do infravermelho dos catalisadores sintetizados. Fonte: Do autor.	52
Figura 23 - Espectro de EDX dos catalisadores (a) MgAl (b) Nb@HT (c) Nb@MgAl e (d) Nb/MgAl. Fonte: Do autor.	53
Figura 24 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ dos catalisadores (a) HT e Nb@HT (c) MgAl, Nb@MgAl e Nb/MgAl, e a distribuição de tamanho de poros dos catalisadores (b) HT e Nb@HT, e (d) MgAl, Nb@MgAl e Nb/MgAl. Fonte: Do autor.	55
Figura 25 - Perfis de TPD-CO ₂ dos catalisadores calcinados. Fonte: Do autor.	56
Figura 26 - Perfis de TPD-NH ₃ dos catalisadores calcinados. Fonte: Do autor.....	58
Figura 27 - Espectros de EELS do (a) Nb@MgAl e do (b) Nb/MgAl. Fonte: Do autor.	60
Figura 28 - Imagens de MET, Mapa de espessura e Difração de elétrons (SAED) da (a) HT e (b) Nb@HT. Fonte: Do autor.	61
Figura 29 - Imagens de MET e SAED dos catalisadores calcinados: MgAl, Nb@MgAl e Nb/MgAl. Fonte: Do autor.	62
Figura 30 - Curva TG da glicerina residual cedida pela Petrobras. Fonte: Do autor.	63
Figura 31 – Conversão de glicerol e distribuição dos principais produtos formados na fase líquida para os catalisadores (a) Nb@HT, (b) MgAl, (c) Nb@MgAl e (d) Nb/MgAl. (Condições reacionais: sistema de refluxo, 18 mL de glicerina residual, 5 mL de H ₂ O ₂ 50%, 50 mg de catalisador, temperatura de 150 °C controlada com banho de glicerina). Fonte: Do autor.	65

Figura 32 - Estrutura química dos principais produtos detectados nos cromatogramas das reações em refluxo. Fonte: Do autor.	65
Figura 33 - Esquema de reação para formação de diglicerol a partir do glicerol com catalisadores básicos. Fonte: Adaptado de (MARTIN; RICHTER, 2011).....	66
Figura 34 - Esquema proposto para reação de formação de ácido fórmico através do glicerol, passando por 1-hidroxi-propanona. Fonte: Adaptado de (CÉLERIER et al., 2018).	67
Figura 35 - Conversão e distribuição dos principais produtos formados em reação de fluxo contínuo para os catalisadores (a) Nb@HT, (b) MgAl, (c) Nb@MgAl e (d) Nb/MgAl (Condições reacionais: 150 °C, 1/1 (v/v) Glicerina residual/H ₂ O ₂ 50%, 1 mL de catalisador, vazão de 1 mL min ⁻¹). Fonte: Do autor.	68
Figura 36 - Distribuição de produtos das frações coletadas após a destilação, em que (a) corresponde as seis frações líquidas retiradas durante a destilação e (b) corresponde a fração que se encontrava no balão (cauda) . Fonte: Do autor.....	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros cristalográficos dos catalisadores sintetizados. Fonte: Do autor.	47
Tabela 2 - Teor de nióbio por FRX dos catalisadores modificados com Nb. Fonte: Do autor.	52
Tabela 3 - Área superficial específica BET (S_{BET}) e volume de poros pelo método BJH dos catalisadores.....	54
Tabela 4 - Densidade de sítios básicos dos catalisadores calcinados, calculado por TPD-CO ₂ . Fonte: Do autor.....	57
Tabela 5 - Densidade de sítios ácidos para os catalisadores calcinados, calculados por TPD-NH ₃ . Fonte: Do autor.....	59

LISTA DE ABREVIATURAS

AF – Ácido Fórmico

BET – Brunauer, Emmett, Teller

BJH – Barret, Joyner, Halenda

B100 – Biodiesel puro

CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração

CG-EM – Cromatografia a Gás acoplada à espectrometria de massas

DG – Diglicerol

DRX – Difração de raios X

EDX – *Energy-dispersive X-ray* (Espectroscopia de raios X por dispersão em energia)

EELS - *Electron Energy-Loss Spectroscopy* (Espectroscopia de perda de energia eletrônica)

FRX – Fluorescência de raios X

FTIR – *Fourier Transformed Infrared* (Espectroscopia de Infravermelho com transformadas de Fourier)

HDL – Hidróxido Duplo Lamelar

HPLC – *High Performance Liquid Chromatography* (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência)

HT – Hidrotalcita

ICP-MS – *Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry* (Espectrometria de massas por Plasma Acoplado Indutivamente)

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry* (União Internacional da Química Pura e Aplicada)

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MONG – Matéria Orgânica Não Glicerol

PBR – *Packed Bed Reactor* (Reator de Leito Fixo)

PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel

PxNb – Polioxometalato de nióbio

SAED – *Selected Area Electron Diffraction* (Difração de Elétrons de Área Seleccionada)

SAXS – *Small-angle X-ray Scattering* (Espalhamento de raios X a baixo ângulo)

TG – Termogravimetria

TCD – *Thermal Conductivity Detector* (Detector de Condutividade Térmica)

TPD – *Temperature Programmed Desorption* (Dessorção a temperatura programada)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	19
2.1 OBJETIVO GERAL	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1 HIDROTALCITA E ÓXIDOS DE MgAl	20
3.1.1 <i>Hidrotalcita</i>	20
3.1.2 <i>Óxidos Mistos de MgAl</i>	22
3.2 NIÓBIO	24
3.3 BIODIESEL E O GLICEROL RESIDUAL.....	26
3.3.1 <i>REAÇÕES QUÍMICAS COM O GLICEROL</i>	29
3.4 ÁCIDO FÓRMICO.....	31
3.5 DIGLICEROL	34
4. METODOLOGIA	36
4.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES	36
4.1.1 <i>Síntese da hidrotalcita de MgAl e do óxido misto de MgAl</i>	36
4.1.2 <i>Síntese dos catalisadores modificados com nióbio</i>	36
4.1.2.1 Solução precursora de nióbio.....	36
4.1.2.2 Impregnação por via úmida	37
4.1.2.3 Troca-iônica	37
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	38
4.2.1 <i>Difratometria de raios X</i>	38
4.2.2 <i>Espalhamento de raios X a baixo ângulo</i>	38
4.2.3 <i>Fluorescência de raios X</i>	39
4.2.4 <i>Termogravimetria</i>	39
4.2.5 <i>Adsorção/Dessorção de N_{2(g)}</i>	39
4.2.6 <i>Espectroscopia na região do infravermelho</i>	40
4.2.7 <i>Dessorção à temperatura programada (TPD)</i>	40
4.2.8 <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão</i>	40
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO POLIOXOMETALATO DE NIÓBIO	41

4.3.1	<i>Espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS)</i>	41
4.3.2	<i>Potencial Zeta</i>	41
4.4	TESTES CATALÍTICOS	41
4.4.1	<i>Reações em Refluxo</i>	41
4.4.2	<i>Reações em Fluxo Contínuo</i>	42
4.4.3	<i>Destilação e análise dos produtos formados</i>	43
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO POLIOXOMETALATO DE NIÓBIO	45
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	45
5.2.1	<i>Difratometria de raios X</i>	45
5.2.2	<i>Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS)</i>	48
5.2.3	<i>Termogravimetria</i>	50
5.2.4	<i>Espectroscopia na região do Infravermelho</i>	51
5.2.5	<i>Fluorescência de raios X</i>	52
5.2.6	<i>Espectroscopia de raios X por dispersão em energia</i>	53
5.2.7	<i>Adsorção e dessorção de N_{2(g)}</i>	54
5.2.8	<i>Dessorção a Temperatura Programada (TPD)</i>	55
5.2.9	<i>Espectroscopia de Perda de Energia Eletrônica (EELS)</i>	59
5.2.10	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</i>	60
5.3	TESTES CATALÍTICOS	63
5.3.1	<i>Análise da Glicerina Residual</i>	63
5.3.2	<i>Reações em refluxo</i>	64
5.3.3	<i>Reações em Fluxo Contínuo</i>	67
5.3.4	<i>Destilação dos produtos formados</i>	69
6.	CONCLUSÃO	71
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72
8.	APÊNDICES	80

1. INTRODUÇÃO

O glicerol é uma molécula bastante versátil usada na produção de cosméticos, aditivos para combustíveis, surfactantes, solventes, polímeros e em inúmeras indústrias como farmacêutica e alimentícia (DIAZ-ÁLVAREZ et al., 2011). No entanto, o preço desse composto tem se desvalorizado nos últimos 20 anos devido ao aumento na produção global de biodiesel, que gera como coproduto o glicerol (cerca de 10% (m/m) da mistura formada) (VERAS et al., 2019). A indústria de biodiesel é a principal fonte de glicerol, gerando mais de 1400 kT em 2013. Em 2016, cerca de 30,8 milhões de m³ de glicerol bruto foram produzidos mundialmente, e estima-se que em 2022 o volume seja de 41 milhões de m³ (MONTEIRO et al., 2018).

Porém, o glicerol produzido nesse processo, conhecido como glicerina loira, contém, além de glicerol, sais, metanol, ésteres metílicos de ácidos graxos da reação de transesterificação, além da água remanescente do processo de purificação. Dessa forma, a purificação da glicerina loira para uso industrial torna o processo dispendioso. (HE; MCNUTT; YANG, 2017). Uma das estratégias para esse problema ambiental e econômico é o uso do glicerol residual como matéria prima para diversas transformações químicas, havendo um crescente aumento no número de pesquisas nessa área. Badia-Fabregat et al. (2019) relataram o uso do glicerol na produção de hidrogênio, enquanto López et al. (2019) usaram hidrotalcitas modificados com metais de transição como catalisadores heterogêneos para hidrogenólise de glicerol bruto.

Uma das reações comumente estudadas para transformação do glicerol são as reações de oxidação e desidratação que geram como produtos, por exemplo, ácido fórmico e digliceróis. (KONG et al., 2016). O ácido fórmico é um produto de grande interesse industrial, utilizado nas indústrias do couro, alimentícia, farmacêutica e têxtil. Além disso, há uma demanda crescente de ácido fórmico para uso direto em células a combustível e como carreador de hidrogênio. (BULUSHEV; ROSS, 2018; PIOLA et al., 2017). Porém, atualmente, a obtenção de ácido fórmico é feita através de combustível fóssil e novas rotas sintéticas são propostas, de forma que a utilização do glicerol bruto tem grande apelo ambiental. (LIU et al., 2015; PÉREZ-FORTES et al., 2016). Já os digliceróis são provenientes da desidratação do glicerol. A condensação de moléculas de diglicerol pode formar éteres cíclicos que tem grande aplicabilidade em diferentes ramos industriais como o de polímeros e plastificantes. (SIVIAIAH et al., 2012). Para essas reações, é necessário o uso de catalisadores

bifuncionais com caráter oxidante e básico. Catalisadores do tipo hidrotalcita (HT) são bastante estudados em diferentes reações, como na conversão de glicerol em poligliceróis. (ANUAR; ABDULLAH; OTHMAN, 2013; GUERRERO-URBANEJA et al., 2014). Após tratamento térmico, esses hidróxidos duplos lamelares, comumente HT de Mg e Al, geram óxidos mistos de MgAl que apresentam alta basicidade e elevada área superficial específica BET ($100-300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

A modificação da hidrotalcita com diferentes metais, por exemplo, nióbio pode alterar o caráter ácido e oxidante dos catalisadores, modulando suas propriedades superficiais. (ZIOLEK; SOBCZAK, 2017). Assim, esse trabalho relata o uso de catalisadores do tipo hidrotalcita de Mg e Al modificados com Nb (e seus respectivos óxidos mistos) para converter a glicerina residual em produtos como ácido fórmico e digliceróis.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral dessa pesquisa consistiu em sintetizar e caracterizar compostos do tipo hidrotalcita de Mg e Al modificados com nióbio e seus respectivos óxidos mistos obtidos por calcinação. Esses materiais foram utilizados como catalisadores para a oxidação e desidratação da glicerina residual proveniente da indústria de biodiesel, para obtenção de produtos com maior valor agregado e de interesse industrial.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos foram:

- Sintetizar hidrotalcita de Mg e Al e seu respectivo óxido misto de MgAl.
- Modificar os catalisadores sintetizados com Nb com diferentes métodos de síntese.
- Realizar as caracterizações físico-químicas, espectrométricas e texturais dos materiais sintetizados.
- Estudar a reação de oxidação e desidratação da glicerina residual em refluxo e em um reator de leito fixo no sistema de fluxo contínuo.
- Identificar e quantificar os produtos formados nas reações de conversão da glicerina residual por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 HIDROTALCITA E ÓXIDOS DE MgAl

3.1.1 Hidrotalcita

Hidróxidos duplos lamelares (HDL) são argilas aniônicas com dois cátions metálicos diferentes nas suas lamelas. Dentro dessa classe, destaca-se a hidrotalcita (HT), uma argila aniônica natural – com estrutura derivada da brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), composta por cátions de magnésio (Mg^{2+}) e alumínio (Al^{3+}) nas lamelas, e por carbonatos (CO_3^{2-}) como ânions de compensação de carga, uma vez que, a substituição isomórfica do Mg^{2+} (divalente) por Al^{3+} (trivalente) produz uma carga residual positiva na camada, que precisa ser compensada. Tais ânions juntamente com água de hidratação ocupam o espaço interlamelar (Figura 1). (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

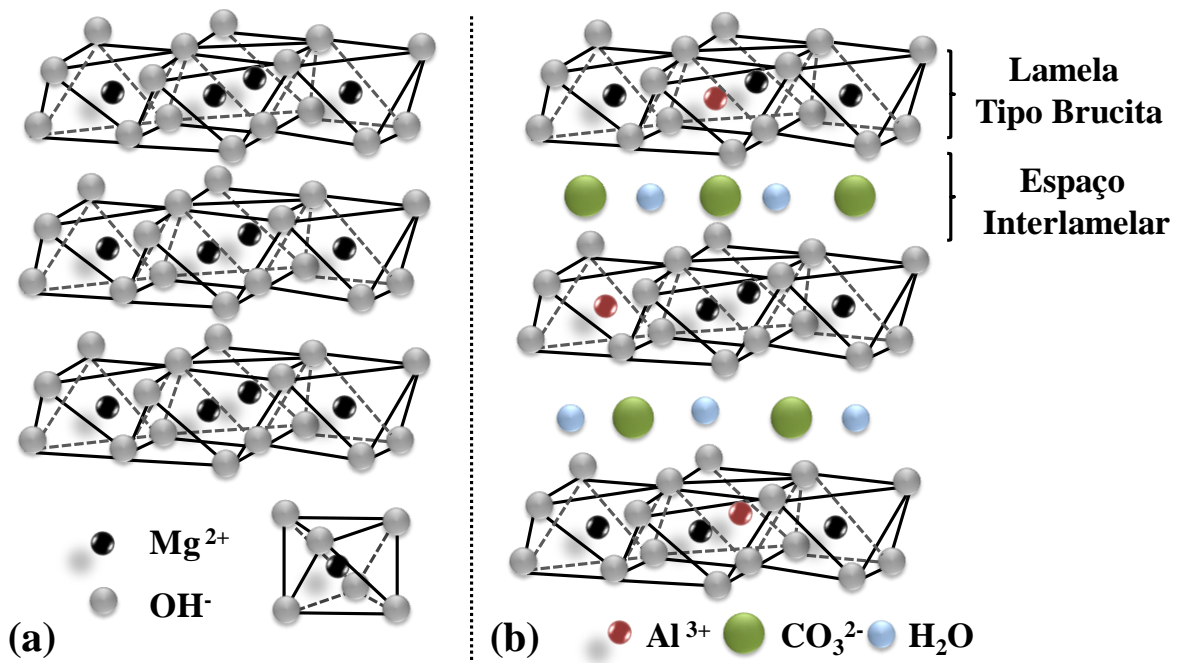


Figura 1 - Representação esquemática (a) da estrutura e da unidade octaédrica da brucita e (b) da estrutura da hidrotalcita. Fonte: Adaptado de (SALOMÃO; VILLAS-BÔAS; PANDOLFELLI, 2010).

Os HDL também são conhecidos como compostos do tipo hidrotalcita, já que, tanto a identidade quanto proporção dos cátions di- e trivalentes podem ser variados, bem como a identidade dos íons interlamelares, o que fornece uma grande variedade de materiais

parecidos que apresentam fórmula geral $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2(A^{n-})_{x/n}.mH_2O]$. (DE CASTRO, 2013; DE FARIAS, 2011; YANG et al., 2016).

Para que ocorra a substituição dos cátions M^{2+} , localizados nos sítios octaédricos das lamelas, por cátions M^{3+} é necessário que esses possuam raios iônicos próximos ao do Mg^{2+} (72 pm) para que a estrutura lamelar da brucita seja mantida, ou seja, estejam na faixa de 60 a 80 pm. (SHANNON, 1976). Diversos cátions divalentes e trivalentes são descritos na literatura, os mais comumente utilizados são: Mg^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} e Fe^{3+} . Além das diferentes combinações possíveis dos cátions, suas razões molares também podem ser variadas, no intervalo de $0,20 < x < 0,33$, ou seja, proporções de M^{2+}/M^{3+} no intervalo de 2 a 4. (CREPALDI; VALIM, 1998; RODRIGUES, 2007). Essa relação molar dos cátions utilizados é um fator importante para os HDL uma vez que a redução dessa razão implica em uma maior densidade de carga na lamela, já que para cada cátion trivalente deve ser intercalada uma quantidade igual de carga aniônica. Então esse aumento na densidade de carga dificulta cineticamente a capacidade de troca iônica, enquanto o contrário pode dificultar a capacidade total de troca. (DE FARIAS, 2011; RODRIGUES, 2007).

Diferentes ânions podem ser utilizados para compensar a carga residual positiva gerada nas lamelas. São descritos na literatura, por exemplo, ânions inorgânicos (CO_3^{2-} , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , NO_3^- , SO_4^{2-}), ânions orgânicos (oxalato, succinato e monalato) e polioxometalatos ($V_{10}O_{28}^{6-}$, $Mo_7O_{24}^{6-}$). (CREPALDI; VALIM, 1998). Porém, sabe-se que a natureza desses íons está diretamente relacionada à capacidade de estabilização da estrutura lamelar dos HDL, pois o número, o tamanho, a orientação, e as interações eletrostáticas entre os ânions e os grupos hidroxila presentes na lamela, são fatores que afetam e determinam o espaçamento interlamelar. Cálculos realizados por Miyata (1983) constataram que ânions com maior carga negativa estabilizam mais os HDL ao comparar com ânions monovalentes. Dessa forma, o CO_3^{2-} - ânion encontrado na hidrotalcita natural – é o ânion mais utilizado, pois é o que confere maior estabilidade ao material.

Na literatura são descritos diferentes métodos de síntese para as HTs. Os procedimentos mais utilizados são: método sal-óxido, síntese hidrotérmica, síntese sol-gel, síntese por hidrólise de ureia, e os que serão utilizados nesse trabalho: coprecipitação ou método sal-base (com pH constante ou variável) e substituição do ânion interlamelar (a partir de um precursor previamente preparado). (NISHIMURA; TAKAGAKI; EBITANI, 2013; SIKANDER; SUFIAN; SALAM, 2017).

O método de coprecipitação é o mais utilizado para a síntese dos HDL, que consiste basicamente na adição conjunta dos sais contendo os cátions di- e trivalentes na solução do

ânion a ser intercalado. Condições como velocidade de adição das soluções, grau de agitação (normalmente vigorosa), temperatura de adição e envelhecimento (são usadas geralmente 25 °C e 60 °C, respectivamente), e o pH da solução inicial e final, são fatores importantes que determinam a formação eficiente da HT evitando a precipitação dos hidróxidos $Mg(OH)_2$ e $Al(OH)_3$ isolados, no caso da HT de MgAl. (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991; CREPALDI; VALIM, 1998; MOHAPATRA; PARIDA, 2016).

Já o processo de troca iônica fundamenta-se na dispersão da HDL previamente preparada em uma solução saturada dos ânions a serem trocados. (MOHAPATRA; PARIDA, 2016). Para que o processo de troca iônica seja efetivo, ou seja, o ânion a ser trocado consiga estabilizar a estrutura lamelar dos HDL, alguns aspectos a cerca do ânion a ser trocado deve ser considerado, como a densidade de carga do ânion, bem como o tamanho do ânion, que afetam o processo em termos cinéticos. São descritos na literatura diferentes trabalhos em que é empregado esse método para síntese de diferentes HDL. (BUJDOSÓ et al., 2009; CHUBAR et al., 2017).

À vista disso, de acordo com o método de síntese e os reagentes utilizados diferentes propriedades podem ser observadas, sendo que o grau de cristalinidade, o tamanho das partículas e a orientação molecular são fatores que podem alterar as propriedades catalíticas das hidrotalcitas.

3.1.2 Óxidos Mistos de MgAl

A decomposição térmica da hidrotalcita (HT) em elevadas temperaturas (> 400 °C) causa o colapso da estrutura lamelar e a formação de óxidos mistos de magnésio e alumínio (Figura 2). Os produtos formados pelo tratamento térmico apresentam propriedades interessantes para a catálise como uma elevada área superficial ($100-300$ m² g⁻¹), o aumento no volume de poros, propriedades básicas e o efeito memória. (CASTRO; GARCIA; ASSAF, 2014; CREPALDI; VALIM, 1998; ROSSI et al., 2019).

Essa última propriedade está associada à possibilidade de regeneração da estrutura original, em condições de elevadas temperatura, através do contato com uma solução contendo ânions dos precursores. O efeito memória está intimamente ligado à fase de óxido misto formado. O tratamento térmico causa o colapso da estrutura lamelar e formação do óxido misto, em temperaturas até 800 °C verifica-se a formação do MgO, com estrutura conhecida como periclase, nessa fase é verificado o efeito memória. Porém, quando o processo de calcinação ocorre em elevadas temperaturas (acima de 800 °C), outra fase

cristalina é formada, conhecida como espinélio, uma fase bastante estável que impede que esse fenômeno ocorra. (DE FARIAS, 2011; NISHIMURA; TAKAGAKI; EBITANI, 2013).

Devido a essa característica, há relato do uso dos HDL como adsorventes, como descrito por Sasan et al. (2017) que utilizaram tanto a hidrotalcita e o seu respectivo óxido misto de MgAl para remover sílica e outros íons como Cl^- e SO_4^{2-} de água, sendo que o material calcinado apresentou melhores resultados para remoção.

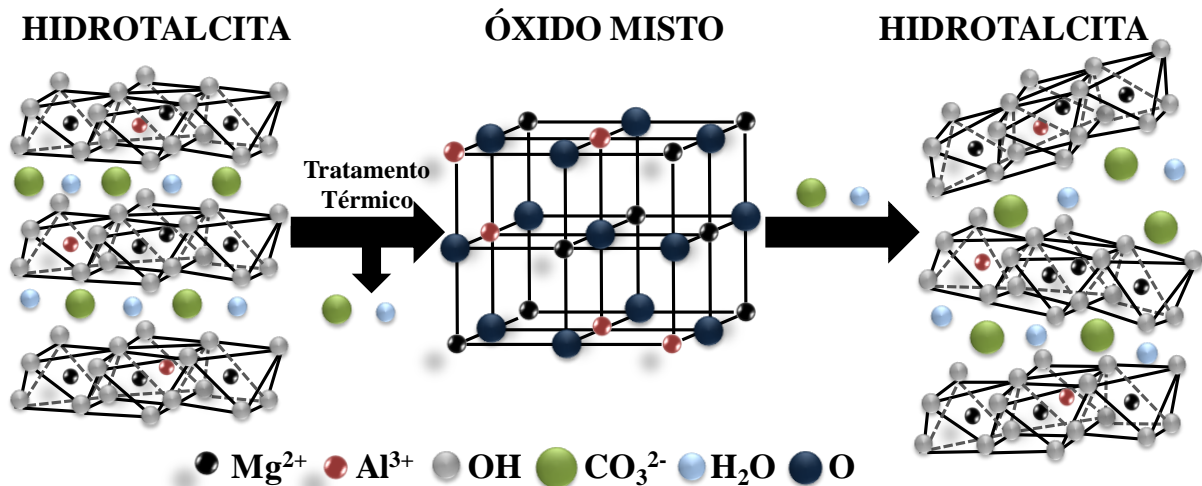


Figura 2 - Representação esquemática da estrutura e formação do óxido misto de MgAl a partir da hidrotalcita, e o efeito memória. Fonte: Adaptado de (SALOMÃO; VILLAS-BÔAS; PANDOLFELLI, 2010).

Devido às propriedades básicas apresentadas por esses materiais, seu uso como catalisadores tem sido bastante estudado nos últimos anos para reações de transesterificação para produção de biodiesel. Castro et al. (2014) utilizaram o óxido misto de MgAl impregnado com Ca. Em outro trabalho, Castro et al. (2011) utilizaram óxido de MgAl dopado com lítio, enquanto Sun et al. (2014) utilizaram vários metais como Fe e Co dopados na estrutura da hidrotalcita seguida de calcinação. A fim de modular as propriedades básicas desses materiais foi realizada a incorporação de nióbio na hidrotalcita e no óxido misto de Mg e Al.

3.2 NIÓBIO

Descoberto em 1801 na Inglaterra, o nióbio – pertencente ao grupo V (metais de transição) da Tabela Periódica – com número atômico 41 e massa molar de $92,9064 \text{ g mol}^{-1}$, é bastante abundante na crosta terrestre, sendo que o Brasil possui a maior reserva mundial (87%), seguido de Canadá e Austrália. No país, suas reservas lavráveis encontram-se nos estados de Minas Gerais, Amazonas, Goiás, Rondônia e Paraíba (395,6; 165,3; 110,5; 44,7 Mt, respectivamente). Diante disso, o Brasil é o maior produtor do elemento no mundo, mais de 98% de todos os produtos a base de nióbio são de fonte brasileira. As principais cidades e empresas brasileiras produtoras do metal são a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) localizada em Araxá-MG e a CMOC-Niobrás localizada em Catalão-GO, e a empresa mineira é a responsável pela maior demanda produtora no Brasil. (“CBMM- Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração”, 2019; JÚNIOR, 2014; SILVA, 2001).

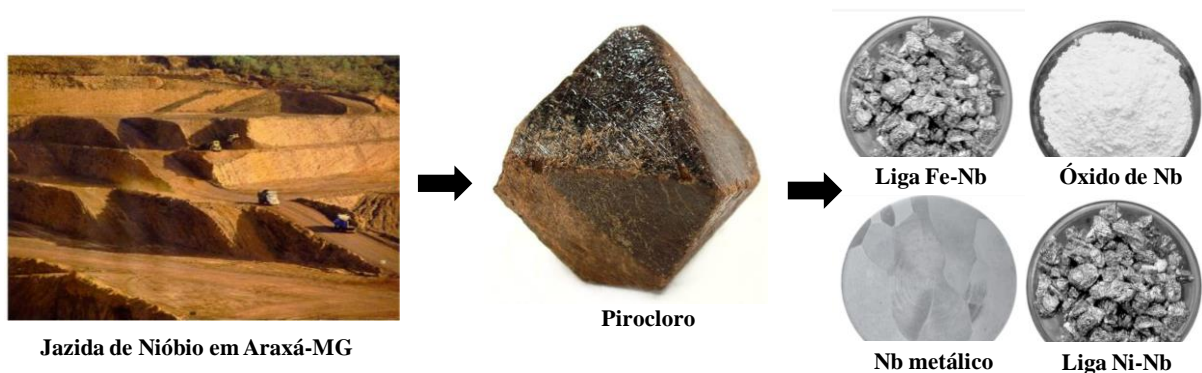


Figura 3 - Representação esquemática da obtenção dos principais produtos de Nb comercializados, utilizando o mineral pirocloro como fonte de Nb. Fonte: Adaptado de “CBMM- Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração”, 2019.

Os principais produtos exportados pelo Brasil são liga Fe-Nb e o óxido de Nb (Nb_2O_5). Dados de 2013 revelam que a demanda mundial da produção de nióbio corresponde a menos de 1% das reservas até então identificadas. (PINHEIRO W. F., FILHO O. B., 2016). Dessa maneira, o Brasil – maior produtor e exportador do minério – encontra-se em vantagem no cenário mundial e nos últimos anos houve um incentivo à pesquisa envolvendo nióbio no Brasil, de forma a ampliar seu uso em produtos com elevado valor agregado. (LOPES et al., 2015).

Os minerais comlubitita-tantalita, $(\text{Fe,Mn})(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6$, e o pirocloro, com fórmula mineral $[(\text{Na,Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH,F})]$, são as principais fontes de Nb no Brasil e no mundo, sendo que a última é a responsável pela extração do metal pela CBMM. Para obtenção do óxido de nióbio de alta pureza, com 98,5%, e o óxido de nióbio de grau óptico com pureza de 99,5%, o

mineral pirocloro passa por processos de homogeneização, concentração e refino, seguido da purificação. (SILVA, 1994). Na natureza, os principais óxidos de Nb encontrados são o NbO (sólido cinza), NbO₂ (sólido preto-azulado) e o Nb₂O₅ (sólido brando), visto que, o último é o mais estável, com estado de oxidação 5+ e com estrutura octaédrica e comumente conhecido como nióbia. (ALVES; COUTINHO, 2015; CHAGAS, 2019).

Na catálise, é bastante estudado o uso de catalisadores a base de Nb, pois o metal apresenta baixo custo e baixa toxicidade, e pode proporcionar características interessantes para os catalisadores como elevada estabilidade, forte interação metal-suporte, propriedades ácidas e semicondutoras, além de aumentar significativamente a atividade e a seletividade catalítica e o tempo de vida do catalisador, quando pequenas quantidades desse elemento são adicionadas. (CHAGAS et al., 2013; GUERRERO-PÉREZ; BAÑARES, 2009; PADULA et al., 2018; TANABE; OKAZAKI, 1995; ZIOLEK; SOBCZAK, 2017).

Quanto ao caráter ácido do nióbio, vários trabalhos relataram que materiais contendo óxido de nióbio podem apresentar tanto sítios ácidos de Brønsted como sítios ácidos de Lewis, a depender de sua temperatura de calcinação. (NAKAJIMA et al., 2010; ZIOLEK, 2003). Outra característica importante dos materiais contendo nióbio é a possibilidade de formar grupos peroxos – espécies altamente oxidante capaz de liberar oxigênio ativo – na presença de peróxido de hidrogênio, H₂O₂. Estudos relatados pelo nosso grupo de pesquisa mostram que a presença desses grupos peroxos nos catalisadores é capaz de promover a oxidação de substratos orgânicos em meio aquoso. (OLIVEIRA et al., 2017; SILVA et al., 2011; SOUZA et al., 2015).

3.3 BIODIESEL E O GLICEROL RESIDUAL

A busca por fontes de energia limpas e renováveis tem se intensificado nos últimos anos, já que os combustíveis fósseis são os principais responsáveis pelas emissões de dióxido de carbono (CO₂) e os óxidos de enxofre (SO₂ e SO₃) na atmosfera. Tais gases são os principais causadores do aquecimento global e da chuva ácida, respectivamente. Uma alternativa para novas fontes energéticas são os biocombustíveis, um combustível renovável. De procedência vegetal, os biocombustíveis contribuem para o ciclo do carbono, assim o CO₂ liberado pela sua queima não causa grandes impactos ambientais. O biodiesel é um tipo de biocombustível, e sua obtenção é feita pela transesterificação de óleos vegetais ou gordura de animais com alcoóis (metanol e etanol) usando a catálise básica, e juntamente ao biodiesel também é obtido como coproduto o glicerol (Figura 4). (BEATRIZ; ARAÚJO; LIMA, 2011; MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

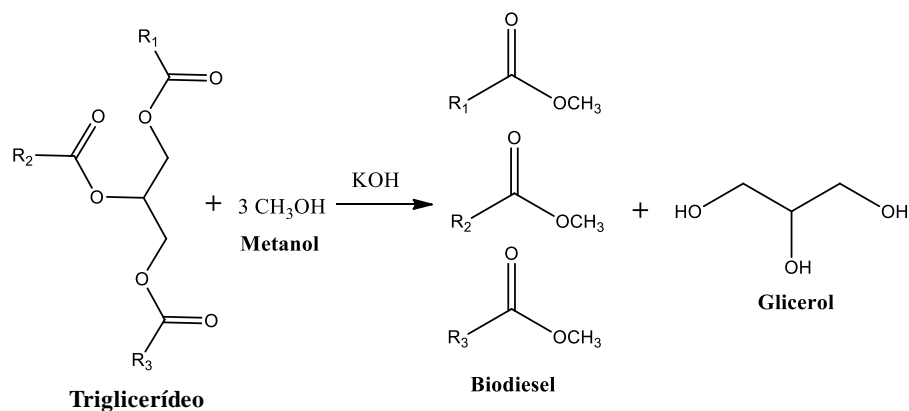


Figura 4 - Reação de transesterificação do biodiesel utilizando triglicerídeos. Fonte: Adaptado de (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

Como os custos de produção de biodiesel são maiores que os custos de combustíveis derivados do petróleo (MONTEIRO et al., 2018), o governo brasileiro, em 2003, instituiu o Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel (PNPB) que estipulou uma adição obrigatória de biodiesel puro (B100) à matriz energética brasileira. Porcentagens crescentes de B100 foram adicionadas ao diesel petroquímico desde 2004 e, em 2019, foi determinada a adição mínima de 11% (B11). Estima-se que até 2023 o percentual seja de 15%. Dessa maneira, concomitante ao aumento na produção de biodiesel no Brasil, tem-se o aumento de glicerol gerado, uma vez que, ela representa 10% em massa de todo o produto gerado na transesterificação (Figura 5) (“Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis : 2017”, 2017).

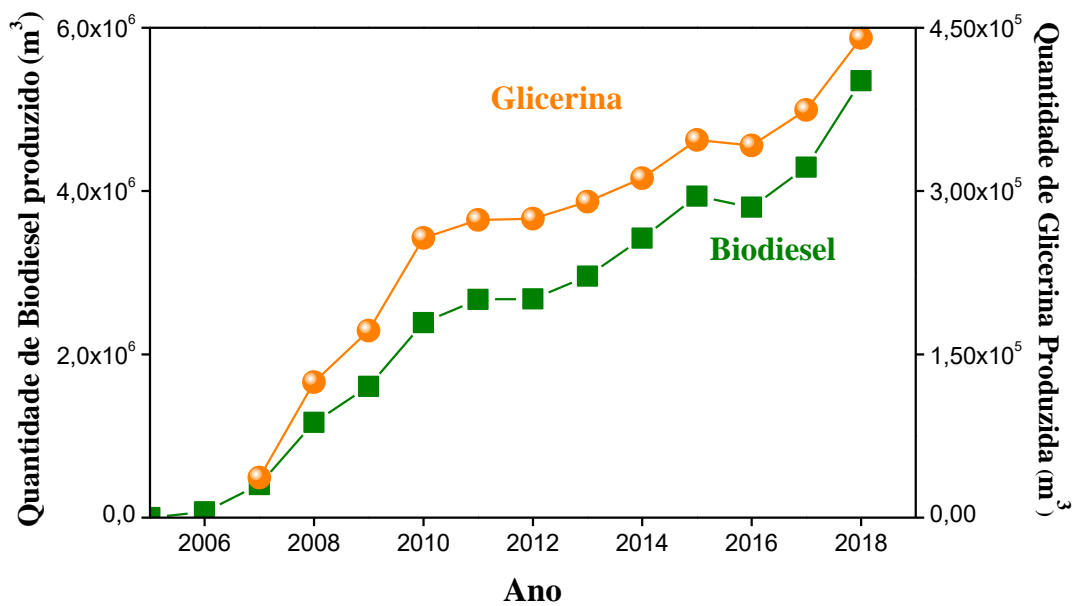


Figura 5 - Quantidades de biodiesel (B100) e glicerina produzidos desde 2005 até 2018 no Brasil. Fonte: Adaptado de (“Anuário Estatístico Brasileiro Do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2019”, 2019)

Desde 2003, houve um aumento significativo na produção de biodiesel, pois além do PNPB sancionado pelo governo brasileiro, outros países como Estados Unidos, Itália, França, Espanha e Alemanha adotaram programas para incentivar a produção desse biocombustível. (CIRIMINNA et al., 2014). Dessa forma, em 2016 a produção mundial de biodiesel ultrapassou 30,8 Mm³, 7,5% a mais que em 2015. Diante das políticas de incentivo de produção de biodiesel, os principais países produtores em 2016 foram Estados Unidos (5,5 Mm³), Brasil (3,8 Mm³), Alemanha (3,0 Mm³), Indonésia (3,0 Mm³) e Argentina (3,0 Mm³). (MONTEIRO et al., 2018). Diante disso, atualmente, a principal fonte de obtenção de glicerol é através da transesterificação de óleos vegetais. (ANITHA; KAMARUDIN; KOFLI, 2016). Porém, para a utilização do glicerol obtido nesse processo é necessária sua purificação para teores de 95,5 e 99% de glicerol, exigindo processamentos caros. (PAGLIARO; ROSSI, 2008).

Desse modo, hoje o mercado do glicerol não supre sua produção, o que gera uma desvalorização no seu preço (Figura 6a). Nos últimos anos, tanto o glicerol puro quanto o glicerol bruto sofreram ajustes, passando de US\$ 3,30 por kg para US\$ 1,10 e de US\$ 0,33 por kg para US\$ 0,04, respectivamente. (ANITHA; KAMARUDIN; KOFLI, 2016). Diante disso, houve um aumento no número de pesquisas para a utilização inteligente do glicerol residual (loira) (Figura 6b), já que só em 2018, 500 mil toneladas de glicerina foram geradas

no Brasil e a perspectiva é que essa quantidade só aumente com o decorrer dos anos. (“Anuário Estatístico Brasileiro Do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2019”, 2019).

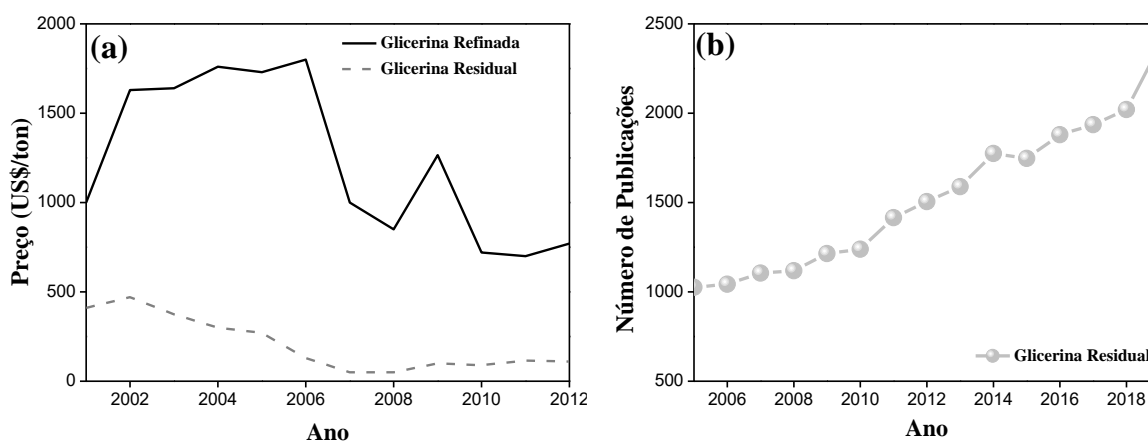


Figura 6 - (a) Variação do preço da glicerina pura e da glicerina residual no período de 2001 a 2012, no mundo e a **(b)** quantidade de artigos sobre “glicerina residual” de acordo com *Science Direct* no período de 2006 a 2018. Fonte: Adaptado de **(a)** (QUISPE; CORONADO; CARVALHO, 2013); **(b)** *Science Direct*.

O 1,2,3 propanotriol, mais conhecido como glicerol, foi a primeira molécula orgânica isolada pelo homem. Frequentemente chamado de glicerina, nomenclatura designada a produto que contenha pelo menos 95% de glicerol em sua composição, o glicerol é um líquido incolor, com gosto adocicado, sem cheiro e muito viscoso. Vários tipos de glicerina são encontrados comercialmente, em que o teor de glicerol e alguns aspectos visuais e físico-químicos são variados. A glicerina loira, nome dado à glicerina oriunda da transesterificação de óleos vegetais, contém em sua composição aproximadamente 80% de glicerol, além de água, metanol, sais dissolvidos e MONG’s (“matéria orgânica não glicerol”). (BEATRIZ; ARAÚJO; LIMA, 2011; PAGLIARO; ROSSI, 2008). Além do menor teor de glicerol em relação à glicerina PA, a glicerina loira, ainda apresenta uma coloração amarelada e densidade de $1,19 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Para obtenção dessa glicerina residual é necessário um tratamento ácido para remoção do catalisador e dos ácidos graxos presentes na fase glicerínica. (KUMAR et al., 2019; MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

3.3.1 REAÇÕES QUÍMICAS COM O GLICEROL

Desde a Primeira Guerra Mundial, o glicerol puro é utilizado como componente para produção da dinamite além desse uso, esse reagente também é bastante utilizado nas indústrias farmacêutica, alimentícia, química e de cosméticos. Porém, o mesmo não ocorre com a glicerina loira, pois devido ao seu grau de pureza, novas rotas alternativas são estudadas como sua utilização para produção de hidrogênio, aditivo de combustível, produção de comida animal, produção de etanol e metanol, entre outras. (BADIA-FABREGAT et al., 2019; LEONETI; ARAGÃO-LEONETI; DE OLIVEIRA, 2012; LÓPEZ et al., 2019; WU et al., 2019).

Devido ao aumento na produção mundial de glicerol, novas aplicações devem ser estudadas, já que atualmente a quantidade de glicerol produzido é maior do que a demanda para as aplicações tradicionais. Além de ser um produto não tóxico, comestível, biosustentável e biodegradável, o glicerol é uma molécula reativa que pode ser aplicada em diferentes processos catalíticos para obtenção de diversos produtos químicos de valor agregado (Figura 7). Vários trabalhos relatam o uso do glicerol em reações de oxidação, desidratação, eterificação, esterificação, transesterificação, gaseificação, pirólise entre vários outros processos utilizando catalisadores com caráter ácido, básico e oxidante. (PAGLIARO et al., 2007; YANG et al., 2019; ZHOU et al., 2008).

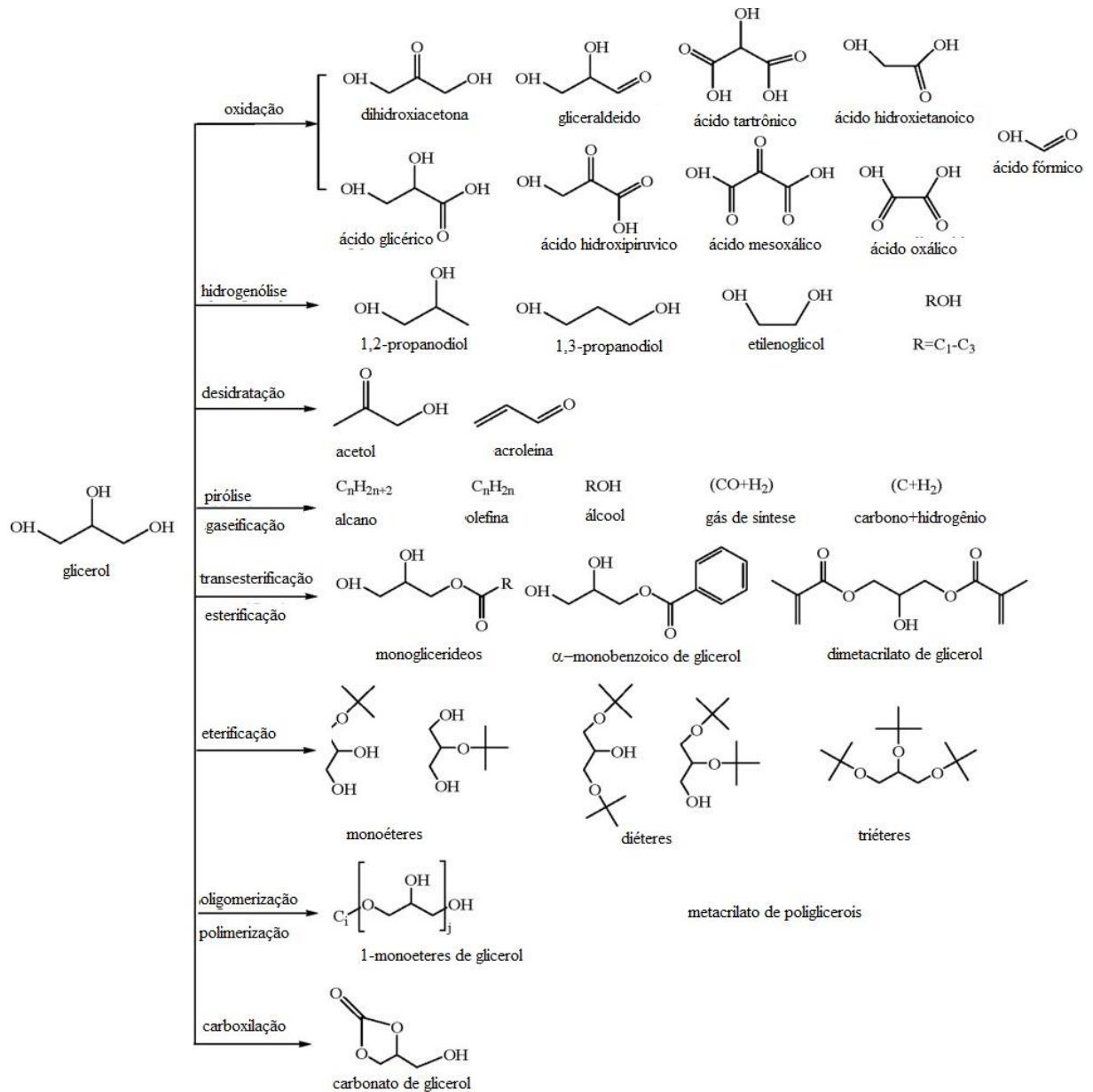


Figura 7 - Diferentes reações químicas para conversão de glicerol para produtos com valor agregado. Fonte: Adaptado de (ZHOU et al., 2008).

3.4 ÁCIDO FÓRMICO

O ácido metanóico, o ácido carboxílico mais simples, é mais conhecido como ácido fórmico (HCOOH, AF), pois inicialmente esse ácido era obtido pela destilação de formigas. Atualmente, o AF é produzido a partir de fonte fóssil. Sua produção industrial é realizada em duas etapas, a primeira reação é para geração de metil-formiato e, em um segundo processo, é hidrolisado a ácido fórmico (Figura 8). (CHEN; LIU; WU, 2019). Porém, a tentativa de diminuir a dependência do petróleo é uma tendência mundial, pois o CO₂ emitido por essa fonte fóssil favorece o aquecimento global. (ENTHALER; LANGERMANN; SCHMIDT, 2010).

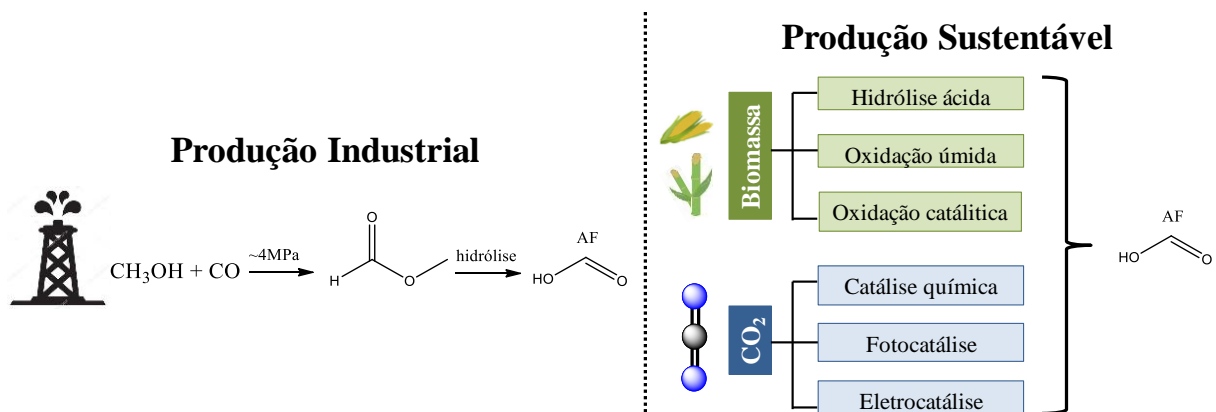


Figura 8 - Produção de ácido fórmico com matéria-prima não sustentável (esquerda) e produção de AF por matéria prima sustentável (direita). Fonte: Adaptado de (CHEN; LIU; WU, 2019).

Em 2019, o mercado global anual de AF envolveu cerca de 620 milhões de dólares, com perspectivas de aumento nos próximos anos, pois além de ser um ácido não corrosivo, biodegradável, com baixa toxicidade, com temperatura de fusão de 8,35 °C, ponto de ebulição de 100,75 °C e densidade de 1,22 g mL⁻¹, ele é de fácil transporte. (ONISHI et al., 2018). Devido a essas características, cerca de 950 mil toneladas de AF são produzidas anualmente. O AF é amplamente empregado na agricultura, nas indústrias farmacêuticas, têxtil, de borracha, de couro e comida animal (Figura 9). (BULUSHEV; ROSS, 2018; CHEN; LIU; WU, 2019).

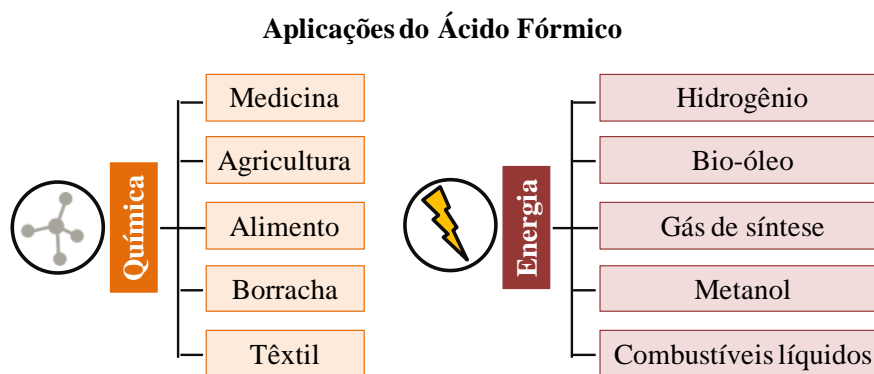


Figura 9 - Aplicações industriais do ácido fórmico. Fonte: Adaptado de (CHEN; LIU; WU, 2019).

Outra aplicação do AF é sua utilização para geração de energia, na produção de combustíveis como metanol (CH_3OH), bio-óleo, monóxido de carbono (CO) e gás hidrogênio (H_2) (Figura 9). O AF é um armazenador de H_2 promissor, com elevada capacidade volumétrica de $53,4 \text{ g L}^{-1}$, ou seja, 1 L de ácido fórmico contém $26,5 \text{ mol L}^{-1}$ de hidrogênio, enquanto apenas $9,8 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{H}_{2(\text{g})}$ puro pode ser estocado em 1 L a pressão de 22MPa em um cilindro de gás. Essa elevada capacidade volumétrica do AF em estocar H_2 corresponde a 4,4% em peso de H_2 , sendo que o Departamento de Energia dos EUA permite um teor máximo de 5,5% em peso. (BULUSHEV; ROSS, 2018; CHEN; LIU; WU, 2019).

Vários trabalhos são relatados na literatura acerca da obtenção de H_2 e CO através do AF por reações de desidrogenação e desidratação, respectivamente (Figura 10). (GRASEMANN; LAURENCZY, 2012). Supronowicz et al. (2015) utilizaram zeólitas para obtenção de monóxido de carbono através de AF, enquanto Piola et al. (2017) utilizaram catalisadores de rutênio para obter tanto o CO como H_2 .

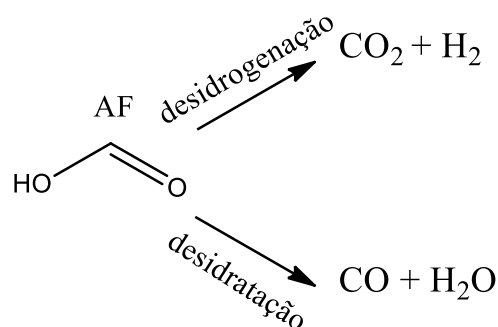


Figura 10 - Caminhos de reação para a decomposição do ácido fórmico. Fonte: Adaptado de (LIU et al., 2015).

Em virtude dessa promissora utilização, novos meios para obtenção de AF estão sendo estudados, já que a utilização de H₂ como fonte de energia é uma tendência mundial. Duas maneiras sustentáveis são descritas na literatura para formação de AF: a primeira é por meio da biomassa, por exemplo, por reação de hidrólise ácida, oxidação catalítica ou oxidação úmida, e a segunda é pela redução de CO₂ atmosférico, através da fotocatalise, eletrocatalise ou catalise química (Figura 8). Em ambos os processos não é produzido um carbono extra, assim o ciclo do carbono não é afetado. (CHEN; LIU; WU, 2019; LIU et al., 2015).

Dentre as reações citadas, a oxidação catalítica é o objeto desse trabalho, uma vez que, através do glicerol (coproduto da produção de biodiesel) e um catalisador com características ácidas ou básicas e oxidantes, é possível ocorrer a desidratação, seguida da clivagem oxidativa do glicerol para obtenção de ácido fórmico. (ZHOU et al., 2008).

3.5 DIGLICEROL

Através da desidratação e polimerização de duas moléculas de glicerol é formado o poliglicerol mais simples, conhecido como diglicerol (DG). Dependendo das condições reacionais, a condensação pode ocorrer entre a hidroxila primária ou secundária, ou ainda ocorrer uma condensação intramolecular. Assim, o DG pode ser linear, ramificado ou cíclico (Figura 11). (GARCÍA-SANCHO et al., 2011; MARTIN; RICHTER, 2011).

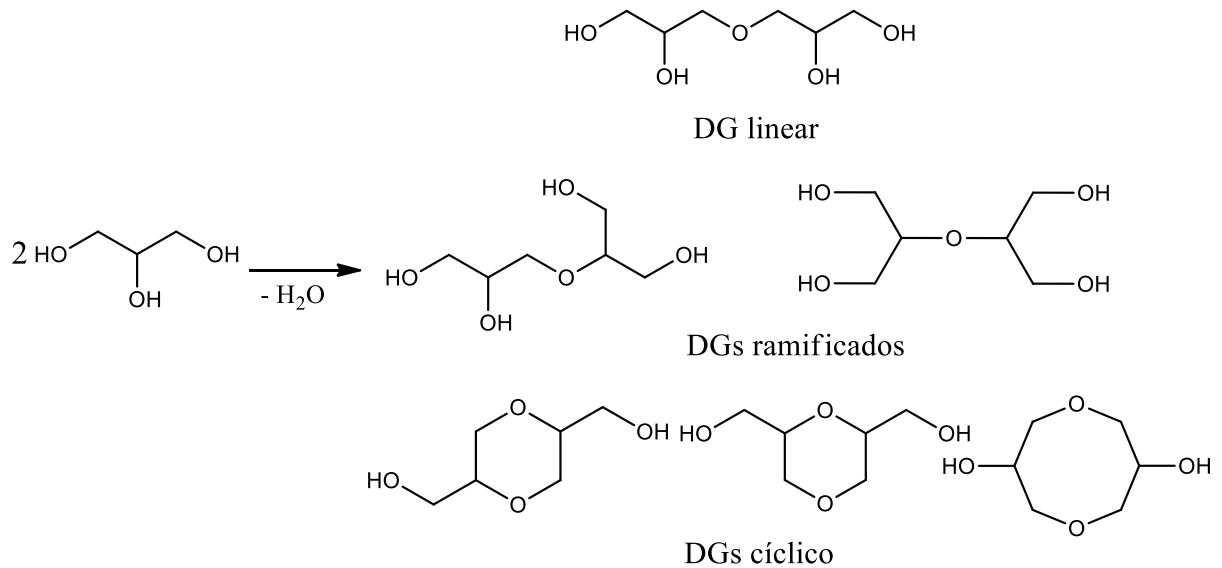


Figura 11 - Reação de desidratação seguido da polimerização para obtenção de diferentes digliceróis. Fonte: Adaptado de (MARTIN; RICHTER, 2011).

Os digliceróis apresentam densidade em torno de $1,28 \text{ g mL}^{-1}$, temperatura de ebulição próximo a $205 \text{ }^\circ\text{C}$ e são solúveis em água (MARTIN; RICHTER, 2011). O DG é bastante utilizado nas indústrias de cosméticos, alimentícia e nas indústrias de polímeros e plásticos. O DG é usado em pastas de dente, enxaguantes bucais e desodorantes para melhorar a fragrância, sabor e a longevidade dos produtos. Além disso, na indústria de cosméticos, o DG é usado para melhorar o aspecto visual e textural dos produtos. Já em alimentos, esse poliglicerol é utilizado principalmente como emulsificante. (GUERRERO-URBANEJA et al., 2014; MARTIN; RICHTER, 2011).

São descritos na literatura diferentes rotas sintéticas para produção de DG, porém todas apresentam desvantagens como baixa conversão, muitas etapas e intermediários. A conversão térmica do glicerol apresenta baixa conversão e pouca seletividade para o diglicerol, mesmo em diferentes temperaturas e atmosfera inerte. Atualmente, a obtenção do diglicerol ocorre pela hidrólise básica da epícloridrina com NaOH, e obtém-se o glicidol e glicerol como intermediários (Figura 12). Etapas de purificação e separação são adicionadas

para obtenção com 90% de pureza dos isômeros linear e ramificados de DG. (MARTIN; RICHTER, 2011).

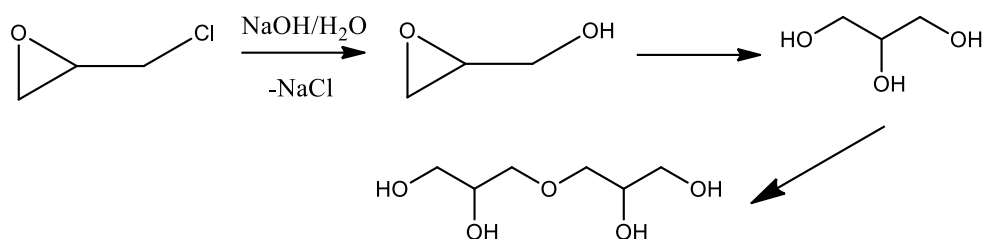


Figura 12 - Rota industrial de síntese de DG, partindo da epicloridrina. Fonte: Adaptado de (MARTIN; RICHTER, 2011).

Estudos com catalisadores baseados em hidrotalcitas e óxidos mistos de MgAl são relatados na literatura para a obtenção de DG através da catálise heterogênea utilizando o glicerol como substrato: Anuar, Abdullah e Oothman (2013), estudaram hidrotalcitas preparadas pelo método de combustão e posteriormente calcinadas para reações de eterificação do glicerol em poligliceróis e obtiveram conversões de até 77% em 16 h de reação; Garcia-Sancho et al. (2011) utilizaram óxidos mistos de MgAl, preparados por diferentes métodos de síntese, para a mesma reação e obtiveram cerca de 51% de conversão em 24 h de reação, e só observaram DGs e trigliceróis como produtos.

Assim, no presente trabalho os catalisadores derivados de hidrotalcita foram modificados pela adição de Nb com o intuito de modular as propriedades ácido/básica e oxidantes, visando a obtenção de ácido fórmico e diglicerol.

4. METODOLOGIA

4.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES

4.1.1 Síntese da hidrotalcita de MgAl e do óxido misto de MgAl

A síntese da hidrotalcita de magnésio e alumínio foi realizada por coprecipitação em temperatura ambiente de 27 °C, com condições de supersaturação. (CASTRO et al., 2011; CASTRO; GARCIA; ASSAF, 2014). Para isso, foram preparadas 100 mL de uma solução 1,0 mol L⁻¹ contendo Mg(NO₃)₂.6H₂O (ÊXODO CIENTÍFICA) e Al(NO₃)₃.9H₂O (NEON), na proporção molar Mg:Al de 4:1. Essa solução foi lentamente gotejada sobre 200 mL de outra solução contendo 2,4 mol L⁻¹ de (NH₄)₂CO₃ (SYNTH). O sistema foi mantido com agitação magnética vigorosa e a pH 10,0 ± 0,5 com adição de NH₄OH (30% v/v) (NEON). O precipitado formado foi envelhecido a 65 °C por 18 h e então lavado com 3 L de água destilada morna (≈ 60 °C). O sólido obtido foi seco em estufa a 110 °C por 24 h e denominado HT. O óxido misto (MgAl) foi obtido pela calcinação da hidrotalcita (HT) em um forno tubular SANCHIS na condição de 600 °C por 2 h e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

4.1.2 Síntese dos catalisadores modificados com nióbio

A hidrotalcita sintetizada foi utilizada como precursora para a síntese dos materiais modificados com nióbio. Dessa forma, foram empregados os métodos de impregnação por via úmida e a troca iônica para promover a inserção de nióbio nos catalisadores, a fim de melhorar o desempenho catalítico desses materiais (Figura 13).

4.1.2.1 Solução precursora de nióbio

A inserção do nióbio na estrutura dos materiais foi realizada por uma fonte de polioxometalato de nióbio (PxNb) com síntese já patenteada pelo nosso grupo de pesquisa BR 10 2018 0764942. Para a obtenção desse composto 10,0 g do oxalato amoniacal de nióbio, NH₄NbO(C₂O₄)₂, (cedido pela CBMM) foram dispersos em 16,0 mL de H₂O₂ (50% v/v) e 200 mL de H₂O destilada. A solução formada foi mantida com agitação magnética constante por 10 min. Após esse processo, o sistema foi mantido em repouso por 12 h e à temperatura ambiente, 27 °C. O líquido formado que apresentou coloração amarela, foi denominado de PxBn.

4.1.2.2 Impregnação por via úmida

A hidrotalcita sintetizada foi utilizada como suporte para impregnação de nióbio pelo método de impregnação por via úmida (DIXIT et al., 2013). O processo consistiu na adição de 1,5 g de HT em 200 mL de PxNb. Essa suspensão foi mantida a 60 °C, com agitação magnética constante, até a secagem. O sólido obtido foi seco em estufa a 100 °C por 12 h. O material sintetizado sofreu o mesmo tratamento térmico da hidrotalcita e assim, foi denominado Nb/MgAl.

4.1.2.3 Troca-iônica

A hidrotalcita sintetizada foi submetida ao processo de troca iônica. (SOUZA et al., 2013). Para tal, 1,5 g de hidrotalcita foram adicionadas a 200 mL da solução de PxNb, a temperatura ambiente, com agitação constante por 24 h. Após esse período, o sólido foi filtrado e seco em estufa a 100 °C por 12 h e assim, obteve-se o Nb@HT. Parte do material sintetizado foi calcinado na mesma condição da hidrotalcita pura para obtenção do catalisador Nb@MgAl.

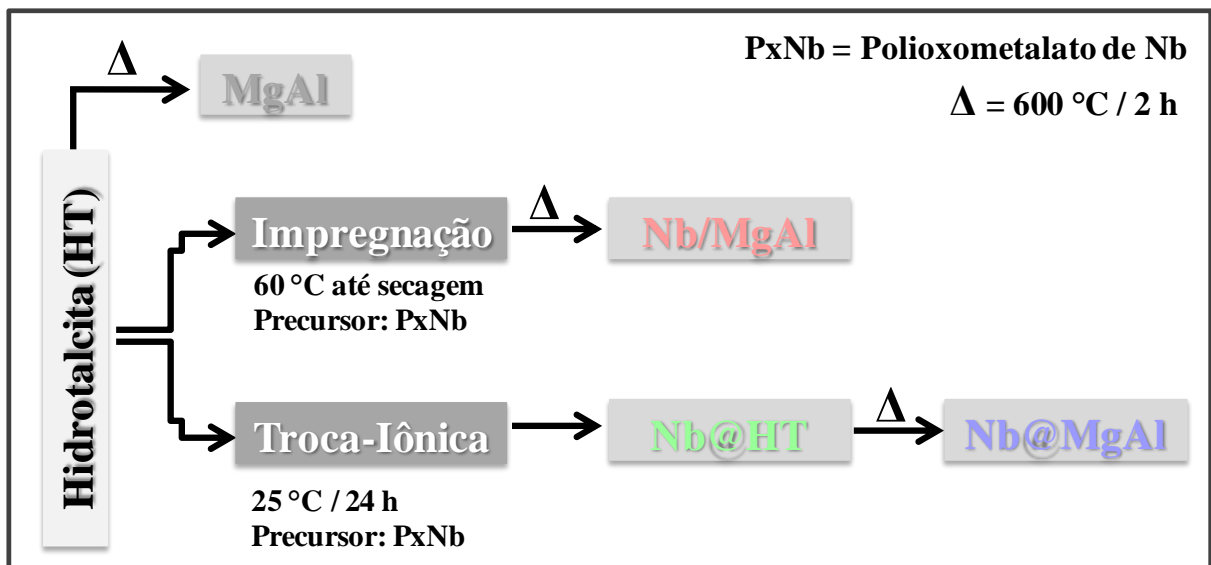


Figura 13 - Representação esquemática do método de síntese e nomenclatura dos catalisadores sintetizados.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.2.1 Difractometria de raios X

Os catalisadores foram caracterizados por difratometria de raios X, utilizando-se o aparelho SHIMADZU modelo XRD-7000 X-RAY DIFFRACTOMETER, munido de um tubo de cobre e monocromador de grafite. As análises foram realizadas sob corrente de 30 mA e tensão de 30 kV. A velocidade utilizada foi de $4 \theta \text{ min}^{-1}$ para a varredura entre os ângulos $20^\circ < 2\theta < 70^\circ$, aplicando-se constantes de tempo de 5 segundos por incremento. Para a identificação das fases cristalinas foi utilizado o programa Crystallographica Search-Match, versão 2.0.2.0. As análises foram realizadas no laboratório da Infraestrutura do Departamento de Química da UFMG.

O tamanho aparente de cristalito foi calculado utilizando-se a Equação de Williamson-Hall (Eq. 1). (MOTE; PURUSHOTHAM; DOLE, 2012). Para a determinação dos parâmetros de rede a e c foram utilizadas as reflexões (003) e (006) para as amostras não calcinadas e (200) para as amostras calcinadas, utilizando as seguintes relações matemáticas. (ROSSI et al., 2019; WĘGRZYN et al., 2010):

$$\beta_{hkl} \cos \theta = k\lambda/D + 4\text{sen} \theta \quad (\text{Eq. 1})$$

$$a = 2 \cdot d_{(003)} \text{ ou } a = 2 \cdot d_{(200)} \quad (\text{Eq. 2})$$

$$c = 3/2 \cdot d_{(003)} + 2/3 \cdot d_{(006)} \quad (\text{Eq. 3})$$

Em que:

D = tamanho aparente do cristalito.

β_{hkl} = largura a meia altura do pico de difração.

k = fator de forma do cristal. Para partículas esféricas assumi-se 0,9.

λ = comprimento de onda da radiação.

θ = o ângulo de difração.

d = distância entre planos de um cristal ($n\lambda = 2d\text{sen}\theta$).

4.2.2 Espalhamento de raios X a baixo ângulo

As medidas de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, Brasil). O comprimento de onda monocromático foi de $1,55 \text{ \AA}$ e o tempo de exposição foi de 50 s. Os materiais foram analisados em temperatura ambiente. A intensidade do espalhamento foi registrada utilizando o detector Pilatus 3000K para as amostras HT e Nb@HT. Durante as medidas, duas distâncias entre as amostras e o detector foram utilizadas: Distância A, 3033 mm, Distância B, 911 mm.

As medidas de SAXS foram representadas como intensidade de espalhamento (I) em função da magnitude do vetor de espalhamento q (Eq. 4):

$$q = 4\pi \sin \theta / \lambda \quad (\text{Eq. 4})$$

em que 2θ é o ângulo entre o feixe incidente de raios X e o detector medidor da intensidade de espalhamento e λ é o comprimento de onda dos raios X.

4.2.3 Fluorescência de raios X

Os teores de nióbio nos catalisadores foram medidos utilizando um equipamento SHIMADZU (XRF-7000 X-RAY ESPECTROMETER) operando com alvo de raio X de ródio. As condições de análises foram: 7 μA e 50 kV, por 100 s e colimador de 10 mm. Foram preparadas sete amostras de referência a partir do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ usando o método prensado com tetra-borato de sódio. As amostras padrão foram medidas e a relação com a intensidade dos raios X fluorescentes forneceu uma curva de calibração ($R^2 = 0,9995$), que foi utilizada para a quantificação de amostras desconhecidas preparadas de maneira semelhante (APÊNDICES D). As análises foram realizadas no Laboratório 115 do Departamento de Química da UFMG.

4.2.4 Termogravimetria

As análises térmicas foram realizadas em termobalança Shimadzu-TGA50H, até 700 °C em atmosfera de ar e fluxo de 100 mL min^{-1} , a 10 °C min^{-1} , utilizando aproximadamente 3 mg de amostra. As análises foram realizadas no laboratório da Infraestrutura do Departamento de Química da UFMG.

4.2.5 Adsorção/Dessorção de $\text{N}_{2(g)}$

Isotermas de adsorção/dessorção de $\text{N}_{2(g)}$ foram medidas a 77 K utilizando equipamento Autosorb iQ2 Quantachrom 2.0, localizado no Laboratório de Química Ambiental e Novos Materiais do Departamento de Química UFMG. As amostras (100 mg) foram desgaseificadas a 120 °C (materiais não calcinados) ou 200 °C (materiais calcinados) por 6 h. Os valores de área específica foram calculados pelo método BET (Brunauer, Emmet e Teller) na faixa de 0,05 a 1,00 de pressão relativa. A distribuição de poros foi analisada por meio da isoterma de dessorção pelo método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) utilizando a equação de Kelvin, em pressão relativa maior que 0,35.

4.2.6 Espectroscopia na região do infravermelho

Análises de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) dos catalisadores foram realizadas em espectrofotômetro Perkin Elmer FTIR RXI, localizado no laboratório da Infraestrutura do Departamento de Química da UFMG. Os espectros das amostras foram obtidos de forma qualitativa na região de 4000 a 500 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e varredura média de sinal igual a 64. As amostras foram preparadas na forma de pastilhas com KBr, utilizando aproximadamente 10 mg de amostra.

4.2.7 Dessorção à temperatura programada (TPD)

As propriedades ácida e básica dos materiais sintetizados foram determinadas por TPD-NH₃ e TPD-CO₂, respectivamente. Os perfis de TPD foram obtidos usando o equipamento Quantachrome Chembet-3000, com detector TCD e corrente de 150 mA e atenuação de 32. Para as análises cerca de 200 mg de amostra foram submetidos a uma limpeza a 600 °C, com fluxo contínuo de He (80 mL min⁻¹) por 10 min. A quimissorção dos gases NH₃ e CO₂ foram realizadas a 50 °C por 20 min com fluxo de 40 mL min⁻¹. Após essa etapa, as amostras foram aquecidas até 900 °C com taxa de aquecimento a 10 °C min⁻¹ e fluxo contínuo de He (50 mL min⁻¹) para obtenção dos dados.

Para quantificação dos sítios básicos foi obtida curva analítica (APÊNDICES C) com corrente de 150 mA e atenuação de 32, a 25 °C com fluxo de He (85 mL min⁻¹). Com auxílio de uma seringa de gás, amostras do gás CO₂ com diferentes volumes foram analisadas. As análises foram realizadas no Laboratório de Química Ambiental e Novos Materiais localizado no Departamento de Química da UFMG.

4.2.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens de MET foram obtidas por um microscópio Tecnai G2-20- FEI 2006 operando a 200 kV. As amostras foram dispersas em etanol utilizando um banho de ultrassom por 15 minutos e uma gota dessa dispersão foi colocada em uma grade suporte de cobre. Após a evaporação do solvente, a grade foi recoberta com um filme polimérico para proteção do canhão de elétrons. As imagens foram adquiridas no Centro de Microscopia da UFMG.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO POLIOXOMETALATO DE NIÓBIO

4.3.1 *Espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS)*

O teor de nióbio no polioxometalato de nióbio foi determinado utilizando um equipamento Agilent 7700. As condições de análises foram: 1550 W de potencia do plasma, 0,1 rps de velocidade bomba peristáltica, 1,09 L min⁻¹ de vazão do nebulizador, resolução <1 e 0,3 s de integração. Foram preparadas cinco amostras de referência de 0 a 200 µg L⁻¹ a partir do padrão de Nb para ICP da Sigma-Aldrich. Com as medidas obteve-se uma curva analítica ($R^2 = 0,9822$), que foi utilizada para a quantificação. As análises foram realizadas no Laboratório 157 do Departamento de Química da UFMG.

4.3.2 *Potencial Zeta*

A medida de Potencial Zeta foi realizada através de espalhamento dinâmico de luz (DLS) usando o instrumento Zetasizer Nano ZS. A análise foi realizada no Laboratório de Encapsulamento de Moléculas e Biomateriais (LEMB) localizado no Departamento de Química da UFMG.

4.4 TESTES CATALÍTICOS

4.4.1 *Reações em Refluxo*

Para o estudo catalítico das reações com a glicerina residual foi utilizado um sistema de refluxo, representado na Figura 14. Para o estudo foram adicionados 18 mL de glicerina residual, 5 mL de peróxido de hidrogênio 50% (v/v) e 50 mg de catalisador. O sistema foi mantido a 150 °C com banho de glicerina por 170 minutos e agitação constante. Em intervalos de 5, 20, 50, 80, 110, 140 e 170 minutos alíquotas dos produtos líquidos foram retiradas para serem analisadas.

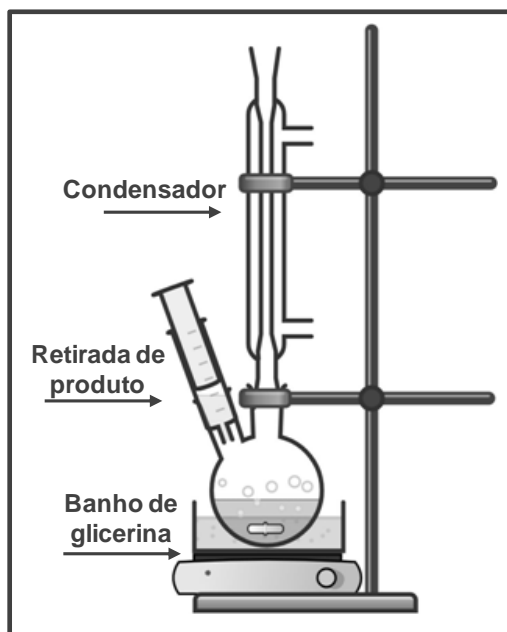


Figura 14- Representação esquemática do sistema de refluxo utilizado nas reações de conversão da glicerina residual. Fonte: Do autor.

4.4.2 Reações em Fluxo Contínuo

A fim de avaliar a atividade catalítica dos materiais HT modificados com Nb foram realizadas reações de conversão da glicerina residual, gerada a partir da indústria de biodiesel (fornecida pela Petrobras S.A.). As reações foram realizadas em um sistema de fluxo contínuo utilizando um reator de leito compactado em aço inoxidável (PBR) com dimensões de 60 x 1,5 cm (altura x diâmetro), financiado pela Petrobras (Figura 15). O reator foi preenchido com carbeto de silício 46 mesh (cerca de 20 cm em cada extremidade) e a parte central do reator foi preenchida com uma mistura sólida de carbeto de silício 100 mesh e 1 cm³ de catalisador. A mistura de reação consistiu em uma solução 1/1 (v/v) da glicerina residual e peróxido de hidrogênio (50%, v/v), utilizando um fluxo de alimentação contínuo de 1,0 mL min⁻¹. O sistema foi mantido a 150 °C. Alíquotas dos produtos líquidos formados nas reações foram coletadas em intervalos regulares de 1 h, no final do condensador conectado ao reator PBR. O volume, massa e composição dos produtos líquidos foram monitorados durante 8 h de reação.

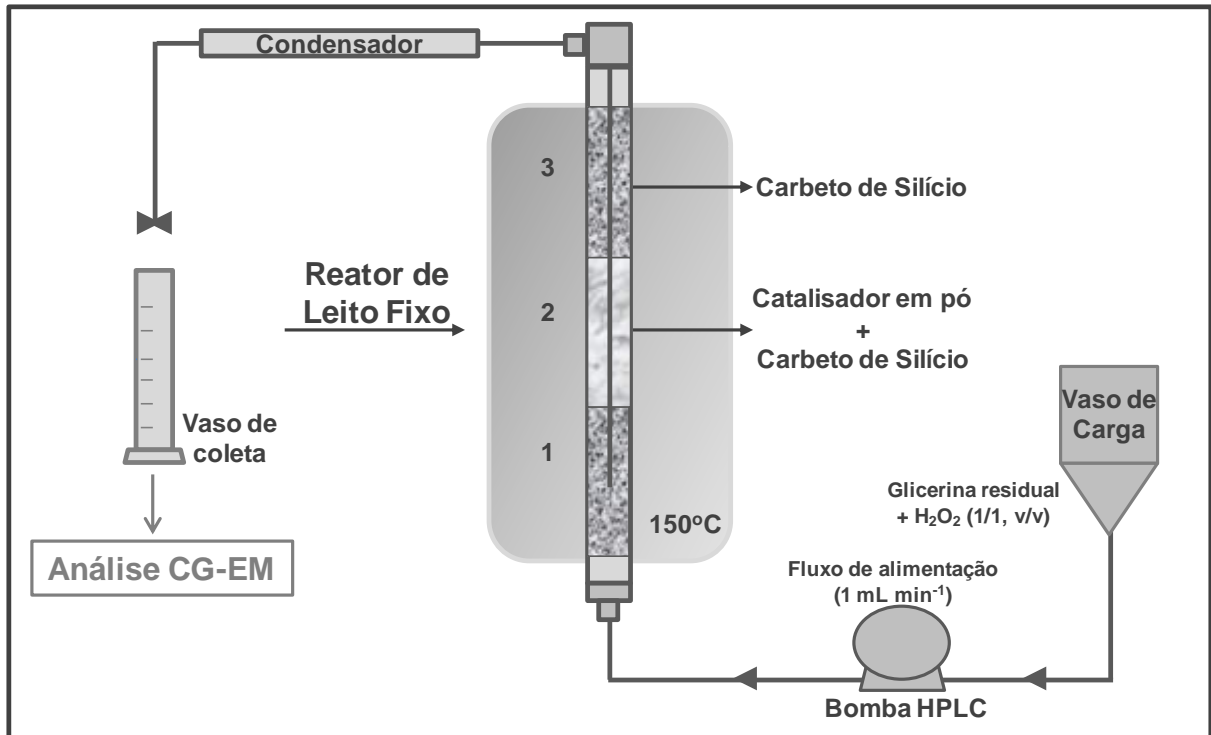


Figura 15 - Representação esquemática do reator de leito fixo em sistema de fluxo contínuo utilizado nas reações de conversão da glicerina residual. Fonte: Do autor.

4.4.3 Destilação e análise dos produtos formados

Com o intuito de separar os produtos líquidos foi realizada uma destilação fracionada, utilizando-se uma coluna Vigreux. Para a destilação, misturaram-se todos os pontos de uma mesma reação e a temperatura máxima atingida durante o processo foi 110 °C. Foram obtidas sete frações e essas foram analisadas detalhadamente por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas.

Os produtos das reações foram analisados por Cromatografia a gás (CG), em um equipamento GC Agilent Technologies Modelo 7890B, acoplado a um detector de massa modelo 5977B MSD, usando uma coluna INOWAX. Os parâmetros de análise foram: temperatura do injetor de 250 °C, volume de injeção de 1 µL, razão de split de 50/1, fluxo He de 1,4 mL min⁻¹, usando uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, de 40 a 220 °C.

A concentração de glicerol foi determinada por curva analítica com glicerol padrão (APÊNDICES A e B) e a conversão de glicerol foi calculada de acordo com a Eq. 5:

$$C = \frac{[Gli]_0 - [Gli]}{[Gli]_0} \times 100 \quad (\text{Eq. 5})$$

Em que C é a conversão de glicerol (%), $[Gli]_0$ é a concentração de glicerol na entrada do reator e $[Gli]$ é a concentração de glicerol na corrente de saída do reator.

A distribuição dos produtos foi calculada pela área de cromatogramas da CG-EM obtida para os produtos desejados, $(S)D$, relacionados ao somatório de todos os produtos detectados nos cromatogramas, $\Sigma(S)produtos$ (Eq. 6).

$$DP = \frac{(S)D}{\Sigma(S)produtos} \quad (\text{Eq. 6})$$

O preparo das amostras tanto para as aliquotas das reações quanto da curva analítica consistiu na diluição de 100 mg de amostra em 5 mL de metanol grau HPLC (SIGMA-ALDRICH) (solução 1), seguido da diluição de 200 μL dessa solução 1 em 800 μL de metanol grau HPLC (solução 2).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO POLIOXOMETALATO DE NIÓBIO

Através da análise de potencial Zeta, os clusters de polioxometalato de nióbio presentes na solução de P_xNb apresentaram uma elevada carga superficial negativa, -45,9 (±2,9) mV, em pH 4, ou seja, nas condições normais de síntese. A análise química por ICP-MS (Espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente) mostrou uma concentração de 1900 ppm de Nb no P_xNb.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

5.2.1 Difratomia de raios X

Os difratogramas de raios X dos materiais sintetizados estão representados na Figura 16-a. É possível observar que o suporte (HT) apresentou picos referentes à formação da estrutura tipo hidrotalcita, com reflexões em $2\theta = 11,4^\circ; 22,7^\circ; 34,4^\circ; 38,5^\circ; 45,4^\circ; 60,3^\circ$ e $61,6^\circ$ (JCPDS 35-0965). Para o material Nb@HT, observa-se que a troca iônica utilizando o polioxometalato de nióbio não afetou a estrutura cristalina da hidrotalcita. Entretanto, após a calcinação, houve o colapso da estrutura lamelar da hidrotalcita e a formação de novos picos referentes ao óxido misto de MgAl (JCPDS 45-0946) nas amostras MgAl, Nb@MgAl e Nb/MgAl. Os catalisadores Nb@MgAl e Nb/MgAl apresentaram picos adicionais referente ao óxido de nióbio V (Nb₂O₅), (JCPDS 28-317). Para o Nb/MgAl, além do óxido misto de MgAl e o óxido de nióbio V formados após a calcinação, uma nova fase cristalográfica referente ao Mg₅Nb₄O₁₅ (JCPDS 20-681) foi observada. Dessa forma, pode-se afirmar que os diferentes métodos de síntese (impregnação ou troca iônica) geram materiais com fases de Nb distintas após o processo de calcinação.

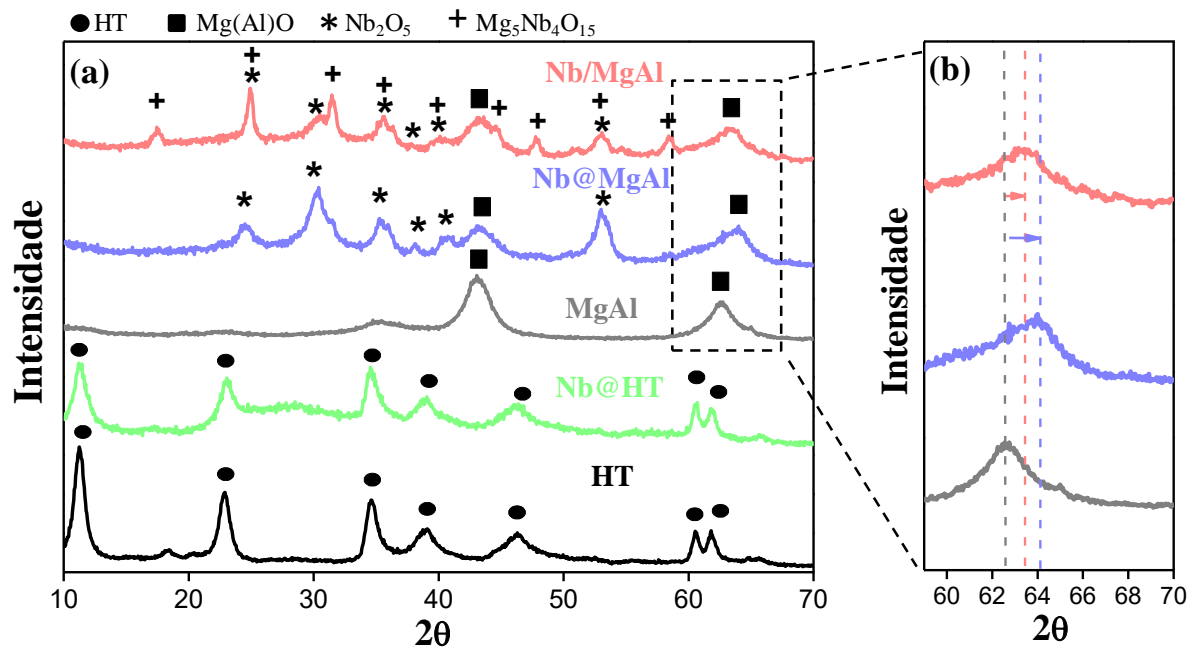


Figura 16 - (a) Difratogramas de raios X dos catalisadores sintetizados **(b)** e a ampliação na região de 59-70° 2θ. Fonte: Do autor.

Os parâmetros de rede para a HT e os óxidos mistos foram calculados e estão apresentados na Tabela 1. O parâmetro a corresponde à distância cátion-cátion da camada de materiais tipo brucita enquanto que o parâmetro c corresponde a distância do espaço interlamelar dos materiais tipo brucita. (WIERZBICKI et al., 2015)

Os valores de a e c para a HT estão de acordo com dados descritos na literatura. Uma pequena variação é comumente observada no valor c para esse tipo de composto e está relacionada ao grau de hidratação dos materiais tipo hidrotalcita. (GIL et al., 2018; LOPEZ et al., 1996). Como verificado na Tabela 1, os valores de a para a HT e Nb@HT são bastante similares enquanto o parâmetro c é consideravelmente menor para o Nb@HT. Esse resultado indica que o processo de troca iônica dos íons carbonato pelas espécies de Nb causou uma contração na estrutura da hidrotalcita, reduzindo o espaço interlamelar. (GIL et al., 2018).

É possível que o processo de troca iônica com as espécies oligoméricas de nióbio, com alta densidade de carga negativa (PEREIRA-MAIA et al., 2018), tenha provocado a eliminação dos ânions CO_3^{2-} do espaço interlamelar da HT. Essa saída dos ânions de compensação de carga do espaço interlamelar da HT provavelmente foi responsável pela redução do valor do parâmetro c . No entanto, é pouco provável que as espécies volumosas de polioxometalato de Nb tenham entrado no espaço intercamadas, porque isso aumentaria o valor do parâmetro c ou causaria o colapso da estrutura lamelar. (AISAWA et al., 2001;

XIAO et al., 2011). A Figura 17 ilustra as estruturas lamelares propostas para a HT (a) e Nb@HT (b).

Tabela 1 – Parâmetros cristalográficos dos catalisadores sintetizados. Fonte: Do autor.

	Parâmetros de rede		D (Å)
	a (Å)	c (Å)	
HT	3,0553	23,34	2,6
Nb@HT	3,0551	17,62	1,4
MgAl	4,1877	-	0,9
Nb@MgAl	4,1577	-	0,8
Nb/MgAl	4,1549	-	2,6

Por meio da análise dos difratogramas de raios X ainda percebe-se que a adição de Nb aos catalisadores causou deslocamentos dos picos referentes ao óxido misto de MgAl para valores maiores de 2θ (Figura 16-b), além disso, houve uma diminuição dos valores do parâmetro a para o Nb@MgAl e Nb/MgAl quando comparados ao MgAl (Tabela 1). Esta é uma consequência da contração na rede de óxido misto de MgAl na presença de Nb. De fato, os cátions Nb^{5+} (64 pm) podem substituir os cátions Mg^{2+} (72 pm) na estrutura de MgAl devido à similaridade entre seus raios iônicos. (SHANNON, 1976). Curiosamente, o Nb/MgAl apresentou o menor valor de a , o que sugere que o método de impregnação via úmida para as espécies de Nb causou uma dopagem mais pronunciada de Nb na estrutura cúbica do óxido de MgAl. (CANTRELL et al., 2005).

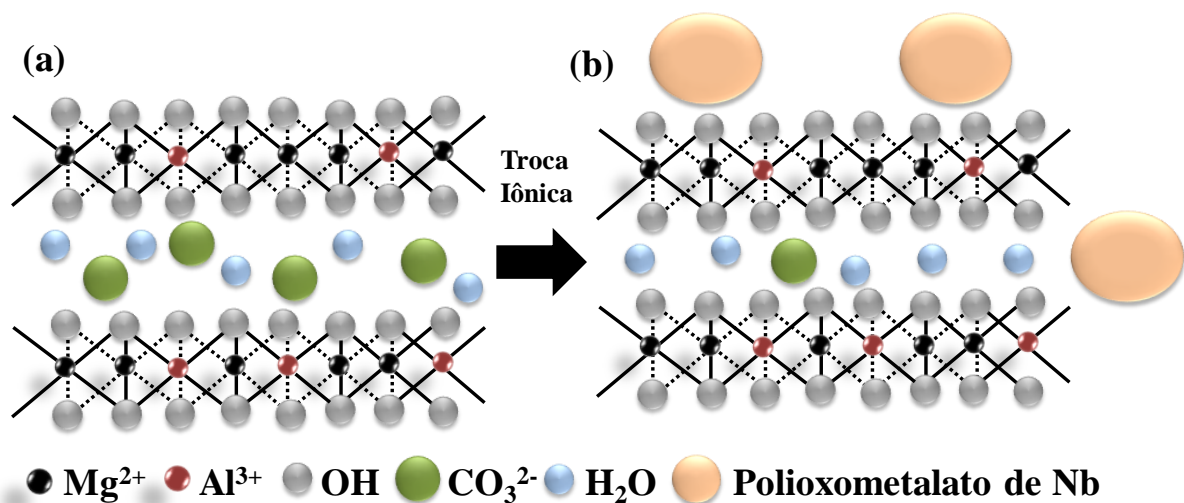


Figura 17 - Ilustração esquemática da estrutura lamelar da (a) hidrotalcita e (b) após o processo de troca iônica com o polioxometalato de nióbio no Nb@HT. Fonte: Do autor.

O tamanho médio de cristalito (D) das amostras foi estimado pela equação de Williamson-Hall (W-H). O método H-W considera tanto o efeito do tamanho quanto os

defeitos na estrutura do material causados pela tensão de rede. (MOTE; PURUSHOTHAM; DOLE, 2012; OLIVEIRA, 2016).

Os valores de D (Tabela 1) evidenciam que a presença de Nb na hidrotalcita pura diminuiu o tamanho de cristalito na amostra Nb@HT. Esses dados corroboram o valor de distância interlamelar c calculado. Em relação aos materiais calcinados, o Nb@MgAl apresentou valor de D semelhante ao MgAl. Já o material preparado pelo método de impregnação por via úmida (Nb/MgAl) apresentou um valor de D ligeiramente maior que o MgAl. Pelos resultados sugere-se que os diferentes métodos de síntese, além de proporcionar diferentes formas de inserção de Nb na estrutura dos materiais, também modifica o tamanho médio de cristalito.

5.2.2 Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS)

Os experimentos de SAXS foram empregados para investigar a nanoestrutura da HT e Nb@HT. A Figura 18 ilustra os padrões de SAXS obtidos para as amostras.

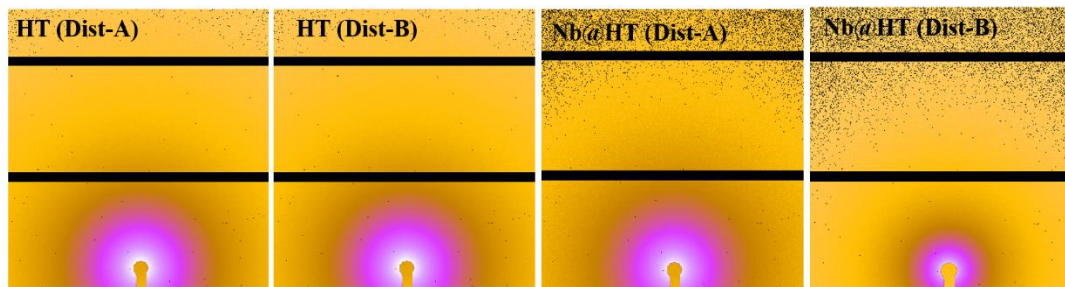


Figura 18 - Padrão de SAXS para as amostras HT e Nb@HT. Fonte: Do autor.

Para todas as amostras nas distâncias A e B, os padrões de espalhamento apresentam intensidades similares em torno do círculo concêntrico, indicando que as amostras são aleatoriamente orientadas. O padrão isotrópico SAXS 2D foi obtido para todas as amostras. Os padrões e a intensidade do SAXS são dependentes da forma, tamanho e distribuição do tamanho dos objetos. (PEREIRA; ORÉFICE, 2011).

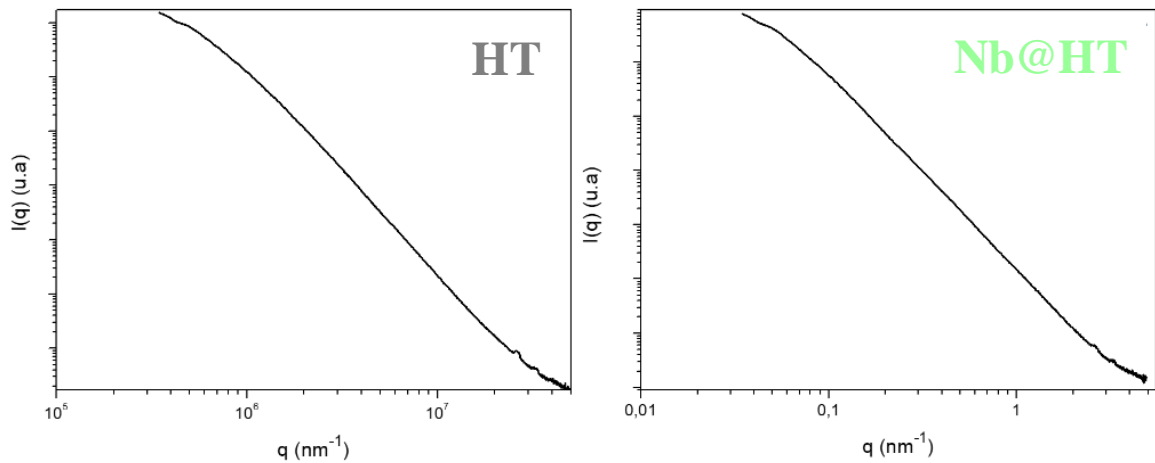


Figura 19 - Curva de SAXS para as amostras HT e Nb@HT. Fonte: Do autor.

A Figura 19 mostra a intensidade ($I(q)$) em função do vetor espalhamento $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$ das amostras de HT e Nb@HT, derivada da integração dos padrões de SAXS. Segundo Purohit et al. (2012), a hidrotalcita apresenta característica de um composto em camadas correspondente a uma estrutura lamelar. No entanto, nas curvas de SAXS, mostradas na Figura 19, não foi possível observar a presença de picos com distância de repetição ordenada, característico da estrutura lamelar da hidrotalcita. Esse comportamento, provavelmente está associado a dificuldade de realizar as medidas no SAXS, a distância da amostra ao equipamento não foi o suficiente para observar a estrutura lamelar da hidrotalcita.

As informações estruturais das partículas HT e Nb@HT foram obtidas pela Lei da Potência de Espalhamento (*Power Law of Scattering*) calculada a partir das análises de Guinier e Porod. Em altos ângulos de espalhamento, a lei de Porod reflete a superfície das partículas e, para baixos ângulos, a Lei de Guinier reflete o formato da partícula. (PEREIRA; ORÉFICE, 2010).

Na região de Porod, o $\alpha = -4,0$ pode indicar uma superfície muito lisa, $\alpha = -3,2$ revela uma superfície rugosa e uma inclinação de $-2,5$ sugere agregados e clusters com morfologia fractal. As inclinações das curvas na região de Porod foram $\alpha = -4,40$ e $\alpha = -3,11$ para as amostras HT e Nb@HT, respectivamente. Esse resultado indica que a incorporação de nióbio na hidrotalcita modificou a superfície das partículas que se mostrou lisa e após a incorporação do nióbio apresentou uma superfície rugosa. Sendo assim, sugere-se que as partículas de nióbio foram depositadas na superfície da hidrotalcita, conforme representado na Figura 17.

Na região de Guinier, a lei indica $\alpha = 0$ para partículas esféricas, $\alpha = -1$ para partículas tubulares e $\alpha = -2$ para partículas planares. As inclinações das curvas na região de Guinier foram $\alpha = -1,54$ para HT e $\alpha = -1,47$ para Nb@HT, indicando que o formato da partículas aproxima-se de partículas tubulares para ambas as amostras.

5.2.3 Termogravimetria

A estabilidade térmica dos catalisadores sintetizados foi estudada por termogravimetria (Figura 20).

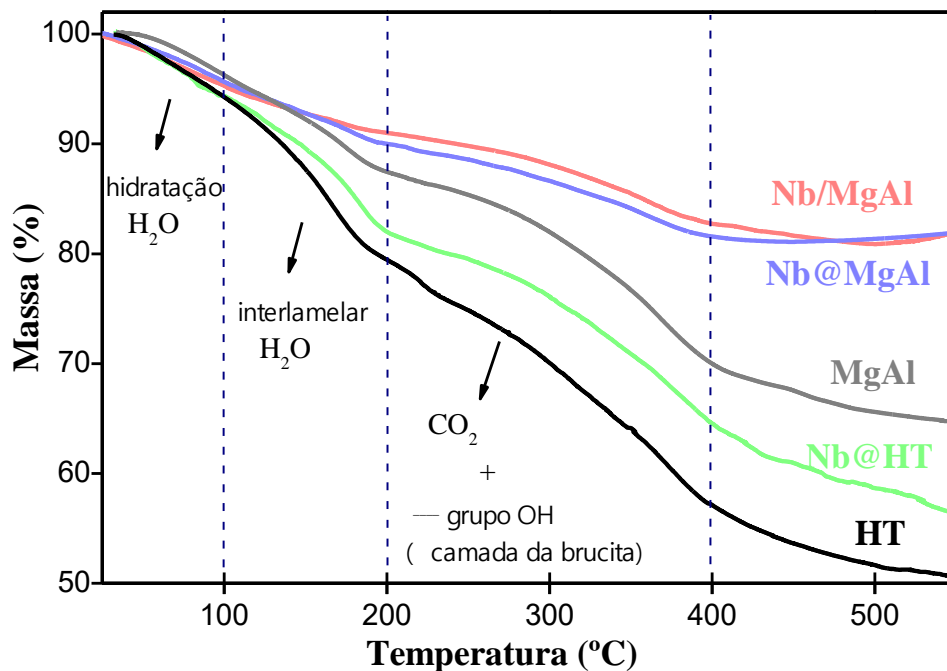


Figura 20 - Análise termogravimétrica dos catalisadores sintetizados. Fonte: Do autor.

A análise térmica dos catalisadores sintetizados apresentou perfis similares de perda de massa, característica dos materiais tipo hidrotalcita. O primeiro evento de perda de massa, até 100 °C refere-se à saída de água de hidratação e o segundo evento em aproximadamente 200 °C está relacionado à eliminação de água do espaço interlamelar (cerca de 20 e 10% de perda de massa para HT e Nb@HT, respectivamente). Já em temperaturas entre 330 a 400 °C, corresponde tanto às perdas de grupos ⁻OH ligados ao Mg e Al, na forma de vapores d'água, quanto à perda dos ânions de compensação de carga, CO₃²⁻, do espaço interlamelar pela liberação de CO₂. Dessa forma, com a liberação de água e CO₂, há o colapso da estrutura lamelar da hidrotalcita, a geração de poros e a consequente formação de óxidos mistos de Mg e Al. (DE CASTRO, 2013).

Analisando a massa residual nas amostras, observa-se que a HT apresentou uma maior perda de massa total do que o óxido misto MgAl, devido ao processo de calcinação. Ao adicionar nióbio nos materiais, houve uma menor perda de massa, cerca de 10% menor no caso do Nb@HT em relação à HT (Figura 20).

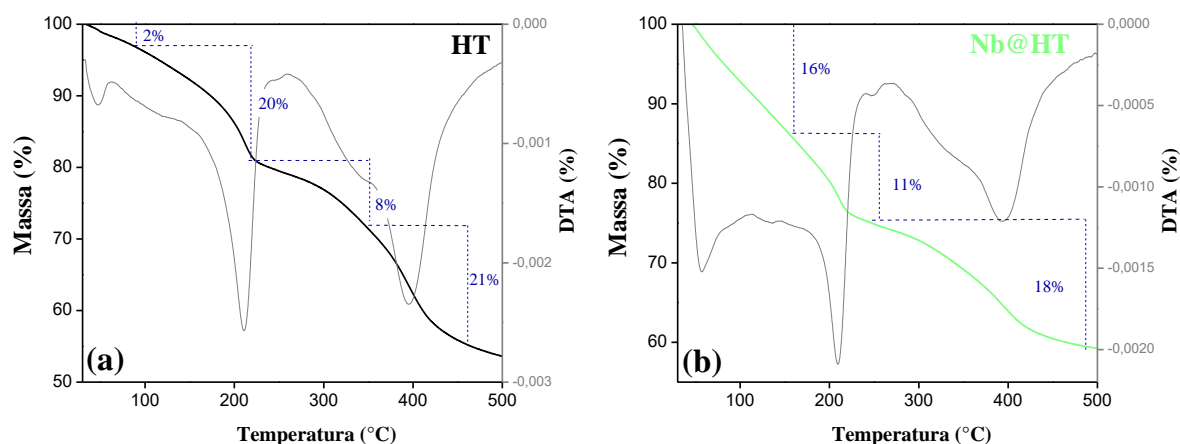


Figura 21- Curvas TG e DTA dos catalisadores (a) HT e (b) Nb@HT. Fonte: Do autor.

A Figura 21 apresenta as curvas TG/DTA para a HT (a) e Nb@HT (b). O perfil da curva TG para o Nb@HT mostra uma maior quantidade de água de hidratação e menor perda de massa referente à água do espaço interlamelar quando comparado à HT. Já para o Nb@HT, a menor perda de massa na faixa de 200-450 °C sugere que há uma menor quantidade de íons carbonato e água no espaço interlamelar da HT, possivelmente causado pelo processo de troca iônica com as espécies de $PxNb$. (CHUBAR et al., 2017).

5.2.4 Espectroscopia na região do Infravermelho

A Figura 22 apresenta os espectros de FTIR dos catalisadores. Todas as amostras exibem uma banda larga de absorção centrada em 3600 cm^{-1} atribuída ao estiramento de grupos O-H referente à água de hidratação, bandas que aparecem em 1640 cm^{-1} correspondentes à vibração de flexão dos grupos hidroxila presente na rede e bandas em 1390 cm^{-1} que podem ser atribuídas à vibração antissimétrica das moléculas de carbonato.

Os resultados do FTIR estão em boa concordância com os dados de TG que revelaram a presença de água de hidratação em todas as amostras, mesmo após o tratamento térmico. A absorção de CO_2 e água do ambiente durante a análise de FTIR também pode contribuir para o aparecimento das bandas de vibração descritas, justificando a banda em 1390 cm^{-1} . (SASAN et al., 2017; YANG et al., 2016). Além disso, as bandas de absorção entre $1000\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ correspondem às vibrações de metal-oxigênio, nesse caso, referindo-se às vibrações de Mg-O, Al-O e Nb-O. (CONTEROSITO et al., 2018; MOHD EKHSAN; LEE; NUR, 2014). As

bandas M-O em cerca de 880 cm^{-1} são mais evidentes para os catalisadores contendo Nb, o que sugere que esta banda está relacionada às vibrações Nb-O. (DA SILVA et al., 2019).

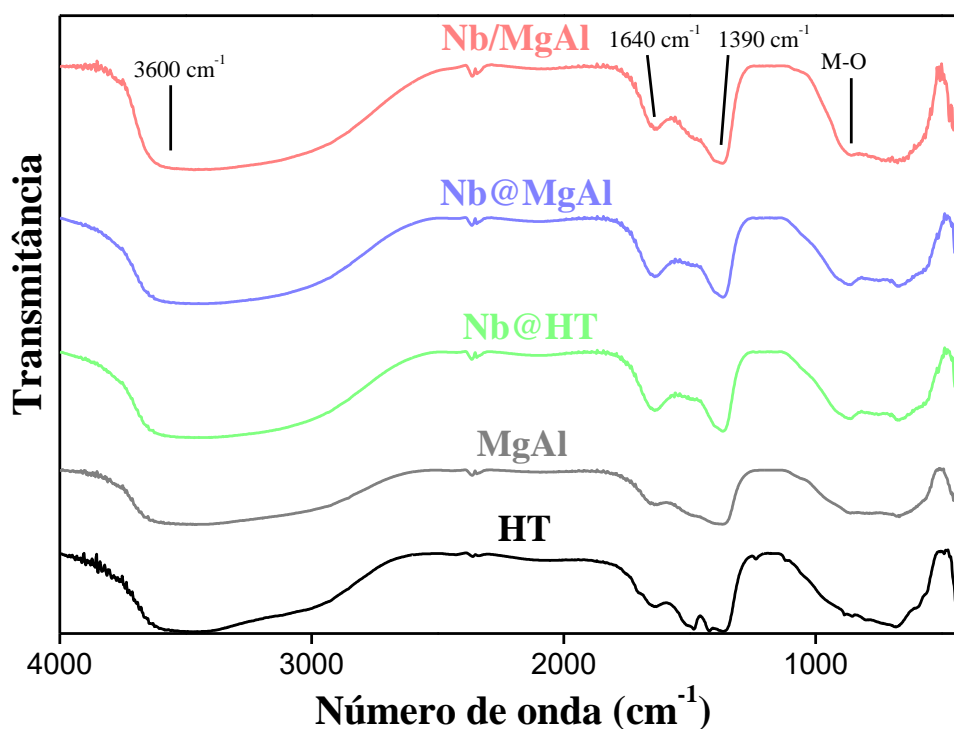


Figura 22 - Espectros na região do infravermelho dos catalisadores sintetizados. Fonte: Do autor.

5.2.5 Fluorescência de raios X

O teor de Nb nos catalisadores foi determinado por FRX (Tabela 2). A análise revelou que o procedimento de síntese por troca iônica foi altamente eficiente para incorporar uma grande quantidade de espécies de $PxNb$, resultando em um teor de Nb de 16% na amostra Nb@HT. Após a calcinação, o Nb@MgAl apresentou um teor de Nb próximo ao catalisador não calcinado, como esperado. Além disso, através dessa análise foi possível observar que, independentemente do método de síntese, os catalisadores Nb@MgAl e Nb/MgAl apresentam um teor elevado e semelhante de Nb (Tabela 2). E ainda, que a elevada carga superficial negativa do $PxNb$ favorece a saída do carbonato (CO_3^{2-}) do espaço interlamelar.

Tabela 2 - Teor de nióbio por FRX dos catalisadores modificados com Nb. Fonte: Do autor.

Catalisadores	Teor de Nb (%)
Nb@HT	$16 \pm 0,3$
Nb@MgAl	$18 \pm 0,3$
Nb/MgAl	$19 \pm 0,3$

5.2.6 Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

A fim de obter informações adicionais sobre a composição dos catalisadores foram realizadas as análises por EDX (Figura 23). O óxido misto de MgAl (Figura 23-a) é composto principalmente pelos elementos Mg, Al e O. O sinal de C detectado é provavelmente proveniente do carbonato residual presente no precursor (hidrotalcita) e os átomos de Cu são do porta-amostra. Além disso, os espectros de EDX confirmaram a presença de Nb na composição química dos catalisadores Nb@HT (Figura 23-b), Nb@MgAl (Figura 23-c) e Nb/MgAl (Figura 23-d).

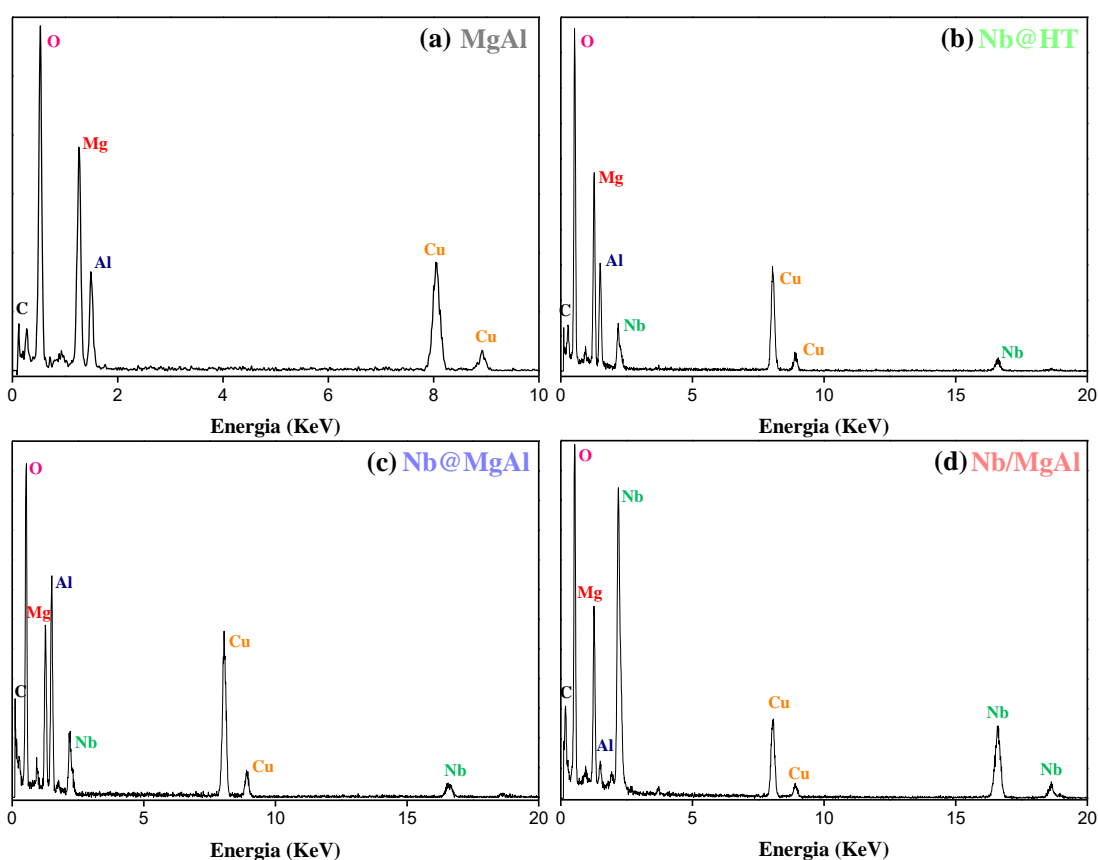


Figura 23- Espectro de EDX dos catalisadores (a) MgAl (b) Nb@HT (c) Nb@MgAl e (d) Nb/MgAl. Fonte: Do autor.

5.2.7 Adsorção e dessorção de $N_{2(g)}$

As propriedades texturais como área específica BET e diâmetro de poros dos catalisadores estão representadas na Figura 24. As isotermas de todos os materiais podem ser classificadas como tipo IV (a), de acordo com a IUPAC, característica de materiais mesoporosos. (THOMMES et al., 2015). A presença de histerese é evidente para todos os materiais e o formato das curvas de histerese pode ser classificado como tipo H3, usual em algumas argilas e materiais compostos de partículas agregadas formando poros tipo fenda. (THOMMES et al., 2015). A distribuição de tamanho de poros para todos os materiais confirmou a presença de mesoporos de cerca de 4 nm, além de mesoporos maiores em uma ampla faixa de tamanhos (Figura 24-b e Figura 24-d). (GARCÍA-SANCHO et al., 2011; THOMMES et al., 2015; ZHAO et al., 2013).

O suporte HT apresentou a menor área superficial específica (Tabela 3), e o óxido misto de Mg e Al (MgAl) apresentou baixa área específica se comparada a dados da literatura (geralmente em torno de $100-300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991). Este resultado pode estar relacionado ao efeito memória ou às condições de calcinação, uma vez que o baixo valor da área pode ser devido à presença do precursor HT na amostra.

Tabela 3 - Área superficial específica BET (S_{BET}) e volume de poros pelo método BJH dos catalisadores.

Catalisadores	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Volume total de poros ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
HT	65	0,16
Nb@HT	89	0,18
MgAl	88	0,57
Nb@MgAl	229	0,73
Nb/MgAl	123	0,44

Após a calcinação, houve um aumento da área superficial específica dos catalisadores contendo nióbio (Nb/MgAl e Nb@MgAl). Isso se deve possivelmente ao colapso da estrutura lamelar da HT, com a formação do óxido misto de Mg e Al e consequente geração de poros. Além disso, os resultados indicam que, nos dois métodos de síntese dos catalisadores com nióbio, houve a geração de óxido de nióbio V (Nb_2O_5), confirmados por DRX. O Nb_2O_5 é um óxido poroso que pode estar contribuindo para o aumento da S_{BET} desses materiais. (NAKAJIMA et al., 2010).

O catalisador preparado por troca-iônica (Nb@MgAl) apresentou a maior área superficial específica, consideravelmente maior que o catalisador preparado por impregnação (Nb/MgAl), (Tabela 3). Esse resultado sugere que os compostos de nióbio adicionados aos óxidos mistos de Mg e Al estão dispersos de maneira diferente nos dois métodos de síntese.

A distribuição de tamanho de poros obtida pelo método BJH evidencia que houve um aumento significativo na quantidade de mesoporos em torno de 4 nm para os catalisadores contendo nióbio quando comparados à HT e ao MgAl. Esse aumento deve estar associado à presença do Nb₂O₅ nos materiais calcinados, uma vez que é relatado na literatura que o óxido de Nb pode conter mesoporos (SHIMA et al., 2009).

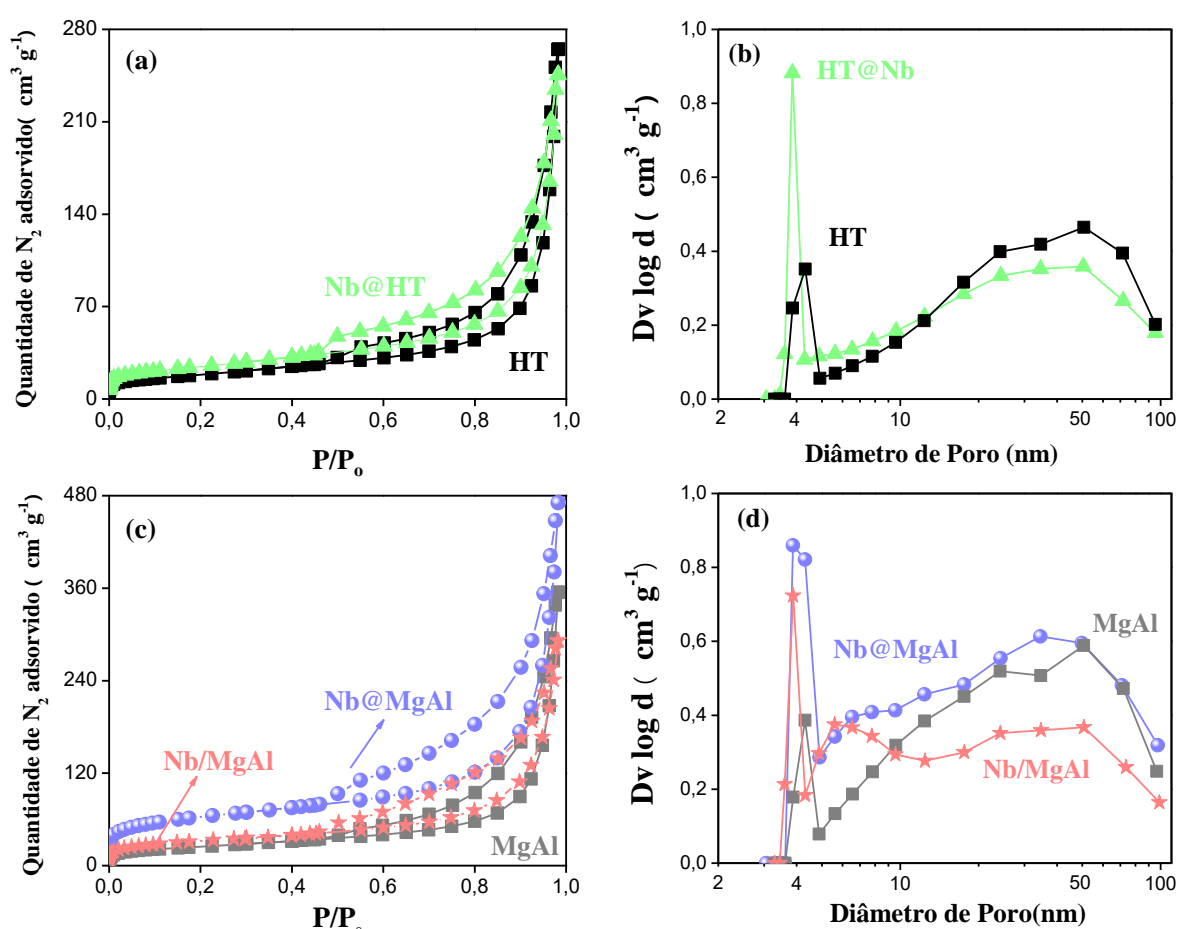


Figura 24 - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ dos catalisadores (a) HT e Nb@HT (c) MgAl, Nb@MgAl e Nb/MgAl, e a distribuição de tamanho de poros dos catalisadores (b) HT e Nb@HT, e (d) MgAl, Nb@MgAl e Nb/MgAl. Fonte: Do autor.

5.2.8 Dessorção a Temperatura Programada (TPD)

As propriedades ácidas e básicas dos catalisadores foram determinadas por TPD-NH₃ e TPD-CO₂, respectivamente. A quantidade dos sítios ácidos e básicos está diretamente relacionada à quantidade de NH_{3(g)} e CO_{2(g)} adsorvida na superfície dos catalisadores sólidos

durante a análise. A força dos sítios também pode ser classificada pela temperatura de dessorção dos gases usados como moléculas sonda. Quanto maior a temperatura de dessorção, maior a força do sítio. Geralmente, as bandas entre 150–250 °C se referem aos sítios fracos, enquanto de 250–350 °C sítios médios e acima de 350°C sítios fortes (DIXIT et al., 2013). É reportado da literatura que a quimissorção do CO₂ em óxidos mistos de MgAl pode ocorrer tanto nos grupos ⁻OH (sítios básicos fracos), quanto nos íons O²⁻ ligados aos metais Mg²⁺/Al³⁺ ou isolados (presentes nas bordas e quinas dos cristais) que são considerados sítios básicos moderados a fortes. Devido à força da interação do CO₂ com esses grupos básicos a sua dessorção ocorre em temperaturas diferentes. Assim, em baixas temperaturas ocorre a dessorção do CO₂ relacionada aos sítios básicos fracos enquanto em temperaturas intermediárias e altas, o CO₂ é dessorvido dos sítios básicos com força moderada a fortes. (DI COSIMO et al., 1998; SUN et al., 2014). Para os sítios ácidos, consideram-se como sítios ácidos fracos, os sítios ácidos de Brønsted como, por exemplo, H⁺, enquanto os sítios ácidos de Lewis são considerados fortes e são, geralmente, representados como as vacâncias na estrutura do material. (RAMANATHAN; MAHESWARI; SUBRAMANIAM, 2015).

Os perfis de TPD-CO₂ dos catalisadores calcinados estão apresentados na Figura 25, e a quantidade de sítios básicos na Tabela 4.

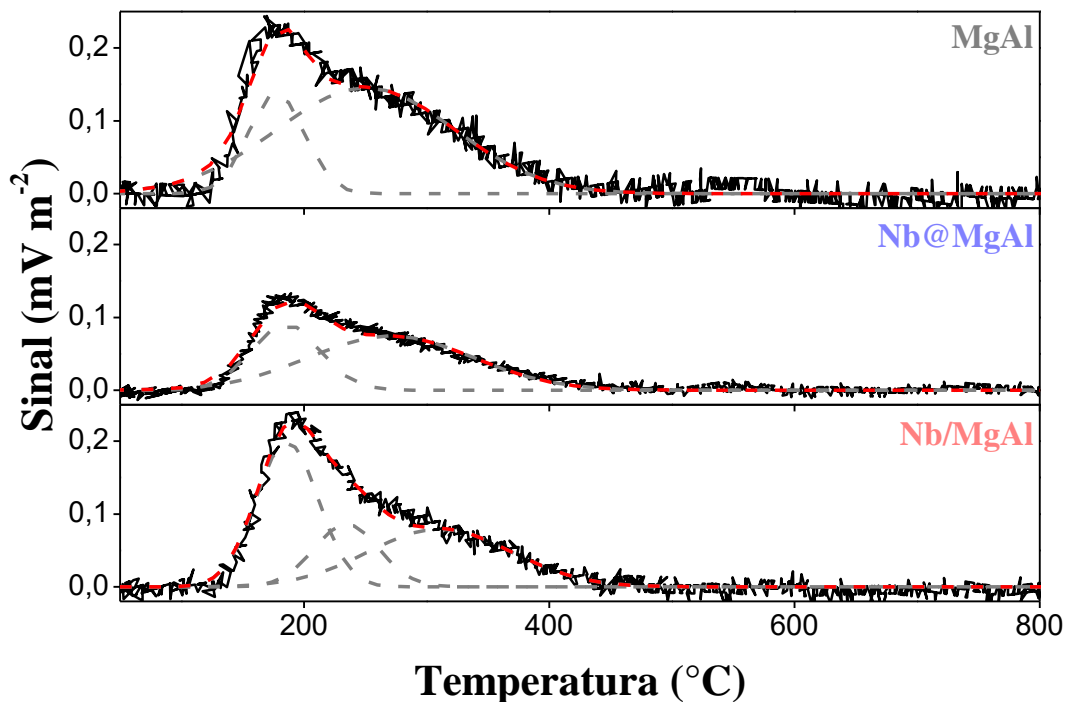


Figura 25 - Perfis de TPD-CO₂ dos catalisadores calcinados. Fonte: Do autor.

As curvas de dessorção de CO₂ foram ajustadas pelo método dos mínimos quadrados e foram usadas gaussianas na deconvolução das curvas. Os resultados revelaram que todos os catalisadores apresentam sítios básicos que dessorvem CO₂ em uma ampla faixa de temperatura (≈150-400°C). Esses sítios são provavelmente fracos (150-200 °C) e sítios básicos de força moderada (250-350 °C). Além disso, foi possível quantificar tais sítios e verificar que a adição de Nb na estrutura do óxido misto MgAl diminuiu a densidade total de sítios básicos, especialmente para o Nb@MgAl (Tabela 4). Os dados sugerem que a redução da basicidade do MgAl pela adição de Nb se deu, principalmente, pela diminuição na densidade de sítios básicos de força moderada (250-350 °C), conforme mostrado na Tabela 4. (LIU et al., 2013).

Os dados de TPD-CO₂ revelaram também que o procedimento de síntese dos catalisadores alterou a basicidade dos materiais. O Nb@MgAl (sintetizado por troca-iônica) apresentou uma menor densidade total de sítios básicos que o catalisador preparado por impregnação, Nb/MgAl (Tabela 4). Esse resultado pode estar relacionado à dopagem dos catalisadores com Nb, formando pares de Nb⁵⁺-O²⁻ de menor basicidade na rede do MgAl, além das diferentes fases de Nb formadas nos catalisadores, (Nb₂O₅ no Nb@MgAl e Nb/MgAl, e niobato de magnésio - Mg₅Nb₄O₁₅ apenas no Nb/MgAl, identificadas por DRX). No caso do Nb@MgAl, a presença de uma provável maior quantidade de clusters de Nb₂O₅ dispersos na superfície do catalisador pode ter contribuído para a obstrução dos sítios básicos do MgAl, resultando assim na menor densidade de sítios básicos (Tabela 4).

Tabela 4 - Densidade de sítios básicos dos catalisadores calcinados, calculado por TPD-CO₂.

Fonte: Do autor.

Catalisadores	Temperatura (°C)	Densidade de sítios básicos (μmol m ⁻²)	Densidade total de sítios básicos (μmol m ⁻²)
MgAl	150-250	0,14	0,59
	250-350	0,45	
Nb@MgAl	150-250	0,11	0,32
	250-350	0,21	
Nb/MgAl	150-250	0,22	0,52
	250-350	0,30	

Os perfis de TPD-NH₃ estão apresentados na Figura 26 e a quantidade de sítios ácidos está apresentada na Tabela 5.

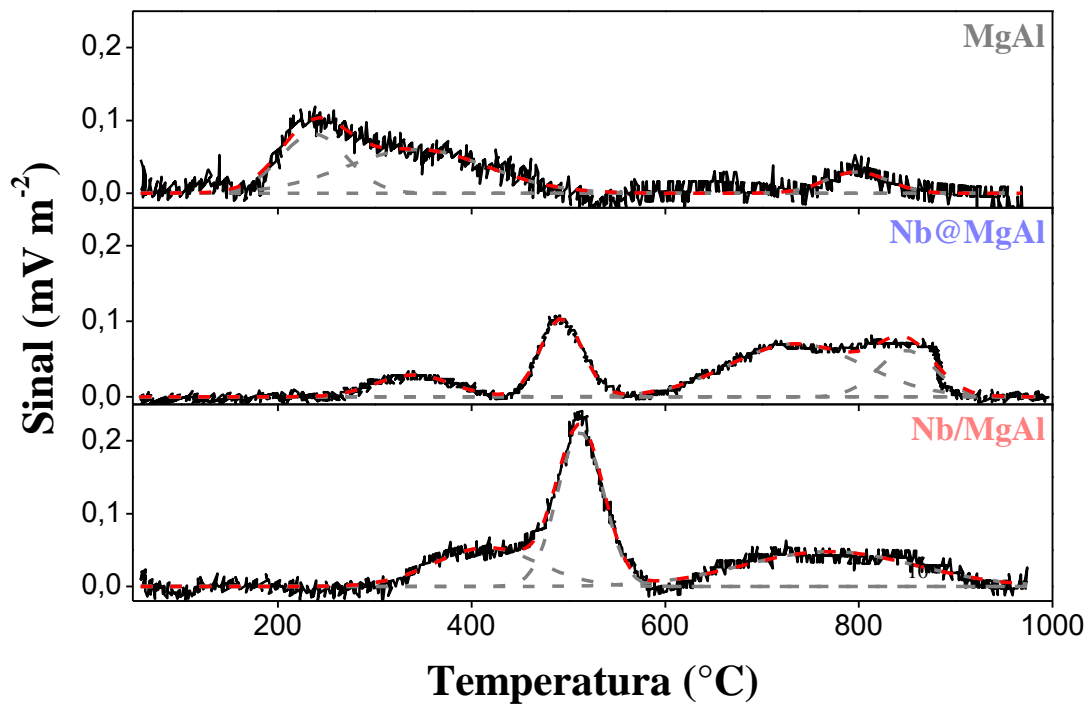


Figura 26 - Perfis de TPD-NH₃ dos catalisadores calcinados. Fonte: Do autor.

Através da análise de TPD-NH₃ foi possível observar que todos os catalisadores calcinados apresentam sítios ácidos. Pela deconvolução das curvas, foi verificado que apenas o MgAl apresenta sítios ácidos moderados (em torno de 200-300 °C), e todos os catalisadores apresentam sítios de força média entre 300-450 °C, provavelmente referente aos íons alumínio presentes no óxido de MgAl. (SANGKHUM et al., 2019). Para os catalisadores contendo Nb, foram observados sítios ácidos próximos a 500 °C e acima de 600 °C, todos esses referentes a sítios ácidos fortes de Lewis, presentes no Nb₂O₅. (NAKAJIMA et al., 2010). A área sob a curva está diretamente relacionada à quantidade de amônia dessorvida, e por consequência, à quantidade de sítios ácidos. A adição de Nb na estrutura provocou um aumento na densidade total de sítios ácidos nos catalisadores (Tabela 5).

Tabela 5- Densidade de sítios ácidos para os catalisadores calcinados, calculados por TPD-NH₃. Fonte: Do autor.

Catalisadores	Temperatura (°C)	Densidade de sítios ácidos (mV m ⁻²)	Densidade total de sítios ácidos (mV m ⁻²)
MgAl	200-300	7,0	20,4
	300-500	11,0	
	800-900	2,4	
Nb@MgAl	300-400	2,8	25,1
	500-600	5,6	
	600-800	12,1	
	800-900	4,5	
Nb/MgAl	300-500	7,1	30,5
	500-600	12,6	
	600-900	10,7	

Ao analisar apenas os materiais com nióbio, foi verificado que o método de síntese influencia na quantidade de sítios ácidos gerados, sendo que, o processo de impregnação proporcionou uma maior quantidade de sítios ácidos fortes no Nb/MgAl.

5.2.9 Espectroscopia de Perda de Energia Eletrônica (EELS)

A partir da análise de EELS foi possível investigar qual a fase de nióbio presente nos materiais, podendo ser NbO, NbO₂ e Nb₂O₅. O estudo é realizado pelas transições eletrônicas sofridas por cada material. Os espectros dos catalisadores Nb@MgAl (Figura 27-a) e Nb/MgAl (Figura 27-b) confirmaram a presença de óxido de nióbio V, corroborando os dados de DRX. Em todos os espectros, foram observadas bordas em 230, 275-300, 350-375 e 540-575 eV. A primeira borda pode ser atribuída à transição dos elétrons 3d para os níveis 4f e 5p desocupados do Nb, enquanto que, em torno de 350 eV, pode ser associada à transição eletrônica do nível 3p para os níveis 4d e 5s desocupados do metal. Já em 540-575 eV, está relacionada à transições eletrônicas do oxigênio. (BACH et al., 2006; BACH; SCHNEIDER; GERTHSEN, 2009).

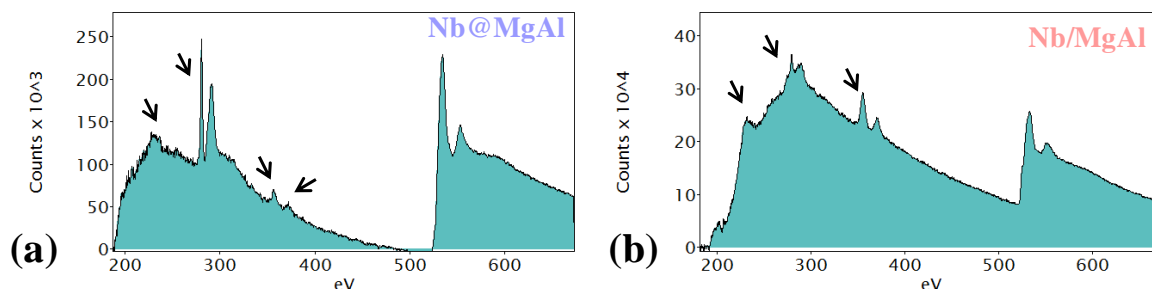


Figura 27 - Espectros de EELS do (a) Nb@MgAl e do (b) Nb/MgAl. Fonte: Do autor.

Ao analisar o formato das bordas foi possível observar, em aproximadamente 230 eV, a formação definida do pico característico de compostos tipo Nb_2O_5 em ambos os catalisadores (Figura 27). Em torno de 350-375 eV, os picos não são tão definidos, ou seja, estão alargados, característicos das transições eletrônicas do Nb_2O_5 . (BACH et al., 2006; BACH; SCHNEIDER; GERTHSEN, 2009).

5.2.10 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A estrutura dos catalisadores também foi investigada por MET e difração de elétrons de área selecionada (SAED). A Figura 28 apresenta as imagens da HT (a) e do Nb@HT (b). A estrutura lamelar característica de argilas é claramente observada para ambos os materiais. (WANG et al., 2019). A análise do mapa de espessura evidenciou que as lamelas da HT apresentam uma espessura de 103 nm, semelhante ao valor determinado para Nb@HT (99 nm). Esse resultado indica que o processo de troca iônica com as espécies de polioxometalato de nióbio preservou a estrutura lamelar da HT e causou uma ligeira diminuição na espessura das lamelas, conforme verificado também por DRX e as análises de parâmetro de rede.

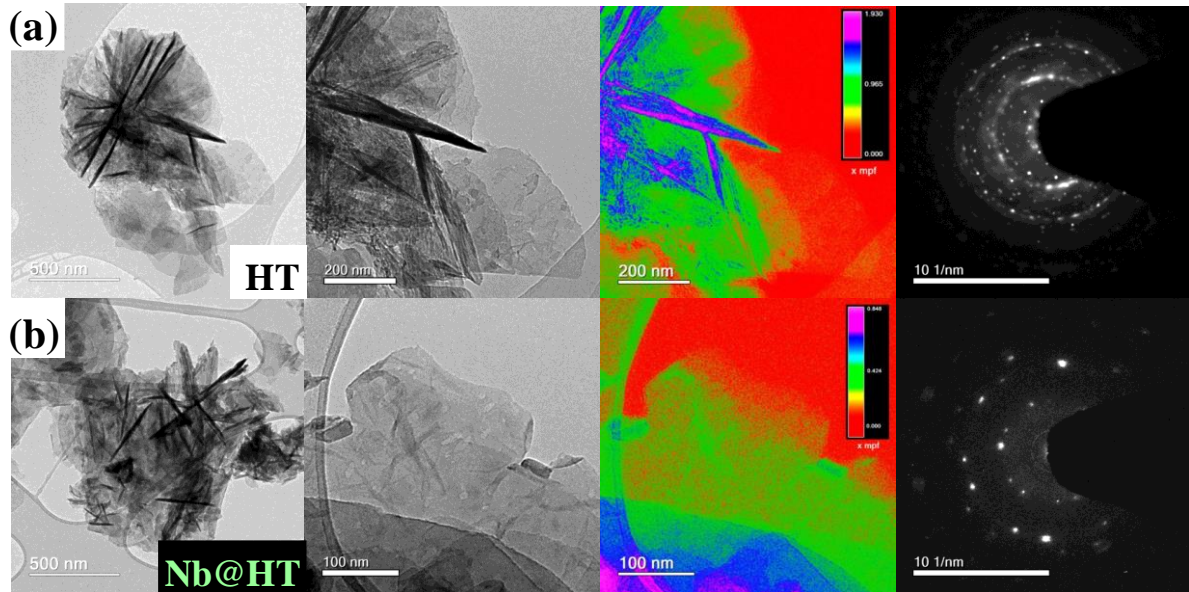


Figura 28 - Imagens de MET, Mapa de espessura e Difração de elétrons (SAED) da (a) HT e (b) Nb@HT. Fonte: Do autor.

As imagens de MET e SAED dos catalisadores calcinados estão apresentadas na Figura 29 e apresentaram perfis bastante distintos. No óxido misto MgAl foram observados resíduos da estrutura lamelar da HT conforme apontado pelas setas, provavelmente relacionado ao efeito memória ou calcinação incompleta, conforme discutido anteriormente. Quanto aos materiais contendo Nb, foram observadas novas morfologias ao se comparar com o MgAl (indicado pelas setas) que sugere ser relacionada ao óxido de Nb segregado, o que sugere a formação de um compósito. Dessa forma, foi observado que o método de síntese altera a morfologia dos materiais, uma vez que o Nb@MgAl e o Nb/MgAl apresentaram morfologias distintas.

A análise de SAED evidenciou que todos os materiais sintetizados são policristais e que os óxidos contendo nióbio apresentam mais difrações do que o MgAl. Isso se deve provavelmente às difrações do óxido de nióbio V (presente no Nb@MgAl e Nb/MgAl) e à fase cristalina de niobato de magnésio observada por DRX para o Nb/MgAl.

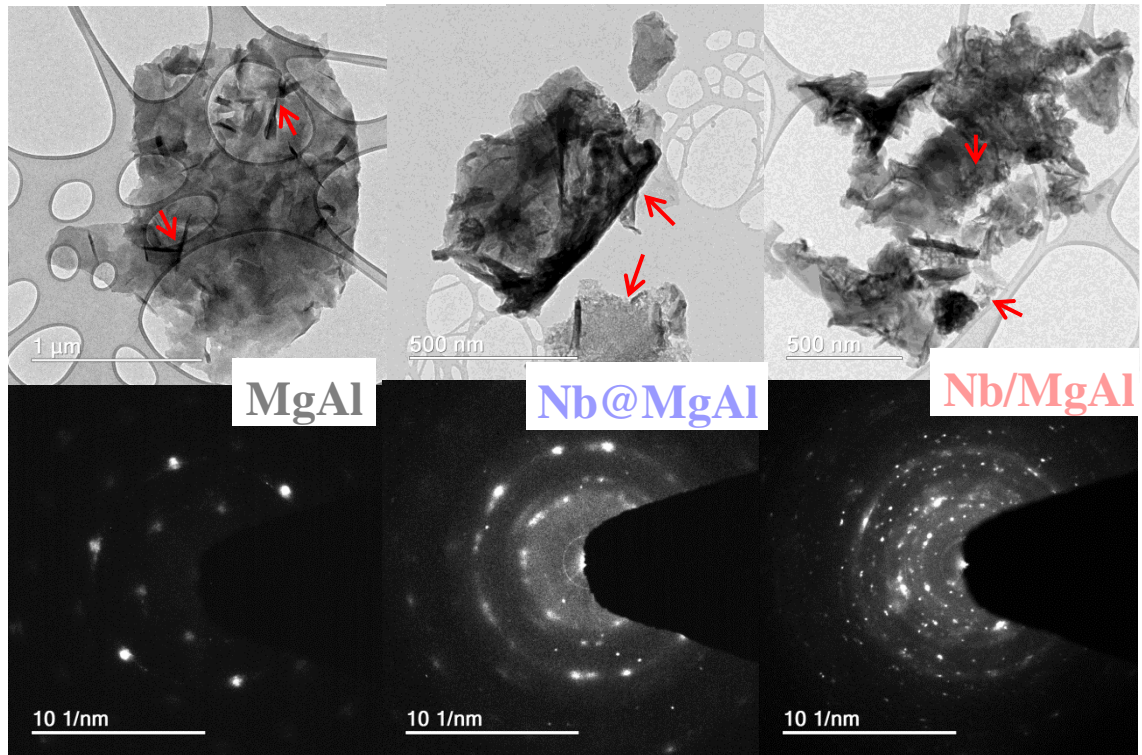


Figura 29 - Imagens de MET e SAED dos catalisadores calcinados: MgAl, Nb@MgAl e Nb/MgAl. Fonte: Do autor.

5.3 Testes Catalíticos

5.3.1 Análise da Glicerina Residual

Em todas as reações realizadas nesse trabalho foi utilizada a glicerina residual como reagente, comumente denominada como glicerina loira, cedida pela Divisão de Biocombustível da Petrobrás/SA. A glicerina residual é obtida como coproduto na produção do biodiesel e foi utilizada como gerada na indústria, após um pré-tratamento ácido para retirada de ácidos graxos.

Por ser um resíduo, a glicerina loira, apresenta uma coloração amarelada e menor densidade se comparada à glicerina comercial (1,19 e 1,26 g mL⁻¹, respectivamente). A fim de verificar o teor de glicerol contido na amostra foi realizada análise termogravimétrica do líquido. A curva TG (Figura 30) apresentou dois eventos de perda de massa: o primeiro em torno de 100 °C referente à água presente na mistura e o segundo evento, em aproximadamente 200 °C, referente ao glicerol. Dessa forma, foi possível determinar que a amostra de glicerina residual utilizada nos testes catalíticos apresentou 16% em peso de água, 78% em peso de glicerol e 6% em peso de sais gerados na etapa de lavagem da produção de biodiesel.

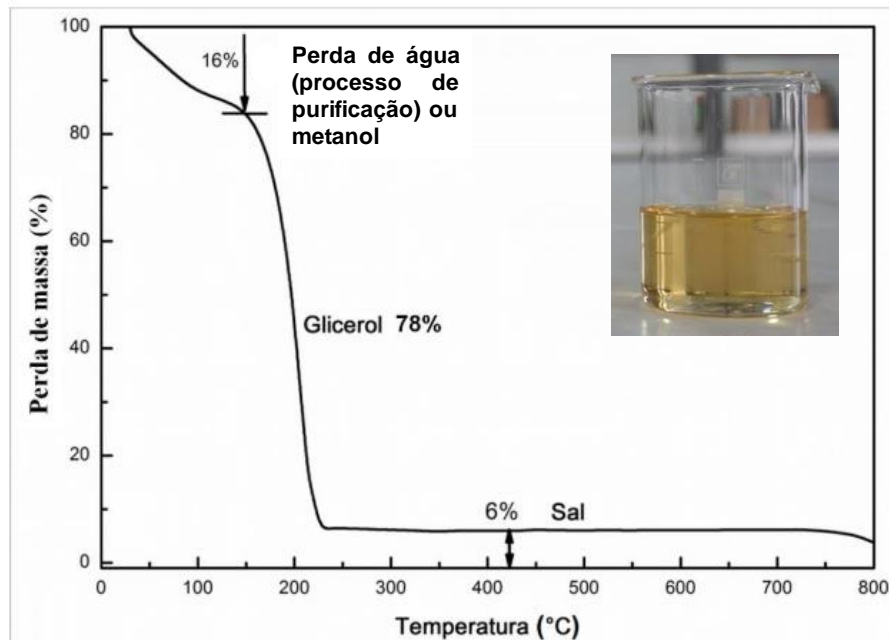


Figura 30 - Curva TG da glicerina residual cedida pela Petrobras. Fonte: Do autor.

5.3.2 *Reações em refluxo*

Inicialmente, as reações de conversão de glicerol foram realizadas em um sistema em batelada (refluxo) com o intuito de selecionar os catalisadores ativos e investigar o caminho das reações. A Figura 31 apresenta os dados de conversão e distribuição de produtos na fase líquida para todos catalisadores (exceto para o precursor HT).

Todos os catalisadores apresentaram elevada conversão de glicerol, próximo a 70%. Sabe-se que em um sistema em batelada, a conversão deve aumentar com o tempo de reação. (FOGLER, 2016). Dessa forma, os resultados sugerem que todos os catalisadores atingiram a conversão máxima, ou seja, a conversão de equilíbrio, em curtos tempos de reação (cerca de 5 min). As pequenas oscilações observadas nos valores de conversão são provavelmente devido ao aumento da densidade da mistura reacional dentro do reator, aumentando a concentração de glicerol e/ou variação experimental.

Quanto à distribuição de produtos, o diglicerol e o ácido fórmico são os produtos principais das reações. A estrutura dos principais produtos detectados na fase líquida está apresentada na Figura 32. Ácido acético, 1-hidroxipropanona e 1,3dioxan-5-ol foram detectados em pequenas quantidades em todas as reações, assim na distribuição de produtos eles foram agrupados e estão nomeados como Outros na Figura 31. Devido às condições reacionais, produtos de polimerização foram detectados na reação, sendo que o principal produto formado foi o diglicerol (60-75%). Os outros produtos de polimerização identificados possuem de 3 ou mais moléculas de glicerol ligadas de diferentes maneiras, apresentando cadeias lineares, ramificadas, acíclicas e cíclicas.

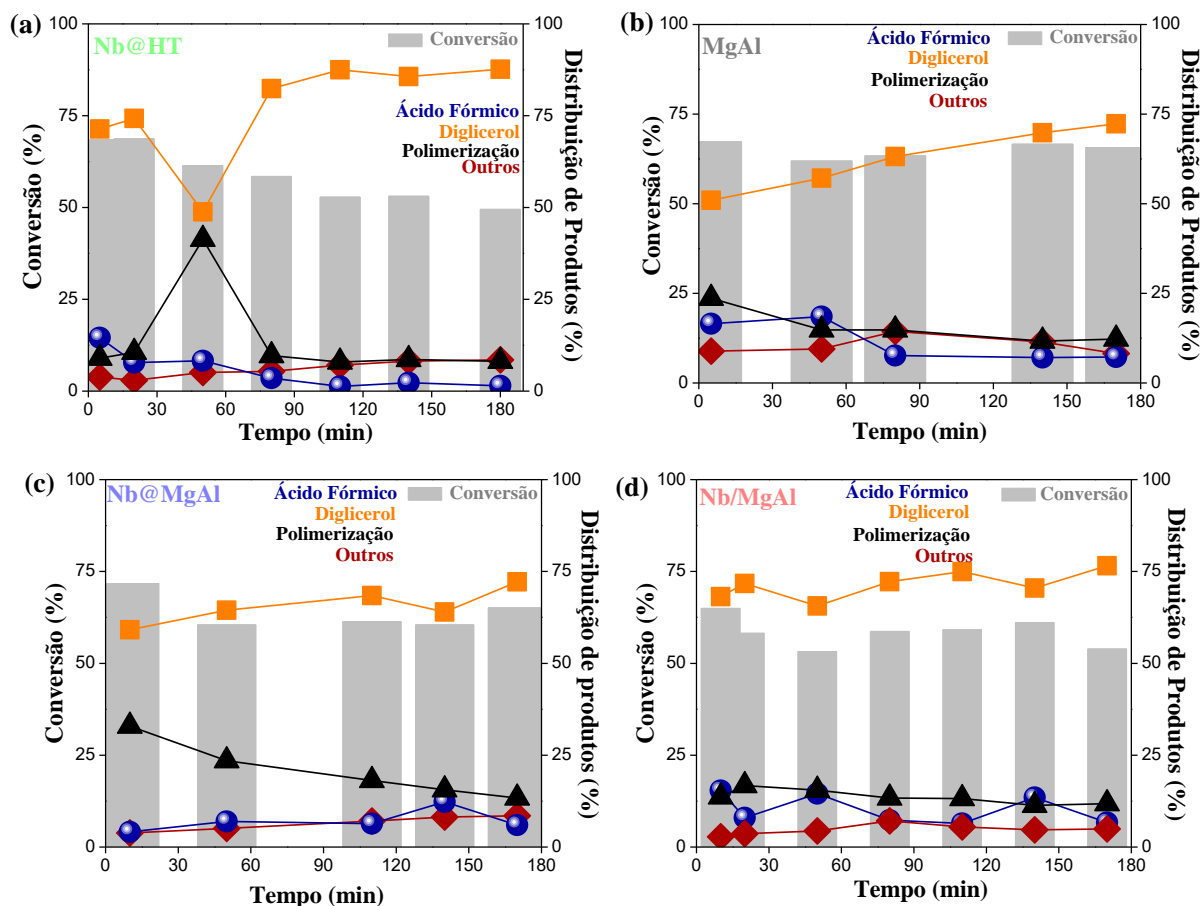


Figura 31 – Conversão de glicerol e distribuição dos principais produtos formados na fase líquida para os catalisadores (a) Nb@HT, (b) MgAl, (c) Nb@MgAl e (d) Nb/MgAl. (Condições reacionais: sistema de refluxo, 18 mL de glicerina residual, 5 mL de H₂O₂ 50%, 50 mg de catalisador, temperatura de 150 °C controlada com banho de glicerina). Fonte: Do autor.

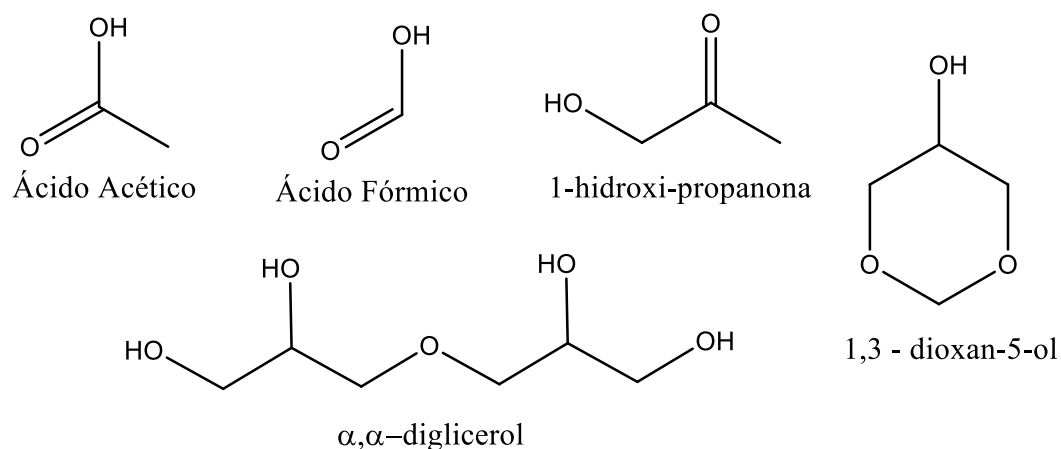


Figura 32 - Estrutura química dos principais produtos detectados nos cromatogramas das reações em refluxo. Fonte: Do autor.

De acordo com a literatura, a formação de DG a partir do glicerol envolve etapas de desidratação, como mostrado na Figura 33. Todos os materiais testados apresentam sítios ácidos e básicos, determinados por TPD-NH₃ e TPD-CO₂, respectivamente. Como proposto na Figura 33, a desidratação do glicerol pode ocorrer tanto nos sítios ácidos quanto nos sítios básicos dos catalisadores sintetizados. (MARTIN; RICHTER, 2011). Como a formação de DG contém uma etapa de condensação, outros poligliceróis podem ser formados, como foi verificado em todas as reações, e está descrito como produtos de polimerização.

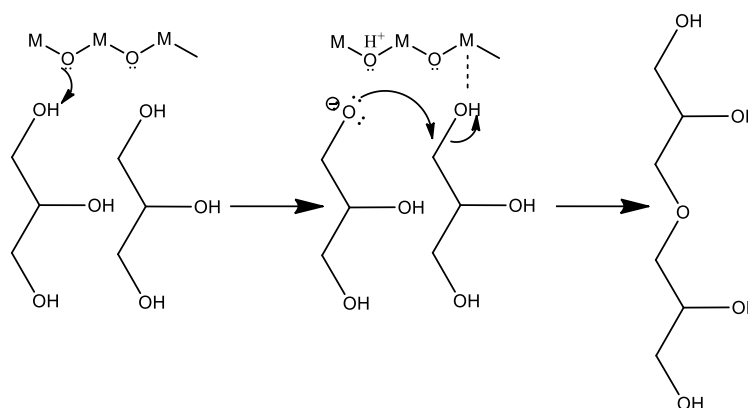
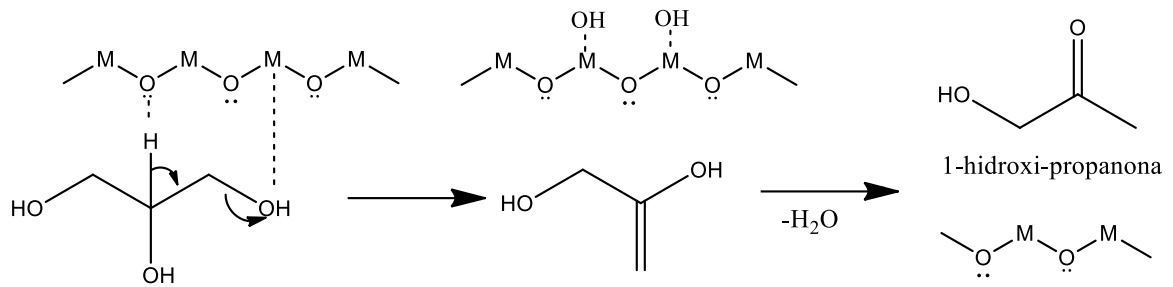


Figura 33 - Esquema de reação para formação de diglicerol a partir do glicerol com catalisadores básicos. Fonte: Adaptado de (MARTIN; RICHTER, 2011).

Os outros produtos mostrados nos cromatogramas das reações (APÊNDICES F) foram formados em menor quantidade (próximo a 2%), e todos são produtos de reações de desidratação, seguido de oxidação. A produção do ácido fórmico (15% de formação) pode ser explicada por essas duas etapas de reação. A primeira etapa de desidratação leva à formação de 1-hidroxi-propanona, composto intermediário verificado nos cromatogramas. Vale destacar que essa etapa também pode ocorrer nos sítios ácidos ou básicos do catalisador. A segunda etapa, a clivagem oxidativa da 1-hidroxi-propanona, pode ser explicada pela presença do H₂O₂, um agente oxidante forte, que na presença de óxido de Nb forma sítios oxidantes fortes nos catalisadores (grupos peroxo), capazes de promover a oxidação da 1-hidroxi-propanona. (Figura 34) (CÉLERIER et al., 2018; CHAGAS, 2019; PADULA et al., 2018).

Etapa 1 - Desidratação (Formação da 1-hidroxi-propanona)



Etapa 2 - Oxidação (Formação do ácido fórmico)

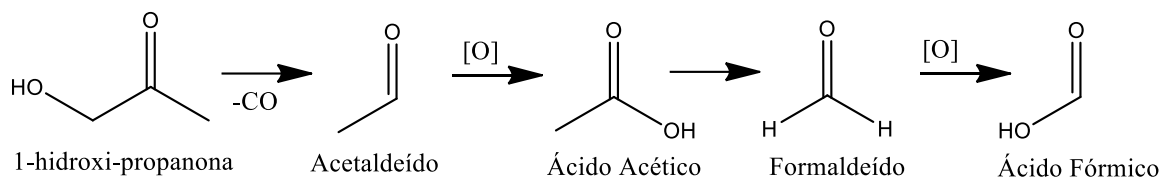


Figura 34 - Esquema proposto para reação de formação de ácido fórmico através do glicerol, passando por 1-hidroxi-propanona. Fonte: Adaptado de (CÉLERIER et al., 2018).

5.3.3 Reações em Fluxo Contínuo

Para operações em larga escala industrial, sabe-se que os reatores em batelada geralmente resultam em um alto custo operacional e baixa produtividade. Esses reatores descontínuos são normalmente utilizados para geração de produtos com elevado valor agregado, como produtos de química fina e indústria farmacêutica. (FOGLER, 2016). Dessa forma, as reações de conversão da glicerina loira foram também realizadas em um reator de fluxo contínuo de leito fixo (PBR) em aço inox, com alimentação dos reagentes líquidos no sentido upflow.

As reações em fluxo contínuo foram realizadas na temperatura de 150 °C por 8 horas ininterruptas para todos os catalisadores, exceto para o Nb@HT. Esse catalisador não calcinado (Nb@HT) apresentou grande formação de coque durante a reação e, desta forma, não foi possível dar continuidade ao estudo após 4 h de reação (Figura 35-a). Todos os catalisadores apresentaram excelentes conversões do glicerol, com valores relativamente estáveis e próxima de 100% (Figura 35). Em todos os cromatogramas foram observados os mesmos produtos obtidos na reação em refluxo (APÊNDICES E e F). Foi realizada ainda uma reação sem a presença do catalisador contendo apenas glicerina residual e H₂O₂ (50%), e essa apresentou elevada conversão devido a elevada temperatura reacional, porém apresentou pouca seletividade.

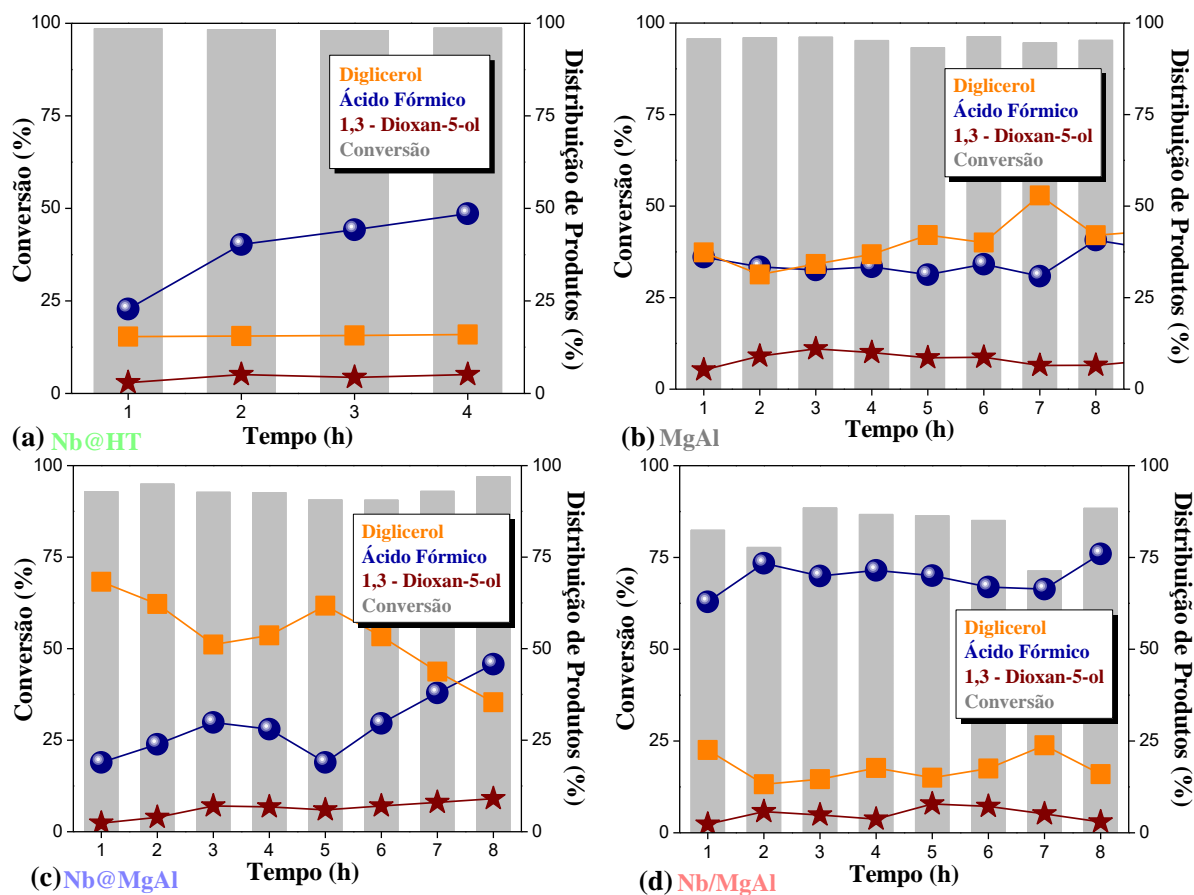


Figura 35 - Conversão e distribuição dos principais produtos formados em reação de fluxo contínuo para os catalisadores (a) Nb@HT, (b) MgAl, (c) Nb@MgAl e (d) Nb/MgAl (Condições reacionais: 150 °C, 1/1 (v/v) Glicerina residual/H₂O₂ 50%, 1 mL de catalisador, vazão de 1 mL min⁻¹). Fonte: Do autor.

Ao analisar a porcentagem de produtos formados durante a reação foi observado que, para todos os catalisadores, os principais produtos foram diglicerol, ácido fórmico e 1,3-dioxan-5-ol. O catalisador não calcinado (Nb@HT) apresentou uma melhor produção de ácido fórmico, atingindo valores próximos a 50% (Figura 35-a). No caso do MgAl (Figura 35-b), a quantidade de produtos formados foram as mesmas durante todo o tempo de análise (~40% DG, 35%AF e 10% 1,3dioxan-5-ol;), o que sugere que o reator já havia atingido o regime permanente. Já ao analisar os resultados obtidos para o Nb@MgAl, observa-se variações na porcentagem de formação de diglicerol e ácido fórmico, seguindo uma tendência inversamente proporcional (Figura 35-c). Isso sugere que a formação desses produtos ocorre no mesmo sítio ativo do catalisador. Como citado nas Figura 33 e Figura 34, os referidos produtos são provenientes de reações de desidratação que ocorrem nos sítios ácidos/básicos dos catalisadores.

Para o catalisador Nb/MgAl foi observada a maior formação de AF, cerca de 75% em todo o tempo de reação. Em todas as reações foi observada a formação de 1,3-Dioxan-5-ol. Esse produto é proveniente da reação do glicerol com ácido fórmico, como relatado por Oliveira (OLIVEIRA; SOUZA; OLIVEIRA, 2017).

Ao se comparar a quantidade de sítios básicos e ácidos com rendimento de AF e DG, observou-se que tanto em sistema de refluxo quanto em fluxo contínuo, a quantidade de sítio básico e ácido está diretamente relacionada à formação de AF e, inversamente relacionada à produção de DG. Porém, a presença do Nb também é um fator importante na reação, como já discutido anteriormente, os grupos peroxo formados na superfície com o Nb são fortes agentes oxidantes que auxiliam na clivagem oxidativa da 1-hidroxi-propanona. Porém, o contrário foi observado ao analisar a área superficial BET, ou seja, o aumento da área específica BET e do volume de poros proporcionou um aumento na produção de DG e uma diminuição na formação de AF. Esses resultados sugerem que a desidratação do glicerol para formação de AF acontece nos sítios básicos/ácidos dos catalisadores, sendo que o Nb/MgAl foi o catalisador que apresentou maior rendimento para AF (57%), enquanto que o Nb@MgAl apresentou melhor rendimento para o DG (48%).

5.3.4 Destilação dos produtos formados

A purificação dos produtos da reação em fluxo contínuo foi estudada por destilação fracionada. Foi selecionada a reação que apresentou o melhor rendimento para AF (usando o catalisador Nb/MgAl). A Figura 36 contém a distribuição de todos os produtos formados nas frações obtidas. Durante a destilação foram retiradas 6 frações, porém todas na mesma temperatura, em torno de 100 °C. Algumas frações apresentaram a coloração amarelo pálida, enquanto a maioria das frações foram translúcidas.

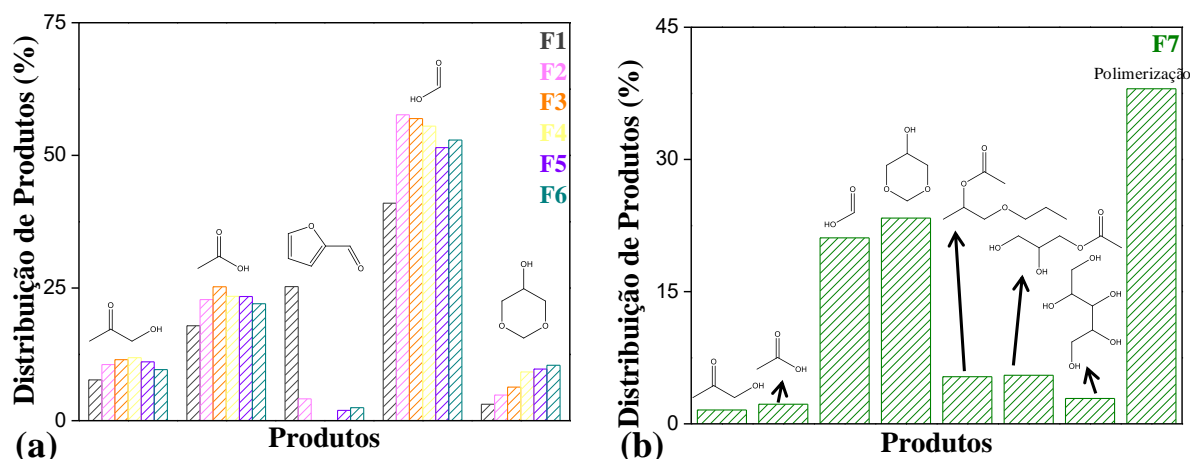


Figura 36 - Distribuição de produtos das frações coletadas após a destilação, em que (a) corresponde as seis frações líquidas retiradas durante a destilação e (b) corresponde a fração que se encontrava no balão (cauda) . Fonte: Do autor.

Como verificado na Figura 36, nas seis frações coletadas foram detectados os mesmos produtos: 1-hidroxi-propanona, ácido acético, furfural, ácido fórmico e 1,3-dioxan-5-ol, visto que a temperatura de ebulição dos produtos formados são: 145, 118, 162, 101 e 190 °C, respectivamente. Dessa forma, não foi possível obter a separação completa dos compostos formados na reação. A baixa taxa de separação dos compostos por destilação fracionada pode ser explicada pelo tamanho da coluna e pela quantidade de produtos formados. Acredita-se que uma segunda destilação seria capaz de melhorar a separação dos produtos.

Apesar dos problemas apresentados na separação dos produtos, foi possível quantificar o AF formado com auxílio de uma curva de calibração. Para os cálculos foram consideradas todas as frações formadas. Dessa forma, para a reação em fluxo contínuo utilizando o catalisador Nb/MgAl, cerca de 48% v/v corresponde ao AF, uma porcentagem bem próxima do rendimento calculado utilizando distribuição de produtos.

6. CONCLUSÃO

Hidrotalcita de MgAl foi sintetizada pelo método de coprecipitação e essa foi utilizada como precursora para síntese de catalisadores modificados com nióbio, pelos métodos de impregnação e troca iônica. Pelas caracterizações observou-se que o processo de troca iônica foi eficiente para substituição aniônica do CO_3^{2-} por P_xNb porém, devido à estrutura volumosa do P_xNb sugere-se que este ficou na superfície das lamelas.

Diferenças nas estruturas e área BET foram observadas a depender do método de síntese utilizado para obtenção de catalisadores modificados com Nb. Foi observada a fase de Nb_2O_5 para os materiais Nb@MgAl e Nb/MgAl , porém no último também verificou-se a formação de $\text{Mg}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$. O processo de troca-iônica gerou a maior área BET ($229 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) dentre os catalisadores sintetizados.

As caracterizações de acidez e basicidade dos catalisadores calcinados demonstrou que os métodos de síntese estudados proporcionaram diferença na quantidade de sítios formados, sendo que o catalisador impregnado com Nb apresentou uma maior acidez e basicidade em relação ao catalisador obtido pelo método de troca iônica.

Os estudos catalíticos foram realizados, tanto em refluxo quanto em sistema de fluxo contínuo em reator leito fixo. Em todas as reações foi utilizada a glicerina residual cedida pela Petrobras. Altas conversões foram observadas, tanto em refluxo (~70%) quanto em fluxo contínuo (~80%) e, nos dois sistemas analisados os mesmos produtos foram verificados. A distribuição de produtos mostrou que em ambos os sistemas, os principais produtos formados foram diglicerol e ácido fórmico. Os rendimentos foram melhores nas reações em fluxo contínuo, sendo que o catalisador sintetizado pelo método de troca iônica apresentou rendimento de 48% para DG e o catalisador impregnado com Nb apresentou rendimento de 57% para o AF. Para essa última reação foi realizada a destilação fracionada.

Ademais, foi comprovada que a nova fonte de nióbio utilizada proporciona a inserção de grande quantidade de Nb e que sua presença nos materiais proporciona uma melhor atividade catalítica. À vista disso, este trabalho evidenciou que os óxidos mistos de MgAl modificados com Nb são promissores catalisadores industriais, pois os testes que simulam um ambiente industrial mostraram bons resultados para conversão da glicerina residual e seletividade para produtos de interesse industrial, e ainda contribui para a diminuição do uso de fontes petroquímicas e estimula a produção do biodiesel.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AISAWA, S. et al. Direct Intercalation of Amino Acids into Layered Double Hydroxides by Coprecipitation. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 162, p. 52–62, 2001.
- ALVES, A. R.; COUTINHO, A. DOS R. The Evolution of the Niobium Production in Brazil. **Materials Research**, v. 18, n. 1, p. 106–112, 2015.
- ANITHA, M.; KAMARUDIN, S. K.; KOFLI, N. T. The potential of glycerol as a value-added commodity. **Chemical Engineering Journal**, v. 295, p. 119–130, 2016.
- ANUAR, M. R.; ABDULLAH, A. Z.; OTHMAN, M. R. Etherification of glycerol to polyglycerols over hydrotalcite catalyst prepared using a combustion method. **Catalysis Communications**, v. 32, p. 67–70, 2013.
- Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis : 2017. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis** Rio de Janeiro, 2017. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/images/publicacoes/anuario-estatistico/2017/anuario_2017.pdf>
- Anuário Estatístico Brasileiro Do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2019. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**, 2019.
- BACH, D. et al. EELS investigations of different niobium oxide phases. **Microscopy and Microanalysis**, v. 12, n. 5, p. 416–423, 2006.
- BACH, D.; SCHNEIDER, R.; GERTHSEN, D. EELS of Niobium and Stoichiometric Niobium-Oxide Phases—Part II: Quantification. **Microscopy and Microanalysis**, v. 15, n. 6, p. 524–538, 2009.
- BADIA-FABREGAT, M. et al. Hydrogen production from crude glycerol in an alkaline microbial electrolysis cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, p. 1–10, 2019.
- BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA, D. L. Glicerol: Um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, v. 34, n. 2, p. 306–319, 2011.
- BUJDOSÓ, T. et al. Structural characterization of arsenate ion exchanged MgAl-layered double hydroxide. **Applied Clay Science**, v. 44, n. 1–2, p. 75–82, 2009.
- BULUSHEV, D. A.; ROSS, J. R. H. Towards Sustainable Production of Formic Acid. **ChemSusChem**, v. 11, p. 821–836, 2018.
- CANTRELL, D. G. et al. Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 287, n. 2, p. 183–190, 2005.
- CASTRO, C. S. et al. MgAlLi mixed oxides derived from hydrotalcite for catalytic transesterification. **Catalysis Letters**, v. 141, n. 9, p. 1316–1323, 2011.

CASTRO, C. S.; GARCIA, L. C. F.; ASSAF, J. M. The enhanced activity of Ca/MgAl mixed oxide for transesterification. **Fuel Processing Technology**, v. 125, n. 3, p. 73–78, 2014.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v. 11, n. 2, p. 173–301, 1991.

CBMM- Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração.

CÉLERIER, S. et al. Glycerol dehydration to hydroxyacetone in gas phase over copper supported on magnesium oxide (hydroxide) fluoride catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 557, p. 135–144, 2018.

CHAGAS, P. et al. A novel hydrofobic niobium oxyhydroxide as catalyst: Selective cyclohexene oxidation to epoxide. **Applied Catalysis A: General**, v. 454, p. 88–92, 2013.

CHAGAS, P. **Versatilidade de compostos a base de nióbio: aplicação em oxidação de glicerina residual, em terapia fotodinâmica e formação de nanogéis.** [s.l.] UFMG, 2019.

CHEN, X.; LIU, Y.; WU, J. Sustainable production of formic acid from biomass and carbon dioxide. **Molecular Catalysis**, p. 1–16, 2019.

CHUBAR, N. et al. Layered double hydroxides as the next generation inorganic anion exchangers: Synthetic methods versus applicability. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 245, n. April, p. 62–80, 2017.

CIRIMINNA, R. et al. Understanding the glycerol market. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 116, n. 10, p. 1432–1439, 2014.

CONTEROSITO, E. et al. Facile preparation methods of hydrotalcite layered materials and their structural characterization by combined techniques. **Inorganica Chimica Acta**, v. 470, p. 36–50, 2018.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 1–8, 1998.

DA SILVA, G. T. S. T. et al. Acidic surface niobium pentoxide is catalytic active for CO₂ photoreduction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 242, p. 349–357, 2019.

DE CASTRO, C. S. **Óxidos mistos de magnésio e alumínio contendo lítio e cálcio como catalisadores para transesterificação etílica.** [s.l.] Universidade Federal de São Carlos, 2013.

DE FARIAS, S. B. P. **Síntese , Caracterização e Avaliação do Grau de Cristalinidade de Compostos Tipo Hidrotalcita.** [s.l.] Universidade Federal de Juiz de Fora, 2011.

DI COSIMO, J. I. et al. Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides. **Journal of Catalysis**, v. 178, n. 2, p. 499–510, 1998.

DIAZ-ÁLVAREZ, A. E. et al. Glycerol and derived solvents : new sustainable reaction media

- for organic synthesis. **Chemical Communications**, v. 47, p. 6208–6227, 2011.
- DIXIT, M. et al. Physico-chemical and catalytic properties of Mg-Al hydrotalcite and Mg-Al mixed oxide supported copper catalysts. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 2, p. 458–468, 2013.
- ENTHALER, S.; LANGERMANN, J. VON; SCHMIDT, T. Carbon dioxide and formic acid — the couple for environmental-friendly hydrogen storage? **Energy & Environmental Science**, v. 3, p. 1207–1217, 2010.
- FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 5th. ed. Michigan: Pearson Education, 2016.
- GARCÍA-SANCHO, C. et al. Etherification of glycerol to polyglycerols over MgAl mixed oxides. **Catalysis Today**, v. 167, n. 1, p. 84–90, 2011.
- GIL, A. et al. Synthesis and CO₂ adsorption properties of hydrotalcite-like compounds prepared from aluminum saline slag wastes. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p. 1341–1350, 2018.
- GRASEMANN, M.; LAURENCZY, G. Formic acid as a hydrogen source – recent developments and future trends. **Energy & Environmental Science**, v. 5, p. 8171–8181, 2012.
- GUERRERO-PÉREZ, M. O.; BAÑARES, M. A. Niobium as promoting agent for selective oxidation reactions. **Catalysis Today**, v. 142, n. 3–4, p. 245–251, 2009.
- GUERRERO-URBANEJA, P. et al. Glycerol valorization by etherification to polyglycerols by using metal oxides derived from MgFe hydrotalcites. **Applied Catalysis A: General**, v. 470, p. 199–207, 2014.
- HE, Q. (SOPHIA); MCNUTT, J.; YANG, J. Utilization of the residual glycerol from biodiesel production for renewable energy generation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 71, n. December 2016, p. 63–76, 2017.
- JÚNIOR, R. F. P. Nióbio. **Departamento Nacional de Produção Mineral**, n. 31, p. 1–2, 2014.
- KONG, P. S. et al. Conversion of crude and pure glycerol into derivatives : A feasibility evaluation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 63, p. 533–555, 2016.
- KUMAR, L. R. et al. A review on variation in crude glycerol composition, bio-valorization of crude and purified glycerol as carbon source for lipid production. **Bioresource Technology**, v. 293, n. September, p. 122155, 2019.
- LEONETI, A. B.; ARAGÃO-LEONETI, V.; DE OLIVEIRA, S. V. W. B. Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol.

- Renewable Energy**, v. 45, p. 138–145, 2012.
- LIU, X. et al. Transesterification of tributyrin with methanol over MgAl mixed oxides derived from MgAl hydrotalcites synthesized in the presence of glucose. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 761–768, 2013.
- LIU, X. et al. Formic acid: A versatile renewable reagent for green and sustainable chemical synthesis. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 36, p. 1461–1475, 2015.
- LOPES, O. F. et al. Óxidos de nióbio: Uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, v. 38, n. 1, p. 106–117, 2015.
- LÓPEZ, A. et al. Study of hydrotalcite-supported transition metals as catalysts for crude glycerol hydrogenolysis. **Molecular Catalysis**, v. 468, p. 9–18, 2019.
- LOPEZ, T. et al. Synthesis and Characterization of Sol - Gel Hydrotalcites . Structure and Texture. **Langmuir**, v. 12, p. 189–192, 1996.
- MARTIN, A.; RICHTER, M. Oligomerization of glycerol - a critical review. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 113, n. 1, p. 100–117, 2011.
- MIYATA, S. Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds. **Clays and Clay Minerals**, v. 31, n. 4, p. 305–311, 1983.
- MOHAPATRA, L.; PARIDA, K. A review on the recent progress, challenges and perspective of layered double hydroxides as promising photocatalysts. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 28, p. 10744–10766, 2016.
- MOHD EKHSAN, J.; LEE, S. L.; NUR, H. Niobium oxide and phosphoric acid impregnated silica-titania as oxidative-acidic bifunctional catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 471, p. 142–148, 2014.
- MONTEIRO, M. R. et al. Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 88, n. November 2016, p. 109–122, 2018.
- MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A. DA; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 639–648, 2009.
- MOTE, V. D.; PURUSHOTHAM, Y.; DOLE, B. N. Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles. **Journal of Theoretical and Applied Physics**, v. 6, n. 6, p. 1–8, 2012.
- NAKAJIMA, K. et al. Structure and Acid Catalysis of Mesoporous Nb₂O₅·nH₂O. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 11, p. 3332–3339, 2010.
- NISHIMURA, S.; TAKAGAKI, A.; EBITANI, K. Characterization, synthesis and catalysis of

hydrotalcite-related materials for highly efficient materials transformations. **Green Chemistry**, v. 15, n. 8, p. 2026–2042, 2013.

OLIVEIRA, R. R. DE. **Estudo do efeito da tensão residual na microdeformação da rede cristalina e no tamanho de cristalito em aço Cr-Si-V jateado com granalhas de aço.** [s.l.] Universidade de São Paulo, 2016.

OLIVEIRA, H. S. et al. Synthetic niobium oxyhydroxide as a bifunctional catalyst for production of ethers and allyl alcohol from waste glycerol. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 11, p. 2244–2253, 2017.

OLIVEIRA, H. S.; SOUZA, P. P.; OLIVEIRA, L. C. A. Nb and V-modified silicate for conversion of glycerol: Comparison between the waste and commercial product. **Catalysis Today**, v. 289, p. 258–263, 2017.

ONISHI, N. et al. Recent progress for reversible homogeneous catalytic hydrogen storage in formic acid and in methanol. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 373, p. 317–332, 2018.

PADULA, I. et al. Mesoporous Niobium Oxyhydroxide Catalysts for Cyclohexene Epoxidation Reactions. **Applied Sciences**, v. 8, n. 6, p. 881, 2018.

PAGLIARO, M. et al. From glycerol to value-added products. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 46, n. 24, p. 4434–4440, 2007.

PAGLIARO, M.; ROSSI, M. **The Future of Glycerol: New Uses of a versatile raw Material.** [s.l.: s.n.].

PEREIRA-MAIA, E. C. et al. Peroxonio niobium inhibits leukemia cell growth. **RSC Advances**, v. 8, p. 10310–10313, 2018.

PEREIRA, I. M.; ORÉFICE, R. L. The morphology and phase mixing studies on poly(ester-urethane) during shape memory cycle. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 2, p. 511–522, 2010.

PEREIRA, I. M.; ORÉFICE, R. L. **Study of the morphology exhibited by linear segmented polyurethanes.** Macromolecular Symposia. **Anais...2011**

PÉREZ-FORTES, M. et al. Formic acid synthesis using CO₂ as raw material: Techno-economic and environmental evaluation and market potential. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 37, p. 16444–16462, 2016.

PINHEIRO W. F., FILHO O. B., N. C. Anuário Mineral Brasileiro. **Departamento Nacional De Produção Mineral**, p. 40, 2016.

PIOLA, L. et al. Ruthenium-catalysed decomposition of formic acid: Fuel cell and catalytic applications. **Molecular Catalysis**, v. 440, p. 184–189, 2017.

PUROHIT, P. J. et al. Arrangement of layered double hydroxide in a polyethylene matrix

- studied by a combination of complementary methods. **Polymer**, v. 53, n. 11, p. 2245–2254, 2012.
- QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO, J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 475–493, 2013.
- RAMANATHAN, A.; MAHESWARI, R.; SUBRAMANIAM, B. Facile Styrene Epoxidation with H₂O₂ over Novel Niobium Containing Cage Type Mesoporous Silicate, Nb-KIT-5. **Topics in Catalysis**, v. 58, n. 4–6, p. 314–324, 2015.
- RODRIGUES, J. C. **Síntese, caracterização e aplicações de argilas aniônicas do tipo hidrotalcita**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.
- ROSSI, J. D. S. et al. Effect of lanthanide ion doping on Mg-Al mixed oxides as active acid-base catalysts for fatty acid ethyl ester synthesis. **Renewable Energy**, v. 133, p. 367–372, 2019.
- SALOMÃO, R.; VILLAS-BÔAS, M. C. O.; PANDOLFELLI, V. C. Hidratação do óxido de magnésio em presença de alumina hidratável. **Cerâmica**, v. 56, n. 339, p. 305–310, 2010.
- SANGKHUM, P. et al. Ca–Mg–Al ternary mixed oxides derived from layered double hydroxide for selective etherification of glycerol to short-chain polyglycerols. **Applied Clay Science**, v. 173, n. September 2018, p. 79–87, 2019.
- SASAN, K. et al. Removal of dissolved silica from industrial waters using inorganic ion exchangers. **Journal of Water Process Engineering**, v. 17, p. 117–123, 2017.
- SHANNON, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. **Acta Crystallographica**, v. A32, n. 5, p. 751–767, 1976.
- SHIMA, H. et al. IR observation of selective oxidation of cyclohexene with H₂O₂ over mesoporous Nb₂O₅. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 52, p. 21693–21699, 2009.
- SIKANDER, U.; SUFIAN, S.; SALAM, M. A. A review of hydrotalcite based catalysts for hydrogen production systems. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 31, p. 19851–19868, 2017.
- SILVA, A. C. et al. Heterogeneous catalyst based on peroxo-niobium complexes immobilized over iron oxide for organic oxidation in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 107, n. 3–4, p. 237–244, 2011.
- SILVA, C. S. DA. Balanço Mineral Brasileiro - Nióbio. **Departamento Nacional de Produção Mineral**, p. 17, 2001.
- SILVA, L. G. O. E. **Nióbio: Mercado Nacional e Internacional (Modelo de Previsão do**

- Consumo de Ferro-Nióbio**). [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 1994.
- SIVAIAH, M. V. et al. Recent developments in acid and base-catalyzed etherification of glycerol to polyglycerols. **Catalysis Today**, v. 198, n. 1, p. 305–313, 2012.
- SOUZA, J. et al. Production of compounds to be used as fuel additive: Glycerol conversion using Nb-doped MgAl mixed oxide. **Catalysis Today**, v. 213, p. 65–72, 2013.
- SOUZA, T. E. et al. Amphiphilic property of niobium oxyhydroxide for waste glycerol conversion to produce solketal. **Catalysis Today**, v. 254, p. 83–89, 2015.
- SUN, J. et al. Basicity-FAME yield correlations in metal cation modified MgAl mixed oxides for biodiesel synthesis. **Catalysis Communications**, v. 52, n. 3, p. 1–4, 2014.
- SUPRONOWICZ, W. et al. Formic acid: a future bridge between the power and chemical industries. **Gree**, v. 17, p. 2904–2911, 2015.
- TANABE, K.; OKAZAKI, S. Various reactions catalyzed by niobium compounds and materials. **Applied Catalysis A, General**, v. 133, n. 2, p. 191–218, 1995.
- THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure Applied Chemical**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.
- VERAS, S. T. S. et al. Production of 1,3-propanediol from pure and crude glycerol using a UASB reactor with attached biomass in silicone support. **Bioresource Technology**, v. 279, p. 140–148, 2019.
- WANG, P. et al. Freely standing MgAl-layered double hydroxides nanosheets and their derived metal oxides on g-C₃N₄ thin-layer designed for obtaining synergic effect of adsorption and photocatalysis. **Applied Clay Science**, v. 178, n. September 2018, p. 105131, 2019.
- WĘGRZYN, A. et al. The influence of mixed anionic composition of Mg-Al hydrotalcites on the thermal decomposition mechanism based on in situ study. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 99, n. 2, p. 443–457, 2010.
- WIERZBICKI, D. et al. Copper, cobalt and manganese: Modified hydrotalcite materials as catalysts for the selective catalytic reduction of NO with ammonia. the influence of manganese concentration. **Comptes Rendus Chimie**, v. 18, n. 10, p. 1074–1083, 2015.
- WU, Y. et al. Novel crude glycerol pretreatment for selective saccharification of sugarcane bagasse via fast pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 294, n. September, p. 122094, 2019.
- XIAO, L. et al. The influence of ferric iron in calcined nano-Mg/Al hydrotalcite on adsorption of Cr (VI) from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 1, p. 690–698, 2011.

- YANG, C. et al. Synthesis and characterization of Mn intercalated Mg-Al hydrotalcite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 479, p. 115–120, 2016.
- YANG, L. et al. Selective oxidation of glycerol in a base-free aqueous solution: A short review. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 40, n. 7, p. 1020–1034, 2019.
- ZHAO, H. et al. Catalytic dehydration of glycerol to acrolein over sulfuric acid-activated montmorillonite catalysts. **Applied Clay Science**, v. 74, p. 154–162, 2013.
- ZHOU, C. H. et al. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 3, p. 527–549, 2008.
- ZIOLEK, M. Niobium-containing catalysts—the state of the art. **Catalysis Today**, v. 78, n. 1–4, p. 47–64, 2003.
- ZIOLEK, M.; SOBCZAK, I. The role of niobium component in heterogeneous catalysts. **Catalysis Today**, v. 285, p. 211–225, 2017.

8. APÊNDICES

APÊNDICE A

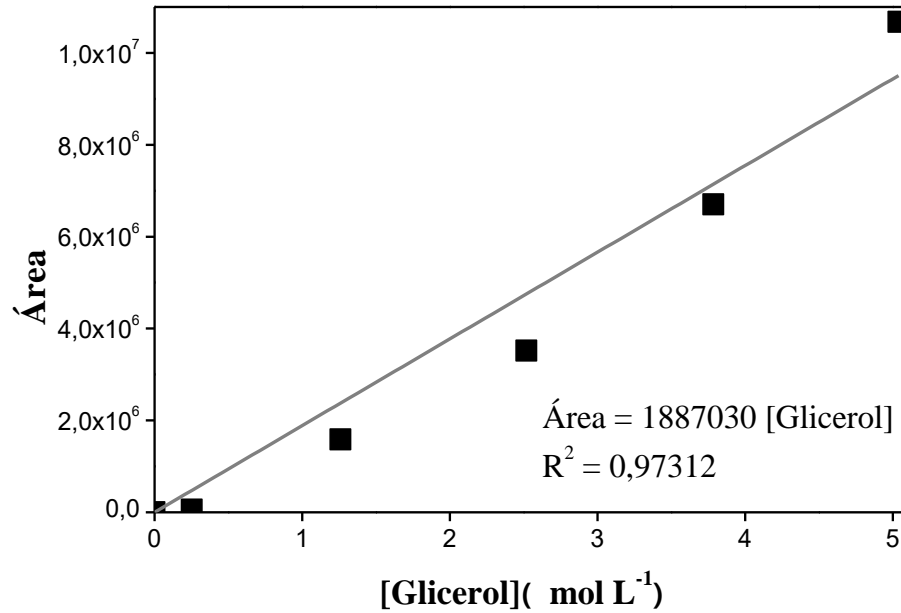


Figura 1 – Curva de calibração do glicerol utilizado nas reações em fluxo contínuo.

APÊNDICE B

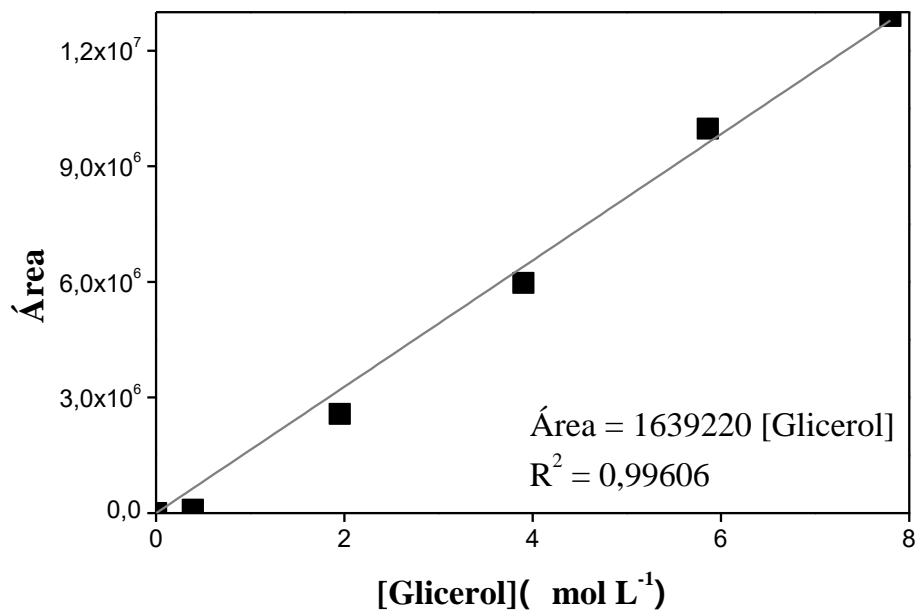
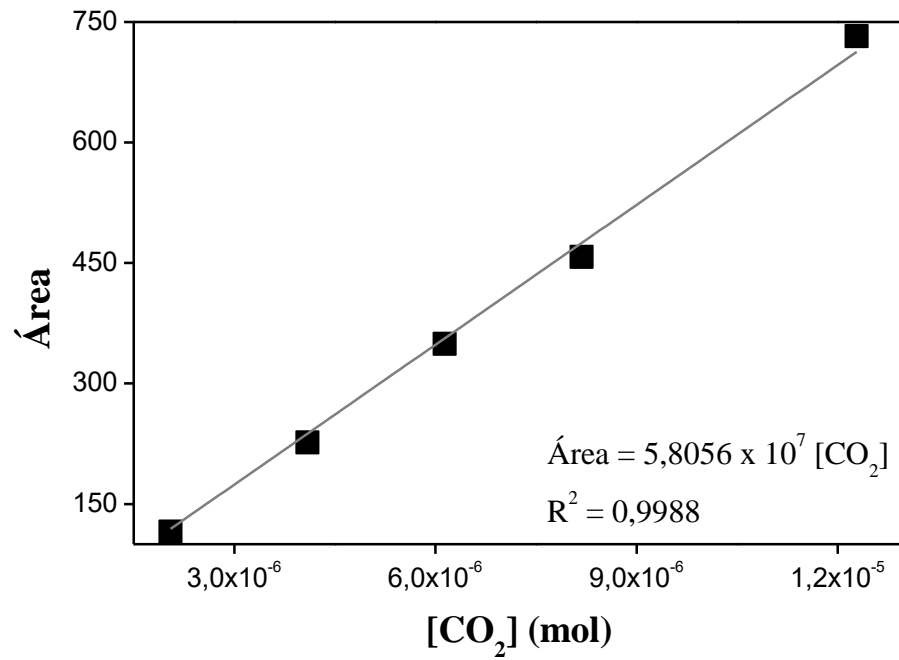


Figura 2 – Curva de calibração do glicerol utilizado nas reações em refluxo.

APÊNDICE C

Figura 3 – Curva de calibração do dióxido de carbono para análise de TPD-CO₂.

APÊNDICE D

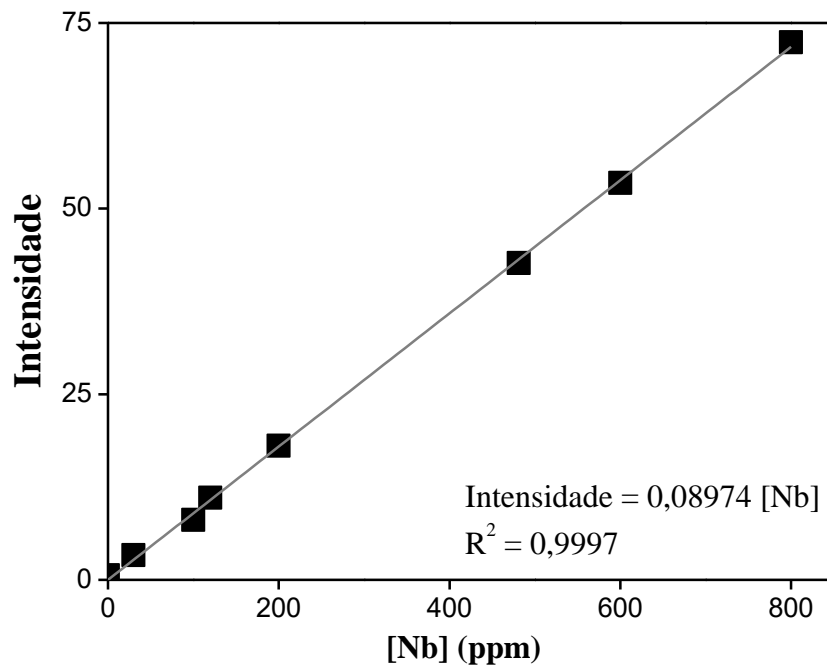


Figura 4 – Curva de calibração do nióbio para análise de FRX.

APÊNDICE E

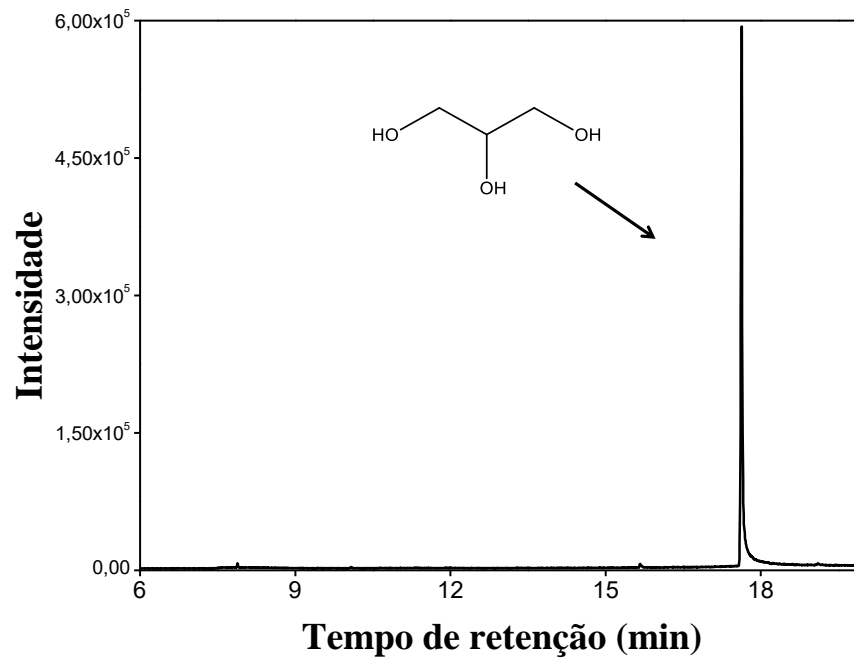


Figura 5 – Cromatograma do padrão de glicerol utilizado para as reações.

APÊNDICE F

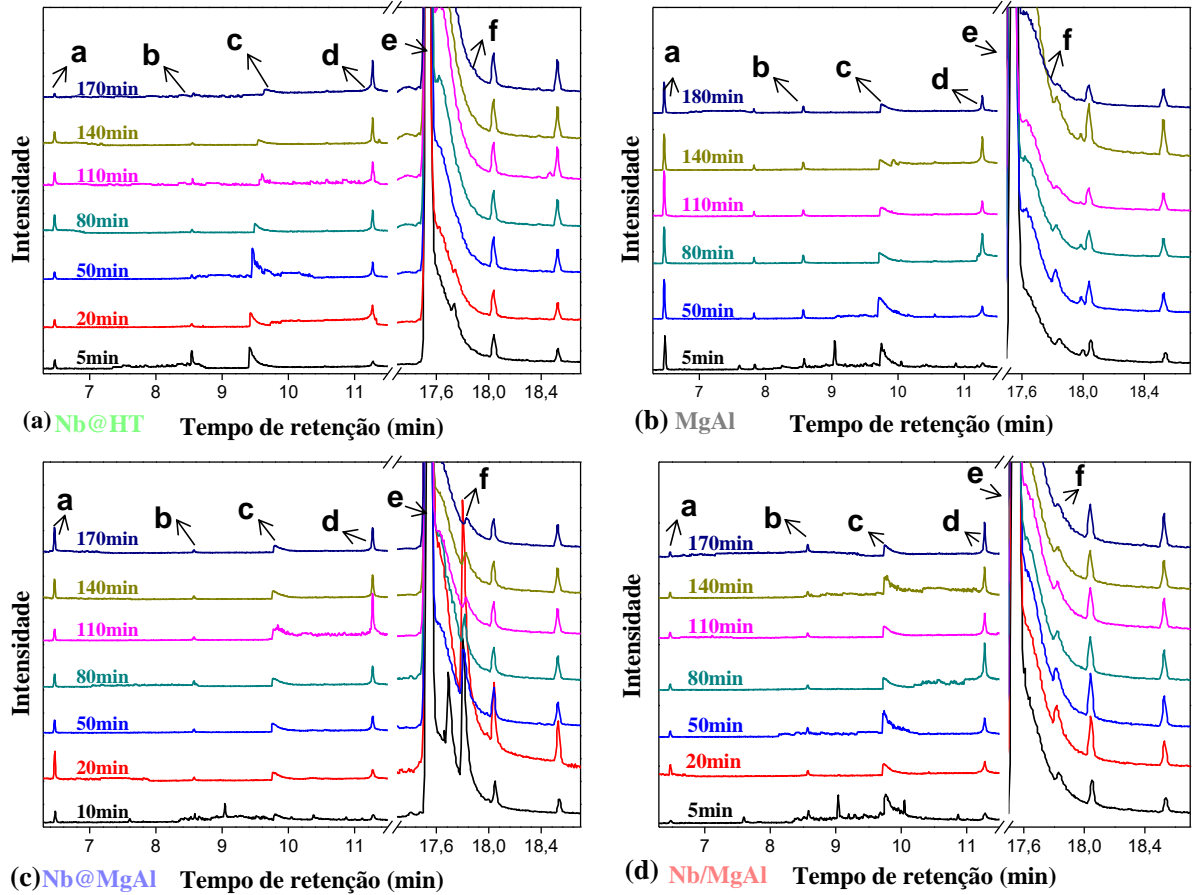
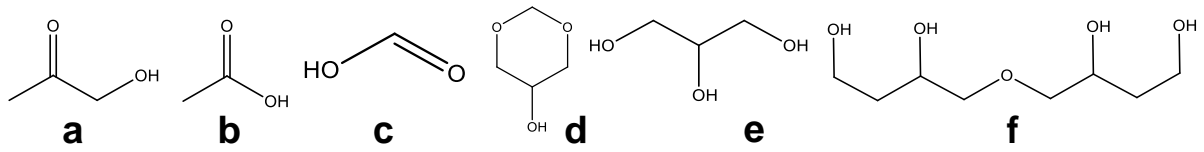


Figura 6 – Cromatogramas das reações em refluxo dos catalisadores (a) Nb@HT, (b) MgAl, (c) Nb@MgAl e (d) Nb/MgAl.

APÊNDICE G

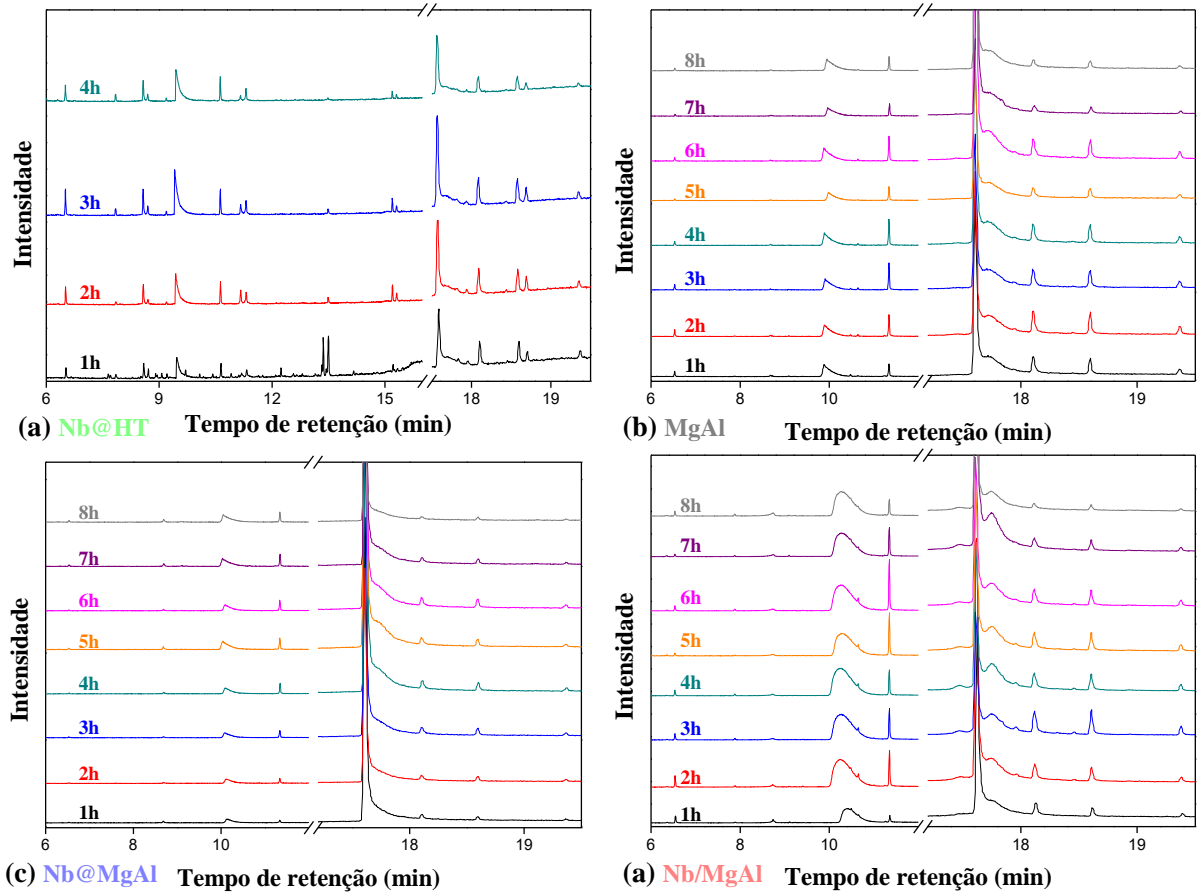


Figura 7 – Cromatogramas das reações em fluxo contínuo dos catalisadores (a) Nb@HT, (b) MgAl, (c) Nb@MgAl e (d) Nb/MgAl.