

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

NATALIA RODRIGUES MARQUES STURT

**Catalisadores baseados em óxido de nióbio e suas aplicações em
reações da cadeia de combustíveis**

Belo Horizonte
2019

UFMG/ICEx/DQ. 1.354^a
D. 618^a

NATALIA RODRIGUES MARQUES STURT

**Catalisadores baseados em óxido de nióbio e suas aplicações em
reações da cadeia de combustíveis**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Ciências - Química.

Orientadora: Profa. Dra. Flávia Cristina Camilo Moura

Coorientador: Prof. Dr. Luiz Carlos Alves de Oliveira

Belo Horizonte

2019

Ficha Catalográfica

S935 Sturt, Natalia Rodrigues Marques
P Catalisadores baseados em óxido de nióbio e suas
2019 aplicações em reações da cadeia de combustíveis
T [manuscrito] / Natalia Rodrigues Marques Sturt. 2019.
[x], 102 f. : il.

Orientadora: Flávia Cristina Camilo Moura.
Coorientador: Luiz Carlos Alves de Oliveira.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas
Gerais - Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

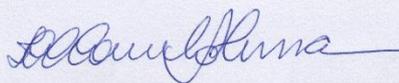
1. Química inorgânica - Teses 2. Óxidos - Teses 3.
Nióbio - Teses 4. Catálise heterogênea - Teses 5.
Esterificação (Química) - Teses 6. Oxidação - Teses 7.
Catalisadores - Teses 8. Combustíveis - Teses I.
Moura, Flávia Cristina Camilo, Orientadora II.
Oliveira, Luiz Carlos Alves de, Coorientador III.
Título.

CDU 043

"Catalisadores Baseados em Óxido de Nióbio e suas Aplicações em Reações da Cadeia de Combustíveis"

Natália Rodrigues Marques Sturt

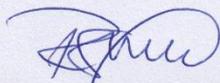
Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:



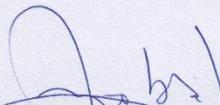
Profa. Flávia Cristina Camilo Moura - Orientadora
UFMG



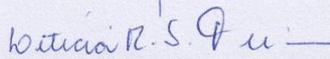
Prof. Wagner Alves Carvalho
UFABC



Prof. Robson de Souza Monteiro
Catalysis Consultoria



Profa. Patrícia Alejandra Robles
UFMG



Profa. Leticia Regina de Souza Teixeira
UFMG

Belo Horizonte, 24 de julho de 2019.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer à Deus porque sem ele com certeza eu teria desistido antes mesmo deste trabalho ficar pronto.

Agradecer também ao Adriano por todo apoio e compreensão durante o período do doutorado e principalmente por não ter me deixado surtar. Por estar ao meu lado sempre e me presentear com meu companheiro de escrita “Jackie”.

Esse trabalho nada mais é do que a soma de contribuições de várias pessoas que passaram por minha vida nesses últimos anos.

Gostaria de agradecer à minha orientadora, Profa. Flávia Moura, responsável por eu estar aqui hoje. Que aceitou me orientar mesmo sem me conhecer e saber a loucura que ela tinha feito. Muito obrigada pelo tempo que você dedicou a mim, por acreditar no meu potencial mesmo quando eu mesma não acreditava, por não ter me deixado desistir, pela amizade, brincadeiras e pela convivência nesses anos.

Agradeço também meu coorientador Luiz e todos os professores e alunos do GruTam, que contribuíram de alguma forma para meu crescimento pessoal e profissional.

Obrigada UFMG pela oportunidade de conhecer pessoas maravilhosas que vão ficar para resto da vida como o Marcelo Rosmaninho e o Rubens. Obrigada às meninas e agora meninos do Lab 149.

Agradeço também a Fabiane pela análise elementar, ao Júlio pelo XPS, ao Vitor pelo Raman, ao Adão pelo uso do equipamento de infravermelho, a Poli pelo tratamento com piridina, ao Daniel e a Clara pelas análises de CG, ao professor João pela titulação potenciométrica, ao professor Wagner pelo TPD-NH₃ e muitos outros que no momento não me lembro.

Agradeço a disponibilidade de todos os membros da banca para participar da defesa mesmo em tempo de férias. Em especial os membros internos, professoras Patrícia e Letícia Teixeira pela avaliação como pré-banca.

Ao programa de pós-graduação em Química da UFMG pela oportunidade de realização do doutorado. Aos órgãos de fomento que financiam todo este trabalho científico como CAPES, FAPEMIG e CNPq. Em especial ao CNPq pela bolsa concedida.

RESUMO

A sociedade atual é extremamente dependente dos combustíveis fósseis que são muito utilizados para movimentar motores, aquecer materiais e produzir energia. Embora esses combustíveis apresentem diversos aspectos que vão na contramão da sustentabilidade, como o fato de não serem renováveis e proporcionarem danos ao meio ambiente. A matriz energética planetária ainda é pesadamente dependente de combustíveis fósseis e a dependência energética mundial, agravada com a progressiva escassez do petróleo motivam pesquisas para tentar solucionar ou minimizar esses problemas. No presente trabalho foram preparados catalisadores a partir do óxido de nióbio hidratado comercial (HY-340), gentilmente cedido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), que foi submetido à sulfatação com ácido sulfúrico e ácido para-toluenosulfônico. Esses materiais foram caracterizados por adsorção/dessorção de N₂, espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia Raman, difratometria de raios X (DRX), determinação de sítios ácidos por adsorção de piridina e redução a temperatura programada (TPR). Os materiais foram utilizados como catalisadores em três reações distintas: (i) oxidação direta de metanol para produção de dimetoximetano (DMM) que é utilizado como aditivo para o diesel, (ii) esterificação de ácido oleico visando à produção de biodiesel e (iii) oxidação de quinolina, contaminante nitrogenado presente em combustíveis líquidos derivados do petróleo. Na reação de oxidação do metanol, os materiais de óxido de nióbio sulfatados obtiveram conversões de até 90% e seletividade ao dimetoximetano (DMM) de quase 100%, na temperatura de 100 °C e 5 horas de reação. O desempenho dos materiais na reação de esterificação do ácido oleico foi capaz de promover 92% de conversão com 4 horas de reação. Finalmente, nas reações de oxidação de quinolina promoveram uma remoção de 55% do contaminante por processos oxidativos avançados. A modificação dos catalisadores de nióbio através da sulfatação proporcionou a criação de um material versátil que oferece inúmeras possibilidades e múltiplas aplicações nas reações da cadeia de combustíveis. Além disso, catalisadores heterogêneos possuem algumas vantagens, uma vez que, o catalisador é separado do meio reacional mais facilmente, diminui os problemas de corrosão e de tratamento de efluentes.

Palavras-chave: óxido de nióbio, catálise heterogênea, dimetoximetano, esterificação e oxidação de quinolina.

ABSTRACT

Actual society is extremely dependent on fossil fuels that are widely used to drive engines, heat materials and produce energy. Although these fuels have several aspects that go against sustainability (such as the fact that they are not renewable and provide damage to the environment) the planetary energy matrix is still heavily dependent on fossil fuels, and world energy dependence, compounded by the progressive shortage of oil, motivates research to try to solve or minimize these problems. In this work, were prepared catalysts from commercial hydrated niobium oxide (HY-340), kindly granted by the Brazilian Mining and Metallurgy Company (CBMM), which was sulfated with sulfuric acid and p-toluenesulfonic acid. These materials were characterized by adsorption/desorption of N₂, infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, X-ray diffractometry (XRD), acid sites determination by pyridine adsorption and reduction at programmed temperature (TPR). The materials were used as catalysts in three different reactions: (i) direct methanol oxidation to dimethoxymethane (DMM) production which is used as an additive for diesel, (ii) oleic acid esterification for the biodiesel production and (iii) quinoline oxidation, an important nitrogenated contaminant present in liquid fuels obtained from petroleum. In the methanol oxidation reaction, the niobium oxide materials showed conversions of up to 90% and selectivity to the dimethoxymethane (DMM) of almost 100%, at the temperature of 100 °C and 5 hours of reaction. The performance of the materials in the oleic acid esterification promoted 92% conversion after 4 hours of reaction. Finally, the sulfated materials were able to remove 55% quinolone by advanced oxidation process. Modifying niobium catalysts through sulfation has led to the creation of a versatile material that offers numerous possibilities and multiple applications in fuel chain reactions. In addition, heterogeneous catalysts have some advantages since the catalyst is more easily separated from the reaction medium, reducing corrosion and wastewater treatment problems.

Keywords: niobium oxide, heterogeneous catalysis, dimethoxymethane, esterification and quinoline oxidation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática dos principais produtos de reação de oxidação catalítica do metanol em função do caráter ácido-base dos sítios ativos do catalisador (Tatibouët, J.M, 1997) ³³	9
Figura 2. Principais vias de reações envolvidas na oxidação do metanol. Modificado de: Zhao, et al., 2010. ³⁷	9
Figura 3. Reação geral de transesterificação de triacilglicerídeo para obtenção da mistura de ésteres (biodiesel).	12
Figura 4. Reação geral de esterificação de um único ácido graxo.	13
Figura 5. Esquema para preparação do catalisador 300-Nb ₂ O ₅ /SO ₄ ²⁻	18
Figura 6. Esquema do aparato utilizado para adsorção de piridina em sítios ácidos de materiais sólidos.	21
Figura 7. Esquema do reator utilizado nas reações de oxidação de metanol.	23
Figura 8. Esquema do reator utilizado nas reações de esterificação do ácido oleico....	24
Figura 9. Esquema das reações de oxidação de quinolina.....	26
Figura 10. Perfis de análise termogravimétrica sobre atmosfera de ar com taxa de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ e fluxo de 50 mL min ⁻¹ das amostras a) Nb ₂ O ₅ , b) 300-Nb ₂ O ₅ , c) 300-Nb ₂ O ₅ /SO ₄ ²⁻ e d) Nb ₂ O ₅ /PTSA.	29
Figura 11. Espectros de XPS na região de Nb 3d para as amostras (a) 300-Nb ₂ O ₅ /SO ₄ ²⁻ e (b) Nb ₂ O ₅ /PTSA, e na região de S 2p para (c) 300-Nb ₂ O ₅ /SO ₄ ²⁻ e (d) Nb ₂ O ₅ /PTSA.	31
Figura 12. Espectros vibracionais na região do infravermelho (IV) para os materiais Nb ₂ O ₅ , 300-Nb ₂ O ₅ , 300-Nb ₂ O ₅ /SO ₄ ²⁻ e Nb ₂ O ₅ /PTSA.....	32
Figura 13. Espectros Raman para os materiais a) Nb ₂ O ₅ , b) 300-Nb ₂ O ₅ , c) 300-Nb ₂ O ₅ /SO ₄ ²⁻ e d) Nb ₂ O ₅ /PTSA.....	34
Figura 14. Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio para a) Nb ₂ O ₅ , b) 300-Nb ₂ O ₅ , c) 300-Nb ₂ O ₅ /SO ₄ ²⁻ e d) Nb ₂ O ₅ /PTSA.	36
Figura 15. Formação de espécie sulfato na superfície do catalisador de nióbio: a) tratado com H ₂ SO ₄ e b) tratado com ácido para-toluenosulfônico (PTSA).	37
Figura 16. Gráficos de adsorção de nitrogênio dos materiais com os pontos utilizados para o cálculo pelo método t-plot em destaque para os materiais: a) Nb ₂ O ₅ , b) 300-Nb ₂ O ₅ , c) 300-Nb ₂ O ₅ /SO ₄ ²⁻ e d) Nb ₂ O ₅ /PTSA.	39
Figura 17. Difração de raios X para os catalisadores de óxido de nióbio Nb ₂ O ₅ , 300-Nb ₂ O ₅ , 300-Nb ₂ O ₅ /SO ₄ ²⁻ , Nb ₂ O ₅ /PTSA.....	40

Figura 18. Espécies formadas pela adsorção da molécula de piridina nos sítios ácidos. Adaptado de Zaki et al. (2001). ¹¹⁵	41
Figura 19. Identificação das bandas vibracionais obtidas por espectroscopia na região do IV da piridina coordenada (Py-L) e protonada (Py-H ⁺) na amostra de nióbio comercial (Nb ₂ O ₅) e deconvolução das bandas vibracionais utilizando curvas gaussianas.....	42
Figura 20. Identificação das bandas vibracionais obtidas por espectroscopia na região do IV da piridina coordenada (Py-L) e protonada (Py-H ⁺) na amostra de 300-Nb ₂ O ₅ e deconvolução das bandas vibracionais utilizando curvas gaussianas.	43
Figura 21. Identificação das bandas vibracionais obtidas por espectroscopia na região do IV da piridina coordenada (Py-L) e protonada (Py-H ⁺) na amostra de 300-Nb ₂ O ₅ /SO ₄ ²⁻ e deconvolução das bandas vibracionais utilizando curvas gaussianas.	43
Figura 22. Identificação das bandas vibracionais obtidas por espectroscopia na região do IV da piridina coordenada (Py-L) e protonada (Py-H ⁺) na amostra de Nb ₂ O ₅ /PTSA e deconvolução das bandas vibracionais utilizando curvas gaussianas.	44
Figura 23. Dessorção a temperatura programada de amônia (TPD-NH ₃) dos materiais (a) Nb ₂ O ₅ , (b) 300-Nb ₂ O ₅ e (c) 300-Nb ₂ O ₅ /SO ₄ ²⁻	46
Figura 24. Perfis de redução a temperatura programada das amostras de óxido de nióbio Nb ₂ O ₅ , 300-Nb ₂ O ₅ , 300-Nb ₂ O ₅ /SO ₄ ²⁻ e Nb ₂ O ₅ /PTSA.....	48
Figura 25. Micrografias por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para amostras de óxido de nióbio (a) Nb ₂ O ₅ , (b) 300-Nb ₂ O ₅ , (c) 300-Nb ₂ O ₅ /SO ₄ ²⁻ e (d) Nb ₂ O ₅ /PTSA.	49
Figura 26. Espectros obtidos por microanálise de raio-X característicos através de energia dispersiva de raios-x (EDS) para amostras de óxido de nióbio Nb ₂ O ₅ (a), 300-Nb ₂ O ₅ (b), 300-Nb ₂ O ₅ /SO ₄ ²⁻ (c) e Nb ₂ O ₅ /PTSA (d).	50
Figura 27. Cromatogramas obtidos para as reações de oxidação de metanol conduzidas por 5 horas a 100 °C utilizando 1% de catalisador e 15% de peróxido de hidrogênio em relação a massa de metanol (1,98 g) para (a) branco (ausência de catalisador) e (b) catalisador Nb ₂ O ₅ /PTSA.	52
Figura 28. Influência da temperatura na conversão de metanol (a) e seletividade ao dimetoximetano (DMM) (b) após 5h de reação utilizando 1% de catalisador e 10% de peróxido de hidrogênio em relação a massa de metanol (1,98 g).	54
Figura 29. Influência do tempo de reação na conversão do metanol (a) e seletividade ao DMM (b), a 100°C utilizando 1% de catalisador e 10% de peróxido de hidrogênio em relação a massa de metanol (1,98 g).....	56

Figura 30. Influência da quantidade de catalisador na conversão do metanol (a) e seletividade ao DMM (b), a 100°C por 5 horas e utilizando 10% de peróxido de hidrogênio em relação a massa de metanol (1,98 g).....	57
Figura 31. Influência da quantidade de peróxido na conversão do metanol (a) e seletividade ao DMM (b), a 100°C por 5 horas e utilizando 1% de catalisador em relação a massa de metanol (1,98 g).	58
Figura 32. Capacidade de reuso direto, conversão e seletividade, dos catalisadores Nb ₂ O ₅ , 300-Nb ₂ O ₅ , 300-Nb ₂ O ₅ /SO ₄ ²⁻ e Nb ₂ O ₅ /PTSA na reação de oxidação de metanol. (Condição: 1% de catalisador e 15% de peróxido de hidrogênio à 100 °C por 5h).	61
Figura 33. Espectro de RMN de ¹ H da amostra produzida utilizando-se uma razão molar de 1:20 ácido oleico:metanol, 5% do catalisador 300-Nb ₂ O ₅ /SO ₄ ²⁻ , a 100°C, durante 4h, utilizando como solvente CDCl ₃ (200MHz).	63
Figura 34. Curva de calibração oleato de metila/ácido oleico a partir dos espectros de RMN de ¹ H, utilizando como solvente CDCl ₃ (200MHz).	63
Figura 35. Conversão da reação de esterificação do ácido oleico com metanol: (a) efeito da temperatura de reação (5% catalisador, razão molar de metanol/ácido oleico 20:1, 4h de reação); (b) tempo de reação (5% catalisador, razão molar de metanol/ácido oleico 20:1, 100°C); (c) variação da razão molar de metanol/ácido oleico (5% catalisador, 100°C, 4h de reação), e (d) quantidade de catalisador (razão molar de metanol/ácido oleico 20:1, 100°C, 4h de reação).	65
Figura 36. Protonação do grupo carbonila de ácidos graxos por um ácido de Brønsted. (Serio et al., 2008).	69
Figura 37. Proposta de mecanismo de esterificação do ácido oleico por ácidos de Brønsted (esquerda) e Lewis (direita) do catalisador 300-Nb ₂ O ₅ /SO ₄ ²⁻	70
Figura 38. Conversão do oleato de metila na reação de esterificação em diferentes temperaturas utilizando a razão molar ácido oleico: metanol=1:20, 5% em massa dos materiais 300-Nb ₂ O ₅ /SO ₄ ²⁻ e Nb ₂ O ₅ /PTSA.....	71
Figura 39. Ln K em função da temperatura para a reação de esterificação do ácido oleico na presença dos catalisadores (a) 300-Nb ₂ O ₅ /SO ₄ ²⁻ e (b) Nb ₂ O ₅ /PTSA.	73
Figura 40. Capacidade de reuso e conversão dos catalisadores 300-Nb ₂ O ₅ /SO ₄ ²⁻ e Nb ₂ O ₅ /PTSA na reação de esterificação do ácido oleico. (Condição: razão molar metanol: ácido oleico 1:20 com 5% de catalisador a 100 °C por 8 h).	74
Figura 41. Espectro de FTIR-ATR dos catalisadores 300-Nb ₂ O ₅ /SO ₄ ²⁻ e Nb ₂ O ₅ /PTSA antes e após cinco ciclos reacionais.....	75

Figura 42. Perfis de análise térmica dos catalisadores 300-Nb ₂ O ₅ /SO ₄ ²⁻ e Nb ₂ O ₅ /PTSA antes e após cinco ciclos reacionais.....	76
Figura 43. Cinética de oxidação de quinolina usando diferentes catalisadores de baseados em nióbio com diferentes concentrações; a) 50 mg L ⁻¹ , b) 150 mg L ⁻¹ e c) 250 mg L ⁻¹ .	77
Figura 44. Medições de ângulo de contato de gotículas de H ₂ O na superfície Nb ₂ O ₅ /PTSA.....	78
Figura 45. Representação esquemática da interação do catalisador Nb ₂ O ₅ /PTSA e a reação bifásica contendo quinolina e peróxido de hidrogênio.	79
Figura 46. Mapeamento da densidade eletrônica da molécula de quinolina. Adaptado. ¹⁷⁴	79
Figura 47. Espectro de massas (PS-MS) no modo positivo para o monitoramento do (a) padrão de quinolina 50 mg L ⁻¹ e depois de 300 minutos de reação na presença de (b) ausência de catalisador, (c) Nb ₂ O ₅ , (d) 300-Nb ₂ O ₅ , (e) 300-Nb ₂ O ₅ /SO ₄ ²⁻ e (f) Nb ₂ O ₅ /PTSA.....	81
Figura 48. Representação esquemática dos intermediários propostos para oxidação de quinolina (m/z=130) com peróxido de hidrogênio.....	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais propriedades do Diesel e do DMM. (Zhu, R. et al., 2009) ²⁸	7
Tabela 2. Catalisadores estudados na conversão de metanol em dimetoximetano.....	10
Tabela 3. Descrição dos materiais baseados em nióbio obtidos.....	28
Tabela 4. Resultado da composição das amostras através da análise elementar CHNS.	30
Tabela 5. Propriedades texturais das amostras baseadas em nióbio obtidas através das isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ tratadas pelo método BET e diâmetros e poros obtidos pelo método BJH.	38
Tabela 6. Relação entre sítios ácidos de Brønsted e Lewis (I _B /I _L) a partir dos dados de adsorção de piridina através dos dados de infravermelho, titulação potenciométrica e TPD-NH ₃	47
Tabela 7. Esterificação de ácido oleico (AO) com metanol e diferentes catalisadores. 68	
Tabela 8. Constantes de velocidade e tempo de meia vida para a reação de esterificação com os catalisadores 300-Nb ₂ O ₅ / SO ₄ ²⁻ e Nb ₂ O ₅ /PTSA na razão molar ácido oleico/metanol 1:20 com 5% de catalisador em diferentes temperaturas.....	72

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	v
RESUMO	i
ABSTRACT	ii
LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	vii
SUMÁRIO	viii
CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUÇÃO	2
2. OBJETIVOS	4
2.1. Objetivo Geral	4
2.2. Objetivos Específicos	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. Nióbio e suas aplicações	4
3.2. Oxidação do metanol	6
3.3. Esterificação do ácido oleico	11
3.4. Contaminantes do petróleo	14
CAPÍTULO 2	17
2. METODOLOGIA	18
2.1. Síntese dos catalisadores	18
2.1.1. Sulfatação do óxido de nióbio comercial com ácido inorgânico	18
2.1.2. Sulfatação do óxido de nióbio com ácido orgânico	18
2.2. Caracterização dos materiais	18
2.2.1. Análise termogravimétrica (TG)	19
2.2.2. Análise elementar	19
2.2.3. Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)	19
2.2.4. Espectroscopia na região do infravermelho	19

2.2.5.	Espectroscopia Raman	20
2.2.6.	Medidas de adsorção e dessorção de N ₂ pelo método BET	20
2.2.7.	Difratometria de raios X (DRX)	20
2.2.8.	Determinação de sítios ácidos por piridina em sólidos através de espectroscopia FTIR-ATR.....	20
2.2.9.	Determinação de sítios ácidos através de titulação potenciométrica	21
2.2.10.	Determinação de sítios ácidos através de dessorção de amônia (TPD-NH ₃).....	22
2.2.11.	Redução à temperatura programada (TPR)	22
2.2.12.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	22
2.3.	Testes catalíticos	23
2.3.1.	Reação de oxidação do metanol	23
2.3.2.	Reação de esterificação do ácido oleico.....	24
2.3.3.	Reações de oxidação de quinolina	25
CAPÍTULO 3		27
3. CARACTERIZAÇÃO E TESTES CATALÍTICOS DOS MATERIAIS BASEADOS EM ÓXIDOS DE NIÓBIO		28
3.1.	Caracterização dos materiais	28
3.1.1.	Análise termogravimétrica (TG)	28
3.1.2.	Análise elementar	30
3.1.3.	Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS).....	30
3.1.4.	Espectroscopia na região do infravermelho (IV)	31
3.1.5.	Espectroscopia Raman	33
3.1.6.	Medidas de adsorção e dessorção de N ₂	35
3.1.7.	Difratometria de raios X (DRX)	40
3.1.8.	Determinação de sítios ácidos por adsorção de piridina em sólidos através de espectroscopia FTIR-ATR.....	41

3.1.9. Determinação de sítios ácidos através de titulação potenciométrica	44
3.1.10. Determinação de sítios ácidos através de dessorção de amônia (TPD-NH₃).....	45
3.1.11. Redução à temperatura programada (TPR)	47
3.1.12. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	48
3.2. Testes catalíticos	51
3.2.1. Reação de oxidação do metanol para produção de dimetoximetano	51
3.2.2. Reação de esterificação do ácido oleico.....	62
3.2.3. Reações de oxidação de quinolina	76
CAPÍTULO 4.....	83
4. CONCLUSÃO	84
CAPÍTULO 5.....	86
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87

CAPÍTULO 1

Introdução, Objetivos e Revisão bibliográfica

1. INTRODUÇÃO

O elemento nióbio foi descoberto em 1801 por Charles Hatchett,¹ porém apenas em 1941 foram realizados os primeiros estudos sobre os óxidos de nióbio por Brauer.² Mesmo após anos de seu descobrimento, os estudos sobre óxidos de nióbio e sua química não são amplamente conhecidas. Os compostos de nióbio podem ser utilizados em muitos campos, tais como capacitores eletrólíticos sólidos, óxidos condutores transparentes, dispositivos fotocromáticos, células solares sensibilizadas a corantes, ligas metálicas e outros.³⁻⁶ Além disso, os materiais à base de nióbio podem ser utilizados na catálise heterogênea, em reações como a desidratação de álcoois e açúcares, condensação, processos de oxidação, fotoquímica, hidrólise, esterificação e isomerização.⁷⁻⁹ Além das diversas aplicações do nióbio, a principal vantagem para seu uso como catalisador heterogêneo no Brasil vem do fato de que o país possui cerca de 98% da reserva mundial, onde sua maior concentração está no estado de Minas Gerais (75,08%), tornando a pesquisa sobre suas diversas aplicações muito interessante.¹⁰

Na atualidade é quase impossível imaginar um mundo sem carros, energia e qualquer outra coisa que facilite o nosso cotidiano. Dessa forma, a exploração de combustíveis fósseis para satisfazer as necessidades energéticas mundiais, juntamente com a diminuição progressiva desses combustíveis, levantou uma preocupação global sobre os riscos futuros ligados ao esgotamento das reservas de petróleo e gás natural. Assim, a busca por recursos alternativos que sejam renováveis, eficientes, de baixo impacto ambiental e que possam ser utilizados de forma sustentável no futuro é um desafio a ser enfrentado no século XXI.^{11,12}

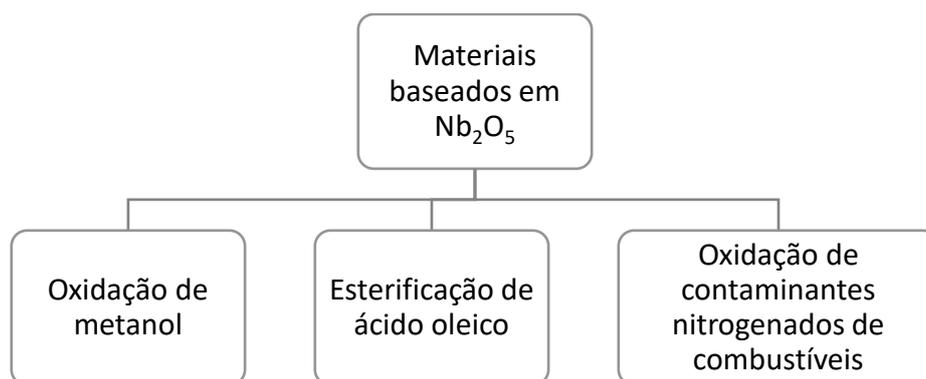
Uma das formas de minimização da emissão de poluentes é o uso de aditivos aos combustíveis, normalmente compostos oxigenados, o que resulta na melhoria da eficiência térmica do combustível.¹³ Dentre esses compostos que podem ser utilizados como aditivos está o dimetoximetano (DMM), que quando adicionado ao diesel, além de melhorar a combustão, não é tóxico, é altamente miscível no combustível e é um potencial pró-cetano devido ao seu alto teor de oxigênio. Pesquisas apontam que um elevado número de cetano está associado com baixas emissões de CO e fuligem no escapamento dos veículos movidos a diesel.¹³⁻¹⁹

Outra alternativa que vem sendo bastante estudada é a produção de biodiesel, que é um combustível derivado dos triglicerídeos contidos em fontes limpas e renováveis como óleos comestíveis, não comestíveis ou residuais, ácidos graxos e algas.²⁰⁻²³ O Biodiesel apresenta diversas vantagens quando comparado com combustíveis à base de

petróleo tais como: a redução das emissões de poluentes gasosos (e.g. CO_x e SO_x), partículas e compostos orgânicos, propriedades de lubrificação superiores, além de possuir compatibilidade com motor para uso puro ou misturado com diesel regular como aditivo.^{21,22,24}

Os combustíveis derivados de petróleo apresentam ainda contaminantes que, quando queimados, liberam gases tóxicos na atmosfera sendo responsáveis, por exemplo, pela chuva ácida. É possível diminuir a emissão de gases poluentes presentes nos combustíveis fósseis com o tratamento prévio dos mesmos, reduzindo assim a emissão de gases poluentes como NO_x através de um processo relativamente de baixo custo e eficiente como desnitração oxidativa (ODN) que faz uso de oxidantes simples como peróxido de hidrogênio, por exemplo.^{25,26}

Nesse contexto, a preparação de catalisadores bifuncionais (com propriedades ácidas e redox) capazes de realizar a transformação de metanol em dimetoximetano em etapa única e em fase líquida torna-se um estudo promissor. Sabe-se também que, a acidez superficial dos catalisadores exerce um importante papel na reação de esterificação para produção de biodiesel e que a avaliação das suas propriedades redox pode ser avaliada pela sua atividade em processos oxidativos avançados para o tratamento de contaminantes orgânicos presentes em combustíveis de origem fóssil. Desta forma, neste trabalho, materiais contendo óxido de nióbio apresentam-se como catalisadores versáteis para aplicabilidade em três reações distintas: (i) produção de DMM a partir do metanol, (ii) produção de biodiesel por esterificação do ácido oleico com metanol; (iii) oxidação de quinolina por reações com peróxido de hidrogênio, dividido da seguinte forma:



2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho consistiu em realizar modificações superficiais no óxido de nióbio, Nb_2O_5 , caracterizar e estudar sua atividade em diferentes reações envolvidas na cadeia produtiva de combustíveis.

2.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos desse trabalho foram:

- ✓ Preparação e modificação superficial de materiais baseados em óxido de nióbio;
- ✓ Caracterização dos materiais obtidos por diversas técnicas tais como análise termogravimétrica, análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho e Raman, adsorção e dessorção de N_2 , dentre outras;
- ✓ Avaliação do desempenho e seletividade dos catalisadores na produção de dimetoximetano, através da desidratação/oxidação de metanol;
- ✓ Avaliação dos materiais à base de nióbio na reação de esterificação do ácido oleico com metanol;
- ✓ Avaliação dos óxidos de nióbio modificados em reações de oxidação de compostos nitrogenados presentes em combustíveis líquidos por processos oxidativos avançados.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Nióbio e suas aplicações

O elemento nióbio (número atômico 41) foi descoberto em 1801 pelo químico inglês Charles Hatchett, que nomeou inicialmente esse elemento de Columbio, sendo o nome dado em honra da América, de onde esse mineral surgiu.¹ Anos depois, Heinrich Rose observou a presença de dois elementos distintos enquanto trabalhava com amostras de tantalita, o tântalo descoberto em 1802 por Anders Gustaf Ekeberg e um outro elemento que ele resolveu chamar de “niobium” inspirando-se em Níobe, a filha do Tântalo, da mitologia grega.^{1,10} Porém, o trabalho de Jean-Charles de Marignac mostrou que columbio e nióbio eram idênticos, então, em 1950 a União Internacional de Química Pura e Aplicada-IUPAC adotou o nome oficial de nióbio para o elemento com número atômico 41 e massa

molar 92,9064 g.¹ A presença de nióbio na natureza está associada com pegmatito na forma de columbita, tantalita ou massas alcalinas carbonatíticas, constituindo o mineral denominado pirocloro.^{1,10}

Embora os primeiros estudos dos óxidos de nióbio sejam de Brauer em 1941,² a química do nióbio não é amplamente conhecida, apesar do crescente interesse no uso de compostos de nióbio em muitos campos, tais como capacitores eletrolíticos sólidos, óxidos condutores transparentes, dispositivos fotocromáticos, células solares sensibilizadas a corantes, ligas metálicas e outros.³⁻⁶

Na última década, os materiais à base de nióbio têm recebido uma atenção crescente no campo da catálise heterogênea. Dentre eles, o ácido nióbico, o pentóxido de nióbio e os óxidos mistos contendo nióbio foram estudados como catalisadores e suportes em muitas reações químicas importantes, especialmente quando são necessárias alta acidez e tolerância à água. As reações mais estudadas são a desidratação de álcoois e açúcares, condensação, oxidação, fotoquímica, hidrólise, esterificação e isomerização.⁷⁻⁹

Os principais óxidos de nióbio são Nb₂O₅ (sólido branco - Nb⁺⁵), NbO₂ (sólido preto azulado - Nb⁺⁴) e NbO (sólido cinza - Nb⁺²).⁵ Porém, o pentóxido de nióbio (Nb₂O₅), também conhecido como ácido nióbio quando totalmente hidratado (Nb₂O_{5.n}H₂O), é o estado termodinamicamente mais estável do sistema de oxigênio-nióbio e representa o óxido de nióbio mais estudado para fins catalíticos. Diferentes espécies de nióbio superficiais podem ser formadas dependendo da natureza do material, dos precursores de nióbio, teor de nióbio e método de síntese, e essas espécies são responsáveis pelas propriedades específicas e atividade catalítica.^{4,7}

Uma característica desses materiais de nióbio é a presença de ambos os sítios ácidos de Brønsted e Lewis relatado no Nb₂O_{5.n}H₂O, o que torna seu uso interessante para reações de esterificação e transesterificação. Este composto apresenta, ainda, uma elevada resistência ácida associada aos sítios ácidos de Lewis e Brønsted, sendo resistente ao vapor d'água quando hidratado, o que o torna um catalisador eficaz para reações nas quais as moléculas de água participam ou são liberadas.^{3,8} Os sítios ácidos de Lewis são devidos à presença de um excesso de carga positiva efetiva em tetraedros de NbO₄, enquanto os de Brønsted estão relacionados à presença de um excesso de carga negativa efetiva nos sítios NbO₆ octaédricos. Por conseguinte, o desempenho catalítico dos materiais à base de óxido de nióbio pode ser controlado modulando a distribuição e a quantidade relativa de sítios ácidos de Lewis e Brønsted, regulando a estrutura e, por sua vez, variando o método de preparação.⁷

Sabe-se que os óxidos de nióbio melhoram a atividade catalítica e prolongam a vida útil do catalisador. Suas propriedades químicas únicas o tornam um bom promotor, seja como fase ativa ou suporte em muitas reações, o que torna o desenvolvimento da química do nióbio para a catálise como sendo de grande importância econômica para o Brasil, já que este país produz mais de 92% de todos os compostos de nióbio do mundo.⁶ O Brasil possui uma reserva de nióbio de 98,53%, seguido pelo Canadá (1,01%) e Austrália (0,46%), sendo que a reserva brasileira está estimada em 842,4 milhões de toneladas concentradas nos estados de Minas Gerais (75,08%), em Araxá e Tapira; Amazonas (21,34%), em São Gabriel da Cachoeira e Presidente Figueiredo e Goiás (3,58%), em Catalão.¹⁰

3.2.Oxidação do metanol

A exploração de combustíveis fósseis para satisfazer as necessidades energéticas mundiais levantou uma preocupação global sobre os riscos futuros ligados ao esgotamento das reservas de petróleo e gás natural, o que torna a busca por recursos alternativos, que sejam renováveis e possam ser utilizados de forma sustentável no futuro, um desafio a ser enfrentado no século XXI.^{11,12}

Um combustível muito utilizado nos dias atuais é o diesel, e melhorias nas suas propriedades são essenciais para a redução de emissões de gases poluentes de motores a diesel. Uma forma eficaz de melhorar a combustão do diesel é adicionar alguns compostos oxigenados ao combustível.¹³ Nos últimos anos, extensas pesquisas foram focadas no efeito de aditivos oxigenados nas emissões dos motores diesel, em que eles foram capazes de melhorar o processo de combustão e a eficiência térmica, sendo possível também a redução das emissões de CO, fumaça e partículas.¹⁶ A adição de produtos oxigenados tem sido proposta como um método para aumentar a oxidação completa do diesel, reduzindo, assim, a emissão de particulados, hidrocarbonetos e outros poluentes.¹³ Alguns desses produtos oxigenados podem servir como combustíveis renováveis, uma vez que são produzidos a partir de biomassa e ajudam a reduzir as emissões de poluentes que causam grandes danos para a saúde humana e têm sido amplamente coberto pela mídia.^{11,13}

A seleção de aditivos de combustível é baseada nas suas propriedades e viabilidade econômica, de toxicidade e mistura no combustível. Dentre esses compostos está o dimetoximetano (DMM), que pode ser usado como um aditivo oxigenado ao diesel para melhorar sua combustão. O DMM é considerado um aditivo promissor por ser

atóxico e altamente miscível com combustíveis, além de ser um potencial procetano por causa de seu alto teor de oxigênio e número de cetano (Tabela 1). Pesquisas apontam que um elevado número de cetano está associado com baixas emissões de CO e fumo no escapamento.¹³⁻¹⁹ O uso de DMM como aditivo de combustível é adequado também devido à sua alta estabilidade química, menor viscosidade e menor ponto de ebulição em comparação com o diesel combustível o que poderia melhorar a atomização do mesmo.^{16,27} Em testes feitos por Sathiyagnanam e Saravanan (2008), a adição de 3 %V/V de DMM ao diesel promoveu uma redução drástica na densidade da fuligem, diminuindo a emissão de partículas, e esse aditivo também foi capaz de aumentar a temperatura de combustão do diesel.¹⁴

Tabela 1. Principais propriedades do Diesel e do DMM. (Zhu, R. et al., 2009)²⁸

Itens	Diesel	DMM
Fórmula molecular	C _{10,8} H _{18,7}	C ₃ H ₈ O ₂
Massa molar (g/mol)	148,3	76,1
Densidade (g/cm ³)	0,86	0,865
Temperatura de auto-ignição (°C)	200-220	237
Número de cetano	45	30
C (%)	86	47,4
H (%)	14	10,5
O (%)	0	42,1

Em condições normais, o DMM é um líquido que pode ser facilmente armazenado e transportado. É um material não corrosivo e não tóxico, sendo considerado uma substância ambientalmente amigável e com um amplo escopo de aplicações.^{15,17,29} É usado como um solvente poderoso em indústrias farmacêuticas e de perfumes para aplicação em aerossóis e sprays, também sendo utilizado como intermediário químico em sínteses orgânicas na indústria de fabricação de medicamentos, tintas e cosméticos.^{11,14,17,27,29} O DMM pode ser aplicado também como um monômero de partida na síntese de polioximetileno dimetiléter (POMM), que poderia ser usado como um agente de embalsamamento seguro em substituição do formaldeído atualmente utilizado, e um agente carcinógeno humano bem conhecido.¹⁸ Tanto o DMM quanto o POMM são considerados combustíveis alternativos para células de combustível de baixa temperatura, muito mais seguros que o metanol, que é altamente tóxico. Além disso, o DMM pode ser aplicado em células de combustível domésticas e portáteis, sendo que as vantagens

ambientais explicam o interesse recentemente renovado com relação a essa molécula.^{11,17-19}

O método tradicional para a produção de DMM, também conhecido como metilal, tem como deméritos os procedimentos complicados, temperatura de reação elevada, e corrosão de equipamentos pelo uso dos catalisadores ácidos.^{11,15,29,30} A produção de DMM em escala industrial é atualmente realizada de forma sequencial através de dois passos consecutivos: oxidação parcial de metanol em fase gasosa para formaldeído através de catalisadores de Ag ou Fe-Mo, que é seguida, num segundo reator, por acetalização em fase líquida do formaldeído obtido com moléculas de metanol sobre catalisadores ácidos, incluindo o uso do processo de destilação reativa.^{13,14,18,27,31} O metanol utilizado na síntese do DMM pode ser obtido a partir de gás de síntese proveniente da conversão de biomassa, ou por outras rotas de síntese, como a síntese direta de gás de síntese via hidrogenação de CO e a oxidação direta de dimetil éter (DME).^{11,13}

Portanto, uma forma de produção seletiva de DMM a partir da oxidação do metanol em um só passo tem atraído a atenção por apresentar vantagens econômicas, minimizando o custo de produção e energia gasta no processo, e com redução do impacto ambiental gerado ao longo do processo de duas etapas.^{13,15,18,27,29}

O processo em uma só etapa sob condições brandas pode ser mais eficiente do que o método tradicional; no entanto, é necessário um catalisador bifuncional com sítios oxidantes e ácidos em quantidades adequadas e com força suficiente para promover a oxidação seletiva de metanol a DMM.^{14,15,18} Apesar de ser uma reação relativamente simples, a oxidação do metanol pode gerar uma vasta gama de produtos, tais como formaldeído, éter dimetílico, formiato de metilo, dimetoximetano, ácido fórmico e óxidos de carbono (CO e CO₂), sendo que a seletividade ao DMM depende do catalisador, temperatura de reação, conversão e pressões parciais dos reagentes (Figura 1).^{32,33}

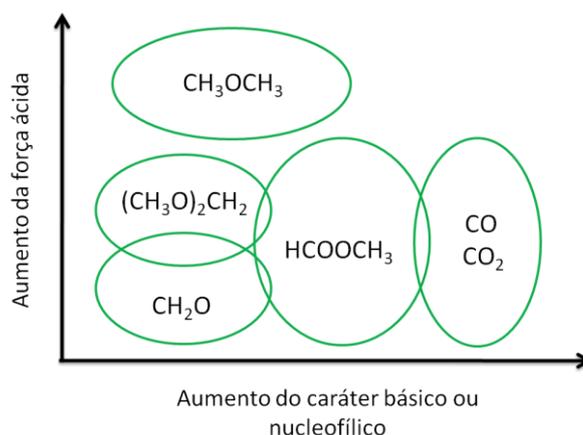


Figura 1. Representação esquemática dos principais produtos de reação de oxidação catalítica do metanol em função do caráter ácido-base dos sítios ativos do catalisador (Tatibouët, J.M, 1997)³³.

A atividade e distribuição de produtos para a oxidação do metanol é fortemente dependente do equilíbrio adequado entre sua acidez superficial e capacidade redox.^{13–15,27,34} Os sítios redox comandam a transferência de oxigênio da estrutura de metanol adsorvido, para formar o formaldeído e ácido fórmico, enquanto que os sítios ácidos catalisam a condensação dos intermediários com metanol para formar DMM (Figura 2).^{14,34–36} Portanto, para aumentar a eficiência do processo, é necessário investigar o efeito sinérgico de sítios redox e de propriedades ácidas de um catalisador, bem como a sua dependência das condições de reação e composição do catalisador.¹⁴

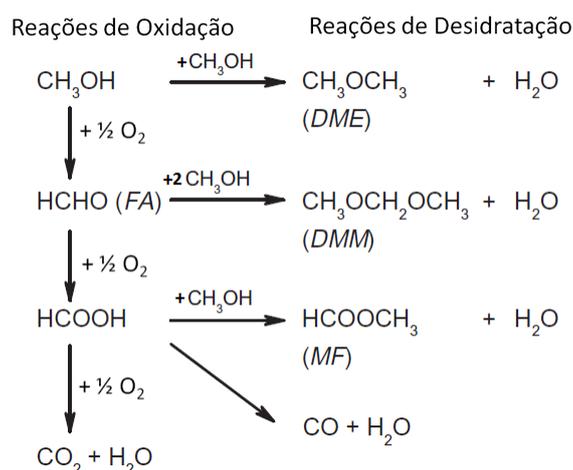


Figura 2. Principais vias de reações envolvidas na oxidação do metanol. Modificado de: Zhao, et al., 2010.³⁷

Muitas pesquisas têm sido relatadas nesta área de aditivos para melhoria de motores a diesel. Alguns catalisadores estudados na reação de oxidação de metanol em

dimetoximetano (DMM) e seus resultados de conversão e seletividade ao DMM são apresentados na Tabela 2. Segundo os autores, os catalisadores de $V_2O_5/ZrO_2-Al_2O_3$ apresentaram uma acidez moderada e bom efeito sinérgico das propriedades de redutibilidade e acidez para a oxidação de metanol.³⁷ O catalisador $(SO_4^{2-})/VO_x-TiO_2$ que exibiu características bifuncionais ácidas e redox e sua acidez superficial foi reforçada pela adição de ânions sulfato.³¹ Fu e Shen (2007) conseguiram aumentar a seletividade aumentando a acidez do V_2O_5/TiO_2 dopando com grupos sulfato, atingindo uma seletividade ao DMM de 92% a uma temperatura de 160°C.³⁸ Guo et al (2010) obtiveram seletividade ao DMM de 92% ao utilizar um catalisador de VO_x-TiO_2 sulfatado com 4% de sulfato, em mol, onde esse sulfato se encontrava altamente disperso favorecendo o aumento de sítios ácidos, mas quando o teor de sulfato era maior que 4%, em mol, este se encontrava agregado e inibia o aumento dos sítios ácidos.³⁹ Grupos sulfato tem sido utilizados como promotores eficazes para sítios ácidos em catalisadores baseados em óxido de titânio e vanádio, porém sua calcinação a 400 °C leva a perda desses grupos.⁴⁰

Tabela 2. Catalisadores estudados na conversão de metanol em dimetoximetano.

$CH_3OH \rightarrow CH_3OCH_2OCH_3$			
Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)	Temperatura (°C)
Re/ α - Fe_2O_3 ou Re/ γ - Fe_2O_3	15-49	90-94	240 ⁴¹
$V_2O_5/ZrO_2-Al_2O_3$	11	89	165 ³⁷
V_2O_5/TiO_2 modificado com H_2SO_4	49	93	150 ¹⁵
$(SO_4^{2-})/VO_x-TiO_2$	57	83	150 ³¹
V_2O_5/TiO_2 modificado com $Ti(SO_4)^{2-}$	64	90	130 ³⁵
V_2O_5/TiO_2 dopado com grupos sulfato	60	92	160 ³⁸
VO_x-TiO_2 sulfatado	44	92	120 ³⁹
$RbCl_3$	50	77	120 ⁴²

Muitos outros sistemas catalíticos são relatados na literatura para a oxidação de metanol em DMM, como óxidos, metais suportados, etc., sendo que os mais ativos são materiais amorfos baseados em Mo, suportados por Re e Ru e catalisadores baseados em FeMo, que se beneficiam por serem muito robustos, já serem produzidos na escala industrial, e com baixo custo. O catalisador FeMo também mantém uma conversão de metanol consideravelmente elevada sob condições ricas em metanol, isto é, cerca de 40%

de concentração de metanol na alimentação, e oferece uma seletividade para DMM significativamente elevada.¹¹

Thavornprasert et al. (2014), estudando a síntese de DMM em uma só etapa com óxidos mistos de ferro e molibdênio, deduziram que ocorre a adsorção do metanol nos sítios onde os átomos Mo e Fe estão ligados (Mo-Fe), conduzindo à redução parcial de alguns átomos de ferro na superfície do catalisador. Estes sítios catalíticos ativos foram propostos como vagas aniônicas que podem ser geradas por desidroxilação superficial e são identificadas como sítios ácidos de Lewis rodeados por átomos de Mo e Fe. Um aumento significativo na seletividade pode ser atribuído a um aumento na acidez, o que é necessário na reação de acetalização para formar o DMM. Devido à redução do catalisador, o número de vagas aniônicas tornou-se maior, o que ajudou a melhorar a conversão catalítica, uma vez que, o oxigênio gasoso é apenas responsável pela reoxidação da superfície do catalisador, especialmente dos sítios de Fe, sugerindo que a reação estudada obedece ao mecanismo de Mars-van Krevelen (MvK).^{18,34}

3.3.Esterificação do ácido oleico

A diminuição progressiva das reservas de combustíveis fósseis convencionais aliadas ao aumento do consumo de energia, faz com que pesquisas por combustíveis alternativos e de tecnologias sustentáveis aumente. Dentre estes se encontra o biodiesel, que é um combustível derivado dos triglicerídeos contidos em fontes limpas e renováveis como óleos comestíveis, não comestíveis ou resíduos, ácidos graxos e algas.²⁰⁻²³ Além disso, os combustíveis fósseis acarretam em muitos problemas ambientais que são motivo de grande preocupação devido a uma grande quantidade de dióxido de carbono que é produzida a partir do seu uso e liberada na atmosfera.⁴³

O biodiesel tem várias vantagens em relação ao diesel de petróleo, tais como a redução das emissões de poluentes gasosos (e.g, CO_x e SO_x), material particulado e compostos orgânicos e, ainda, apresentam propriedades de lubrificação superiores, além de possuir compatibilidade para ser usado em motor puro ou misturado com diesel regular como aditivo.^{21,22,24} Ele ainda é de fácil transporte e armazenamento por causa de seu elevado ponto de autoignição, possui um alto número de cetano e, conseqüentemente, suas propriedades de combustão são boas, sendo que foi relatado que o uso de 100% de biodiesel puro (B100) poderia reduzir as emissões de dióxido de carbono em 78,5% em comparação com o diesel à base de petróleo.⁴³

O biodiesel é uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos de cadeia longa (12-24 átomos de carbono) que pode ser obtido a partir de triglicerídeos através de duas vias diferentes: a transesterificação com álcool na presença de um catalisador alcalino, ácido ou enzimático (Figura 3) e pelo processo de hidro esterificação em que os triglicerídeos são hidrolisados para ácidos graxos livres e depois esterificados com um álcool.^{20,21,23,24,43,44} Em estudo de Serio e colaboradores (2008),⁴⁵ foi visto que um catalisador ácido pode promover a esterificação e transesterificação, em que a reação de esterificação poderia ser catalisada tanto por ácidos de Lewis como de Brønsted.^{22,45}

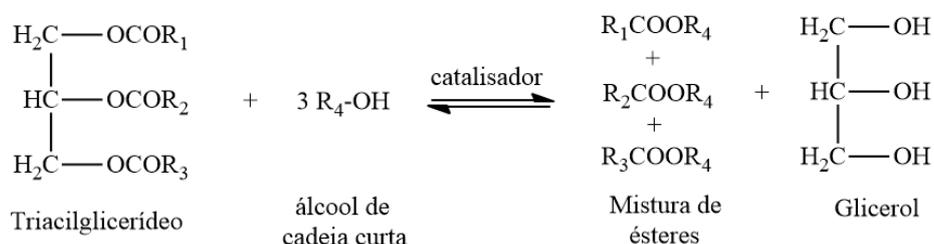


Figura 3. Reação geral de transesterificação de triacilglicerídeo para obtenção da mistura de ésteres (biodiesel).

No Brasil existem diversas leis para tratar do uso e comercialização do biodiesel. O Art.4º XXV da Lei nº11.097 de 13 de janeiro de 2005 define biodiesel como: “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”. Em 2008 começou a valer a obrigatoriedade da adição percentual de 2% em volume de biodiesel (B2) ao óleo diesel comercializado ao consumidor final em qualquer parte do território nacional ajustada pela Lei nº11.097/05. Posteriormente, a Lei nº13.033/14 aumentou para 7% a adição de biodiesel ao óleo diesel (B7) e estabeleceu que este biodiesel deveria ser fabricado preferencialmente a partir de matérias-primas produzidas pela agricultura familiar. Em março de 2018 começou a valer a mistura obrigatória de 10% de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final (B10). O Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) aprovou o aumento da mistura em dezembro de 2017, antecipando em um ano o prazo máximo determinado pela Lei nº 13.263/16.⁴⁶ Destacando dessa forma, a importância econômica e social da produção e uso do biodiesel no país.

Com relação ao seu custo de produção, a síntese do biodiesel depende muito do preço das fontes do óleo usado e pode ser reduzido consideravelmente usando fontes baratas como óleos vegetais usados, óleos de fritura usados, gorduras, óleos ácidos e gorduras animais em vez de óleos vegetais refinados.²³ Geralmente as reações usam um excesso de álcool para aumentar a conversão dos produtos. O metanol é o álcool mais usado na produção de biodiesel e sua reação de esterificação com um ácido graxo é lenta e limitada pelo equilíbrio químico representado na Figura 4. A esterificação de um único ácido graxo tem um modelo cinético simplificado, uma vez que os cálculos consideram a esterificação como uma reação irreversível unidirecional.²⁰

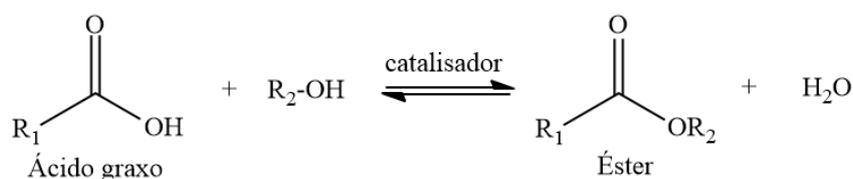


Figura 4. Reação geral de esterificação de um único ácido graxo.

Nos últimos anos, muitas investigações têm sido realizadas sobre catalisadores sólidos para a etapa de esterificação, pois eles podem resolver problemas do processo, tais como corrosão de equipamentos, facilidade de separação e recuperação da mistura de produtos, e podem ser reutilizados, diminuindo a poluição ambiental e custos de produção.^{43,47} No entanto, a preparação destes catalisadores é relativamente complicada, são difíceis de reciclar e o custo de produção dos catalisadores é elevado. Portanto, é necessário desenvolver um catalisador ambientalmente amigável e eficiente para a síntese de biodiesel por esterificação a fim de tornar o processo ambientalmente e economicamente mais vantajoso.^{43,48} A reação de esterificação é uma reação de equilíbrio e o rendimento de ésteres metílico/etílico pode ser aumentado removendo água da mistura reacional, de forma que o equilíbrio seja deslocado para a formação dos produtos. Este fato faz com que o desenvolvimento de catalisadores ácidos sólidos que pudessem adsorver água ao mesmo tempo que catalisassem muito útil.²⁴

A esterificação do ácido oleico livre com etanol sobre a sílica funcionalizada com ácido organofosfônico mostrou que o fator experimental mais importante que afeta a reação de esterificação foi a quantidade de catalisador e, sob condições ótimas, a conversão pode atingir 78%.²⁴ Doyle e colaboradores utilizaram um catalisador à base de zeólita que foi ativo na esterificação de ácido oleico com uma conversão de 85% obtida após 60 min de reação utilizando uma razão molar 6:1 de etanol/ácido oleico a 70 ° C.⁴⁹

3.4. Contaminantes do petróleo

O petróleo é uma mistura composta de gases, líquidos e sólidos. É composto por aproximadamente 90% de hidrocarbonetos, sendo o restante formado pelos chamados contaminantes, como compostos contendo enxofre, íons metálicos (níquel e vanádio), oxigênio e nitrogênio, dentre outros.⁵⁰ Os principais contaminantes do petróleo são os compostos que contêm enxofre e nitrogênio pois durante a combustão, os compostos sulfurados e nitrogenados presentes nos combustíveis produzem óxidos (SO_x e NO_x) que acarretam em muitos impactos na saúde humana, meio ambiente e ecossistemas, afinal, esses gases são poluentes atmosféricos nocivos,⁵¹ sendo supostos agentes carcinogênicos,⁵² responsáveis pela redução da camada de ozônio e precursores da chuva ácida.⁵³⁻⁵⁵ As moléculas orgânicas sulfuradas são encontradas como mercaptanas de fórmula geral R-SH e compostos heterocíclicos, como sulfetos, polissulfetos, benzotiofenos e derivados.⁵⁶ Já as moléculas nitrogenadas encontram-se predominantemente no petróleo como compostos heterocíclicos aromáticos, como os pirróis, as piridinas e as quinolinas.^{57,58}

Com os regulamentos cada vez mais rigorosos e as especificações de combustível da indústria de refino de petróleo em todo o mundo, os combustíveis ecológicos que possuem o baixo teor de enxofre e nitrogênio motivaram um aumento de pesquisas na área.⁵⁹ No Brasil, com o objetivo de reduzir e controlar a contaminação atmosférica por fontes móveis (veículos automotores), o Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama) criou em 1986 o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (Proconve), instituído pela Resolução nº 18/86 e pela Lei nº 8.723, de outubro de 1993. O Proconve foi elaborado com base na experiência internacional dos países desenvolvidos e exige que os veículos e motores novos atendam aos limites máximos de emissão em ensaios padronizados e com combustíveis de referência.⁶⁰ Dessa forma, a Resolução CONAMA nº 315 de 2002, estabeleceu um limite de emissão de compostos NO_x igual a 0,25 g/km para veículos leves. Atualmente a Resolução CONAMA nº 492 de 2018 reduziu ainda mais o limite para emissão de compostos NO_x para 0,08 g/km para veículos leves.⁶¹

A quinolina é um dos compostos nitrogenados amplamente encontrados na refinação de petróleo, sendo termicamente estável. Sua polaridade e basicidade causam, por meio de interações com sítios ácidos, o envenenamento e a desativação de catalisadores utilizados no processo de refino de petróleo.⁶² Entre os processos atualmente utilizados para remoção de compostos nitrogenados, estão o processo catalítico de

hidrodenitrogenação (HDN) e adsorção por carvão ativado com uma elevada área superficial e porosidade, que é capaz de adsorver de 15 a 19 mg de nitrogênio por grama do adsorvente.⁶³ No processo HDN, o uso de um catalisador de óxido de metal/sulfeto e zeólitas tem sido promissor, porém este método é muito caro porque requer um excesso de hidrogênio sob condições de altas temperaturas e pressões de operação.^{25,62} Além disso, os compostos aromáticos insaturados (piridina, quinolina, indole e carbazol), como os presentes no processo HDS, são difíceis de serem convertidos na superfície do catalisador devido ao seu impedimento estérico.²⁵

Para superar estes problemas, muitos pesquisadores estão realizando investigações sobre processos mais eficientes, econômicos e ambientalmente favoráveis. A maioria dos estudos de dessulfuração oxidativa (ODS) ou desnitrogenação oxidativa (ODN) faz uso de oxidantes como ácido peroxiacético, terc-butil hidroperóxido, peróxido de hidrogênio e outros.^{25,26} O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um dos oxidantes mais interessantes por causa de seu manuseio e armazenamento seguro (podendo ser utilizado em água, um solvente barato, seguro e ecológico), alta eficiência do átomo de oxigênio e versatilidade para oxidações na fase líquida.⁶⁴ Além disso, gera apenas água como produto concomitante, porém é solúvel em solventes polares, enquanto que os combustíveis com contaminantes de enxofre e nitrogênio estão na fase oleosa apolar, formando um sistema líquido bifásico; portanto, a oxidação dos contaminantes é baixa porque a interface entre as duas fases (óleo/água) é limitada, tornando o processo de oxidação muito difícil.²⁵ Um catalisador que possa interagir em reações bifásicas de maneira eficiente na etapa de oxidação dos procedimentos ODS e ODN são cruciais para o sucesso do processo. Materiais híbridos são muito interessantes para reações bifásicas desde que eles tenham um caráter anfifílico, ou seja, eles sejam capazes de interagir com fases aquosa e oleosa simultaneamente, aumentando a interface entre as fases formando uma emulsão e conseqüentemente, favorecendo a reação.^{25,63}

O processo de desnitrogenação oxidativa pode ser classificado como sendo um tipo de processo de oxidação avançado (POAs) e representa uma poderosa alternativa aos métodos de tratamento convencionais para a descontaminação e têm atraído bastante atenção.⁶⁵⁻⁶⁸

Os processos de oxidação avançados (POAs) foram propostos pela primeira vez em 1987 como processos de tratamento de água realizados à temperatura ambiente e à pressão normal. Eles atuam com base na geração, *in situ*, de um poderoso agente oxidante, como os radicais hidroxila ($\cdot OH$), a uma concentração suficiente elevada para

efetivamente descontaminar as águas, promovendo a oxidação de compostos orgânicos persistentes até à sua completa mineralização que é a sua transformação em CO_2 , água e íons inorgânicos.^{66,69,70} O POA mais antigo e mais utilizado é o processo de Fenton (1894)⁷¹, no qual é aplicado uma mistura de um sal de ferro (II) solúvel e H_2O_2 para gerar os radicais $\cdot\text{OH}$, e consequentemente degradar e destruir moléculas orgânicas. Dessa forma, a denitrogenação oxidativa simples (ODN) usando oxidante como o peróxido de hidrogênio envolve o uso de um catalisador, seja para auxiliar na decomposição de peróxidos (R-O-OH) em radicais livres ($\text{R-O}\cdot + \cdot\text{OH}$) ou em diminuir a energia de ativação do estado de transição durante oxidação.⁷² Os radicais formados iniciam complexas reações oxidativas em cascatas que visam a mineralização dos contaminantes.

Dentre os catalisadores relatados na literatura utilizados nesse processo podemos citar alguns como goethita dopada com cobre,⁵⁵ sílica modificada com ferro e carbono,⁷³ óxido de vanádio,⁷⁴ carbono poroso modificado com óxido de titânio,⁷⁵ materiais híbridos contendo carbono e ferro,⁶³ etc. No entanto, óxidos de nióbio também podem ser utilizados na ativação do peróxido de hidrogênio formando espécies de radicais peróxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) em processos de oxidação como na oxidação de anilina,⁷⁶ oxidação de geraniol,⁷⁷ oxidação de glicerol,^{78,79} oxidação de corantes,^{8,80} dentre outros.

CAPÍTULO 2

Metodología

2. METODOLOGIA

2.1. Síntese dos catalisadores

2.1.1. Sulfatação do óxido de nióbio comercial com ácido inorgânico

Cerca de 5 g do nióbio comercial HY-340, gentilmente cedido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), foi colocado em um balão de fundo redondo onde foram adicionados 75 mL de uma solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e deixado sob refluxo por 3 horas a 80°C . Em seguida, o material foi filtrado e seco em estufa a 90°C por 12 horas. Posteriormente o material foi calcinado com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ até 300°C , onde permaneceu nessa temperatura por duas horas, denominado $300\text{-Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-}$.

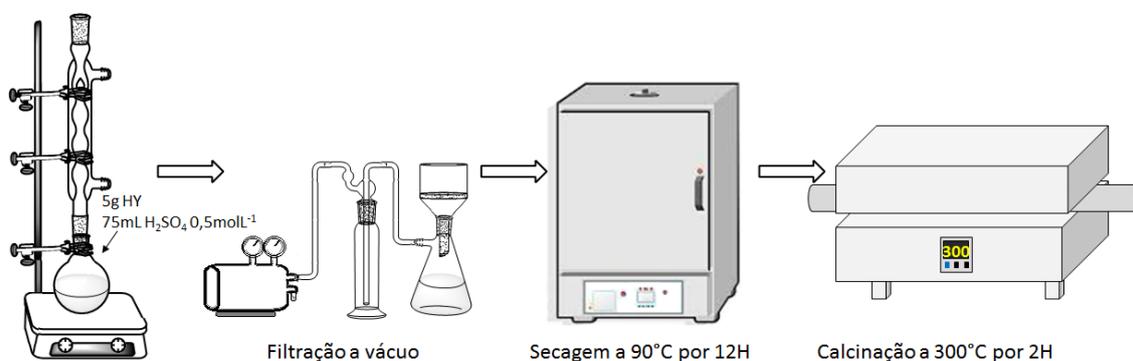


Figura 5. Esquema para preparação do catalisador $300\text{-Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-}$.

2.1.2. Sulfatação do óxido de nióbio com ácido orgânico

Cerca de 5 g do nióbio comercial HY-340 foram colocados em um balão de fundo redondo onde foram depositados 75 mL de uma solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido paratoluenosulfônico (pTSA) em isopropanol e deixado sob refluxo por 3 horas a 80°C . Em seguida, o material foi filtrado e seco em estufa a 90°C por 12 horas. Este material foi denominado de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{PTSA}$.

2.2. Caracterização dos materiais

As caracterizações dos materiais foram realizadas em grande maioria no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais-UFMG e também no Centro de Microscopia da UFMG. Algumas análises foram realizadas na Universidade Federal de São Carlos, McGill Institute, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri e na Universidade Federal do ABC conforme especificado em cada análise.

2.2.1. Análise termogravimétrica (TG)

As análises de termogravimetria foram realizadas em um equipamento de análise térmica, Shimadzu DTG 60H. Para as análises foram utilizadas de 2 a 6 mg de cada amostra sem qualquer tratamento, com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob atmosfera de ar sintético em um fluxo de 50 mL min^{-1} . As análises foram realizadas no laboratório 145, pertencente ao Grupo de Tecnologias Ambientais (GruTAm), localizado no Departamento de Química da UFMG.

2.2.2. Análise elementar

Para a análise elementar dos materiais foram utilizadas cerca de 3 mg de cada amostra e a determinação foi realizada em um equipamento de CHNS, modelo TruSpec Micro (LECO) na Universidade de São Carlos – UFSCar. As amostras foram incineradas a $1075\text{ }^{\circ}\text{C}$ em tubo de quartzo para os elementos CHNS, onde os gases gerados foram quantificados por um detector de TCD (detector de condutividade térmica). As análises foram realizadas no Laboratório de Análise Elementar, localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos-UFSCar.

2.2.3. Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)

As análises de XPS foram realizadas em um espectrômetro Thermo Scientific K-Alpha, com uma varredura completa para a detecção e quantificação dos átomos presentes nas superfícies dos materiais e análise detalhada no Nb 3d (195-215 eV), S 2p (165-175 eV) e C 1s (280-295 eV). Uma camada fina de material carbonoso é normalmente encontrada na superfície da maioria das amostras expostas ao ar, essa camada é geralmente conhecida como carbono adventício, que foi utilizado como padrão interno, sendo o pico de C 1s calibrado para 284,8 eV. Os experimentos foram realizados no McGill Institute for Advanced Materials, no Departamento de Engenharia de Materiais e de Minas da McGill University - Canadá.

2.2.4. Espectroscopia na região do infravermelho

As análises de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas em um espectrômetro da PerkinElmer, modelo Frontier Single Range – MIR, no módulo de ATR. Os espectros foram obtidos em uma faixa espectral de $3800\text{ a }550\text{ cm}^{-1}$, 16 scans e resolução de 4 cm^{-1} . As análises foram realizadas no laboratório 157, pertencente ao Laboratório de Espectrometria Atômica e Química Analítica e Ambiental (LEAQUAA), localizado no Departamento de Química da UFMG.

2.2.5. Espectroscopia Raman

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas em um espectrômetro Senterra da Bruker, equipado com um detector CCD e acoplado a um microscópio ótico OLYMPUS BX51. A amostra foi excitada utilizando um laser com comprimento de onda de 532 nm e potência de 2 mW. O número de coadições foi 10 e o tempo de integração foi de 10 segundos. As análises foram realizadas no laboratório 145, pertencente ao Grupo de Tecnologias Ambientais (GruTAm), localizado no Departamento de Química da UFMG.

2.2.6. Medidas de adsorção e dessorção de N₂ pelo método BET

A área superficial e a distribuição de tamanho dos poros dos materiais foram obtidas por meio das isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K, em um equipamento Autosorb-1, Quantachrome. As amostras foram inicialmente degaseificadas a 200 °C, por quatro horas. A área superficial específica foi calculada pelo método BET⁸¹ e a distribuição de tamanho de poros obtida pelo método BJH.⁸² As análises foram realizadas no laboratório 145, pertencente ao Grupo de Tecnologias Ambientais (GruTAm), localizado no Departamento de Química da UFMG.

2.2.7. Difractometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios-X (DRX) foram obtidos utilizando-se um difratômetro Shimadzu XRD-7000 X-Ray Diffractometer, com tubo de cobre ($K\alpha = 1,54056 \text{ \AA}$). A tensão aplicada foi de 40 kV e a corrente de 40 mA. As medidas foram realizadas na faixa angular de 2θ entre 10 a 80 ° com passo de 0,02 e tempo por passo de 0,5 segundos. As análises foram realizadas no Laboratório de Fluorescência e Difração de Raios X está localizado na sala 11/Anexo II do Departamento de Química da UFMG.

2.2.8. Determinação de sítios ácidos por piridina em sólidos através de espectroscopia FTIR-ATR

O aparato para adsorção de piridina (Figura 6) consiste numa linha de N₂ gasoso bifurcada onde a abertura da válvula 1 permite a passagem de N₂ gasoso, enquanto que a abertura da válvula 2 permite a passagem de N₂ gasoso saturado com piridina presente no reservatório trap. As amostras foram alocadas dentro do tubo de vidro e foi iniciada a etapa de limpeza com o aquecimento do forno.

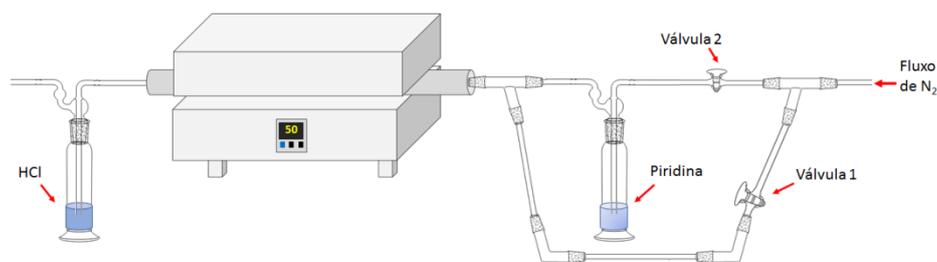


Figura 6. Esquema do aparato utilizado para adsorção de piridina em sítios ácidos de materiais sólidos.

Limpeza: Cerca de 10 mg da amostra foi aquecida em um forno Sanches a 100 °C por 1h sob fluxo de N₂ gasoso a 80 – 100 mL min⁻¹.

Saturação de piridina: Após a limpeza da amostra, abaixou-se a temperatura para 50 °C e passou um fluxo de N₂ gasoso pelo o trap contendo piridina durante 2h. Em seguida, a temperatura do forno foi aumentada para 100 °C sob fluxo de N₂ gasoso, sem passar pelo trap de piridina, durante 1h para remoção da piridina fisiossorvida.

Espectroscopia FTIR/ATR: Os espectros foram obtidos através de um espectrofotômetro Perkin Elmer modelo Frontier Single Range-MIR com Attenuated Total Reflectance (ATR) acoplado e registrados na região de 1800 – 1400 cm⁻¹, resolução 4 cm⁻¹ e 16 varreduras. Essa análise foi realizada no Laboratório de Espectrometria Atômica e Química Analítica e Ambiental (LEAQUAA), localizado no Departamento de Química da UFMG.

2.2.9. Determinação de sítios ácidos através de titulação potenciométrica

As curvas de titulação (potencial *versus* volume de titulante) foram obtidas em 25°C através de um titulador automático Tritoline 7000 (SI Analytics) utilizando um eletrodo combinado de Ag/AgCl modelo N6280 (SCHOTT).

Em um típico procedimento 26,0 mg das amostras foram dispersas em 20 mL de uma solução de HCl 0,0040 mol L⁻¹/NaCl 0,1 mol L⁻¹, diretamente na célula eletroquímica, e tituladas com solução de NaOH 0,0167 mol L⁻¹/NaCl 0,1 mol L⁻¹ isenta de CO₂. Todos os experimentos foram realizados em atmosfera inerte (purga com N₂) para diminuir a contaminação das soluções com a dissolução de CO₂ atmosférico.

Para estimativa dos grupos funcionais ácidos, primeiramente foi feita uma titulação entre as soluções ácida e básica para calibração do eletrodo. Durante este experimento, as concentrações hidrogeniônicas são conhecidas em cada ponto da titulação, uma vez que ambas as soluções estão padronizadas. Uma vez obtidos os dados de pH e volume de

titulante, a quantidade de grupos ácidos é determinada ajustando os dados experimentais. As análises foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri-UFVJM.

2.2.10. Determinação de sítios ácidos através de dessorção de amônia (TPD-NH₃)

Os materiais foram analisados utilizando um equipamento Quantachrome ChemBET Pulsar TPR/TPD onde o material (100 mg) foi pré-aquecido sob hélio (70 mL min⁻¹) a 150°C durante 30 min para limpar a superfície. Em seguida, a mistura de 5% NH₃ em He (70 mL min⁻¹) foi introduzida a 100 °C por 30 min. Em seguida, o fluxo foi alterado de volta para hélio (70 mL min⁻¹ a 100 °C) e a amostra foi mantida sob essas condições por 90 min para remover a amônia que não foi adsorvida. O perfil de dessorção de 100 a 800 °C foi registrado sob fluxo de hélio (70 mL min⁻¹) a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. As análises foram realizadas no laboratório do Grupo de Catálise Orgânica da Universidade Federal do ABC-UFABC.

2.2.11. Redução à temperatura programada (TPR)

Os materiais foram analisados por redução à temperatura programada, utilizando um aparelho Chembet-3000 (Quantachrome), sob fluxo de 22 mL min⁻¹ de uma mistura de 8% de H₂ em N₂, detector TCD com corrente de 150 mA e atenuação de 16. As análises foram realizadas no laboratório 145, pertencente ao Grupo de Tecnologias Ambientais (GruTAm), localizado no Departamento de Química da UFMG.

2.2.12. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A morfologia dos materiais de nióbio foi analisada por microscopia eletrônica de varredura em um microscópio eletrônico de varredura FEG-Quanta 3D FEI acoplado a um detector de energia dispersiva de raios-x (EDS). As amostras foram montadas em suportes de alumínio (stubs), com uma fita de carbono dupla face (para fixação das amostras) colocada sobre uma película de papel alumínio, cobertas com uma camada delgada de carbono em um evaporador. As imagens foram obtidas no Centro de Microscopia da UFMG.

2.3. Testes catalíticos

2.3.1. Reação de oxidação do metanol

As reações de oxidação de metanol foram realizadas em um reator de alta pressão (Figura 7) e esse sistema foi alimentado com 2,5 mL de metanol, correspondendo a cerca de 1,98 g em massa. Foram estudadas as quantidades de 0,5% até 2,0% em massa com relação a massa de metanol. Também foi realizado um estudo das quantidades de H₂O₂ 35% onde utilizou-se de 0% a 15% em relação a massa de metanol. As reações foram conduzidas a 80 °C, 100 °C e 120 °C por 5 horas.

Os produtos foram analisados num cromatógrafo a gás (Agilent Technologies 7890B GC System) acoplado ao espectrômetro de massas (Agilent 5975C inerte MSD Triple-Axis Detector) com uma coluna capilar (HP-INNOWax) com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e espessura do filme de 0,15 µm. A temperatura inicial da análise foi de 40 °C mantida por 1 minuto e aquecida na taxa de 3 °C min⁻¹ até 90 °C. As amostras foram injetadas (0,2 µL) no *mode split* com razão 30:1, onde o injetor estava em uma temperatura de 225 °C e o detector 230 °C, utilizando hélio como gás de arraste, a um fluxo de 42 mL min⁻¹.

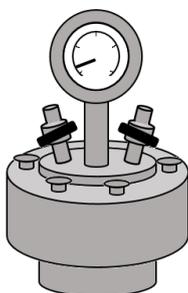


Figura 7. Esquema do reator utilizado nas reações de oxidação de metanol.

A identificação dos constituintes químicos das amostras analisadas foi realizada pela comparação com os espectros de massas das substâncias do banco de dados da biblioteca NIST (National Institute of Standards and Technology).

As conversões de metanol foram calculadas a partir das concentrações de metanol iniciais e das amostras após as reações através áreas dos picos normalizadas obtidas nos cromatogramas de acordo com a equação abaixo:

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{(C.\text{de metanol}_{\text{inicial}} - C.\text{de metanol}_{\text{amostra}})}{C.\text{de metanol}_{\text{inicial}}} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Ao final da reação, as amostras foram centrifugadas para separação do catalisador e armazenadas em um microtubo do tipo *ependorf*, onde foram deixados abertos em uma capela para evaporação do metanol. Os produtos da reação foram analisados via RMN de ^1H no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear (LAREMAR), do Departamento de Química da UFMG, conduzidas em um espectrômetro Bruker DPX 200 para reações convencionais. O solvente utilizado foi o clorofórmio (CDCl_3) contendo o padrão tetrametilsilano (TMS).

Os cálculos de conversão de ácido oleico em oleato de metila foram feitos a partir de uma curva de calibração externa utilizando as razões das áreas dos picos referentes aos hidrogênios do grupo metoxila do éster metílico (B2), 3.7 ppm, em relação ao hidrogênio alifático (B1), 2.30 ppm.

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{\text{razão}(B^2/B_1) - \text{coeficiente linear da curva}}{\text{coeficiente angular da curva}} \quad \text{Equação 5}$$

2.3.3. Reações de oxidação de quinolina

As reações de oxidação de quinolina com peróxido de hidrogênio, foram realizadas e conduzidas à temperatura ambiente em frascos devidamente fechados. Utilizou-se 30 mg de catalisador e 15 mL de solução de quinolina em cicloexano nas concentrações de 50, 150 e 250 mg L^{-1} de N. Após um tempo de contato de duas horas da solução com o material, para eliminar os efeitos da adsorção, foram adicionados 5 mL de água e 320 μL de H_2O_2 35%. Esse sistema foi mantido sob agitação magnética. As reações foram conduzidas à temperatura ambiente e acompanhadas por 5 horas.

As reações foram monitoradas por cromatografia gasosa num cromatógrafo a gás (Agilent Technologies 6890N GC System) com uma coluna capilar (HP-5) com 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e espessura do filme de 0,25 μm . A temperatura inicial da análise foi de 80 $^\circ\text{C}$ mantida por 1 minuto e aquecida na taxa de 10 $^\circ\text{C min}^{-1}$ até 220 $^\circ\text{C}$. As amostras foram injetadas (0,2 μL) no *mode split* com razão 13,2:1, onde o injetor estava em uma temperatura de 200 $^\circ\text{C}$ e o detector 235 $^\circ\text{C}$, utilizando hélio como gás de arraste, a um fluxo de 50 mL min^{-1} .

Após os 300 minutos de reação o produto da fase aquosa foi identificado por Espectrometria de Massas com ionização por Paper Spray (PS-MS) em um espectrômetro de massas LCQ-LEET (ThermoScientific, San Jose, CA), operando no modo positivo (quinolina $m/z = 130$). Alíquotas das soluções finais foram colocadas no aparelho com auxílio de um papel de filtro qualitativo cortado triangular com 1 cm de base e 1,5 cm de

altura, utilizando uma voltagem entre 3 e 5 kV. No papel, foram adicionados 10 μ L da amostra seguido por 10 μ L de metanol.

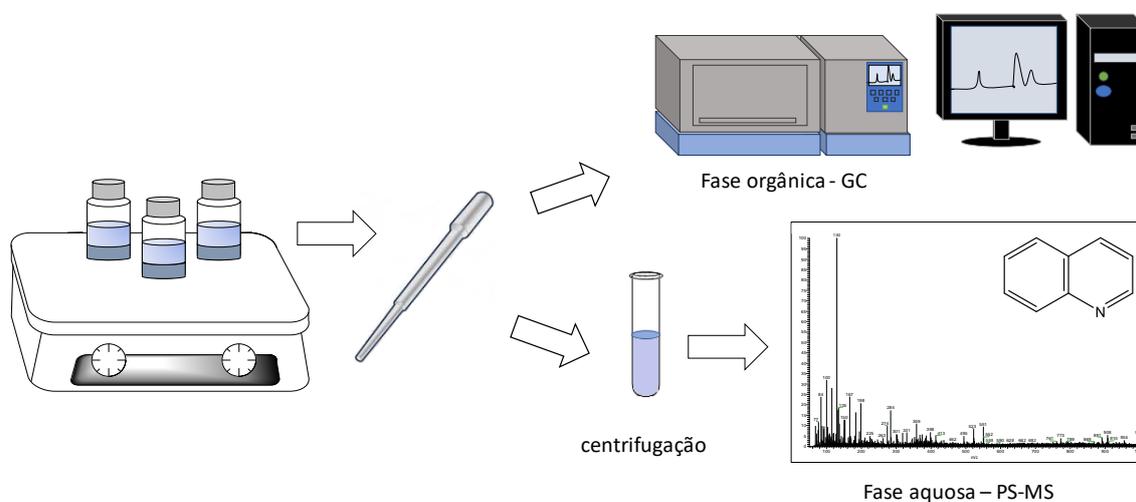


Figura 9. Esquema das reações de oxidação de quinolina.

CAPÍTULO 3

Resultados e Discussão

3. CARACTERIZAÇÃO E TESTES CATALÍTICOS DOS MATERIAIS BASEADOS EM ÓXIDOS DE NIÓBIO

3.1. Caracterização dos materiais

Os materiais baseados em óxido nióbio: HY-340 comercial (Nb_2O_5), HY-340 calcinada a 300 °C por 2 horas (300- Nb_2O_5), HY-340 sulfatada com ácido sulfúrico (300- $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-}$) e sulfatada com ácido para-toluenosulfônico ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{PTSA}$), (Tabela 3) foram caracterizados por diferentes técnicas físico-químicas.

Tabela 3. Descrição dos materiais baseados em nióbio obtidos.

Amostra	Descrição
Nb_2O_5	HY-340 comercial
300- Nb_2O_5 ,	HY-340 calcinada a 300 °C por 2 horas
300- $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-}$	HY-340 sulfatada com ácido sulfúrico (H_2SO_4) e calcinada a 300 °C por 2 horas
$\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{PTSA}$	HY-340 com ácido para-toluenosulfônico (p-TSA)

3.1.1. Análise termogravimétrica (TG)

Na Figura 10 encontram-se os perfis de perda de massa dos materiais em atmosfera de ar (análise termogravimétrica - TG), bem como suas respectivas derivadas (termogravimetria derivada - DTG), que auxiliam na visualização dos eventos de perda de massa.

A primeira perda de massa dos catalisadores acontece até 200 °C e está relacionada com a perda de água adsorvida ou fracamente ligada na estrutura desses materiais. Para o material de partida (Nb_2O_5) essa perda foi de 18% que corresponde a saída de água.

Para os materiais funcionalizados, existem outras perdas de massa relacionadas à perda de massa de grupos funcionais obtidos após a funcionalização. O material 300- $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-}$ apresenta uma série de eventos entre 400-700 °C que provavelmente está relacionada com a decomposição de espécies sulfato, com liberação de $\text{SO}_3(\text{g})$. Já o material $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{PTSA}$, além de ocorrer a decomposição das espécies sulfatos pode ocorrer a oxidação da cadeia carbônica do ácido para-tolueno sulfônico (PTSA) usado na funcionalização, sendo liberados na forma de CO e CO_2 .

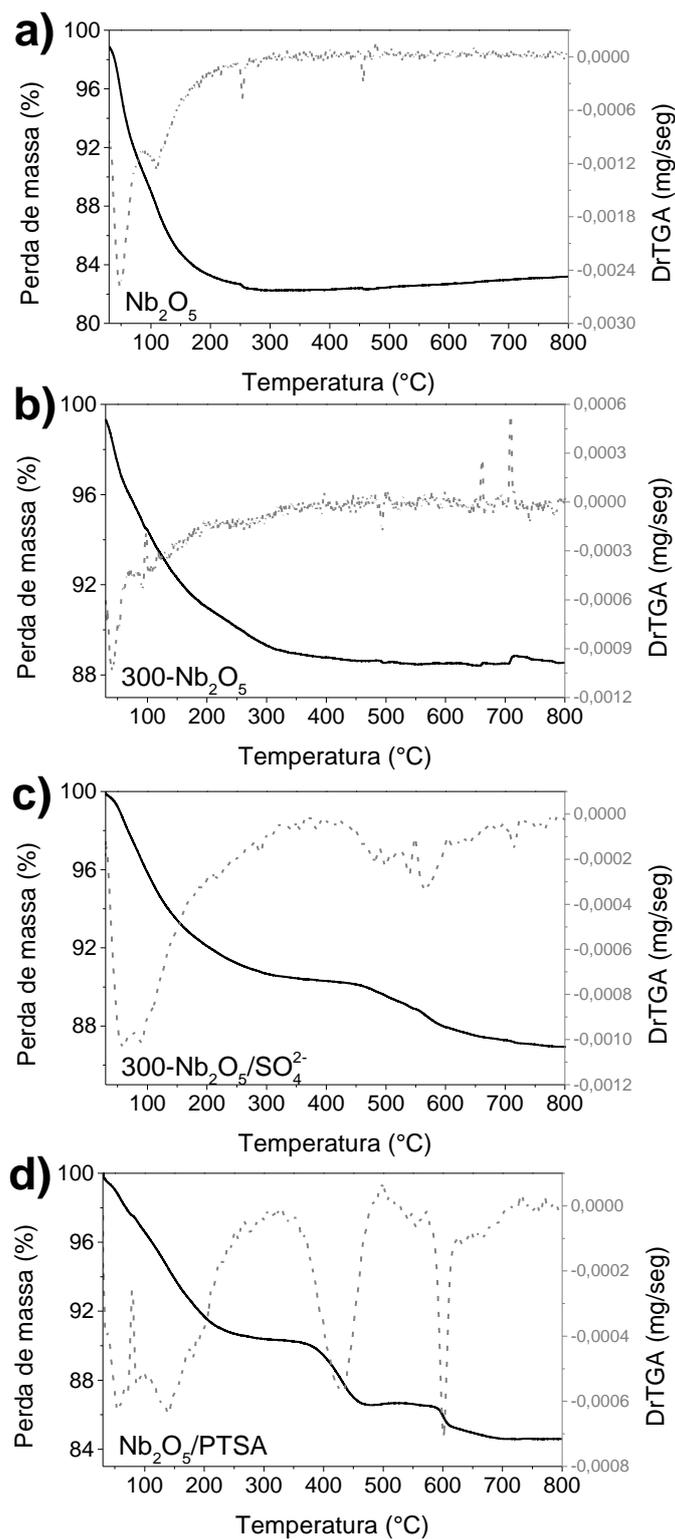


Figura 10. Perfis de análise termogravimétrica sobre atmosfera de ar com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e fluxo de 50 mL min^{-1} das amostras a) Nb_2O_5 , b) 300- Nb_2O_5 , c) 300- $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-}$ e d) $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{PTSA}$.

3.1.2. Análise elementar

Os resultados da análise elementar dos materiais são apresentados na Tabela 4. É possível notar através dessa Tabela que os materiais Nb₂O₅ e 300-Nb₂O₅ apresentam quantidades insignificantes de carbono, nitrogênio e enxofre, o que já era esperado, uma vez que esses materiais são constituídos basicamente de nióbio e oxigênio.

Para o material funcionalizado 300-Nb₂O₅/SO₄²⁻, observa-se um aumento na quantidade de enxofre (0,748) quando comparado com os outros devido a funcionalização. Já o material Nb₂O₅/PTSA, além de apresentar quantidade de enxofre semelhante ao 300-Nb₂O₅/SO₄²⁻ apresenta maior quantidade de carbono devido a parte orgânica do ácido. Esses resultados comprovam a incorporação de enxofre em ambos os materiais funcionalizados e também a adição de cadeia carbônica ao material Nb₂O₅/PTSA.

Tabela 4. Resultado da composição das amostras através da análise elementar CHNS.

Amostra	% C	% H	% N	% S
Nb ₂ O ₅	0,188	1,106	0,044	0
300-Nb ₂ O ₅	0,154	0,672	0,076	0,057
300-Nb ₂ O ₅ /SO ₄ ²⁻	0,163	0,728	0,035	0,748
Nb ₂ O ₅ /PTSA	2,753	1,264	0,118	0,745

3.1.3. Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)

Os espectros de XPS das bandas Nb 3d para amostras 300-Nb₂O₅/SO₄²⁻ e Nb₂O₅/PTSA são apresentados nas Figura 11-a e 11-b. Os materiais mostram picos em aproximadamente 208-210 eV para 3d_{3/2} e 205-207 eV para 3d_{5/2}, que são energias de ligação características de elétrons provenientes de espécies de nióbio altamente oxidadas, como Nb⁵⁺.⁸³⁻⁸⁶ As energias de ligação de 3d_{5/2} e 3d_{3/2} para o material 300-Nb₂O₅/SO₄²⁻ foram mais altos do que para Nb₂O₅/PTSA, que poderia ter sido induzida pelo forte efeito de retirada de elétrons dos grupos sulfônicos, indicando que a interação entre S e Nb foi maior 300-Nb₂O₅/SO₄²⁻.

Os espectros de XPS das bandas de S 2p para as amostras 300-Nb₂O₅/SO₄²⁻ e Nb₂O₅/PTSA (Figuras 11-c e 11-d) sugerem a presença de enxofre. Os picos em aproximadamente 167-168 eV e um ombro em 165-167 eV são atribuídos as energias de ligação 2p_{1/2} e 2p_{3/2}, respectivamente.⁸⁷⁻⁸⁹ As energias de ligação são menores que as

esperadas para os grupos sulfato (169 eV), o que indica mais átomos de enxofre ricos em elétrons doando elétrons em energias de ligação mais baixas. Estes dados indicam a introdução bem-sucedida de átomos de enxofre na superfície do óxido de nióbio, corroborando com os resultados da análise elementar.

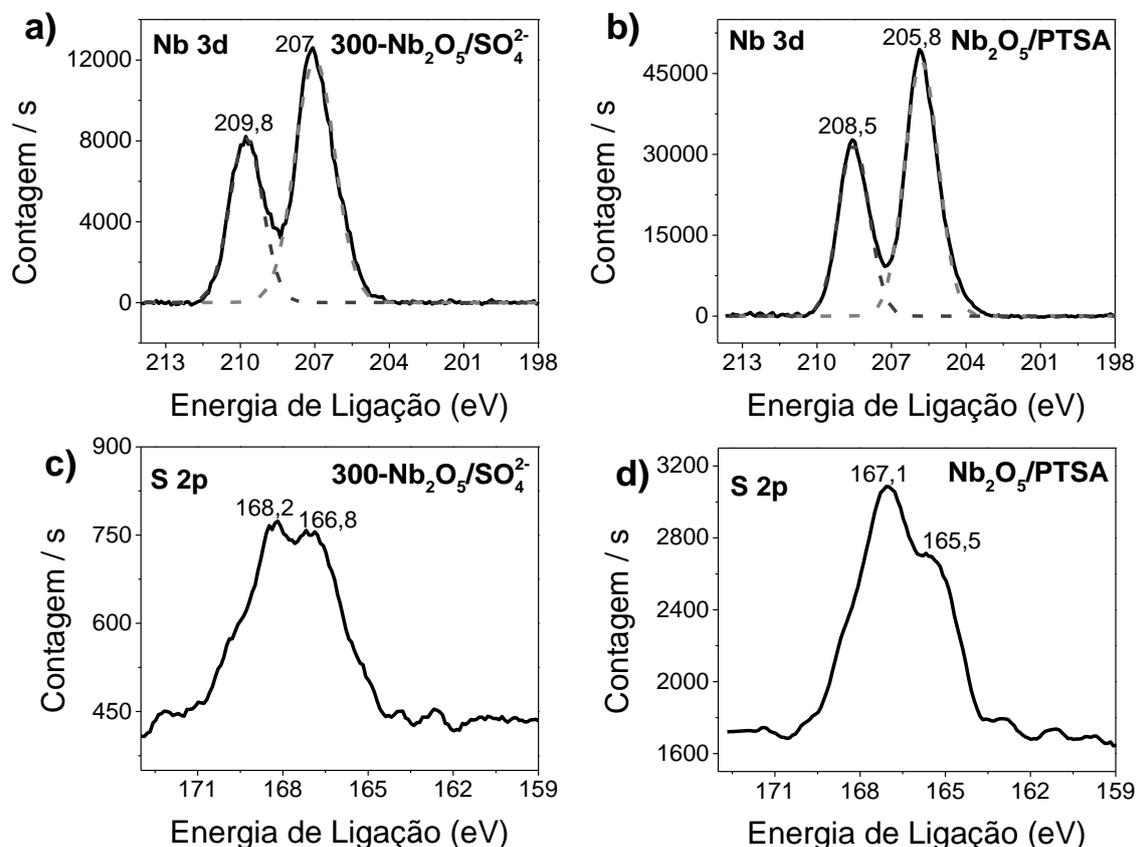


Figura 11. Espectros de XPS na região de Nb 3d para as amostras (a) 300-Nb₂O₅/SO₄²⁻ e (b) Nb₂O₅/PTSA, e na região de S 2p para (c) 300-Nb₂O₅/SO₄²⁻ e (d) Nb₂O₅/PTSA.

3.1.4. Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

Os espectros dos materiais obtidos na região do infravermelho são apresentados na Figura 12 e mostram que todos os materiais possuem bandas largas referentes ao estiramento e deformação angular de hidroxilas provenientes de água de adsorção entre 3600-3200 cm⁻¹ que é resultado de associação polimérica e em 1625 cm⁻¹ uma banda referente a deformação. O espectro do óxido de nióbio calcinado (300-Nb₂O₅) não teve diferença significativa quando comparado ao material de partida (Nb₂O₅).

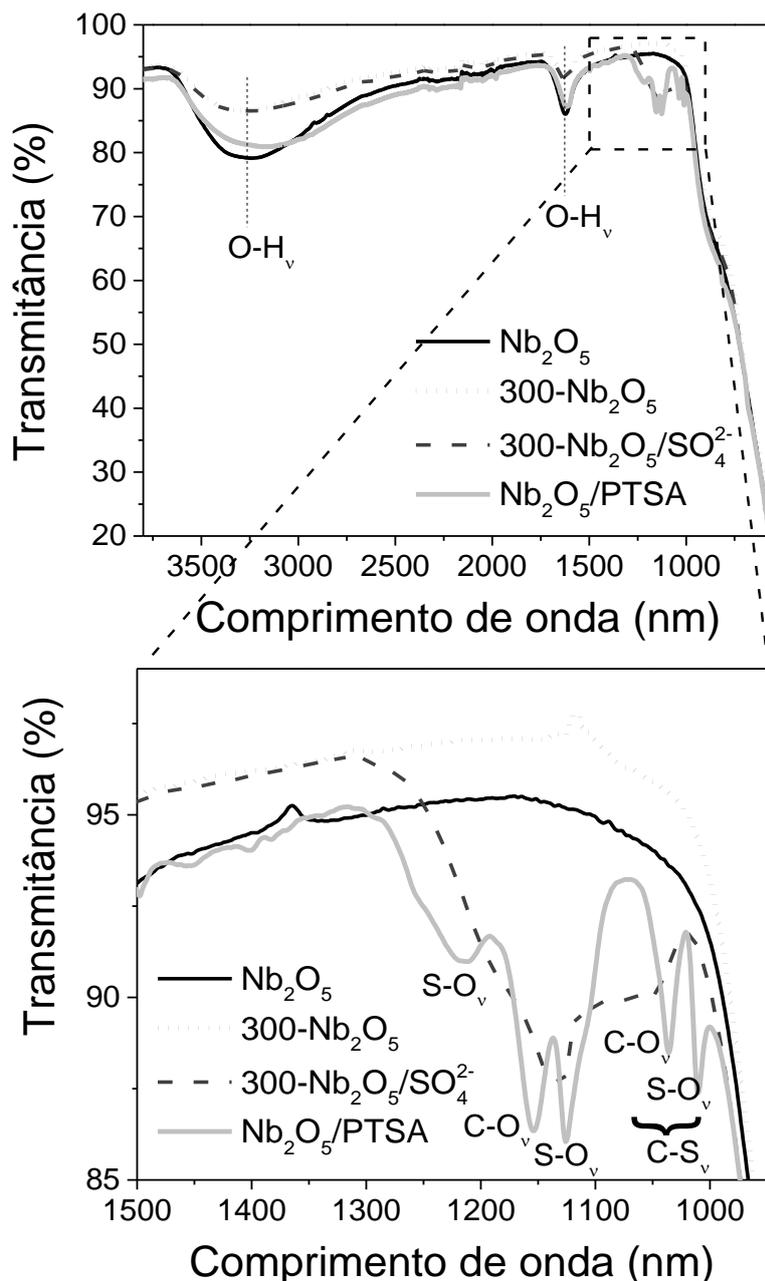


Figura 12. Espectros vibracionais na região do infravermelho (IV) para os materiais Nb_2O_5 , $300\text{-Nb}_2\text{O}_5$, $300\text{-Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{PTSA}$.

Para o material sulfatado com ácido sulfúrico ($300\text{-Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-}$) a sulfatação é comprovada através de uma banda ampla na região de $900\text{-}1340\text{ cm}^{-1}$, que é geralmente atribuído ao estiramento simétrico e assimétrico das ligações S-O de HSO_5^- ou SO_4^{2-} .⁹⁰⁻
⁹² Neste intervalo também pode ser compreendido o estiramento de ligações S=O.^{27,93}
 Outro aspecto a ser considerado em relação às bandas de infravermelho nessa região é que ocorre perda da simetria tetraédrica do SO_4^{2-} quando coordenado a um metal como o óxido de nióbio, nesse caso as espécies SO_4^{2-} atuam como ligantes bidentados.⁹¹

Já para o material modificado com ácido orgânico ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{PTSA}$) é possível notar que após a funcionalização o catalisador apresenta bandas relacionadas ao ácido p-tolueno sulfônico (PTSA) utilizado na funcionalização. As bandas em 1495, 1457 e 1399 cm^{-1} podem ser atribuídas como deformações angulares das ligações C-H da cadeia de carbono do PTSA. Na região de 1373 e 1210 cm^{-1} aparecem bandas que podem ser atribuídas à deformação e ao estiramento das ligações $-\text{CH}_2-$ do anel de carbono, respectivamente. Em 1155 e 1124 cm^{-1} aparecem duas bandas referentes ao alongamento assimétrico da ligação S=O do ácido sulfônico e em 1380 cm^{-1} uma banda relacionada ao estiramento da ligação S-O, bem como a deformação angular da ligação C-H do anel.⁹⁰⁻
⁹² A banda relacionada ao estiramento da ligação C-S aparece em 1034 cm^{-1} .⁹⁴

3.1.5. Espectroscopia Raman

A análise dos catalisadores através da espectroscopia Raman pode revelar bandas que podem ser inativas no infravermelho de modo que uma técnica é capaz de complementar a outra. Pode ser observado na Figura 13 que todos os materiais apresentam bandas em aproximadamente 180 cm^{-1} , 645 cm^{-1} e 890 cm^{-1} que são atribuídas ao alongamento simétrico Nb-O-Nb do óxido de nióbio e ao modo de alongamento antisimétrico da ligação terminal Nb=O no estado hidratado (Nb=O-H), respectivamente.⁹⁵⁻⁹⁹

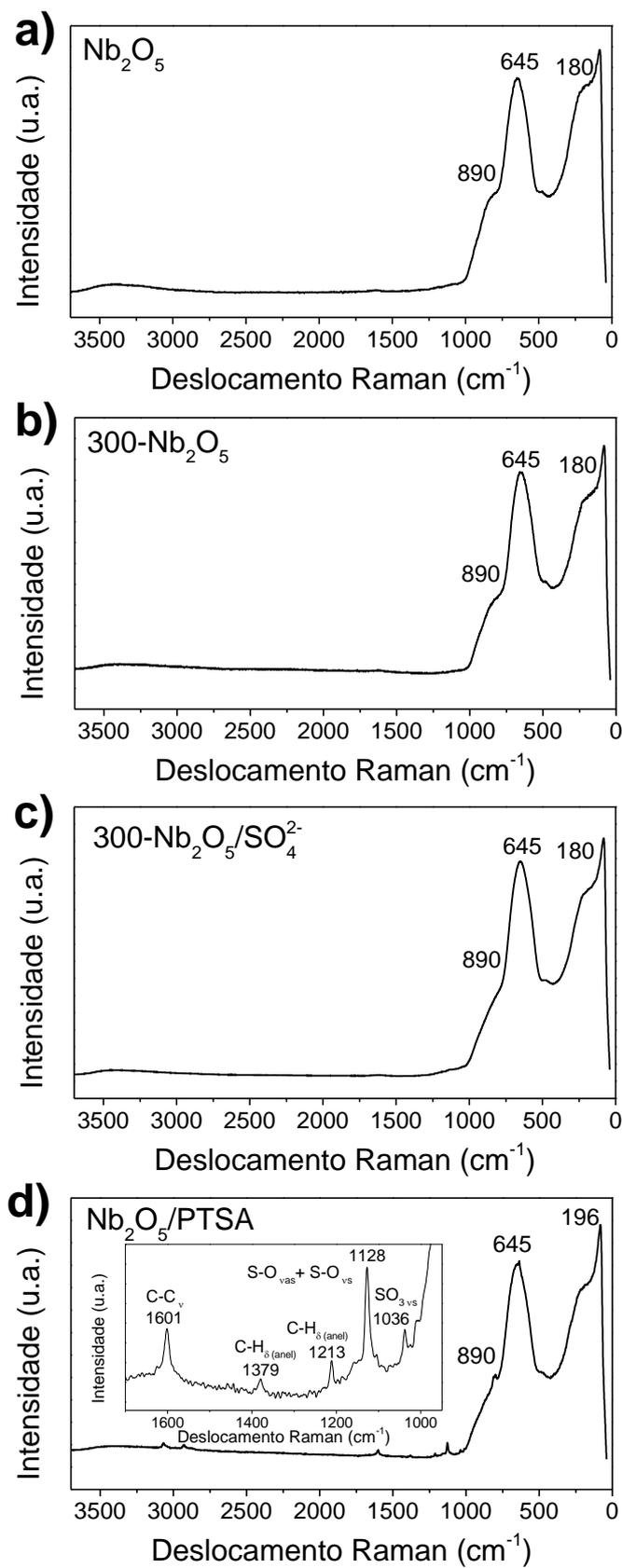


Figura 13. Espectros Raman para os materiais a) Nb_2O_5 , b) $300\text{-Nb}_2\text{O}_5$, c) $300\text{-Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-}$ e d) $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{PTSA}$.

Para o material 300-Nb₂O₅/SO₄²⁻ não foi possível a identificação de bandas referentes à funcionalização do material. No material Nb₂O₅/PTSA são observadas bandas em 3066 e 2927 cm⁻¹ correspondentes ao alongamento assimétrico e simétrico, respectivamente, da ligação -CH₂.^{100,101} A banda em 1601 cm⁻¹ é atribuída ao alongamento das ligações C-C, enquanto as bandas em 1379 cm⁻¹ e 1213 cm⁻¹ são atribuídas à deformação das ligações C-H do anel. Em 1128 e 1036 cm⁻¹ existem duas bandas que se referem ao alongamento assimétrico e simétrico da ligação S-O.^{100,101} Estes resultados confirmam a presença de enxofre e carbono no material funcionalizado (Nb₂O₅/PTSA), corroborando com os resultados obtidos na análise elementar e também infravermelho.

3.1.6. Medidas de adsorção e dessorção de N₂

A Figura 14 mostra as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras. A baixas pressões relativas ($P/P_0 < 0,01$) ocorre o enchimento de microporos e a quantidade adsorvida dependerá do volume de microporos presentes na amostra, enquanto que em pressão relativa na faixa de 0,05 a 0,30 ocorre adsorção nas paredes dos mesoporos e macroporos. A cobertura completa de monocamadas das moléculas de adsorvato nos poros superficiais disponíveis e o início da formação de multicamadas é marcada por uma curva de joelho acentuada observada na isoterma.¹⁰²

Segundo IUPAC,¹⁰³ estas isotermas podem ser classificadas como sendo do tipo IV, onde os materiais apresentam um ciclo de histerese característico de material mesoporoso.¹⁰⁴ Além disso, a inclinação acentuada das isotermas indicam a presença de mesoporos irregulares.¹⁰² No entanto, o material calcinado a 300 °C apresenta um pequeno platô na adsorção entre 0,8 e 0,9 P/P_0 em comparação com o Nb₂O₅. Essa mudança no perfil da isoterma pode ter ocorrido devido a uma organização da estrutura dos materiais causada pelo tratamento térmico produzindo mesoporos mais uniformes. Em P/P_0 maior que 0,9, a adsorção sobe novamente, devido à condensação capilar de N₂ dentro dos poros seguida de saturação.¹⁰⁵

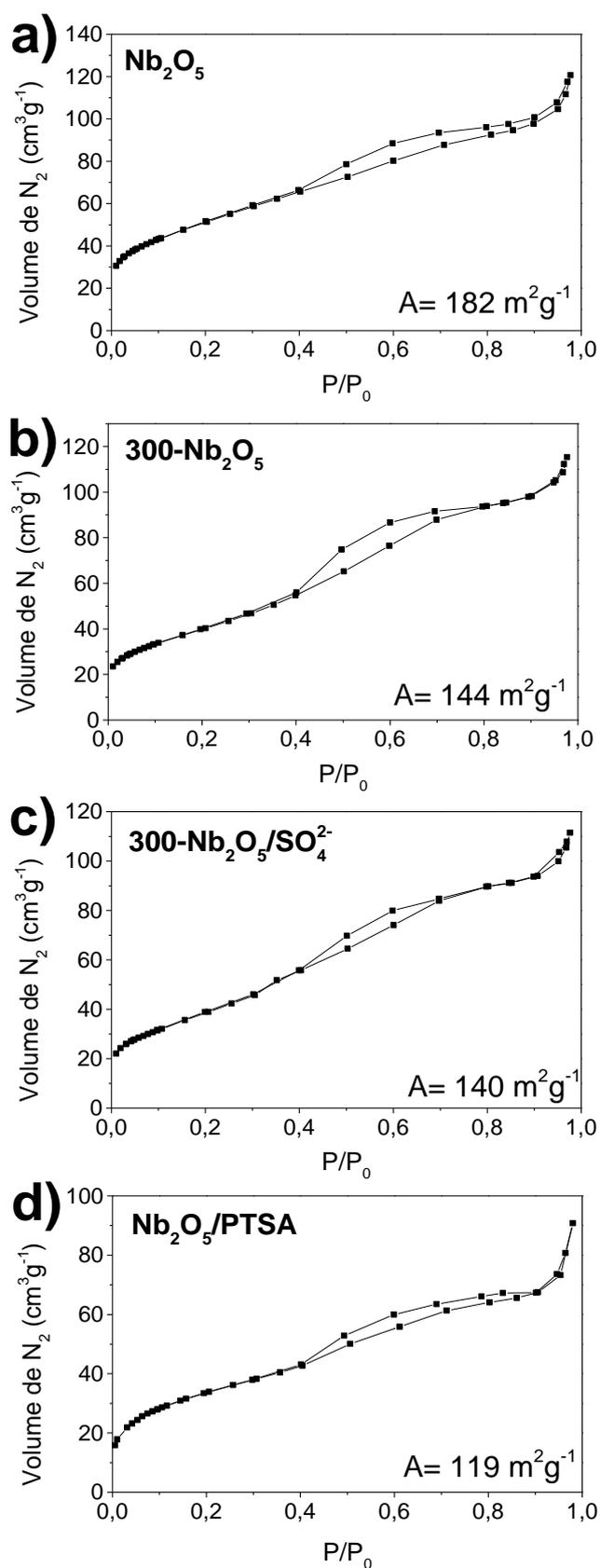


Figura 14. Isotherma de adsorção/dessorção de nitrogênio para a) Nb_2O_5 , b) $300\text{-Nb}_2\text{O}_5$, c) $300\text{-Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-}$ e d) $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{PTSA}$.

As propriedades texturais dos materiais são mostradas na Tabela 5. Observa-se que o valor da área superficial para o material de partida (Nb_2O_5 - $182 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) é consistente com os da literatura, na faixa de $160\text{-}180 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.¹⁰⁶⁻¹⁰⁸ Uma pequena redução na área superficial específica calculada pelo método BET⁸¹ e volume de poros foi observada quando o material de partida é calcinado a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ($300\text{-Nb}_2\text{O}_5$ - $144 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). No entanto, a funcionalização com ácido inorgânico não causou redução significativa da área superficial ($300\text{-Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-}$ - $140 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e volume de poros quando comparado com o $300\text{-Nb}_2\text{O}_5$. Nesse material acredita-se que houve a formação de espécies sulfato na superfície conforme mostrado na Figura 15-a.

Ao comparar os resultados obtidos através do método de sulfatação utilizado neste trabalho com outros já bem consolidados na literatura, observa-se que a perda de área superficial é quase insignificante, uma vez que, Brandão e colaboradores (2009)¹⁰⁶, realizando outro método de sulfatação onde utilizou-se 3 g de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e 6 mL de uma solução 12 mol L^{-1} de H_2SO_4 , obtiveram uma área superficial de apenas $9,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ partindo de um material com área de $162,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Esse decréscimo de área superficial devido à sulfatação também foi observado em outros trabalhos como o de Jehng e colaboradores (1992),⁹⁵ em que houve uma diminuição da área superficial a medida que aumentava-se a quantidade de íons sulfato nos materiais devido os mesmos serem grupos volumosos o que acarretava na obstrução de alguns poros.

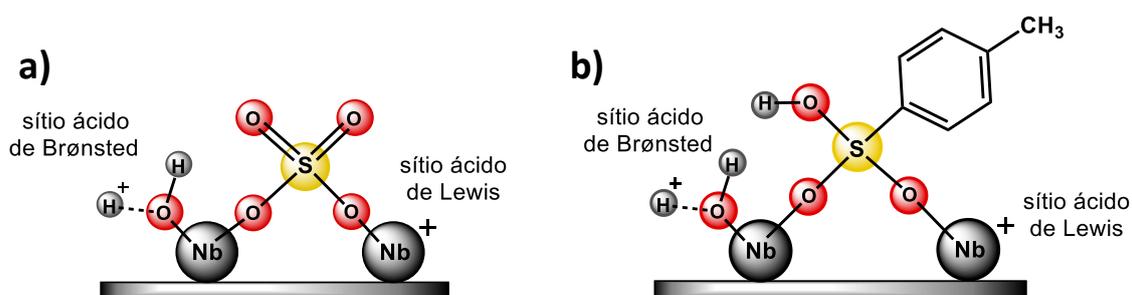


Figura 15. Formação de espécie sulfato na superfície do catalisador de nióbio: a) tratado com H_2SO_4 e b) tratado com ácido para-toluenosulfônico (PTSA).

Já o material funcionalizado com ácido orgânico ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{PTSA}$ - $119 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) apresentou maior perda de área superficial provavelmente devido ao impedimento estérico gerado pelo grupo volumoso do ácido para-toluenosulfônico como pode ser visto na representação da Figura 15-b.

O diâmetro médio dos poros apresentado na Tabela 5, calculado pelo método BJH⁸², permaneceu constante para todos os materiais. O valor obtido para o diâmetro de poros foi de 3,6 nm, podendo classificar esses materiais como mesoporosos.¹⁰⁹ O diâmetro médio dos poros encontrado para os materiais é considerado um bom tamanho pois, pode permitir o acesso de moléculas grandes aos poros, como o ácido oleico, em que suas medidas são apresentadas na Equação 4 (2,3 nm x 0,5 nm), para acessar os sítios ativos do material.

Tabela 5. Propriedades texturais das amostras baseadas em nióbio obtidas através das isotermas de adsorção e dessorção de N₂ tratadas pelo método BET e diâmetros e poros obtidos pelo método BJH.

Amostra	Área superficial específica-BET (m ² g ⁻¹)	Volume total de poros (cm ³ g ⁻¹) – BJH	Diâmetro de poros (nm) – BJH
Nb ₂ O ₅	182	0,139	3,6
300-Nb ₂ O ₅	144	0,136	3,6
300- Nb ₂ O ₅ /SO ₄ ²⁻	140	0,127	3,6
Nb ₂ O ₅ /PTSA	119	0,105	3,6

Ainda observando as isotermas da Figura 14 é possível notar a presença de uma pequena quantidade de microporos nos materiais devido ao volume de adsorção inicial de N₂, uma vez que, como relatado por muitos autores, os microporos são preenchidos em baixas pressões.^{110,111} Porém, quando a medida pelo método t-plot¹¹² é realizada, o volume de microporos é desprezível para todos os materiais como pode ser visto na Figura 16.

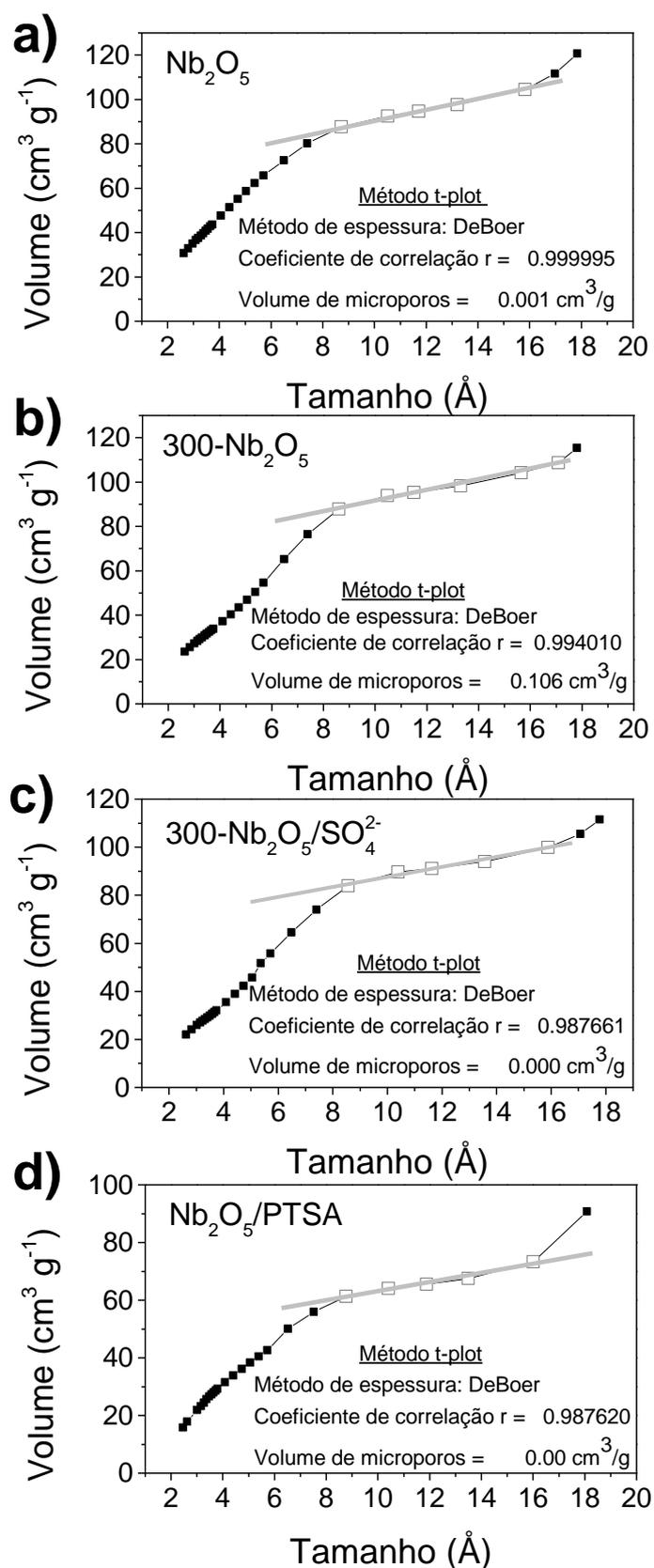


Figura 16. Gráficos de adsorção de nitrogênio dos materiais com os pontos utilizados para o cálculo pelo método t-plot em destaque para os materiais: a) Nb_2O_5 , b) $300\text{-Nb}_2\text{O}_5$, c) $300\text{-Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-}$ e d) $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{PTSA}$.

3.1.7. Difractometria de raios X (DRX)

Para a análise dos difratogramas dos óxidos de nióbio foi utilizado o banco de dados do programa “Search-Math”. Os difratogramas da Figura 17 apresentam dois picos bem largos em $2\theta = 25^\circ$ e 54° que sugerem a formação de material com baixa cristalinidade ou tamanho de partículas muito pequeno para o Nb_2O_5 (pdf 27-1003 e pdf 28-317).

Segundo Nico et al.⁴ o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é o polimorfo termodinamicamente mais estável no sistema nióbio-oxigênio e pode ocorrer no estado amorfo ou em um dos diferentes polimorfos cristalinos, dependendo da temperatura de tratamento. Gonzalez e colaboradores (2001),¹¹³ mostram que o óxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), material de partida deste trabalho, se apresenta com baixa cristalinidade quando calcinado em ar e em temperaturas abaixo de 500°C , uma vez que a cristalização ocorre acima desta temperatura. Esse comportamento também foi observado por Hernández Mejía et al.¹⁰⁸ e Chan et al.⁹⁸, onde os autores variaram a temperatura de calcinação e observaram uma relação entre o aumento da cristalinidade do Nb_2O_5 e a consequente perda de área superficial.

Devido à baixa cristalinidade dos materiais, a funcionalização com grupos sulfatos não foi observada e não foi possível atribuir padrões de difração à fase $\text{Nb}_2\text{O}_4\text{SO}_4$ (pdf 16-671).

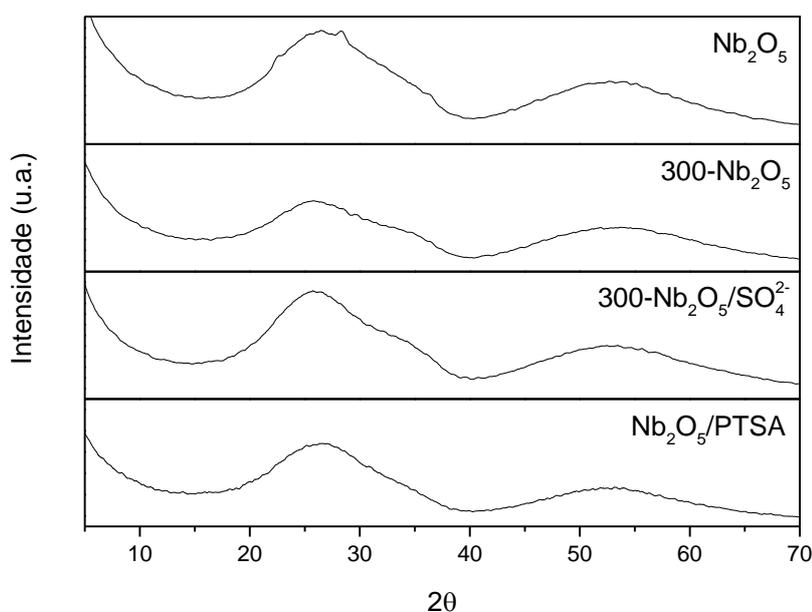


Figura 17. Difração de raios X para os catalisadores de óxido de nióbio Nb_2O_5 , 300- Nb_2O_5 , 300- $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{PTSA}$.

3.1.8. Determinação de sítios ácidos por adsorção de piridina em sólidos através de espectroscopia FTIR-ATR

A piridina por ser uma base forte, é capaz de interagir com os sítios ácidos de Brønsted e de Lewis (Figura 18), sendo possível sua identificação por infravermelho quando ligada a esses sítios dos materiais analisados.¹¹⁴

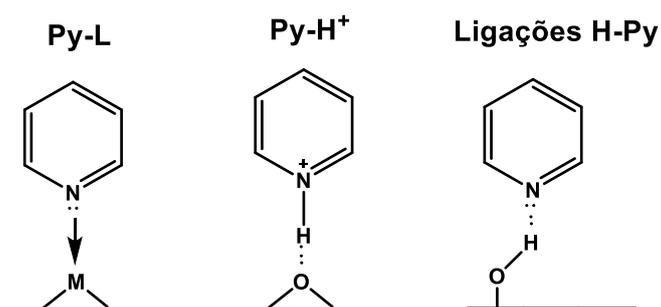


Figura 18. Espécies formadas pela adsorção da molécula de piridina nos sítios ácidos. Adaptado de Zaki et al. (2001).¹¹⁵

Dessa forma, para análise dos sítios ácidos, foi realizada uma adsorção de piridina seguida de identificação por infravermelho na região de 1800-1400 cm^{-1} (Figuras 19, 20, 21 e 22). Todos os materiais apresentaram sítios ácidos de Brønsted e Lewis. As bandas atribuídas à coordenação da piridina nos sítios ácidos de Lewis (Py-L) por transferência dos pares de elétrons da piridina são encontradas na faixa de 1435-1455 cm^{-1} .¹¹⁵⁻¹¹⁷ As bandas relacionadas à formação do íon piridínico devido à adsorção de piridina nos sítios ácidos de Brønsted (Py-H⁺), piridina protonada, são observadas entre 1545-1555 cm^{-1} .¹¹⁸ Em aproximadamente 1490 cm^{-1} , observa-se também uma banda correspondente às espécies coordenadas de piridina (Py-L) e à piridina protonada (P-H⁺).^{115,116}

Pela deconvolução das curvas de Gauss, é possível fazer uma relação entre as intensidades das bandas em 1540 e 1440 cm^{-1} para os sítios de Brønsted e Lewis (I_B/I_L), (Tabela 6).¹¹⁹ Os valores de I_B/I_L foram de 1,1 para Nb_2O_5 , 0,7 para 300- Nb_2O_5 , 2,0 para o material sulfatado com ácido sulfúrico (300- $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-}$) e de 3,18 para o material sulfatado com ácido para-toluenosulfônico ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{PTSA}$), que mostraram um grande aumento nas quantidades de sítios de Brønsted após a sulfatação. A calcinação do material de partida promoveu a redução dos sítios de Brønsted devido à remoção dos grupos de hidroxilas de superfície, enquanto que a sulfatação promoveu um aumento desses sítios.

A identificação desses sítios ácidos é de suma importância, uma vez que para a conversão de metanol em dimetoximetano (DMM) em uma única etapa, geralmente os sítios ácidos de Lewis são responsáveis pela condensação dos intermediários com metanol para formar DMM.³⁴ Enquanto que na reação de esterificação do ácido oleico os sítios ácidos de Brønsted são capazes de protonar a carbonila do ácido oleico levando a formação de um carbocátion.⁴⁵ As reações com seus respectivos mecanismos serão melhor discutidos nas seções 3.2.1 e 3.2.2.

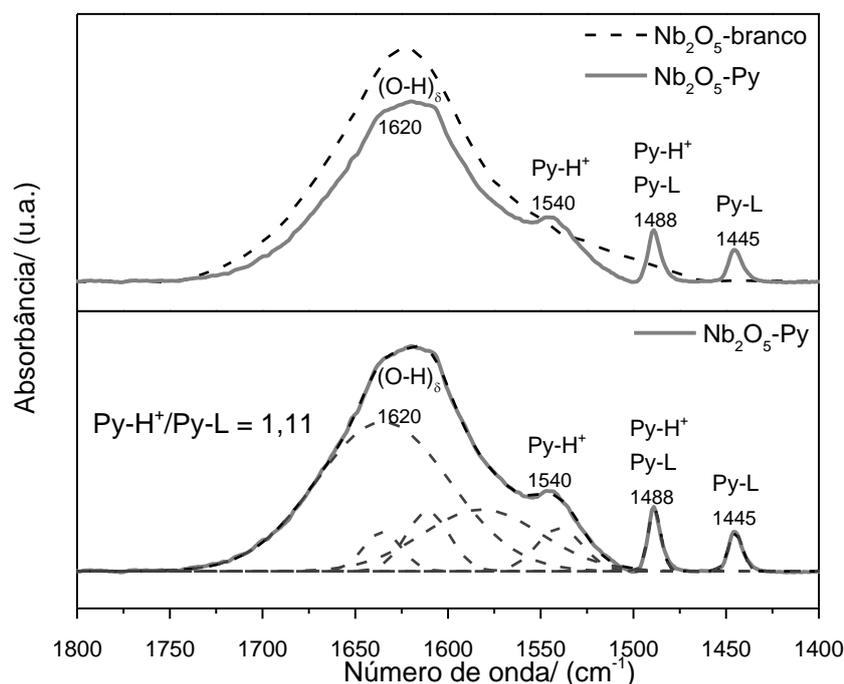


Figura 19. Identificação das bandas vibracionais obtidas por espectroscopia na região do IV da piridina coordenada (Py-L) e protonada (Py-H⁺) na amostra de nióbio comercial (Nb₂O₅) e deconvolução das bandas vibracionais utilizando curvas gaussianas.

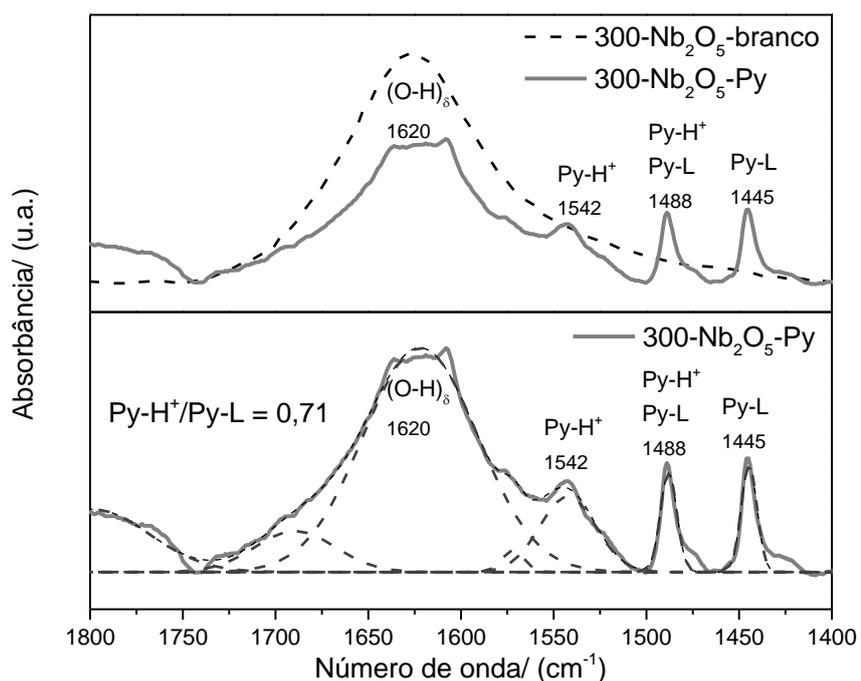


Figura 20. Identificação das bandas vibracionais obtidas por espectroscopia na região do IV da piridina coordenada (Py-L) e protonada (Py-H⁺) na amostra de 300-Nb₂O₅ e deconvolução das bandas vibracionais utilizando curvas gaussianas.

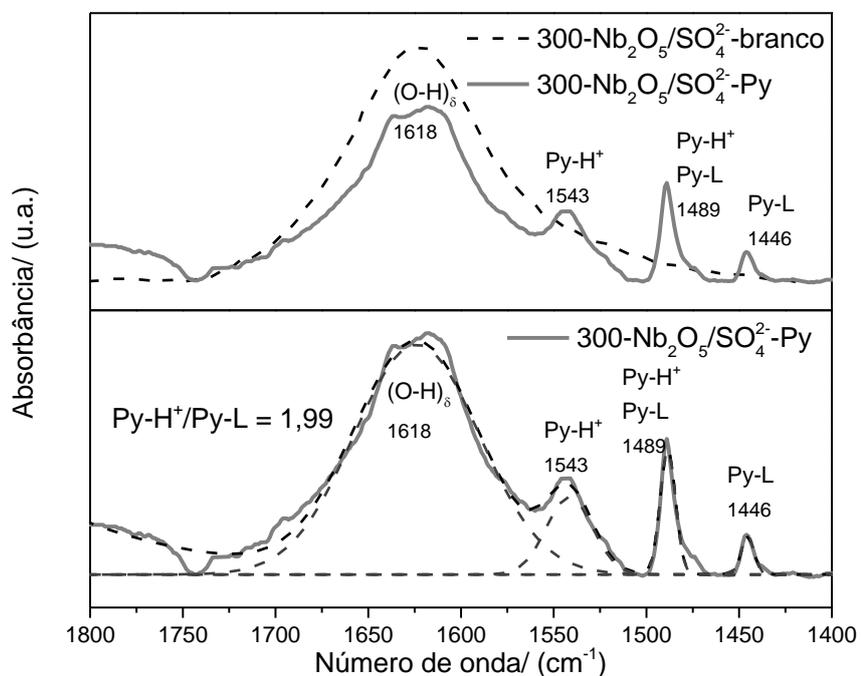


Figura 21. Identificação das bandas vibracionais obtidas por espectroscopia na região do IV da piridina coordenada (Py-L) e protonada (Py-H⁺) na amostra de 300-Nb₂O₅/SO₄²⁻ e deconvolução das bandas vibracionais utilizando curvas gaussianas.

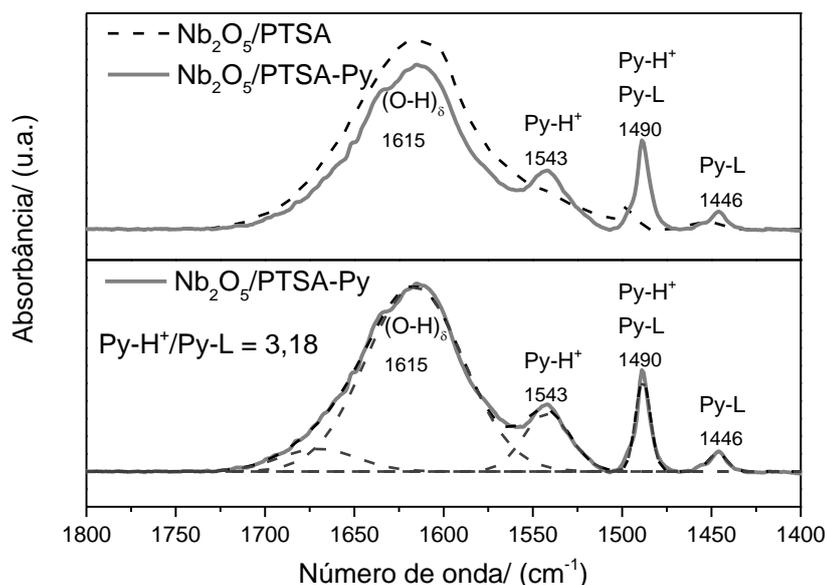


Figura 22. Identificação das bandas vibracionais obtidas por espectroscopia na região do IV da piridina coordenada (Py-L) e protonada (Py-H⁺) na amostra de Nb₂O₅/PTSA e deconvolução das bandas vibracionais utilizando curvas gaussianas.

3.1.9. Determinação de sítios ácidos através de titulação potenciométrica

A titulação potenciométrica é um método volumétrico em que o potencial entre dois elétrodos é medido (elétrodo de referência e indicador) como uma função do volume do reagente adicionado. Desta forma, é possível determinar a acidez de um catalisador heterogêneo ao deixá-lo em contato com uma solução de base, havendo assim reação entre os sítios ácidos de Brønsted e a base. O excesso dessa base que não reagiu é titulado com ácido clorídrico e permite a quantificação da acidez de Brønsted dos materiais.

Na Tabela 6 encontra-se os resultados da titulação potenciométrica dos materiais que corroboram com os resultados de infravermelho de piridina. Para o material de partida (Nb₂O₅) o resultado obtido foi de 1,84 mmol H⁺ g⁻¹. O material 300-Nb₂O₅ que possui a menor quantidade de sítios de Brønsted devido a remoção de suas hidroxilas superficiais pela calcinação a 300 °C, foi encontrado o valor de 0,82 mmol H⁺ g⁻¹. Além disso, para os materiais funcionalizados, 300-Nb₂O₅/SO₄²⁻ e Nb₂O₅/PTSA foram encontrados os valores de 1,86 mmol H⁺ g⁻¹ e 2,20 mmol H⁺ g⁻¹, respectivamente, estando de acordo com a determinação de sítios ácidos através da adsorção de piridina analisada por infravermelho.

3.1.10. Determinação de sítios ácidos através de dessorção de amônia (TPD-NH₃)

A acidez total dos materiais também foi realizada através de outra técnica, a dessorção de amônia a temperatura programada. Apenas o material Nb₂O₅/PTSA não foi analisado devido ao mesmo não ser estável a temperaturas superiores a 400 °C que leva a decomposição dos grupos funcionais da parte orgânica deste material como pode ser visto pelo resultado de análise térmica (Figura 10).

A dessorção em temperatura programada de amônia geralmente permite a determinação da força dos sítios ácidos presentes na superfície do catalisador juntamente com a acidez total. Os diagramas TPD-NH₃ são mostrados na Figura 23. Como os materiais mostram um amplo pico de dessorção devido à sobreposição de sinais, a deconvolução foi realizada por curvas Gaussianas para facilitar a localização dos sítios com diferentes forças.

Os materiais Nb₂O₅ e 300-Nb₂O₅ mostram a presença de um amplo pico de dessorção centrado em 282 e 305 °C, respectivamente e são consistentes com os dados da literatura.¹²⁰ Sinais nesta região correspondem à uma força ácida média. Em temperaturas acima de 300 °C é possível observar a presença de bandas relacionadas à sítios fortemente ácidos (Brønsted).¹²¹ Analisando o material 300-Nb₂O₅ em relação ao material não calcinado, houve uma diminuição do ombro das bandas em temperaturas acima de 415 °C, sugerindo que isso ocorreu devido a calcinação. Os sítios ácidos de Lewis são formados e os sítios ácidos de Brønsted são removidos, provavelmente devido à remoção de hidroxilas superficiais do material.¹²² O material 300-Nb₂O₅/SO₄²⁻ mostra uma banda centrada em 753 °C relacionada a sítio ácido forte, formado provavelmente devido à modificação com grupos sulfato, levando à formação de um superácido. Além disso, a essa temperatura, a fase amorfa de nióbio pode mudar para formar as fases TT ou T, que corresponde estrutura ortorrômbica e pseudohexagonal, respectivamente.¹²³

Realizando a quantificação total dos sítios ácidos por TPD- NH₃ (Tabela 6) observa-se que o material Nb₂O₅ apresenta uma quantidade considerável de sítios ácidos de 0,96 mmol NH₃ g⁻¹, mas após a calcinação a 300 °C (300-Nb₂O₅) a acidez diminui para 0,17 mmol de NH₃ g⁻¹. Essa diminuição na acidez já foi observada na literatura após a calcinação para a mesma temperatura.¹²⁴ Após a sulfatação, o 300-Nb₂O₅/SO₄²⁻ mostra um grande aumento da acidez quando comparado com o material de partida calcinado na mesma temperatura de 0,17 para 0,97 mmol de NH₃ g⁻¹. O mesmo comportamento foi observado pela adsorção de piridina no infravermelho apresentada na Tabela 6.

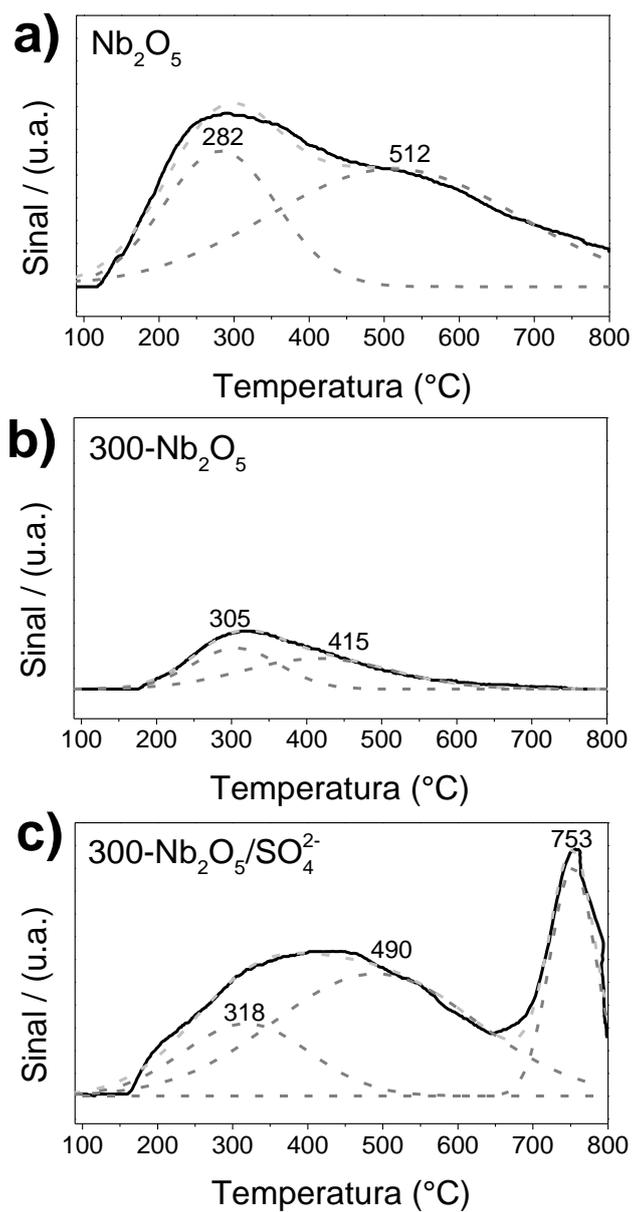


Figura 23. Dessorção a temperatura programada de amônia (TPD-NH₃) dos materiais (a) Nb₂O₅, (b) 300-Nb₂O₅ e (c) 300-Nb₂O₅/SO₄²⁻.

A acidez dos materiais determinadas por titulação com piridina (I_B/L), titulação potenciométrica e TPD de amônia são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Relação entre sítios ácidos de Brønsted e Lewis (I_B/I_L) a partir dos dados de adsorção de piridina através dos dados de infravermelho, titulação potenciométrica e TPD-NH₃.

Amostra	Sítios de Brønsted/Lewis (I_B/I_L)	mmol de H ⁺ g ⁻¹	mmol de NH ₃ g ⁻¹
Nb ₂ O ₅	1,11	1,84	0,96
300-Nb ₂ O ₅	0,71	0,82	0,17
300-Nb ₂ O ₅ /SO ₄ ²⁻	1,99	1,86	0,97
Nb ₂ O ₅ /PTSA	3,18	2,20	--

A calcinação na temperatura de 300 °C foi escolhida para manter a força ácida do catalisador, uma vez que a calcinação a temperaturas mais elevadas leva à perda de acidez devido à remoção dos grupos hidroxilas superficiais no material.¹²⁵ De acordo com a literatura, altas temperaturas (> 400 °C) podem causar perda de acidez, devido à remoção de moléculas de água coordenadas (água estrutural) que são responsáveis pela acidez de Brønsted, consequentemente reduzindo a acidez de Brønsted e aumentando a acidez de Lewis.^{124,126} Em óxidos de metais sulfatados, a acidez de Brønsted está relacionada ao grau de hidratação e a temperatura de calcinação é um fator importante para a acidez desses materiais.^{27,127} Na Figura 15 é apresentada uma representação dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis dispostos na superfície dos catalisadores de nióbio sulfatados.

3.1.11. Redução à temperatura programada (TPR)

Para estudar a capacidade de redução dos materiais de nióbio, foi realizado um estudo de redução à temperatura programada (TPR-H₂), mostrado na Figura 24. A redução do óxido de nióbio estrutural (Nb₂O₅), corresponde à redução de Nb⁵⁺ para Nb⁴⁺ que ocorre em uma faixa de temperatura mais alta em torno de 800-1300 °C.^{121,128-134} Esta redução pode ser observada com o pico a 871-878 °C.

Na amostra sulfatada (300-Nb₂O₅/SO₄²⁻), além da redução de Nb⁵⁺ a Nb⁴⁺ a 878 °C, um pico intenso e alargado em aproximadamente 623 °C pode ser atribuído à redução de espécies de sulfato em SO₂ e H₂S.^{99,135-138} A presença do pico referente a redução do enxofre é mais um indicio de que a funcionalização ocorreu, corroborando com outras técnicas utilizadas como análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho e XPS.

Para a amostra Nb₂O₅/PTSA, além das reduções referentes às espécies de nióbio e enxofre aparecem picos de redução a partir de 475 °C que podem ser atribuídos à

decomposição de carbono do material, uma vez que os dados das curvas termogravimétricas (Figura 10) mostram perda de massa referente à decomposição de matéria orgânica usada na funcionalização nessa faixa de temperatura. O detector do equipamento não é capaz de distinguir a decomposição da matéria orgânica e essa decomposição altera a corrente que chega ao detector levando à formação de um sinal.

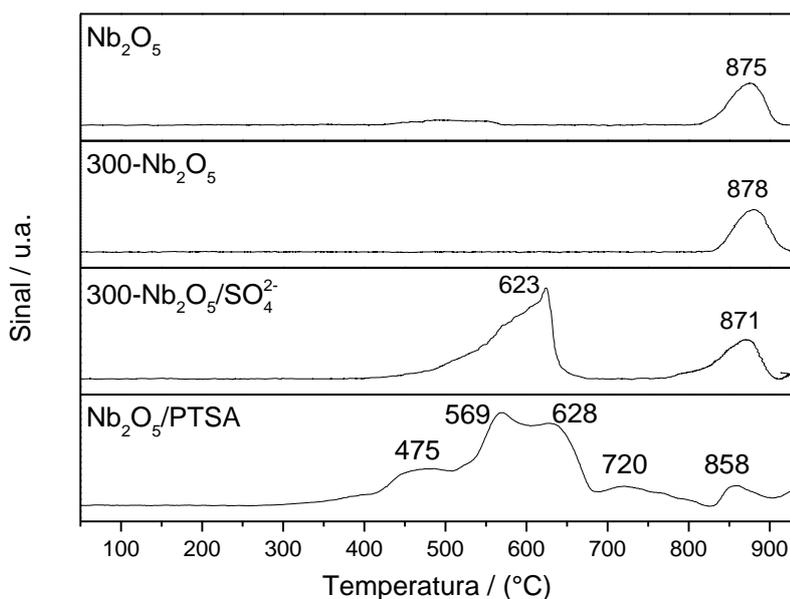


Figura 24. Perfis de redução a temperatura programada das amostras de óxido de nióbio Nb₂O₅, 300-Nb₂O₅, 300-Nb₂O₅/SO₄²⁻ e Nb₂O₅/PTSA.

3.1.12. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A morfologia dos materiais de nióbio foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (Figura 25). Pode-se notar que, como Nb₂O₅ e 300-Nb₂O₅ diferem apenas no tratamento térmico realizado a 300 °C, este tratamento térmico não foi capaz de promover a mudança de fase do nióbio, e não são observadas alterações em sua morfologia (Figura 25-a e 25-b). Com relação aos materiais funcionalizados (Figura 25-c e 25-d) pode-se afirmar que a sulfatação tanto com ácido inorgânico quanto ácido orgânico não foram capazes de produzir alterações perceptíveis na morfologia desses materiais. Para todos os materiais, as micrografias mostram superfícies irregulares características de óxidos sem modificações estruturais identificáveis nas amostras.

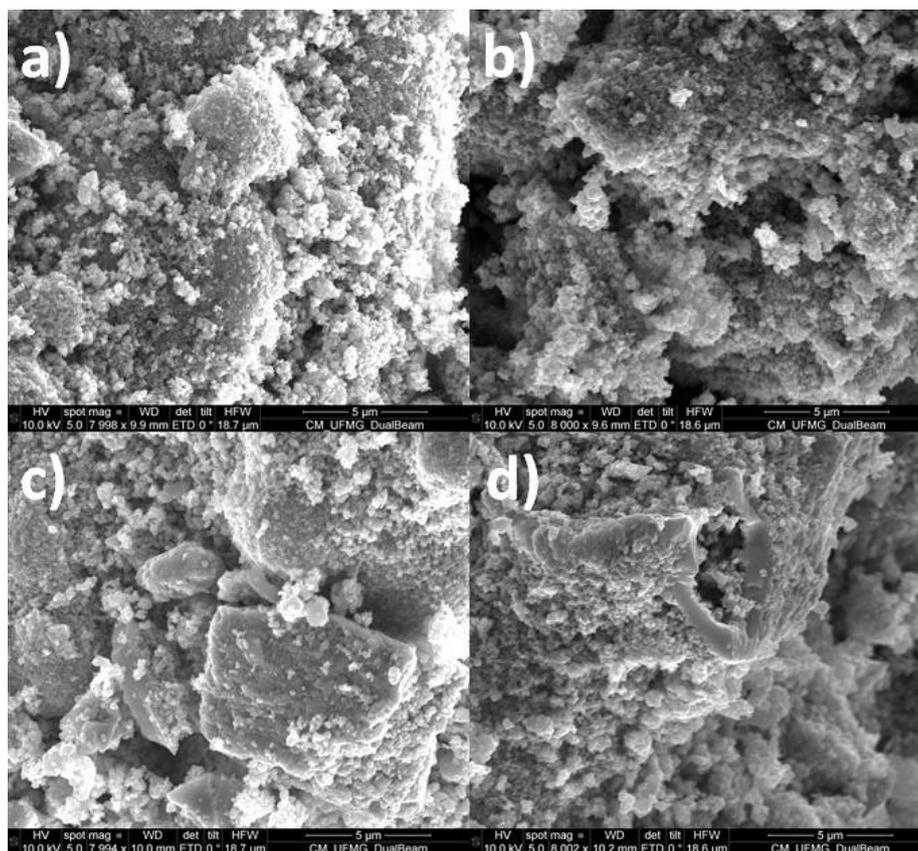


Figura 25. Micrografias por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para amostras de óxido de nióbio (a) Nb_2O_5 , (b) 300- Nb_2O_5 , (c) 300- $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-}$ e (d) $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{PTSA}$.

Por microanálise por energia dispersiva de raios-X (EDS), Figura 26, foi possível identificar que o material de partida, Nb_2O_5 , era predominantemente composto de nióbio e oxigênio. Os espectros EDS para as amostras sulfatadas revelam um alargamento suave de dois picos relacionados ao nióbio devido à presença de enxofre na mesma faixa de energia sobreposta. Todas as amostras apresentam carbono no espectro devido ao pré-tratamento em que as amostras foram recobertas com uma fina camada de carbono.

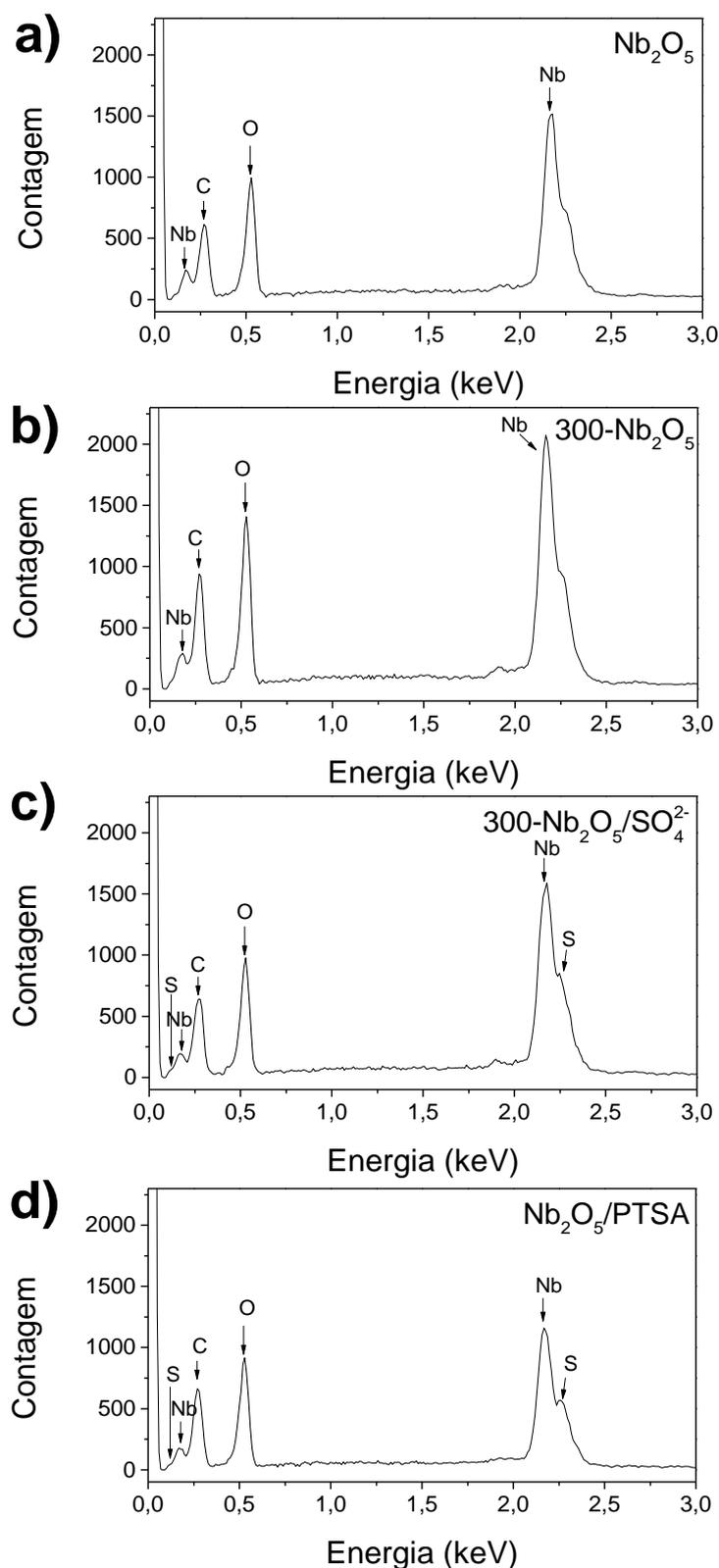
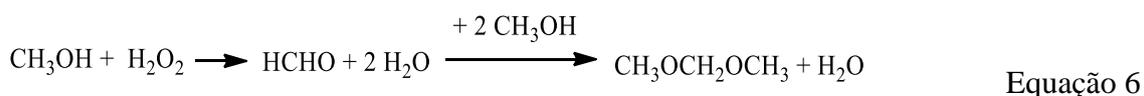


Figura 26. Espectros obtidos por microanálise de raio-X característicos através de energia dispersiva de raios-x (EDS) para amostras de óxido de nióbio Nb_2O_5 (a), $300\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (b), $300\text{-Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-}$ (c) e $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{PTSA}$ (d).

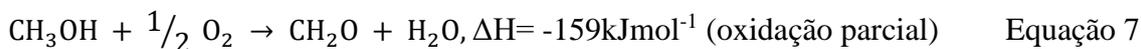
3.2. Testes catalíticos

3.2.1. Reação de oxidação do metanol para produção de dimetoximetano

Os materiais baseados no óxido de nióbio hidratado comercial, HY-340, foram aplicados na reação de oxidação de metanol visando a obtenção do dimetoximetano (DMM), conforme Equação 6. Para isso, foram utilizados 19,8 mg de catalisador que corresponde a 1% em massa em relação a quantidade de metanol, 2,5 mL de metanol e 390 μ L de peróxido de hidrogênio que corresponde a 10% em massa em relação a quantidade de metanol.



Um fator importante que deve ser levado em consideração nesta reação é que a oxidação do metanol deve ser parcial para a formação do formaldeído, então a quantidade de agente oxidante deve ser limitante para evitar o produto de oxidação completa, CO_2 . Existem dois principais caminhos de reação para oxidação do metanol: oxidação parcial ao formaldeído (Equação 7) e oxidação total (Equação 8), sendo que essa última é termodinamicamente favorecida:¹³⁹



Um catalisador ideal para essa reação deve ter características redox suficiente para promover a oxidação parcial do metanol a formaldeído e acidez suficiente para promover a condensação de outras duas moléculas de metanol com o formaldeído.

Cromatogramas típicos obtidos para as reações de oxidação do metanol são mostrados na Figura 27. Um exemplo de cromatograma obtido para o branco reacional (Figura 27-a) e uma para o catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{PTSA}$ (Figura 27-b).

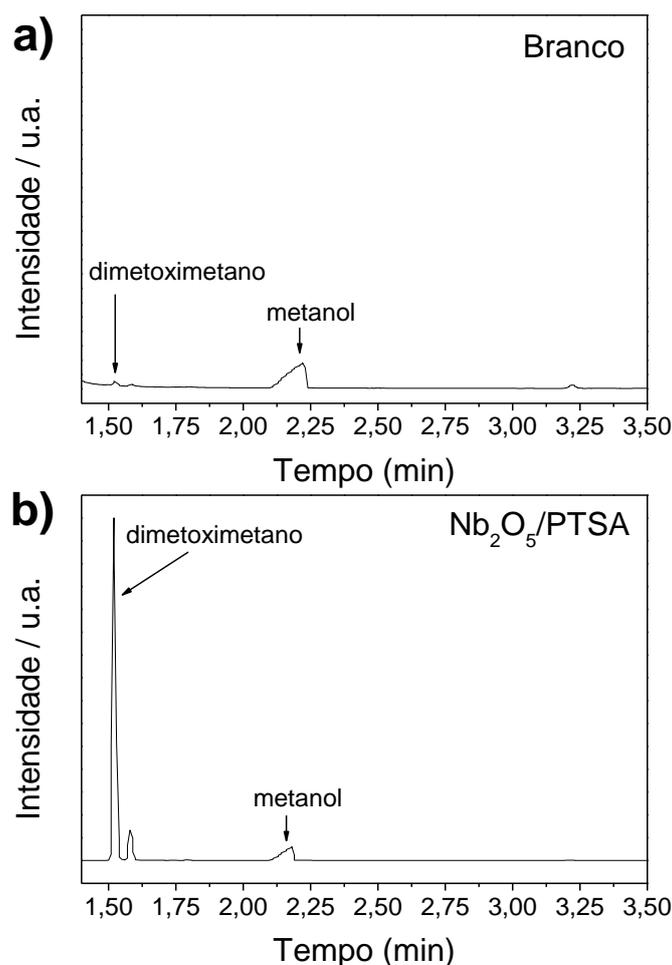


Figura 27. Cromatogramas obtidos para as reações de oxidação de metanol conduzidas por 5 horas a 100 °C utilizando 1% de catalisador e 15% de peróxido de hidrogênio em relação a massa de metanol (1,98 g) para (a) branco (ausência de catalisador) e (b) catalisador Nb₂O₅/PTSA.

Conforme pode ser visto na Figura 28 o primeiro parâmetro que foi avaliado foi a influência da temperatura de reação na conversão do metanol e na seletividade ao dimetoximetano (DMM), que variou de 60°C a 120°C. Todos os materiais apresentaram maiores conversões e seletividades quando comparados ao branco da reação nas mesmas condições (ausência de catalisador). Na temperatura de 60°C quando o metanol não atingiu sua temperatura de ebulição, nota-se uma conversão mais baixa, para os catalisadores estudados variando entre 55 a 59%, do que nas outras temperaturas estudadas e uma menor seletividade ao DMM com valores variando entre 11 e 19%. Na reação realizada a 80 °C, acima do ponto de ebulição do metanol, parte dele está na fase de vapor e, portanto, sua concentração na fase líquida diminui e, como resultado, a conversão diminui. Entretanto, em temperaturas mais altas, 100-120 °C, mesmo que a

temperatura da reação esteja acima do ponto de ebulição do metanol, a pressão no sistema aumenta bastante e parte do metanol retorna à fase líquida e devido ao aumento da energia cinética das moléculas de metanol, a conversão aumenta significativamente a essas temperaturas até 80%, com uma melhora significativa na seletividade ao dimetoximetano, com valores próximos a 100%. Analisando os resultados obtidos pode-se perceber que a temperatura influencia na conversão dos produtos e que é possível ter uma maior conversão de metanol com uma temperatura mais alta, o que está condizente com os dados da literatura, onde uma maior temperatura leva a melhores valores de conversão.^{27,37} Em geral, tanto o material 300-Nb₂O₅/SO₄²⁻ quanto o material Nb₂O₅/PTSA apresentaram os melhores resultados de conversão e seletividade na temperatura de 100 °C. O melhor desempenho desses materiais funcionalizados em relação ao material de partida pode ser justificado pela presença de grupos sulfato observados pelas técnicas de infravermelho XPS, TPR, TPD-NH₃ e piridina. Essas modificações superficiais ajudaram o caminho da reação, visando melhores conversões e seletividade ao produto de interesse.

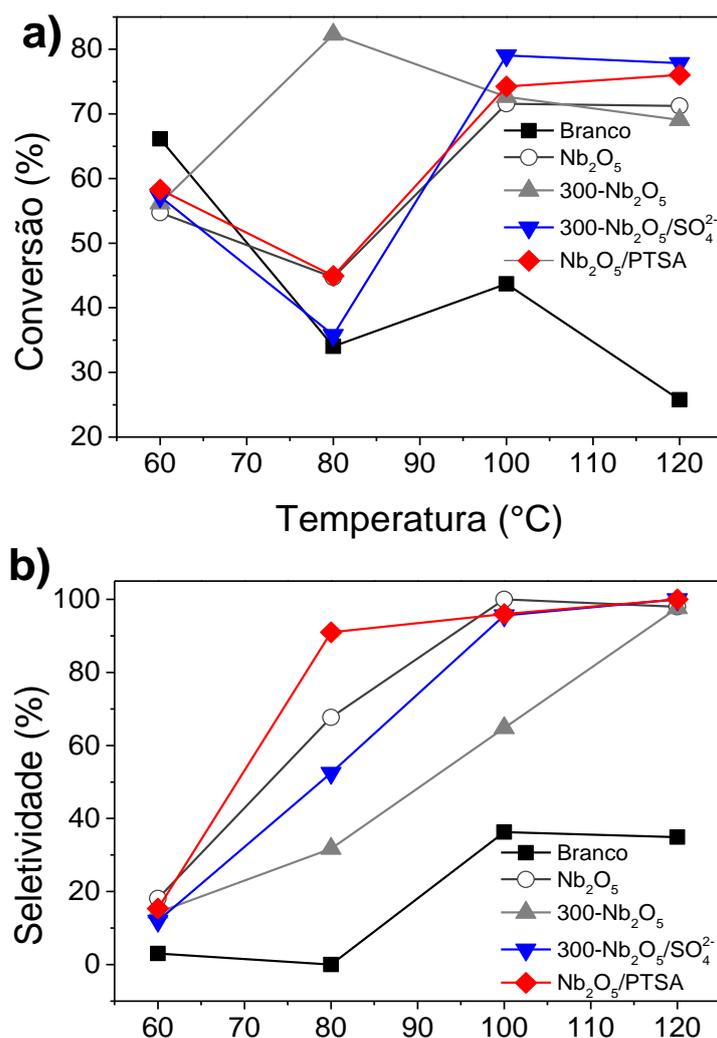


Figura 28. Influência da temperatura na conversão de metanol (a) e seletividade ao dimetoximetano (DMM) (b) após 5h de reação utilizando 1% de catalisador e 10% de peróxido de hidrogênio em relação a massa de metanol (1,98 g).

Após ter definido a melhor temperatura de reação foi realizado um estudo da influência do tempo de reação que foi variado de 30 minutos a 5 horas de reação (Figura 29). Com apenas 30 minutos de reação é possível obter valores de conversão superiores a 50%, no entanto, a seletividade ao dimetoximetano é muito baixa. Isso acontece porque como foi dito anteriormente, para que uma molécula de dimetoximetano seja formada é necessária a oxidação parcial de uma molécula de metanol em formaldeído seguida da condensação de outras duas moléculas de metanol. Provavelmente com apenas 30 minutos de reação o metanol está sendo convertido em formaldeído que é a primeira etapa de reação da obtenção do dimetoximetano (DMM).

Com 300 minutos de reação é possível obter conversões superiores a 85% para os materiais 300-Nb₂O₅/SO₄²⁻ e Nb₂O₅/PTSA, além de seletividade para o DMM em torno

de 90%, esse aumento na seletividade com o aumento do tempo reacional pode ser relacionado com o tempo necessário para a formação de formaldeído seguido pela condensação de outras duas moléculas de metanol para levar à formação do dimetoximetano. Os materiais funcionalizados apresentaram resultados de conversão excelentes independente da funcionalização (ácido inorgânico ou ácido orgânico), em comparação com outros materiais sulfatados na literatura onde os valores de conversão variaram entre 44 e 64%.^{15,31,35,38,39} Sendo que o tempo de reação foi fundamental principalmente para determinar uma maior seletividade nesta reação. Esses resultados indicam que, embora os materiais funcionalizados apresentem menor área superficial e volume de poros (300-Nb₂O₅/SO₄²⁻ - 140 m² g⁻¹, 0,13 cm³ g⁻¹ e Nb₂O₅/PTSA - 119 m² g⁻¹, 0,11 cm³ g⁻¹) quando comparados ao material de partida (Nb₂O₅ - 182 m² g⁻¹, 0,14 cm³ g⁻¹), os locais ativos desses materiais são acessíveis às moléculas de metanol para que a reação ocorra.

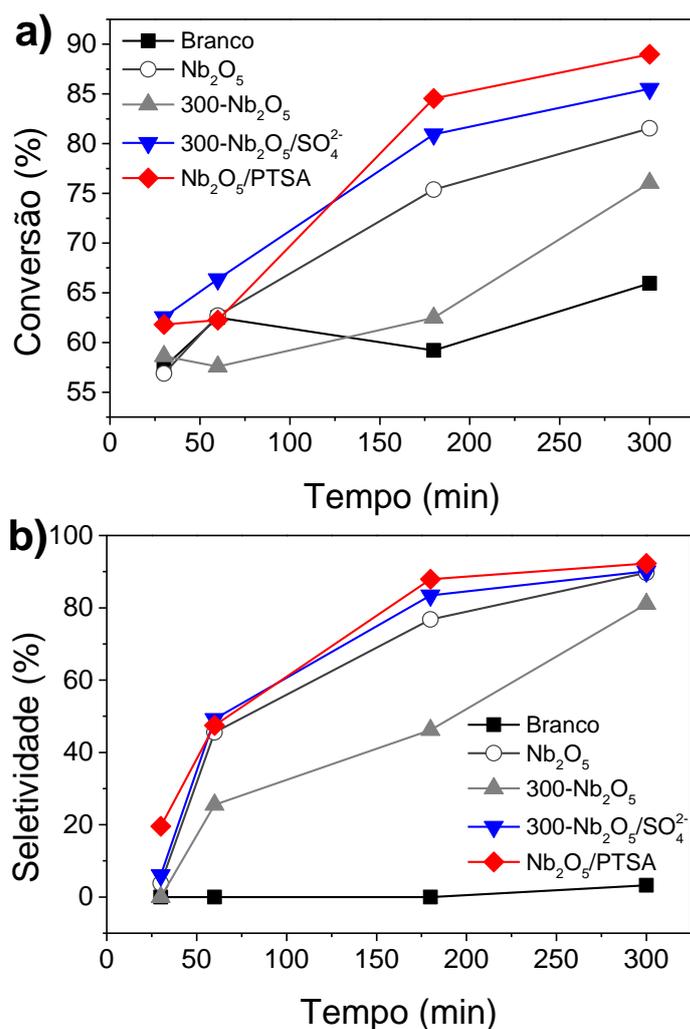


Figura 29. Influência do tempo de reação na conversão do metanol (a) e seletividade ao DMM (b), a 100°C utilizando 1% de catalisador e 10% de peróxido de hidrogênio em relação a massa de metanol (1,98 g).

A quantidade de catalisador presente no meio reacional foi avaliada variando-se a quantidade de 0,5 a 2,0% em massa em relação a quantidade de metanol (Figura 30). É possível observar que, com 0,5% de catalisador, a conversão é superior a 74% e seletividade superior a 70%, tendo destaque os materiais calcinados a 300°C. Provavelmente este comportamento é observado porque quando existe pequenas quantidades de catalisador no meio reacional, a quantidade e o tipo dos sítios ácidos presentes interfere na reação, uma vez que esses materiais apresentam maiores quantidade de sítios ácidos de Lewis devido à remoção dos hidroxilas superficiais com a calcinação. Os valores de conversão para as quantidades de 1 e 1,5% diferem-se muito pouco entre si, já as seletividades podem ser consideradas iguais para todos os materiais levando em

consideração os erros experimentais. Ao aumentar a quantidade de catalisador no meio reacional é possível notar a redução da conversão para os materiais não funcionalizados.

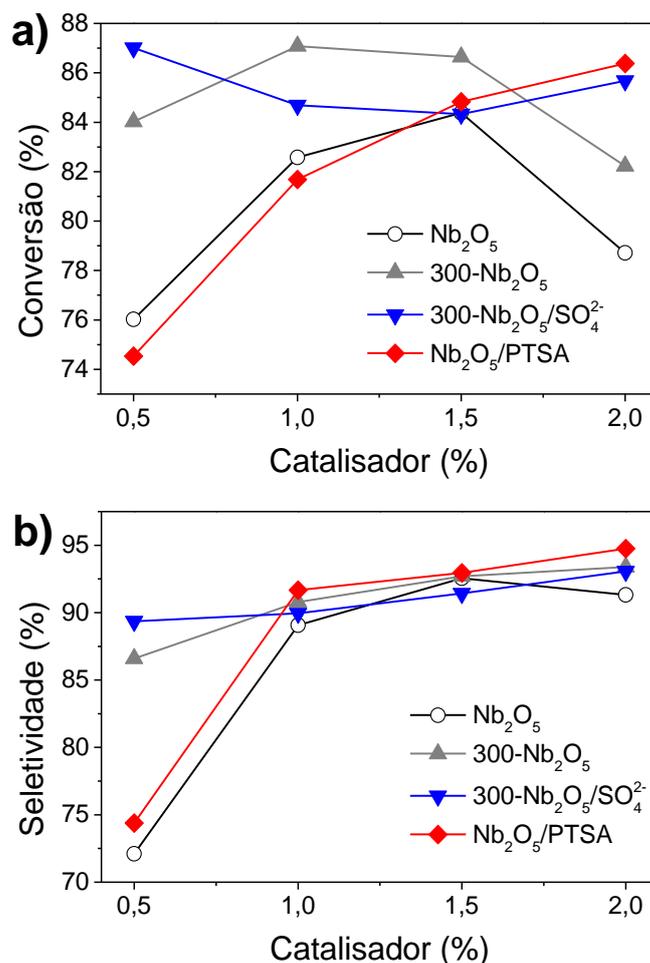


Figura 30. Influência da quantidade de catalisador na conversão do metanol (a) e seletividade ao DMM (b), a 100°C por 5 horas e utilizando 10% de peróxido de hidrogênio em relação a massa de metanol (1,98 g).

Por último foi avaliado a influência da quantidade de peróxido de hidrogênio na conversão e seletividade da reação de obtenção de dimetoximetano em uma só etapa, onde a quantidade de H₂O₂ variou de 0 a 15% em peso em relação ao metanol (Figura 31). O peróxido de hidrogênio funciona como oxidante no meio reacional e como foi visto anteriormente, um excesso do mesmo promoveria a oxidação completa do metanol à CO₂ o que não é desejável. Para esse parâmetro, todos os materiais apresentaram comportamento semelhantes tanto para conversão de metanol quanto para seletividade ao DMM com exceção do branco (ausência de catalisador). Isso indica que as quantidades de oxidante estudadas influenciaram significativamente nos resultados obtidos. Na ausência de peróxido de hidrogênio, apenas 3% de conversão foi observada usando

catalisadores de óxido de nióbio e nenhuma seletividade DMM é observada. Este resultado indica que o peróxido de hidrogênio desempenha um papel essencial na conversão de metanol em dimetoximetano em uma única etapa.

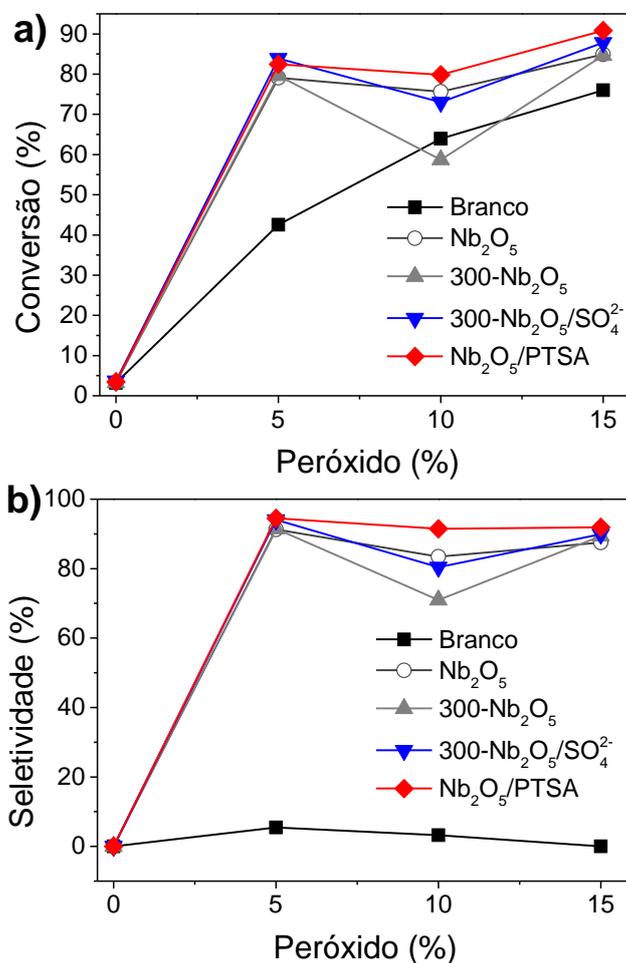


Figura 31. Influência da quantidade de peróxido na conversão do metanol (a) e seletividade ao DMM (b), a 100°C por 5 horas e utilizando 1% de catalisador em relação a massa de metanol (1,98 g).

Em todos os parâmetros analisados (temperatura, tempo, quantidade de catalisador e quantidade de peróxido) os materiais modificados através de sulfatação apresentaram maiores conversões. Isso provavelmente ocorreu devido a maior capacidade redox desses materiais funcionalizados. Além disso, a sulfatação foi capaz de promover aumento na acidez desses materiais, e essa acidez é um fator importante para reação de oxidação de metanol em uma única etapa. Esses resultados referentes a acidez dos materiais estão apresentados na Tabela 6 que mostra os dados de relação entre sítios

ácidos de Brønsted e Lewis (I_B/I_L) a partir dos dados de adsorção de piridina através dos dados de infravermelho, titulação potenciométrica e TPD-NH₃.

A oxidação catalítica do metanol requer a formação de um intermediário do tipo metóxi (-O-CH₃) quimissorvido, o qual é produzido por meio da cisão da ligação O-H das moléculas de metanol, que são posteriormente transformados em espécies de formaldeído como resultado da retirada de hidrogênio de CH₃ por oxigênio ativado. Essa abstração de hidrogênio a partir dos grupos metóxi de superfície ocorre em temperatura elevada. Geralmente os álcoois como metanol ou etanol se adsorvem dissociativamente, através da quebra da ligação O-H, com formação de alcóxido (espécies metoxi ou etoxi) na superfície do catalisador-suporte originando vários produtos intermediários. Sítios ácidos e básicos são necessários na formação de espécies metóxi, enquanto que os sítios redox na superfície do catalisador estão envolvidos na transformação do grupo metóxi no sentido da formação do formaldeído e de outros produtos intermediários, como olefinas leves. O formaldeído é quimissorvido em espécies nucleofílicas com força ácida suficiente, pode interagir com outras moléculas de metanol. A reação do grupo metoxi depende da força do sítio ácido de adsorção, porque a dessorção dos produtos de reação é dificultada por sítios ácidos fortes. A produção de formaldeído requer sítios fracos de Lewis para prevenir a adsorção demasiado forte e uma quantidade relativamente baixa de oxigênio ativo para prevenir a oxidação rápida a ácido fórmico, formiato de metilo, e CO₂.¹³⁹⁻¹⁴¹

A exploração de um mecanismo de reação aceitável é muito importante não apenas para a compreensão fundamental da reação, mas também para a possível comercialização de um método desenvolvido. Como foi visto por Thavornprasert, et al. (2014)¹⁸ e Kaichev, et al. (2016)³⁴ a reação de oxidação de metanol obedece o mecanismo de Mars-van Krevelen¹⁴² que inclui os passos de redução do centro ativo por metanol e suas reoxidações por oxigênio em fase gasosa.

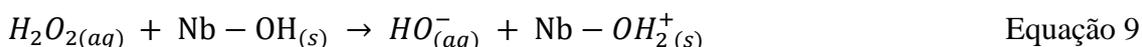
No entanto, como mostrado na Figura 31, quando o peróxido de hidrogênio está ausente, há uma conversão mínima de apenas 3% e não há formação de dimetoximetano indicando que provavelmente a oxidação do metanol com peróxido de hidrogênio nos catalisadores de óxido de nióbio não ocorre por esse mecanismo. Uma vez que o agente oxidante está participando da reação e não é apenas responsável pela regeneração do catalisador.

De acordo com a literatura o Nb₂O₅ apresenta alta capacidade de formar espécies peroxo (O₂²⁻) e superoxo (O₂⁻) ao entrar em contato com o peróxido de hidrogênio. Vários

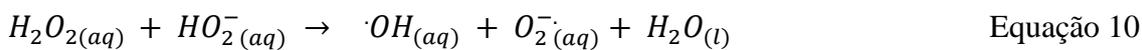
trabalhos descreveram o uso dessas espécies reativas de oxigênio na superfície do Nb₂O₅ reações de oxidação.^{143–145}

Com base nesses estudos, pode-se propor a oxidação do metanol pelas espécies reativas superficiais de peroxo-nióbio ou superoxo-nióbio formadas na superfície da niobia na presença de peróxido de hidrogênio. O dimetoximetano pode ser formado a partir da oxidação do metanol via formação de formaldeído como intermediário.

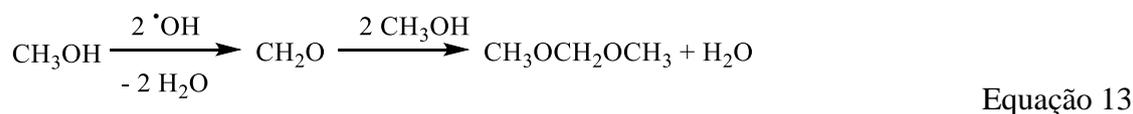
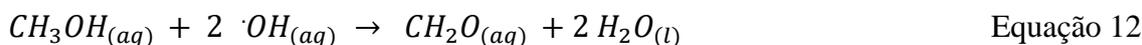
Nas etapas iniciais da reação, a superfície ácida do Nb₂O₅ interage com o peróxido de hidrogênio para formar espécies de hidrosuperóxido (Equação 9).



O segundo papel do Nb₂O₅ é capturar as espécies superoxo O₂^{-•} (e peroxo O₂²⁻) na superfície, levando a um aumento da produção dos radicais hidroxila ([•]OH) (Equação 10), seguido pela captura de espécies superoxo (Equação 11), que desloca substancialmente o equilíbrio (Equação 10) para a direita.



Os radicais hidroxila formados a partir de H₂O₂ participam da desidrogenação do metanol (via abstração de H pelos grupos hidroxila), para formar formaldeído. Sendo este último um intermediário na formação do produto final, o dimetoximetano – DMM (Equações 12 e 13).



Uma das principais vantagens do uso de catalisadores heterogêneos encontra-se no fato de que os mesmos estão em uma fase diferente do meio reacional o que possibilita uma certa facilidade na sua separação. Possibilitando sua reutilização, tornando o processo economicamente vantajoso, pois minimiza os gastos com novos catalisadores e

gera uma menor quantidade de resíduos devido a facilidade de separação dos produtos finais. A capacidade de reuso dos catalisadores foi avaliada para a reação de oxidação do metanol utilizando 1% de catalisador e 15% de peróxido em relação a massa de metanol na temperatura de 100°C por 5 horas sem qualquer tratamento prévio dos catalisadores após cada uso.

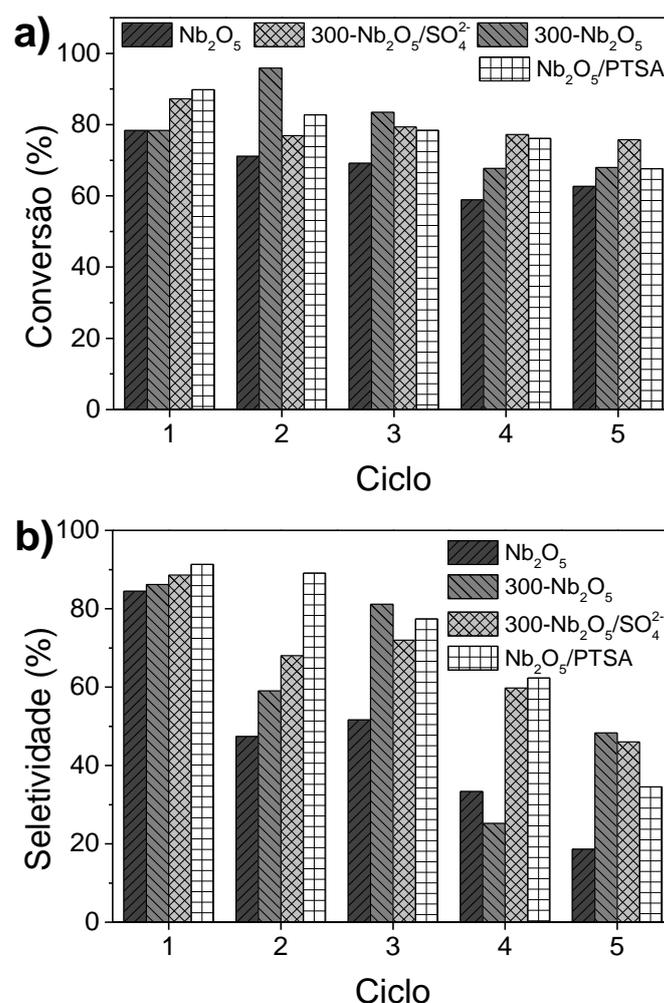


Figura 32. Capacidade de reuso direto, conversão e seletividade, dos catalisadores Nb₂O₅, 300-Nb₂O₅, 300-Nb₂O₅/SO₄²⁻ e Nb₂O₅/PTSA na reação de oxidação de metanol. (Condição: 1% de catalisador e 15% de peróxido de hidrogênio à 100 °C por 5h).

Na Figura 32 observa-se que a conversão do metanol apresentou um valor médio de 80% para os materiais durante até quatro ciclos, com exceção dos materiais Nb₂O₅ e 300-Nb₂O₅ que apresentaram valores de conversão do metanol inferiores aos materiais funcionalizados. Já com relação a seletividade ao dimetoximetano, os materiais apresentam queda à medida que aumenta o uso do catalisador. No entanto, os materiais

funcionalizados apresentam melhor seletividade em relação ao material de partida e podem ser considerados seletivos até o terceiro uso. Como ocorre uma pequena perda na conversão é possível que, provavelmente o metanol esteja sendo convertido nos outros possíveis produtos como por exemplo o formaldeído.

Estes resultados de conversão e seletividade mostram que a funcionalização com ácido inorgânico ou orgânico promoveu uma modificação tanto nos sítios ácidos quanto nas propriedades redox confirmadas por infravermelho com adsorção de piridina, titulação potenciométrica, TPD-NH₃ e TPR. Estas modificações foram de suma importância para o melhor desempenho destes materiais na reação estudada e principalmente para melhorar a quantidade de ciclos que o material permaneceu seletivo em relação ao material de partida que apresentou baixa seletividade desde o segundo uso.

3.2.2. Reação de esterificação do ácido oleico

Para este ensaio foram testados a série de catalisadores de nióbio Nb₂O₅, 300-Nb₂O₅, 300-Nb₂O₅/SO₄²⁻ e Nb₂O₅/PTSA. Conforme visto na Equação 4 o tamanho das moléculas de ácido oleico (2,331 nm) e de oleato de metila (2,325 nm) é bem menor que o diâmetro médio dos poros dos materiais obtidos pelos dados de BJH apresentados na Tabela 5, que foram de 3,6 nm, sugerindo que os sítios catalíticos dos materiais estão totalmente acessíveis para essas moléculas.

O rendimento das reações de esterificação foi obtido através da técnica de RMN de ¹H,¹⁴⁶ onde misturas de oleato de metila puro e ácido oleico foram utilizados para construir uma curva de calibração com concentrações de oleato de metila variando de 0 a 100%. A quantificação feita levando-se em consideração o sinal em 2,3 ppm (B1) referente ao hidrogênio do grupo metilênico α-carbonil, encontrado no triglicerídeo e no metil éster, e o sinal em 3,7 ppm (B2) que é referente ao grupo metóxi, encontrado no metil éster.¹⁴⁶⁻¹⁵⁰ Dessa forma, a razão entre o sinal B2/B1 foi utilizada para a construção da curva de calibração.

Uma análise típica obtida por de RMN de ¹H para a mistura reacional utilizando o material 300-Nb₂O₅/SO₄²⁻ pode ser visto na Figura 33, onde são destacados os sinais B1 e B2 que foram utilizados para dosagem do oleato de metila.

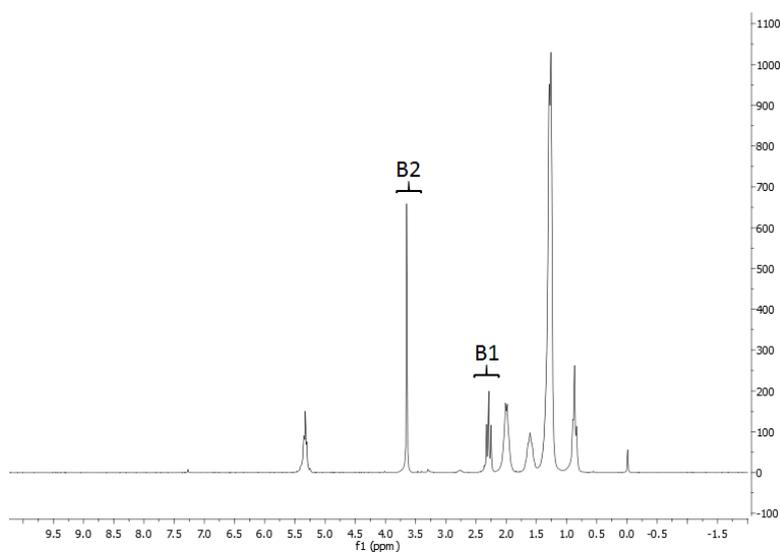


Figura 33. Espectro de RMN de ^1H da amostra produzida utilizando-se uma razão molar de 1:20 ácido oleico:metanol, 5% do catalisador $300\text{-Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-}$, a 100°C , durante 4h, utilizando como solvente CDCl_3 (200MHz).

De maneira semelhante, foram gerados os espectros para a construção da curva de calibração (Figura 34) utilizada para os cálculos de conversão.

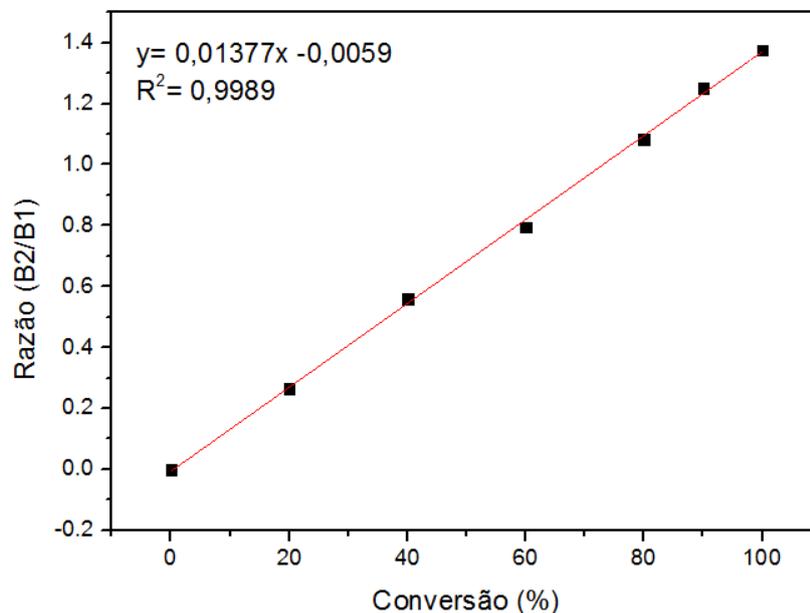


Figura 34. Curva de calibração oleato de metila/ácido oleico a partir dos espectros de RMN de ^1H , utilizando como solvente CDCl_3 (200MHz).

Sabe-se que a conversão do oleato de metila na reação de esterificação pode ser diretamente afetada por cinco fatores que são: relação da quantidade de álcool/óleo,

concentração/quantidade do catalisador, temperatura de reação, tempo de reação e velocidade de agitação durante a reação.^{151,152}

Na Figura 35 foi realizado um estudo em que foram analisados quatro parâmetros que influenciam diretamente na conversão, são eles: temperatura, tempo de reação, razão molar álcool/ácido e quantidade de catalisador. Em todos os gráficos dessa figura é possível notar que a funcionalização tanto com ácido orgânico (pTSA) quanto ácido inorgânico (H_2SO_4) foi eficiente para melhorar a conversão na reação de esterificação, uma vez que o material de partida (Nb_2O_5) e o branco (ausência de catalisador) da reação apresentaram valores bem inferiores de conversão.

É possível observar na Figura 35-a que quanto maior a temperatura, maior a conversão, que variou de 27% a 50 °C para 87% a 100 °C para o material 300- $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-}$ e de 73% a 50 °C para 100% a 100 °C para o material $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{PTSA}$ após 4 horas de reação. Essa variação de temperatura comprova que a reação apresenta comportamento tipicamente endotérmico. Além disso, a atividade catalítica é favorecida aumentando a temperatura, uma vez que o primeiro passo para esterificação é baseado na clivagem de hidrogênio a partir dos sítios ácidos na superfície do catalisador que será ligado ao ácido graxo. Vieira e colaboradores relatam que a conversão aumenta à medida que a temperatura aumenta de 50 °C para 75 °C. Isso foi atribuído ao deslocamento de fase do metanol, que ocorre em temperaturas superiores ao seu ponto de ebulição. No entanto, o aumento da conversão a temperaturas mais elevadas, isto é, de 75 °C para 100 °C, foi atribuído aos efeitos cinéticos e termodinâmicos.¹⁵³

Na Figura 35-b o tempo de reação foi avaliado. Para o material 300- $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-}$ foi possível atingir uma conversão máxima de cerca de 90% em 4 horas de reação (240 minutos), após esse tempo, a conversão permanece constante. Para o material $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{PTSA}$ o máximo de conversão é atingido com apenas uma hora de reação.

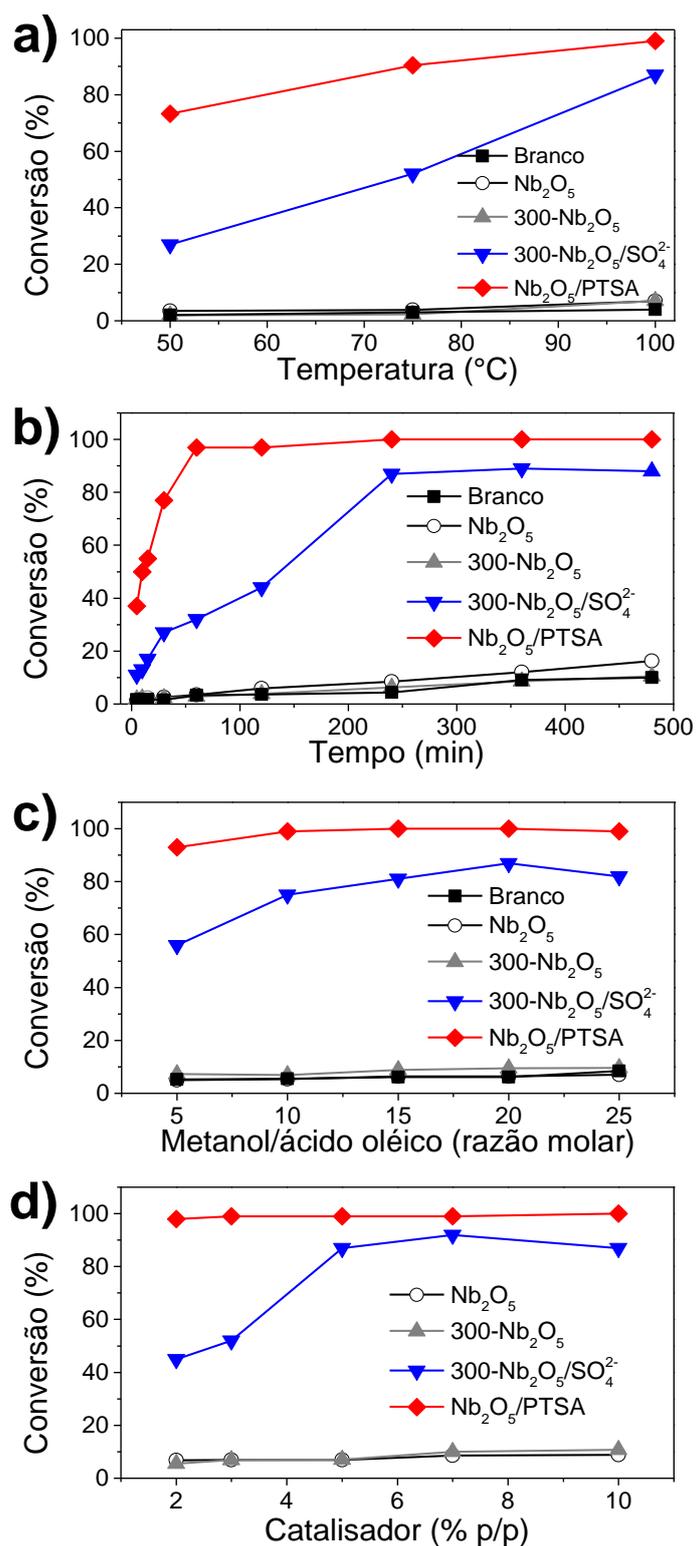


Figura 35. Conversão da reação de esterificação do ácido oleico com metanol: (a) efeito da temperatura de reação (5% catalisador, razão molar de metanol/ácido oleico 20:1, 4h de reação); (b) tempo de reação (5% catalisador, razão molar de metanol/ácido oleico 20:1, 100°C); (c) variação da razão molar de metanol/ácido oleico (5% catalisador, 100°C, 4h de reação), e (d) quantidade de catalisador (razão molar de metanol/ácido oleico 20:1, 100°C, 4h de reação).

A razão molar de ácido oleico/metanol foi avaliada na Fig. 35-c. O melhor resultado foi obtido para a razão ácido oleico/metanol de 1:20 para ambos os materiais (300-Nb₂O₅/SO₄²⁻ e Nb₂O₅/PTSA), indicando um aumento na conversão devido ao excesso de metanol no tempo de reação estudado mostrando que um excesso de álcool é necessário para deslocar o equilíbrio da reação levando a formação do éster. No entanto, uma quantidade de álcool superior a 1:20 é capaz de promover o recobrimento dos sítios ácidos, o que impede a protonação do ácido oleico e, conseqüentemente, leva a uma menor conversão.^{154,155} Deste modo, a melhor conversão foi obtida a 100 °C após 4 horas de reação e uma razão molar ácido oleico/metanol de 1:20.

A quantidade de catalisador necessária para obter a maior conversão foi estudada, variando-se a quantidade de 2 a 10% em peso, como pode ser visto na Figura 35-d. Observando esse gráfico, nota-se que a porcentagem de 2% consegue-se um máximo de conversão para o catalisador Nb₂O₅/PTSA, no entanto, a quantidade de 5% em massa é ideal do ponto de vista econômico da reação para os dois materiais (300-Nb₂O₅/SO₄²⁻ e Nb₂O₅/PTSA). Quando a quantidade de catalisador aumenta excessivamente, nenhum aumento na conversão é observado. Isso ocorre porque há uma quantidade ideal de catalisador a ser usada, resultando em uma conversão mais alta com uma taxa de reação inicial rápida.¹⁵⁶ Este comportamento de decréscimo na conversão com excesso de catalisador (apenas para o material 300-Nb₂O₅/SO₄²⁻) também foi observado por outros autores, o que se justifica pelo aumento da viscosidade da mistura reacional e isso reduz o contato superficial entre os sítios ativos do catalisador heterogêneo e os reagentes.^{151,157,158}

Sabe-se que a quantidade e a força dos sítios ácidos podem desempenhar um papel significativo na conversão do ácido oleico. Portanto, as melhores conversões dos catalisadores 300-Nb₂O₅/SO₄²⁻ e Nb₂O₅/PTSA podem ser justificadas pela maior quantidade de sítios de Brønsted, conforme observado pelos dados da adsorção de piridina (Tabela 6). Os materiais 300-Nb₂O₅/SO₄²⁻ e Nb₂O₅/PTSA apresentaram uma relação I_B/I_L de 2,0 e 3,18, respectivamente, superior ao observado para os demais catalisadores. A explicação para os catalisadores serem mais ativos, poderia ser justificada pelo fato de que, a impregnação de grupos sulfatados sobre a superfície do óxido gera sítios ácidos adicionais na superfície deste sólido, com força melhorada. De fato, a acidez destes materiais é atribuída à formação de vários sítios ácidos de Brønsted

que estão próximos aos sítios ácidos de Lewis. Sabe-se que a interação entre os sítios ácidos de Brønsted e Lewis pode aumentar a força do primeiro.

A partir dos resultados apresentados podemos inferir que a funcionalização com grupos ácidos é um fator determinante para a maior conversão, uma vez que a área superficial específica do material funcionalizado é menor (300-Nb₂O₅/SO₄²⁻ é 140 m² g⁻¹ e Nb₂O₅/PTSA é 119 m² g⁻¹), quando comparada com os demais. Além disso, a molécula de ácido oleico apresenta um diâmetro de 0,55 nm (programa Gaussian 09) que é muito pequeno em comparação com o diâmetro médio dos poros dos catalisadores (3,6 nm - Tabela 5). Isto significa que a maioria das moléculas de ácido oleico pode acessar os poros dos catalisadores.

Estes resultados são excelentes, uma vez que a conversão apresentada pelos catalisadores heterogêneos 300-Nb₂O₅/SO₄²⁻ e Nb₂O₅/PTSA são compatíveis com os resultados obtidos por catalisadores homogêneos usados neste tipo de reação como ácido sulfúrico (96% de conversão a 55 °C por 4 horas de reação) ou ácido clorídrico (97% de conversão a 70 °C durante 2 horas de reação).^{159,160}

Além disso, comparando os resultados obtidos neste trabalho com outros resultados na literatura utilizando diferentes catalisadores (Tabela 7), podemos observar uma maior frequência de turnover (TOF) em aproximadamente a mesma temperatura e tempo de reação. Deve-se notar que o TOF de 300-Nb₂O₅/SO₄²⁻ e do Nb₂O₅/PTSA é significativamente maior do que dos outros catalisadores. Esse melhor resultado está diretamente relacionado à quantidade de sítios ácidos presentes na reação, mostrando que, os catalisadores desse trabalho, mesmo estando presente em menor quantidade, são mais eficientes. A frequência de turnover (TOF) em baixas conversões (até 50%) foi calculada a partir da quantidade de oleato de metila formada, sob o tempo de reação de 2 h e quantidade de sítios ácidos, usando a fórmula abaixo:

$$TOF = \frac{(mmol_{inicial} A. O.) \times (\% \text{ conversão} / 100)}{(mmol NH_3 g^{-1}) \times (g \text{ de catalisador}) \times \text{tempo (min)}}$$

Tabela 7. Esterificação de ácido oleico (AO) com metanol e diferentes catalisadores.

Catalisador	Catalisador %m ^a	mmol ácido g ⁻¹	Álcool/AO razão molar	Tempo de reação (h)	Temp. (°C)	Conversão (%)	TOF* (10 ⁻³ min ⁻¹)
300- Nb ₂ O ₅ /SO ₄ ²⁻	5	0,97	20	2	100	44	267,9
Nb ₂ O ₅ /PTSA	9	2,2 ^f	20	0,25	100	55	1181,2
SO ₃ H-bearing material carbonáceo	17	1,8	25	1	95	62 ¹⁶¹	120
Hβ ^b	3	0,68	10	1	100	7 ¹⁶²	18
Ácido nióbio (Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O)	100	0,32	33	2	80	6 ¹⁶³	0,0009
Amberlyst-15	100	4,7	33	2	80	48 ¹⁶³	0,0026
AC-SO ₃ H ^c	100	1,02	33	2	80	70 ¹⁶³	0,7
DPBP-SO ₃ H ^d	100	0,58	33	2	80	8 ¹⁶³	0,58
MPCs-1.0- SO ₃ H ^e	100	1,43	33	2	80	50 ¹⁶³	0,88

**Initial turnover frequency* (TOF, min⁻¹) foi calculada através do número de mol de ácido graxo convertido por mol de sítios ácidos do catalisador por minuto.

^a Catalisador % massa relatado para quantidade de ácido oleico. ^b tipo de zeolita, ^c carbono ativado sulfonado, ^d material carbonáceo sintetizado por pirolise direta de casca de banana (DPBP) sulfonado, e ^e carbono magnético poroso (MPCs) sulfonado. ^f Valor obtido através da titulação potenciométrica.

Geralmente materiais sulfatados apresentam maiores quantidades de sítios ácidos de Brønsted que são favoráveis para reações de esterificação. Em trabalho realizado por Serio e colaboradores (2008)⁴⁵ foi observado que catalisadores ácidos com maior quantidade de sítios de Brønsted são capazes de protonar o grupo carbonila dos ácidos graxos levando à formação de carbonila protonada (Figura 36).

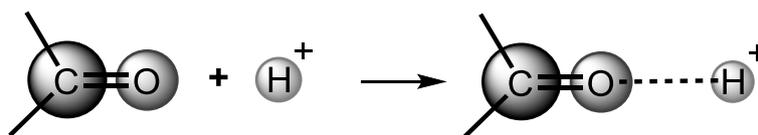


Figura 36. Protonação do grupo carbonila de ácidos graxos por um ácido de Brønsted. (Serio et al., 2008).

Levando essas informações em consideração, um mecanismo de reação de esterificação de ácido de Brønsted pelo catalisador de óxido de nióbio sulfatado foi proposto na Figura 37 (esquerda), onde o par de elétrons da carbonila do ácido oleico abstrai um próton do sítio de Brønsted do catalisador, formando a carbonila protonada, que é suscetível ao ataque nucleofílico do metanol, seguido por um rearranjo na molécula. A seguir, uma molécula de água é liberada e a dupla ligação carbonila é reestabelecida. O catalisador é então regenerado através da abstração do próton da carbonila protonada, levando à formação do oleato de metila.

A literatura mostra que os sítios ácidos de Lewis também podem atuar nas reações de esterificação.^{164,165} Além disso, esses sítios, quando combinados com sítios ácidos de Brønsted, podem promover o aumento da atividade catalítica por meio de um efeito sinérgico. Em óxidos sulfatados, a superacidez é atribuída à formação de vários sítios ácidos de Brønsted que são adjacentes aos sítios ácidos de Lewis e ambos os sítios tendem a aumentar a acidez desses catalisadores.^{165,166} O sítio ácido de Lewis aparece devido ao efeito indutivo exercido pelo sulfato em relação ao íon metálico deficiente de elétrons. No entanto, os sítios ácidos de Brønsted são formados pela presença de água, como discutido anteriormente e observado na Figura 15.

A esterificação através dos sítios de Lewis é menos eficaz do que aquela que ocorre através dos sítios de Brønsted, no entanto, como pode ser visto na Figura 37 (direita), o par de elétrons da carbonila do ácido se liga ao sítio ácido de Lewis do catalisador levando a quebra da dupla ligação carbono-oxigênio e ocorrendo um rearranjo na estrutura. Esse rearranjo leva à formação de um carbocátion que é suscetível ao ataque nucleofílico do metanol, com um novo rearranjo e levando à saída de uma molécula de água, seguida pela formação do éster e regeneração do catalisador.

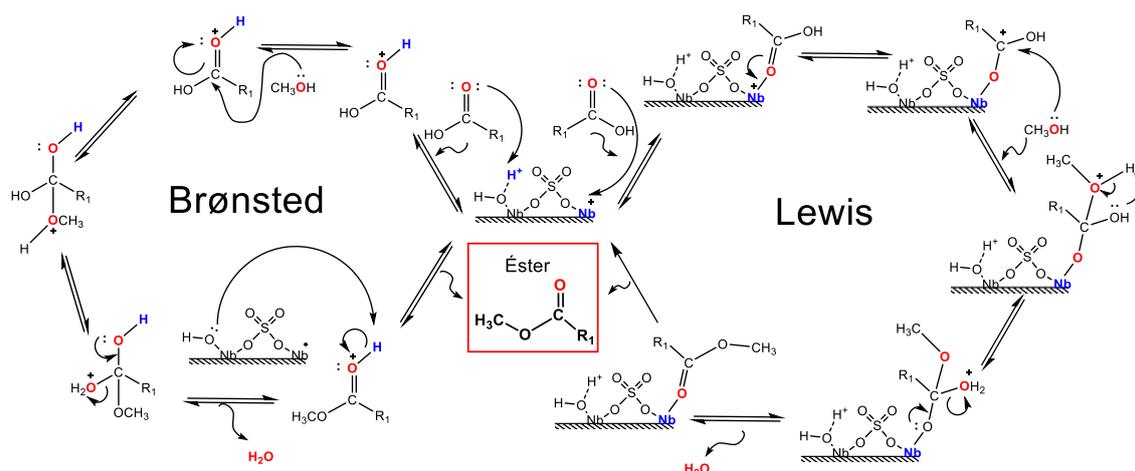


Figura 37. Proposta de mecanismo de esterificação do ácido oleico por ácidos de Brønsted (esquerda) e Lewis (direita) do catalisador 300-Nb₂O₅/SO₄²⁻.

Para determinação da ordem de reação de esterificação, a concentração de metanol não foi considerada, uma vez que foi utilizada em excesso e sua concentração pode ser considerada inalterada ao longo do processo.^{153,164} Assim, a ordem e a taxa da reação estão relacionadas apenas à concentração de ácido oleico presente. Como a taxa de reação depende apenas da concentração de ácido oleico, a reação foi considerada de pseudo-primeira ordem.

A lei da velocidade de primeira ordem é escrita pela equação:

$$\frac{-d[AO]}{dt} = k[AO] \quad \text{Equação 14}$$

Onde [AO] está relacionado com a concentração de ácido oleico e k é a constante de velocidade da reação. O sinal negativo da derivada está relacionado ao consumo de ácido oleico à medida que a reação avança. Esta lei de taxa pode ser rearranjada e integrada, fornecendo as equações 15 e 16:

$$\frac{d[AO]}{[AO]} = -kdt \quad \rightarrow \quad \ln[AO] = -kt + \text{constante} \quad \text{Equação 15}$$

$$\ln[AO] = -kt + \ln[AO]_0 \quad \text{Equação 16}$$

Assim, ao traçar um gráfico de $\ln [AO]$ versus tempo, podemos obter o valor da constante de taxa de pseudo-primeira ordem através da inclinação do gráfico.

Como a concentração de reagente (AO) diminui à medida que a reação se desenvolve e a concentração de oleato de metila (OM) aumenta, a lei de velocidade para ambos é a mesma, mas com sinais opostos.

A cinética de reação de a conversão do oleato de metila foi estudada em diferentes temperaturas (Figura 38).

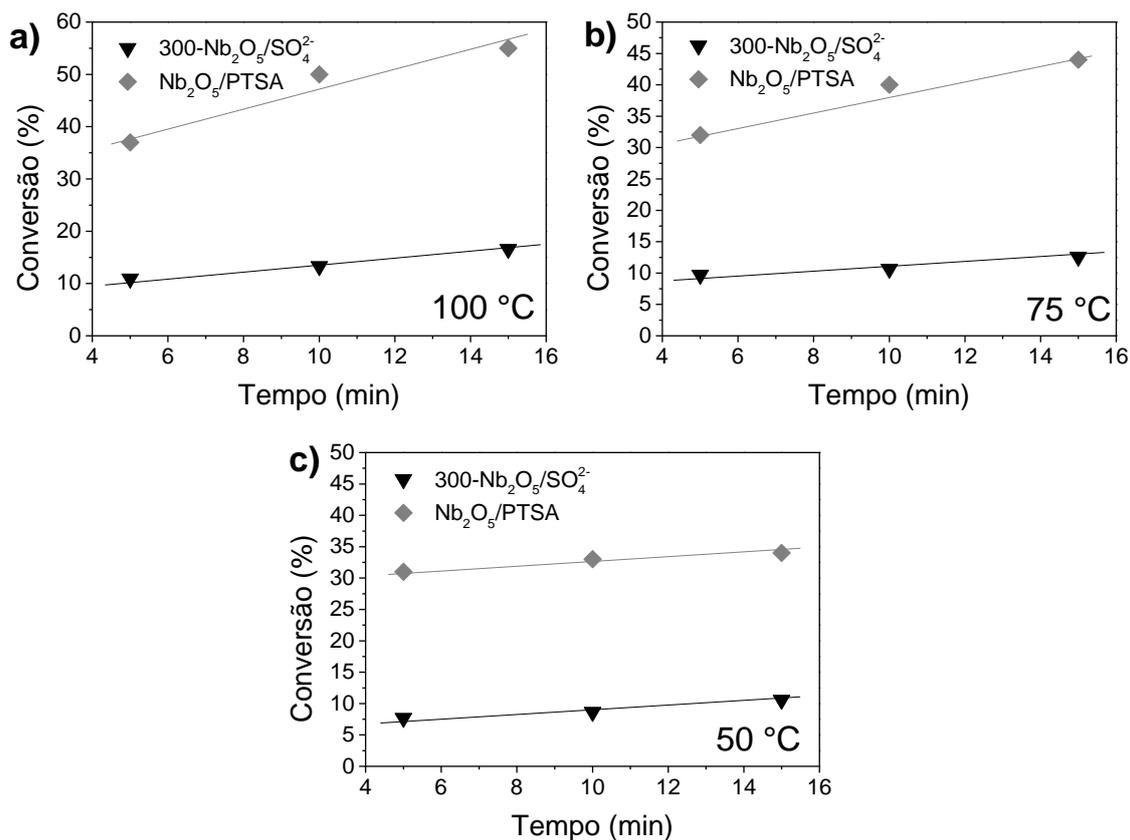


Figura 38. Conversão do oleato de metila na reação de esterificação em diferentes temperaturas utilizando a razão molar ácido oleico: metanol=1:20, 5% em massa dos materiais 300-Nb₂O₅/SO₄²⁻ e Nb₂O₅/PTSA.

Trabalhando com reações de primeira ordem, é mais conveniente usar tempos de meia-vida em vez da constante de velocidade. A meia-vida é simplesmente o tempo necessário para que metade da quantidade inicial de ácido oleico (AO) reaja. No final de uma meia-vida, 50% das moléculas iniciais permanecem na solução. Assim, ajustando (16) também podemos obter o valor de $t_{1/2}$.

$$t_{1/2} = \ln 2/k$$

Equação 17

A partir dos dados cinéticos (Figura 38) foi possível determinar as constantes de velocidade em três diferentes temperaturas e seus respectivos tempos de meia-vida (Tabela 8). A partir desses dados observa-se que as velocidades de reação dependem da temperatura de reação e é possível obter uma velocidade mais alta e um menor tempo de meia vida a uma reação de temperatura mais alta.

Tabela 8. Constantes de velocidade e tempo de meia vida para a reação de esterificação com os catalisadores 300-Nb₂O₅/SO₄²⁻ e Nb₂O₅/PTSA na razão molar ácido oleico/metanol 1:20 com 5% de catalisador em diferentes temperaturas.

Catalisador	Temp. (°C)	k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	R ²
300-Nb ₂ O ₅ /SO ₄ ²⁻	100	0,042	17	0,99
	75	0,026	27	0,98
	50	0,008	90	0,99
Nb ₂ O ₅ /PTSA	100	0,040	17	0,99
	75	0,032	22	0,95
	50	0,008	90	0,99

Finalmente, a energia de ativação da metanólise do ácido oleico em oleato de metila pode ser determinada pela equação de Arrhenius:

$$k = Ae^{-(E_a/RT)} \quad \text{Equação 18}$$

Que pode ser linearizada como:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad \text{Equação 19}$$

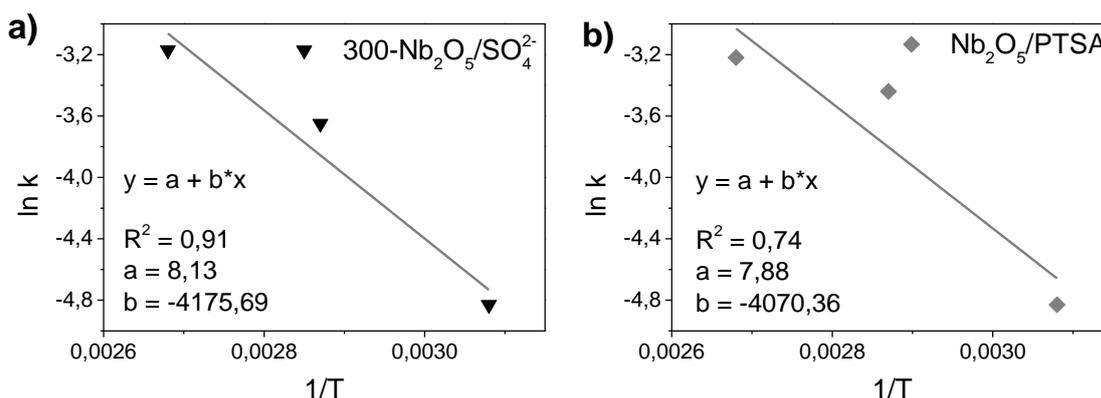


Figura 39. Ln K em função da temperatura para a reação de esterificação do ácido oleico na presença dos catalisadores (a) 300-Nb₂O₅/SO₄²⁻ e (b) Nb₂O₅/PTSA.

A partir do gráfico da Figura 39 é possível determinar a energia de ativação da reação através do coeficiente ($-E_a/R$), onde R é a constante de gás e corresponde a 8,314 J K⁻¹ mol⁻¹.

O valor de energia de ativação para a reação na presença do material 300-Nb₂O₅/SO₄²⁻ material foi de 34,7 kJ mol⁻¹ e para o material Nb₂O₅/PTSA foi de 33,8 kJ mol⁻¹ o que indica que os catalisadores apresentam valores semelhantes de energia de ativação nas mesmas condições de reação. Na ausência do catalisador, o valor encontrado foi de 68,4 kJ mol⁻¹, o que comprova que a presença do óxido de nióbio sulfatado tanto com ácido inorgânico quanto com ácido orgânico foi capaz de alterar o trajeto da reação, levando a uma diminuição na energia de ativação.

Ao comparar nossos resultados com aqueles encontrados na literatura, por exemplo, usando o catalisador homogêneo ácido 4-dodecilbenzenosulfônico, com uma energia de ativação de 58,5 kJ mol⁻¹, observa-se que o óxido de nióbio sulfatado apresenta melhor resultado.¹⁵²

A capacidade de reutilização de catalisadores heterogêneos é um aspecto importante a ser analisado em qualquer processo industrial, pois possibilita a redução de custos, tornando a produção economicamente viável. A capacidade de reuso dos catalisadores 300-Nb₂O₅/SO₄²⁻ e Nb₂O₅/PTSA foi avaliada para a reação de esterificação de ácido oleico na razão molar de ácido oleico:metanol de 1:20 e 5% em peso de catalisador em relação a massa de ácido oleico. Os catalisadores foram reutilizados diretamente sem nenhum tratamento prévio após cada uso, desta forma, esperamos tornar o processo ainda mais econômico e vantajoso. O reuso direto sem tratamento é pouco

estudado, visto que, a maioria dos catalisadores relatados na literatura sofre algum processo de lavagem e secagem após seu uso.¹⁶⁷⁻¹⁷⁰

Os resultados na Figura 40 mostram que o catalisador $300\text{-Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-}$ permanece muito ativo após cinco ciclos de reação com uma perda mínima de conversão nos ciclos subsequentes de reação resultando em 92%, 88%, 88% e 85% de conversão, respectivamente. Enquanto que o catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{PTSA}$ apresentou conversões de 98%, 90%, 39% e 12%, respectivamente. Indicando que após o terceiro ciclo reacional o catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{PTSA}$ perde sua atividade.

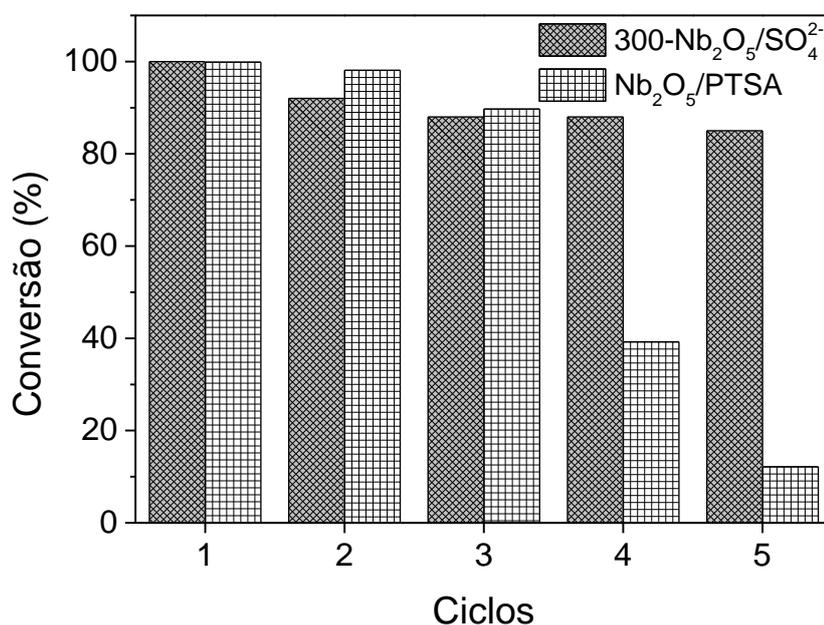


Figura 40. Capacidade de reuso e conversão dos catalisadores $300\text{-Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{PTSA}$ na reação de esterificação do ácido oleico. (Condição: razão molar metanol: ácido oleico 1:20 com 5% de catalisador a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 h).

Após os cinco ciclos reacionais, os catalisadores foram submetidos à caracterizações por meio de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e análise térmica para tentar explicar o que poderia ter acontecido com os mesmos após a reação.

Essa perda de atividade catalítica observada na Figura 40 foi associada à obstrução dos poros por moléculas de ácido oleico e oleato de metila adsorvidas na superfície dos materiais, o que deixa os sítios ativos dos catalisadores inacessíveis para continuar auxiliando na conversão completa do ácido oleico em oleato de metila, como pode ser visto no espectro infravermelho da Figura 41. O catalisador $300\text{-Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-}$ após os ciclos exibe bandas de estiramento correspondente a carbonila do ácido carboxílico a uma

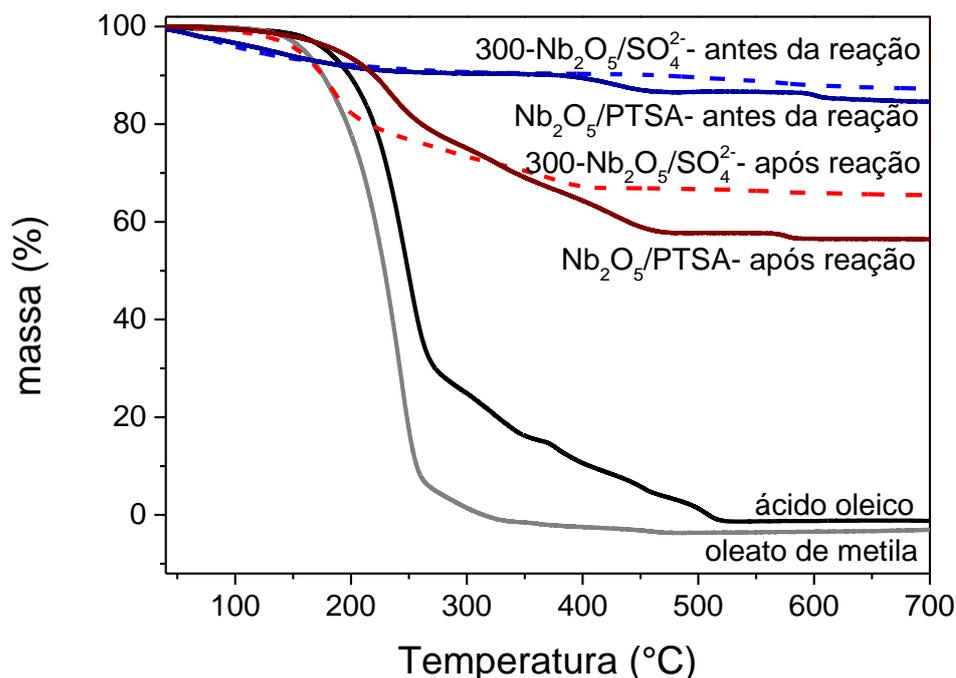


Figura 42. Perfis de análise térmica dos catalisadores 300-Nb₂O₅/SO₄²⁻ e Nb₂O₅/PTSA antes e após cinco ciclos reacionais.

3.2.3. Reações de oxidação de quinolina

A quinolina é um contaminante nitrogenado comumente encontrado em combustíveis líquidos derivados do petróleo, como gasolina e diesel. Contaminantes do petróleo são normalmente difíceis de serem oxidados porque o contaminante encontra-se na fase orgânica (combustível) e o oxidante normalmente utilizado está em fase aquosa, formando um sistema bifásico. Portanto, a oxidação da quinolina foi estudada em um sistema bifásico, utilizando o peróxido de hidrogênio como oxidante. As reações de oxidação de quinolina, foram realizadas a temperatura ambiente, utilizando 30 mg de catalisador e 15 mL de solução de quinolina em ciclohexano nas concentrações de 50, 150 e 250 mg L⁻¹ de N. Após um tempo de contato de duas horas da solução com o material, para eliminar os efeitos da adsorção, adicionou-se 5 mL de água e 320 µL de H₂O₂ e a reação foi acompanhada por 5 horas.

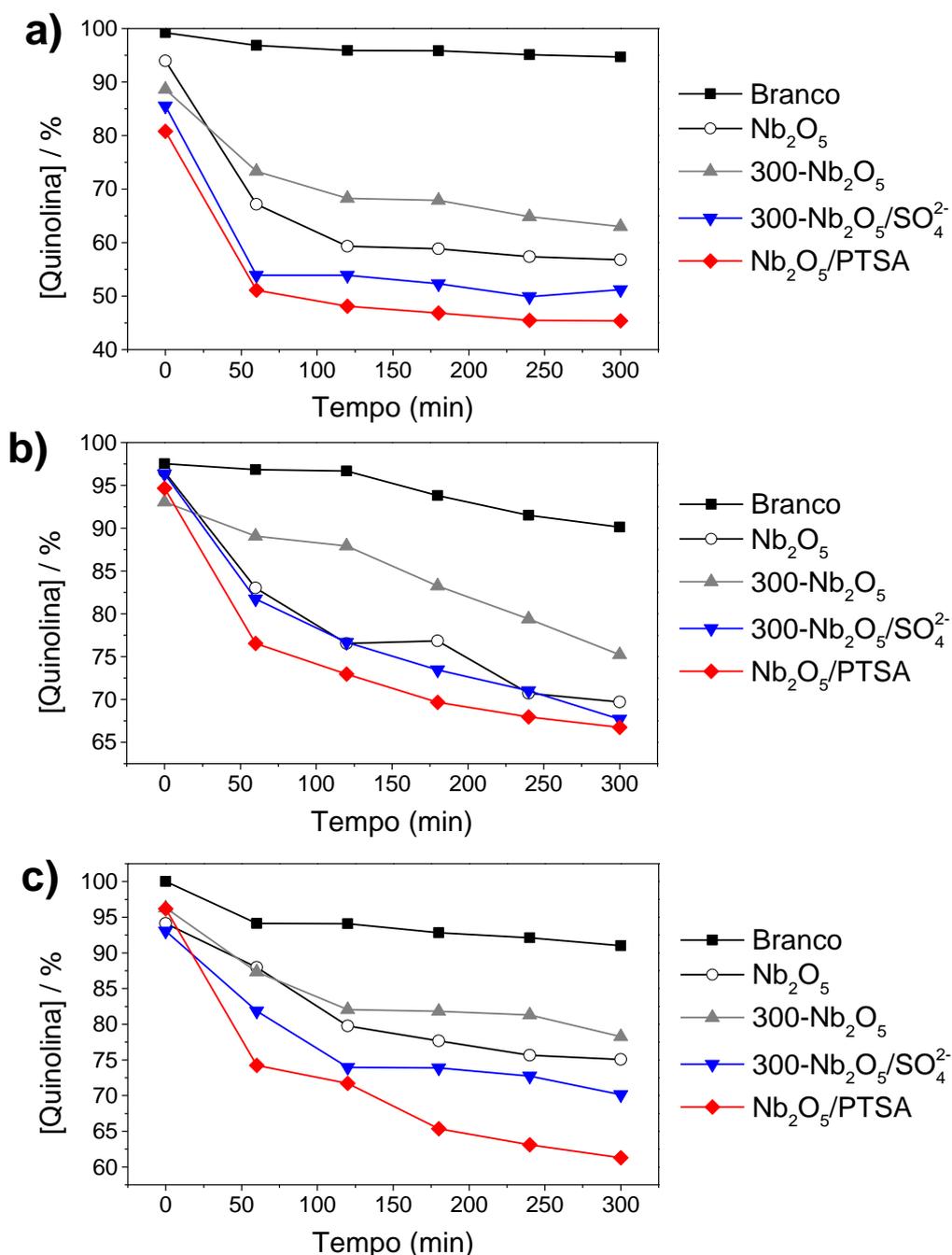


Figura 43. Cinética de oxidação de quinolina usando diferentes catalisadores de baseados em nióbio com diferentes concentrações; a) 50 mg L⁻¹, b) 150 mg L⁻¹ e c) 250 mg L⁻¹.

Na Figura 43 encontram-se as cinéticas da fase orgânica das reações de oxidação de quinolina utilizando os materiais com nióbio, juntamente com o branco reacional (ausência de catalisador). Para todas as três concentrações analisadas os materiais apresentam maior oxidação de quinolina do que o branco reacional. Na concentração de 50 mg L⁻¹ (Figura 43-a) os materiais 300-Nb₂O₅/SO₄²⁻ e Nb₂O₅/PTSA promovem uma reação de oxidação muito rápida nos primeiros 60 minutos de reação, com

aproximadamente 50% de remoção da quinolina presente na fase orgânica. Em todas as concentrações o material $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{PTSA}$ apresentou melhor desempenho que os demais, este fato pode ser justificado pelo mesmo apresentar um menor caráter hidrofílico promovendo uma melhor interação entre a fase orgânica contendo a quinolina e a fase aquosa contendo o oxidante.

Para comprovar o menor caráter hidrofílico do material $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{PTSA}$ foi realizada medidas do ângulo de contato em um dispositivo Phoenix Mini Ângulo de Contato SEO que possui uma lente de 25 mm, usando uma agulha de 0,3048 mm com água à temperatura ambiente de 20 °C para formação de gota. A figura 44 mostra a imagem usada na medição do contato do ângulo encontrando um ângulo interno médio de 25,1 graus para a amostra de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{PTSA}$, demonstrando que o tratamento resultou em um aumento na hidrofobicidade do material em relação à água. Para o material de partida (Nb_2O_5) este ângulo era zero, o que já era esperado, uma vez que a maioria das superfícies metálicas são hidrofílicas.¹⁷¹⁻¹⁷³

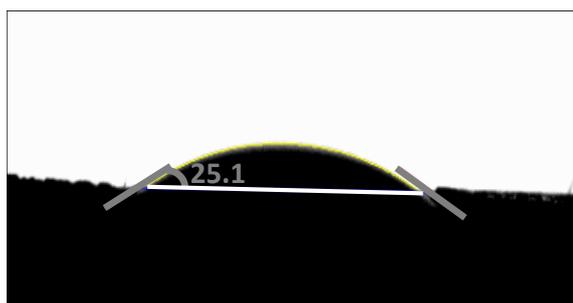


Figura 44. Medições de ângulo de contato de gotículas de H_2O na superfície $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{PTSA}$.

Dessa forma, devido ao aumento da hidrofobicidade acredita-se que o material $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{PTSA}$ consiga atuar simultaneamente com a fase orgânica contendo o contaminante a ser oxidado e a fase aquosa contendo o peróxido de hidrogênio conforme ilustrado na Figura 45.

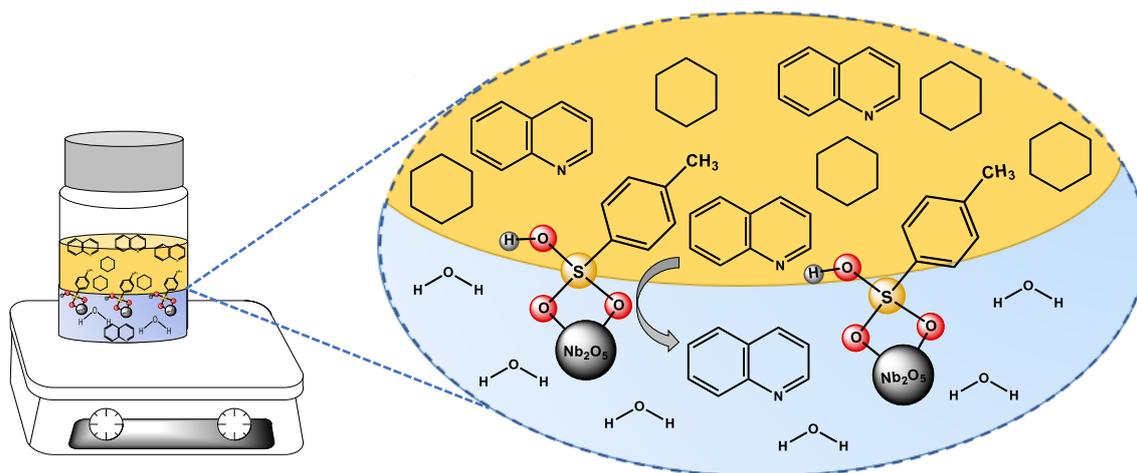


Figura 45. Representação esquemática da interação do catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{PTSA}$ e a reação bifásica contendo quinolina e peróxido de hidrogênio.

Esses resultados se mostram satisfatórios uma vez que catalisadores que tem sido estudados nessa reação de desnitrogenação oxidativa (ODN) como carbono poroso com TiO_2 não apresentou oxidação de quinolina utilizando uma solução de 5000 mg L^{-1} em n-octano em meio ácido (que auxilia na degradação) numa temperatura de 50°C .⁷⁵ Os autores desse trabalho justificaram a ineficiência deste catalisador para degradar esta molécula devido a quinolina apresentar uma alta estabilidade e baixa densidade eletrônica nos átomos de nitrogênio da molécula.

A respeito da densidade eletrônica da molécula de quinolina (Figura 46), segundo uma pesquisa realizada por Lawrence, revelou que as posições 2, 4, 5 e 7 são passíveis de ataque nucleofílico, enquanto as posições 1, 3, 6 e 8 são propensas ao ataque eletrofílico.¹⁷⁴ Isso faz com que esta molécula forneça diversos produtos devido à clivagem do ciclo, bem como a formação de polímeros devido à presença de radicais.

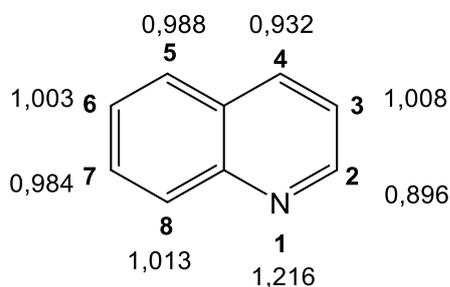


Figura 46. Mapeamento da densidade eletrônica da molécula de quinolina. Adaptado.¹⁷⁴

Após 300 minutos de reação, a parte aquosa da reação bifásica foi analisada por Espectrometria de Massas com ionização por Paper Spray (PS-MS) conforme pode ser visto na Figura 47. O espectro obtido para a solução padrão de quinolina em água mostra

um sinal forte em $m/z = 130$, que está relacionado com a quinolina protonada que aparece em todas as amostras, possivelmente relacionado à migração para a fase aquosa, uma vez que é parcialmente solúvel em água.

Após 300 minutos de reação com peróxido de hidrogênio, na presença de catalisador, aparecem alguns sinais de m/z 146, 168, 178 e 194 (Figura 47), o que pode indicar etapas de hidroxilações sequenciais da molécula de quinolina.^{55,63} Singh e colaboradores¹⁷⁵ propuseram um mecanismo para a oxidação da quinolina em meio aquoso, onde observaram que o papel principal na oxidação da quinolina é desempenhado pelo H_2O_2 ativado na superfície dos catalisadores de metais de transição. Nesse mecanismo, a adsorção de H_2O_2 ocorre no óxido de metal de transição, seguida de sua decomposição em radicais $\cdot OH$ que podem atuar na oxidação de moléculas orgânicas como a quinolina.

Dessa forma, os resultados de PS-MS obtidos neste trabalho sugerem que catalisador favorece fortemente a decomposição de H_2O_2 com radicais como intermediários e conseqüentemente a oxidação da quinolina com hidroxilações sucessivas. Esses resultados também indicam que o mecanismo de oxidação através do ataque de $\cdot OH$ gerado pela decomposição do peróxido de hidrogênio está ocorrendo de forma significativa. Resultados semelhantes foram encontrados nos trabalhos de Martins e colaboradores⁷³ e Mambrini e colaboradores.⁶³ Assim, os intermediários de quinolina oxidados, sendo mais polares, migram para a fase aquosa. As estruturas esquemáticas para os intermediários hidroxilados da oxidação da quinolina são propostas na Figura 48.

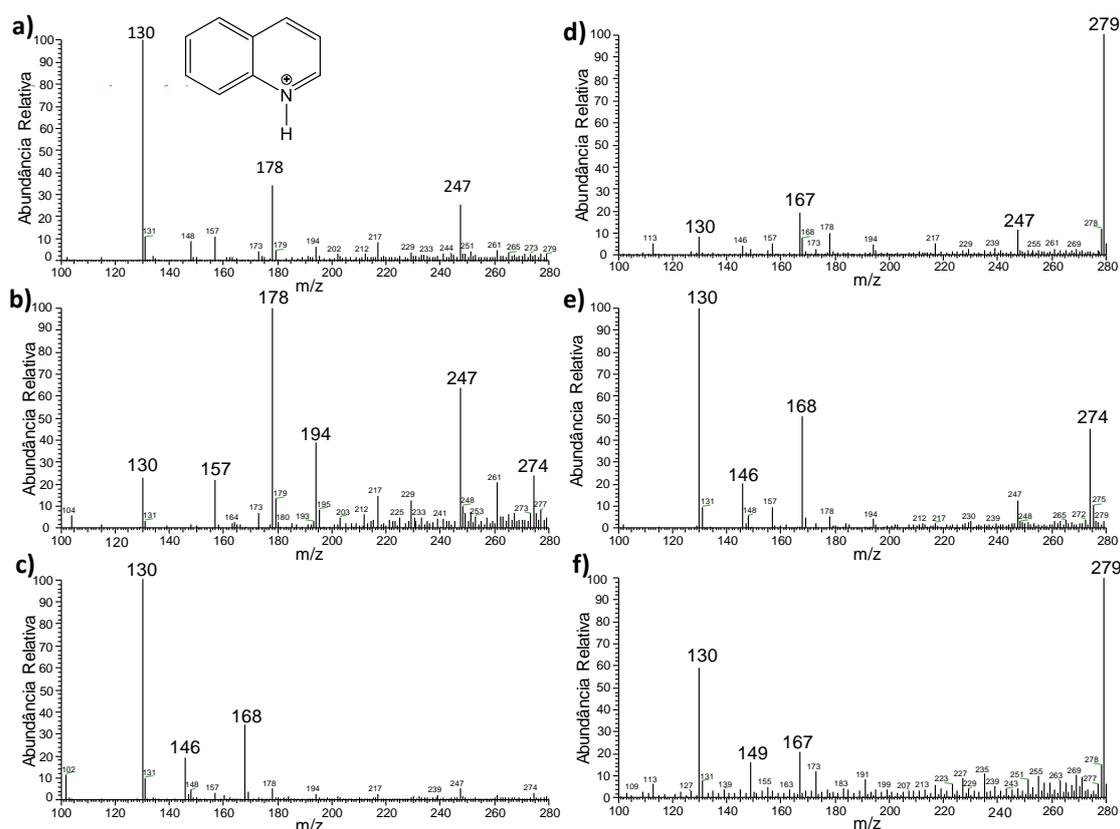


Figura 47. Espectro de massas (PS-MS) no modo positivo para o monitoramento do (a) padrão de quinolina 50 mg L^{-1} e depois de 300 minutos de reação na presença de (b) ausência de catalisador, (c) Nb_2O_5 , (d) $300\text{-Nb}_2\text{O}_5$, (e) $300\text{-Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-}$ e (f) $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{PTSA}$.

Os sinais gerados em $m/z = 274$ e 279 na presença dos catalisadores baseados em nióbio podem estar relacionados também com a polimerização da quinolina que pode ser favorecida pelos sítios ácidos de Brønsted formados na superfície do catalisador devido à troca iônica. Estes sítios ácidos de Brønsted são comumente conhecidos por catalisar reações de polimerização.⁷³

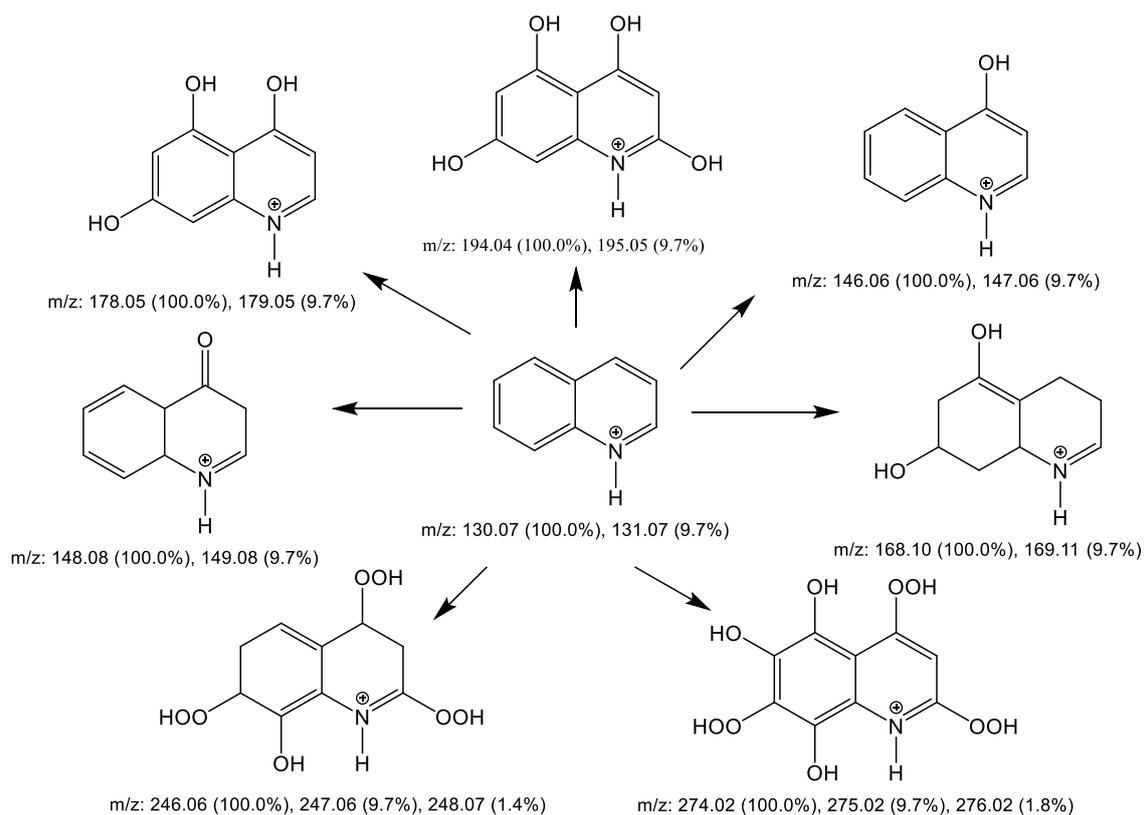


Figura 48. Representação esquemática dos intermediários propostos para oxidação de quinolina ($m/z=130$) com peróxido de hidrogênio.

As reações envolvidas na oxidação bifásica de quinolina na presença dos materiais baseados em nióbio se mostraram bastante promissoras para a degradação da quinolina, removendo até 50% do contaminante.

CAPÍTULO 4

Conclusão

4. CONCLUSÃO

Devido à preocupação com o esgotamento das reservas naturais de petróleo e o aumento de seu consumo em todo mundo, busca-se cada vez mais maneiras para minimizar este problema. Uma forma alternativa de se gastar uma menor quantidade de combustível seria aumentar sua eficiência de combustão através da adição de aditivos, assim a energia gerada seria melhor aproveitada. Além disso, combustíveis derivados de petróleo apresentam muitos contaminantes como enxofre e nitrogênio, que ao serem queimados, provocam poluição atmosférica devido à liberação de gases como SO_x e NO_x que pode acarretar em diversos problemas ambientais como a redução da camada de ozônio e chuva ácida, que poderiam ser solucionados com a purificação desses combustíveis. Outra forma de tentar amenizar esse problema seria a produção de biocombustíveis oriundos de fontes de energia renováveis. Esta preocupação e estas três possíveis alternativas para minimizar este problema motivaram o desenvolvimento deste trabalho.

A funcionalização do óxido de nióbio com grupos sulfato foi possível pela reação do óxido de nióbio com ácido sulfúrico e solução de ácido *para*-toluenosulfônico (pTSA). A caracterização dos catalisadores após modificação demonstrou a presença de grupos sulfato via análise de FTIR e TPR. Esta modificação não afetou significativamente a morfologia do material nem sua área superficial do $300\text{-Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-}$ ($140\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) e do $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{PTSA}$ ($119\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) ou tamanho médio dos poros de 3,6 nm. Esta morfologia permite a acessibilidade de moléculas grandes, tais como a molécula de ácido oleico, com cerca de 2,3 nm de comprimento, ao sítio ativo do catalisador. Além disso, a sulfatação promoveu aumento na acidez de Brønsted, o que foi confirmado pela titulação e pelo infravermelho com piridina, levando a maiores conversões das reações estudadas.

Em relação a reação de oxidação do metanol, os materiais de nióbio se apresentaram como materiais promissores tanto na conversão com valores acima de 80% quanto na seletividade ao dimetoximetano (DMM) com valores próximos a 100%, onde a inclusão de grupos sulfatos acarretaram em uma modificação da propriedade redox dos catalisadores.

Para a esterificação do ácido oleico com metanol tanto a amostra de nióbio sulfatada com ácido inorgânico ($300\text{-Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-}$) quanto a amostra sulfatada com ácido orgânico ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{PTSA}$) obtiveram um desempenho excelente, chegando a 92% e 100% de conversão, respectivamente, o que é compatível com resultados apresentados por catalisadores ácidos homogêneos, com a vantagem de serem catalisadores heterogêneos

que facilitam a recuperação e reutilização dos mesmos. Nesta reação, o catalisador 300-Nb₂O₅/SO₄²⁻ demonstrou uma boa capacidade de reuso direto por 5 ciclos sem qualquer lavagem prévia com uma atividade significativa. Porém, para o catalisador Nb₂O₅/PTSA, apesar de se tratar de um catalisador sólido que é facilmente removido do meio reacional, sua capacidade de reuso ainda é limitada, o que faz com que estudos sobre sua reutilização sejam necessários.

Os resultados mostram que o óxido de nióbio sulfatado pode ser preparado através de rota sintética simples, mostrando-se muito promissor para ser utilizado em reações de esterificação que requerem alta acidez de Brønsted, além de apresentar uma boa capacidade de reutilização direta, o que é economicamente mais vantajoso.

Para a reação de desnitrogenação oxidativa, os catalisadores 300-Nb₂O₅/SO₄²⁻ e Nb₂O₅/PTSA promoveram uma remoção de quinolina da fase orgânica de aproximadamente 50%. Além disso, os resultados da fase aquosa obtidos por Espectrometria de Massas com ionização por Paper Spray (PS-MS) sugerem que os catalisadores favorecem a decomposição de H₂O₂ com radicais como intermediários e conseqüentemente a oxidação da quinolina com hidroxilações sucessivas, levando a formação de produtos mais oxidados.

Portanto, os catalisadores preparados neste trabalho foram capazes de atuar de maneira eficiente nas três reações estudadas podendo ser utilizados em diversas reações da cadeia de combustíveis com resultados satisfatórios. Os materiais baseados em nióbio apresentaram uma alta conversão e seletividade na reação de oxidação de metanol, que visa a produção de dimetoximetano que é considerado um aditivo para o diesel. Os materiais foram capazes de produzir biodiesel que é considerado um combustível oriundo de fontes renováveis através da reação de esterificação do ácido oleico. E ainda, foram capazes de promover a formação de produtos mais oxidados através da reação de desnitrogenação oxidativa de quinolina que simula um contaminante nitrogenado da gasolina e do diesel.

Além da importância ambiental deste trabalho, visando tecnologias para melhorar a eficiência e diminuir a emissão de poluentes atmosféricos gerados por combustíveis fósseis, bem como sua substituição por biocombustíveis, deve-se ressaltar ainda o impacto econômico para a aplicação de materiais de nióbio como catalisadores em reações de interesse industrial. Afinal, o Brasil é detentor da maior parte das reservas de nióbio distribuída mundialmente, cerca de 98%, e o mesmo é comercializado geralmente como ligas metálicas que possuem menor valor agregado.

CAPÍTULO 5

Referências Bibliográficas

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Griffith, W. P.; Morris, P. J. T. Chemist and Discoverer of Niobium. *Notes Rec. R. Soc. J. Hist. Sci.* **2003**, *57* (3), 299–316.
- (2) Brauer, V. G. Die Oxyde Des Niobs. *Zeitschrift fur Anorg. und Allg. Chemie* **1941**, No. 248, 1–31.
- (3) De Sairre, M. I.; Bronze-Uhle, É. S.; Donate, P. M. Niobium(V) Oxide: A New and Efficient Catalyst for the Transesterification of β -Keto Esters. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46* (15), 2705–2708.
- (4) Nico, C.; Monteiro, T.; Graça, M. P. F. Niobium Oxides and Niobates Physical Properties: Review and Prospects. *Prog. Mater. Sci.* **2016**, *80*, 1–37.
- (5) Nowak, I.; Ziolk, M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* **1999**, *99* (12), 3603–3624.
- (6) Nowak, I. Frontiers in Mesoporous Molecular Sieves Containing Niobium: From Model Materials to Catalysts. *Catal. Today* **2012**, *192* (1), 80–88.
- (7) Turco, R.; Aronne, A.; Carniti, P.; Gervasini, A.; Minieri, L.; Pernice, P.; Tesser, R.; Vitiello, R.; Di Serio, M. Influence of Preparation Methods and Structure of Niobium Oxide-Based Catalysts in the Epoxidation Reaction. *Catal. Today* **2015**, *254*, 99–103.
- (8) Oliveira, H. S.; Almeida, L. D.; De Freitas, V. A. A.; Moura, F. C. C.; Souza, P. P.; Oliveira, L. C. A. Nb-Doped Hematite: Highly Active Catalyst for the Oxidation of Organic Dyes in Water. *Catal. Today* **2015**, *240* (PA), 176–181.
- (9) Oliveira, L. C. A.; Gonçalves, M.; Guerreiro, M. C.; Ramalho, T. C.; Fabris, J. D.; Pereira, M. C.; Sapag, K. A New Catalyst Material Based on Niobia/Iron Oxide Composite on the Oxidation of Organic Contaminants in Water via Heterogeneous Fenton Mechanisms. *Appl. Catal. A Gen.* **2007**, *316* (1), 117–124.
- (10) Alves, A. R.; Coutinho, A. dos R. The Evolution of the Niobium Production in Brazil. *Mater. Res.* **2015**, *18* (1), 106–112.
- (11) Thavornprasert, K.; Capron, M.; Jalowiecki-Duhamel, L.; Dumeignil, F. One-Pot 1,1-Dimethoxymethane Synthesis from Methanol: A Promising Pathway over Bifunctional Catalysts. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 958–970.
- (12) Carvalho, L.; Furusjö, E.; Kirtania, K.; Wetterlund, E.; Lundgren, J.; Anheden, M.; Wolf, J. Techno-Economic Assessment of Catalytic Gasification of Biomass Powders for Methanol Production. *Bioresour. Technol.* **2017**, *237*, 167–177.
- (13) Zhang, Q.; Tan, Y.; Liu, G.; Yang, C.; Han, Y. Promotional Effects of Sm₂O₃ on

- Mn-H₄SiW₁₂O₄₀/SiO₂ Catalyst for Dimethyl Ether Direct-Oxidation to Dimethoxymethane. *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, *20* (4), 1869–1874.
- (14) Sathiyagnanam, A. P.; Saravanan, C. G. Effects of Diesel Particulate Trap and Addition of Di-Methoxy-Methane, Di-Methoxy-Propane to Diesel on Emission Characteristics of a Diesel Engine. *Fuel* **2008**, *87* (10–11), 2281–2285.
- (15) Lu, X.; Qin, Z.; Dong, M.; Zhu, H.; Wang, G.; Zhao, Y.; Fan, W.; Wang, J. Selective Oxidation of Methanol to Dimethoxymethane over Acid-Modified V₂O₅/TiO₂ Catalysts. *Fuel* **2011**, *90* (4), 1335–1339.
- (16) Zhu, R.; Wang, X.; Miao, H.; Yang, X.; Huang, Z. Effect of Dimethoxy-Methane and Exhaust Gas Recirculation on Combustion and Emission Characteristics of a Direct Injection Diesel Engine. *Fuel* **2011**, *90* (5), 1731–1737.
- (17) Badmaev, S. D.; Pechenkin, A. A.; Belyaev, V. D.; Sobyenin, V. A. Hydrogen Production by Steam Reforming of Dimethoxymethane over Bifunctional CuO-ZnO/ γ -Al₂O₃ Catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40* (40), 14052–14057.
- (18) Thavornprasert, K. arpha; Capron, M.; Jalowiecki-Duhamel, L.; Gardoll, O.; Trentesaux, M.; Mamede, A. S.; Fang, G.; Faye, J.; Touati, N.; Vezin, H.; et al. Highly Productive Iron Molybdate Mixed Oxides and Their Relevant Catalytic Properties for Direct Synthesis of 1,1-Dimethoxymethane from Methanol. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *145*, 126–135.
- (19) Pechenkin, A. A.; Badmaev, S. D.; Belyaev, V. D.; Sobyenin, V. A. Performance of Bifunctional CuO-CeO₂/ γ -Al₂O₃ Catalyst in Dimethoxymethane Steam Reforming to Hydrogen-Rich Gas for Fuel Cell Feeding. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *166–167*, 535–543.
- (20) Banchemo, M.; Gozzelino, G. Nb₂O₅-Catalyzed Kinetics of Fatty Acids Esterification for Reactive Distillation Process Simulation. *Chem. Eng. Res. Des.* **2015**, *100*, 292–301.
- (21) De Araújo Gonçalves, J.; Ramos, A. L. D.; Rocha, L. L. L.; Domingos, A. K.; Monteiro, R. S.; Peres, J. S.; Furtado, N. C.; Taft, C. A.; Aranda, D. A. G. Niobium Oxide Solid Catalyst: Esterification of Fatty Acids and Modeling for Biodiesel Production. *J. Phys. Org. Chem.* **2011**, *24* (1), 54–64.
- (22) Zhang, L.; Cui, Y.; Zhang, C.; Wang, L.; Wan, H.; Guan, G. Biodiesel Production by Esterification of Oleic Acid over Brønsted Acidic Ionic Liquid Supported onto Fe-Incorporated SBA-15. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 16590–16596.
- (23) Pan, Y.; Alam, A.; Wang, Z.; Wu, J.; Zhang, Y.; Yuan, Z. Bioresource Technology

- Enhanced Esterification of Oleic Acid and Methanol by Deep Eutectic Solvent Assisted Amberlyst Heterogeneous Catalyst. *Bioresour. Technol.* **2016**, *220*, 543–548.
- (24) Yin, P.; Chen, L.; Wang, Z.; Qu, R.; Liu, X.; Ren, S. Production of Biodiesel by Esterification of Oleic Acid with Ethanol over Organophosphonic Acid-Functionalized Silica. *Bioresour. Technol.* **2012**, *110*, 258–263.
- (25) Fraile, J. M.; Gil, C.; Mayoral, J. A.; Muel, B.; Roldán, L.; Vispe, E.; Calderón, S.; Puente, F. Applied Catalysis B : Environmental Heterogeneous Titanium Catalysts for Oxidation of Dibenzothiophene in Hydrocarbon Solutions with Hydrogen Peroxide : On the Road to Oxidative Desulfurization. *Applied Catal. B, Environ.* **2016**, *180*, 680–686.
- (26) Souza, W. F. de; Guimarães, I. R.; Guerreiro, M. C.; Oliveira, L. C. A. Catalytic Oxidation of Sulfur and Nitrogen Compounds from Diesel Fuel. *Appl. Catal. A Gen.* **2009**, *360*, 205–209.
- (27) Zhao, H.; Bennici, S.; Shen, J.; Auroux, A. Nature of Surface Sites of V2O5–TiO2/SO42- Catalysts and Reactivity in Selective Oxidation of Methanol to Dimethoxymethane. *J. Catal.* **2010**, *272* (1), 176–189.
- (28) Ruijun, Z.; Xibin, W.; Haiyan, M.; Zuohua, H.; Jing, G.; Deming, J. Performance and Emission Characteristics of Diesel Engines Fueled with Diesel-Dimethoxymethane (DMM) Blends. *Energy and Fuels* **2009**, *23* (1), 286–293.
- (29) Zhang, Q.; Zhao, H.; Lu, B.; Zhao, J.; Cai, Q. A Novel Strategy for Conversion of Methanol and CO2 into Dimethoxymethane in a Basic Ionic Liquid. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2016**, *421*, 117–121.
- (30) Meng, Y.; Wang, T.; Chen, S.; Zhao, Y.; Ma, X.; Gong, J. Selective Oxidation of Methanol to Dimethoxymethane on V2O5-MoO3/Gamma-Al2O3 Catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *160–161* (1), 161–172.
- (31) Liu, J.; Sun, Q.; Fu, Y.; Shen, J. Preparation and Characterization of Mesoporous VOx-TiO2 Complex Oxides for the Selective Oxidation of Methanol to Dimethoxymethane. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *335* (2), 216–221.
- (32) Kaichev, V. V.; Popova, G. Y.; Chesalov, Y. A.; Saraev, A. A.; Zemlyanov, D. Y.; Beloshapkin, S. A.; Knop-Gericke, A.; Schlögl, R.; Andrushkevich, T. V.; Bukhtiyarov, V. I. Selective Oxidation of Methanol to Form Dimethoxymethane and Methyl Formate over a Monolayer V2O5/TiO2 Catalyst. *J. Catal.* **2014**, *311*, 59–70.

- (33) Tatibougt, J. M. Methanol Oxidation as a Catalytic Surface Probe. *Appl. Catal. A Gen.* **1997**, *148*, 213–252.
- (34) Kaichev, V. V.; Popova, G. Y.; Chesalov, Y. A.; Saraev, A. A.; Andrushkevich, T. V.; Bukhtiyarov, V. I. Active Component of Supported Vanadium Catalysts in the Selective Oxidation of Methanol. *Kinet. Catal.* **2016**, *57* (1), 82–94.
- (35) Liu, J.; Fu, Y.; Sun, Q.; Shen, J. TiO₂ Nanotubes Supported V₂O₅ for the Selective Oxidation of Methanol to Dimethoxymethane. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *116* (1–3), 614–621.
- (36) Sun, Q.; Liu, J.; Cai, J.; Fu, Y.; Shen, J. Effect of Silica on the Selective Oxidation of Methanol to Dimethoxymethane over Vanadia-Titania Catalysts. *Catal. Commun.* **2009**, *11* (1), 47–50.
- (37) Zhao, Y.; Qin, Z.; Wang, G.; Dong, M.; Huang, L.; Wu, Z.; Fan, W.; Wang, J. Catalytic Performance of V₂O₅/ZrO₂–Al₂O₃ for Methanol Oxidation. *Fuel* **2010**, *104*, 22–27.
- (38) Fu, Y.; Shen, J. Selective Oxidation of Methanol to Dimethoxymethane under Mild Conditions over V₂O₅/TiO₂ with Enhanced Surface Acidity. *Chem. Commun.* **2007**, *2* (21), 2172–2174.
- (39) Guo, H.; Li, D.; Jiang, D.; Li, W.; Sun, Y. Characterization and Performance of Sulfated VO_x-TiO₂ Catalysts in the One-Step Oxidation of Methanol to Dimethoxymethane. *Catal. Commun.* **2010**, *11* (5), 396–400.
- (40) Cai, J.; Fu, Y.; Sun, Q.; Jia, M.; Shen, J. Effect of Acidic Promoters on the Titania-Nanotubes Supported V₂O₅ Catalysts for the Selective Oxidation of Methanol to Dimethoxymethane. *Chinese J. Catal.* **2013**, *34* (11), 2110–2117.
- (41) Yuan, Y.; Iwasawa, Y. Performance and Characterization of Supported Rhenium Oxide Catalysts for Selective Oxidation of Methanol to Methylal. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (17), 4441–4449.
- (42) Li, M.; Long, Y.; Deng, Z.; Zhang, H.; Yang, X.; Wang, G. Ruthenium Trichloride as a New Catalyst for Selective Production of Dimethoxymethane from Liquid Methanol with Molecular Oxygen as Sole Oxidant. *Catal. Commun.* **2015**, *68*, 46–48.
- (43) Li, Y.; Hu, S.; Cheng, J.; Lou, W. Acidic Ionic Liquid - Catalyzed Esterification of Oleic Acid for Biodiesel Synthesis. *Chinese J. Catal.* **2014**, *35* (3), 396–406.
- (44) Alegría, A.; Cuellar, J. Esterification of Oleic Acid for Biodiesel Production Catalyzed by 4-Dodecylbenzenesulfonic Acid. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *179*,

- 530–541.
- (45) Serio, M. Di; Tesser, R.; Pengmei, L.; Santacesaria, E. Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. *Energy and Fuels* **2008**, *22*, 207–217.
- (46) ANP-Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis - Legislação <http://legislacao.anp.gov.br/>.
- (47) Hong-hong, W.; Li-jun, L. I. U.; Shu-wen, G. Esterification of Oleic Acid to Biodiesel over a 12-Phosphotungstic Acid-Based Solid Catalyst. *J. Fuel Chem. Technol.* **2017**, *45* (3), 303–310.
- (48) López, D. E.; Goodwin, J. G.; Bruce, D. A. Transesterification of Triacetin with Methanol on Nafion® Acid Resins. *J. Catal.* **2007**, *245* (2), 381–391.
- (49) Doyle, A. M.; Albayati, T. M.; Abbas, A. S.; Alismaeel, Z. T. Biodiesel Production by Esterification of Oleic Acid over Zeolite Y Prepared from Kaolin. *Renew. Energy* **2016**, *97*, 19–23.
- (50) ANP-Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis <http://www.anp.gov.br/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/petroleo>.
- (51) Amain, M. B.; Husain, T. Kuwaiti Oil Fires - Air Quality Monitoring. *Atmos. Environ.* **1994**, *28* (13), 2261–2276.
- (52) Tseng, C.; Huang, Y.; Su, S.; Huang, J.; Lai, C.; Lung, C. Cell Type Specificity of Female Lung Cancer Associated with Sulfur Dioxide from Air Pollutants in Taiwan : An Ecological Study. *BMC Public Health* **2012**, *12:4* (1), 1–8.
- (53) Boningari, T.; Smirniotis, P. G. Impact of Nitrogen Oxides on the Environment and Human Health : Mn-Based Materials for the NO_x Abatement. *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2016**, *13*, 133–141.
- (54) Chaturvedi, P.; Arya, R. C.; Agnihotri, R. K. Beneficial Effects of Homa to Reduce the Hazardous Effects of Acid Rain. *Acad. Agric. J.* **2017**, *2* (8), 72–78.
- (55) Guimaraes, I. R.; Giroto, A.; Oliveira, L. C. A.; Guerreiro, M. C.; Lima, D. Q. Synthesis and Thermal Treatment of Cu-Doped Goethite : Oxidation of Quinoline through Heterogeneous Fenton Process. *Appl. Catal. B Environ.* **2009**, *91*, 581–586.
- (56) Collins, F. M.; Lucy, A. R. Oxidative Desulphurisation of Oils via Hydrogen Peroxide and Heteropolyanion Catalysis. *J. Mol. Catal. A Chem.* **1997**, *177*, 397–403.
- (57) Suelves, I.; Islas, C. A.; Millan, M.; Galmes, C.; Carter, J. F.; Herod, A. A.;

- Kandiyoti, R. Chromatographic Separations Enabling the Structural Characterisation of Heavy Petroleum Residues. *Fuel* **2003**, *82*, 1–14.
- (58) Snyder, L. R.; Buell, B. E. Nitrogen and Oxygen Compound Types. *Anal. Chem.* **1968**, *40* (8), 1295–1302.
- (59) Li, S.; Yang, Z.; Gao, R.; Zhang, G.; Zhao, J. Direct Synthesis of Mesoporous SRL-POM@MOF-199@MCM-41 and Its Highly Catalytic Performance for the Oxidesulfurization of DBT. *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *221*, 574–583.
- (60) Instituto Brasileiro Do Meio Ambiente e Dos Recursos Naturais Renováveis Avaliação Dos Impactos Econômicos e Dos Benefícios Socioambientais Do Proconve/João Batista Drummond Câmara. Brasília. In *Edições Ibama*; 2016; p 106.
- (61) RESOLUÇÃO Nº 492, DE 20 DE DEZEMBRO DE 2018. *Diário Of. da união* **2018**, 141.
- (62) Eugênia, M.; Ferreira, D. O.; Vaz, B. G.; Borba, C. E.; Alonso, C. G.; Ostroski, I. C. Modified Activated Carbon as a Promising Adsorbent for Quinoline Removal. *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, *277* (15), 208–216.
- (63) Mambrini, R. V.; Maia, C. Z.; Ardisson, D.; Souza, P. P. de; Moura, F. C. C. Fe/C and FeMo/C Hybrid Materials for the Biphasic Oxidation of Fuel Contaminants. *New J. Chem.* **2017**, *41*, 142–150.
- (64) Jalilian, F.; Yadollahi, B.; Riahi, M.; Tangestaninejad, S. New Perspective to Keplerate Polyoxomolybdates : Green Oxidation of Sul Fi Des with Hydrogen Peroxide in Water. *CATCOM* **2015**, *66*, 107–110.
- (65) Bentouami, A.; Ouali, M. S.; De Menorval, L. C. Photocatalytic Decolourization of Indigo Carmine on 1,10-Phenanthroline Intercalated Bentonite under UV-B and Solar Irradiation. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2010**, *212* (2–3), 101–106.
- (66) Hammami, S.; Oturan, M. A.; Oturan, N.; Bellakhal, N.; Dachraoui, M. Comparative Mineralization of Textile Dye Indigo by Photo-Fenton Process and Anodic Oxidation Using Boron-Doped Diamond Anode. *Desalin. Water Treat.* **2012**, *45* (1–3), 297–304.
- (67) Dalmázio, I.; de Urzedo, A. P. F. M.; Alves, T. M. A.; Catharino, R. R.; Eberlin, M. N.; Nascentes, C. C.; Augusti, R. Electrospray Ionization Mass Spectrometry Monitoring of Indigo Carmine Degradation by Advanced Oxidative Processes. *J. Mass Spectrom.* **2007**, *42*, 1273–1278.

- (68) Manickavachagam, M.; Sillanpaa, M.; Swaminathan, M.; Ahmmad, B. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment. *Int. J. Photoenergy* **2015**, 2015 (Article ID 363167), 1.
- (69) Glaze, W. H. Drinking-Water Treatment with Ozone. *Environ. Sci. Technol.* **1987**, 21 (3), 224–230.
- (70) Glaze, W. H.; Kang, J. W.; Chapin, D. H. The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Ozone Sci. Eng. J. Int. Ozone Assoc.* **1987**, 9 (9), 335–352.
- (71) Fenton, H. J. H. Oxidation of Tartaric Acid in Presence of Iron. *J. Chem. Soc. Trans.* **1894**, 65, 899–910.
- (72) Prado, G. H. C.; Rao, Y.; Klerk, A. De. Nitrogen Removal from Oil : A Review. *Energy Fuels* **2017**, 31 (1), 14–36.
- (73) Martins, A. R.; Cunha, I. T.; Oliveira, A. A. S.; Moura, F. C. C. Highly Ordered Spherical SBA-15 Catalysts for the Removal of Contaminants from the Oil Industry. *Chem. Eng. J.* **2017**, 318, 189–196.
- (74) Ogunlaja, A. S.; Kleyi, P. E.; Ferg, E. E.; Watts, P.; Tshentu, Z. R. Towards Oxidative Denitrogenation of Fuel Oils : Vanadium Oxide-Catalysed Oxidation of Quinoline and Adsorptive Removal of Quinoline-N-Oxide Using 2 , 6-Pyridine-Polybenzimidazole Nanofibers. *Arab. J. Chem.* **2019**, 12 (2), 198–214.
- (75) Bhadra, B. N.; Song, J. Y.; Uddin, N.; Khan, N. A.; Kim, S.; Choi, C. H.; Jhung, S. H. Oxidative Denitrogenation with TiO₂@ Porous Carbon Catalyst for Purification of Fuel : Chemical Aspects. *Appl. Catal. B Environ.* **2019**, 240, 215–224.
- (76) Ventura, W. M.; Batalha, D. C.; Fajardo, H. V; Taylor, J. G.; Marins, N. H.; Noremberg, B. S.; Ta, T.; Carreño, N. L. V. Low Temperature Liquid Phase Catalytic Oxidation of Aniline Promoted by Niobium Pentoxide Micro and Nanoparticles. *Catal. Commun.* **2017**, 99, 135–140.
- (77) Marin-astorga, N.; Martínez, J. J.; Suarez, D. N.; Cubillos, J.; Rojas, H.; Ortiz, C. A.; Catálisis, G. De; Químicas, E. D. C.; Pedagógica, U.; Central, A. Nb₂O₅ as Heterogeneous Catalysts for the Selective Oxidation of Geraniol. *Curr. Org. Chem.* **2012**, 16, 2797–2801.
- (78) Ziolk, M.; Sobczak, I.; Decyk, P.; Wolski, L. The Ability of Nb₂O₅ and Ta₂O₅ to Generate Active Oxygen in Contact with Hydrogen Peroxide. *Catal. Commun.* **2013**, 37, 85–91.

- (79) Oliveira, L. C. A.; Portilho, M. F.; Silva, A. C.; Taroco, H. A.; Souza, P. P. Modified Niobia as a Bifunctional Catalyst for Simultaneous Dehydration and Oxidation of Glycerol. *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *117–118*, 29–35.
- (80) Wolski, L.; Ziolk, M. Insight into Pathways of Methylene Blue Degradation with H₂O₂ over Mono and Bimetallic Nb, Zn Oxides. *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *224*, 634–647.
- (81) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60* (1), 309–319.
- (82) Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73* (1), 373–380.
- (83) García-Sancho, C.; Moreno-Tost, R.; Mérida-Robles, J. M.; Santamaría-González, J.; Jiménez-López, A.; Maireles-Torres, P. Niobium-Containing MCM-41 Silica Catalysts for Biodiesel Production. *Appl. Catal. B Environ.* **2011**, *108–109*, 161–167.
- (84) Aufray, M.; Menuel, S.; Fort, Y.; Eschbach, J.; Rouxel, D.; Vincent, B.; Université, N.; Aiguillettes, B.; Nancy, F.-V.; Université, N.; et al. New Synthesis of Nanosized Niobium Oxides and Lithium Niobate Particles and Their Characterization by XPS Analysis. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2009**, *9* (8), 4780–4785.
- (85) Ozer, N.; Chen, D.; C, C. M. L. Preparation and Properties of Spin-Coated Nb 20S Films by the Sol-Gel Process for Electrochromic Applications. *Thin Solid Films* **1996**, *277*, 162–168.
- (86) Zhang, X.; Deng, S.; Zeng, Y.; Yu, M.; Zhong, Y.; Xia, X.; Tong, Y.; Lu, X. Oxygen Defect Modulated Titanium Niobium Oxide on Graphene Arrays: An Open-Door for High-Performance 1 . 4 V Symmetric Supercapacitor in Acidic Aqueous Electrolyte. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *1*, 1–10.
- (87) Appay, M.; Manoli, J.; Potvin, C.; Muhler, M.; Wild, U.; Pozdnyakova, O.; Paál, Z. High-Resolution Electron Microscopic , Spectroscopic , and Catalytic Studies of Intentionally Sulfided Pt / ZrO₂ – SO₄ Catalysts. *J. Catal.* **2004**, *222*, 419–428.
- (88) Zhao, H.; Bennici, S.; Shen, J.; Auroux, A. The Influence of the Preparation Method on the Structural , Acidic and Redox Properties of V₂O₅ -TiO₂/SO₄²⁻ Catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **2009**, *356*, 121–128.

- (89) Znad, H.; Kawase, Y. Synthesis and Characterization of S-Doped Degussa P25 with Application in Decolorization of Orange II Dye as a Model Substrate. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2009**, *314*, 55–62.
- (90) Ren, Y.; Lin, L.; Ma, J.; Yang, J.; Feng, J.; Fan, Z. Sulfate Radicals Induced from Peroxymonosulfate by Magnetic Ferrosphalite MFe₂O₄ (M=Co, Cu, Mn, and Zn) as Heterogeneous Catalysts in the Water. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *165*, 572–578.
- (91) Wang, Q.; Jiang, H.; Gong, H.; Chu, G.; Lin, C.; Dong, X. Synthesis, Characterization and Thermal Stability of a Crystalline Niobium Oxysulfate. *J. Alloys Compd.* **2012**, *521*, 60–65.
- (92) Zheng, P. Y.; Ye, C. C.; Wang, X. S.; Chen, K. F.; An, Q. F.; Lee, K. R.; Gao, C. J. Poly(Sodium Vinylsulfonate)/Chitosan Membranes with Sulfonate Ionic Cross-Linking and Free Sulfate Groups: Preparation and Application in Alcohol Dehydration. *J. Memb. Sci.* **2016**, *510*, 220–228.
- (93) Canela, M. C.; Alberici, R. M.; Jardim, W. F. Gas-Phase Destruction of H₂S Using TiO₂/UV-VIS. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1998**, *112* (1), 73–80.
- (94) Pejov, L.; Ristova, M.; Šoptrajanov, B. Quantum Chemical Study of P-Toluenesulfonic Acid, p-Toluenesulfonate Anion and the Water-p-Toluenesulfonic Acid Complex. Comparison with Experimental Spectroscopic Data. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2011**, *79* (1), 27–34.
- (95) Jehng, J.-M.; Turek, A. M.; Wachs, I. E. Surface Modified Niobium Oxide Catalyst: Synthesis, Characterization, and Catalysis. *Appl. Catal. A Gen.* **1992**, *83* (2), 179–200.
- (96) Jehng, J.-M.; Wachs, I. E. Structural Chemistry and Raman Spectra of Niobium Oxides. *Chem. Mater.* **1991**, *3* (1), 100–107.
- (97) Jehng, J. M.; Wachs, I. E. The Molecular Structures and Reactivity of Supported Niobium Oxide Catalysts. *Catal. Today* **1990**, *8* (1), 37–55.
- (98) Chan, X.; Pu, T.; Chen, X.; James, A.; Lee, J.; Parise, J. B.; Kim, D. H.; Kim, T. Effect of Niobium Oxide Phase on the Furfuryl Alcohol Dehydration. *Catal. Commun.* **2017**, *97*, 65–69.
- (99) Taylor, M.; Ndifor, E. N.; Garcia, T.; Solsona, B.; Carley, A. F.; Taylor, S. H. Deep Oxidation of Propane Using Palladium-Titania Catalysts Modified by Niobium. *Appl. Catal. A Gen.* **2008**, *350* (1), 63–70.
- (100) Chwaleba, D.; Ilczyszyn, M. M.; Ilczyszyn, M.; Ciunik, Z. Glycine-

- Methanesulfonic Acid (1:1) and Glycine-p-Toluenesulfonic Acid (1:1) Crystals: Comparison of Structures, Hydrogen Bonds, and Vibrations. *J. Mol. Struct.* **2007**, 831 (1–3), 119–134.
- (101) Ristova, M.; Pejov, L.; Žugić, M.; Šoptrajanov, B. Experimental IR, Raman and Ab Initio Molecular Orbital Study of the 4-Methylbenzenesulfonate Anion. *J. Mol. Struct.* **1999**, 482–483, 647–651.
- (102) Kuila, U.; Prasad, M. Specific Surface Area and Pore-Size Distribution in Clays and Shales. *Geophys. Prospect.* **2013**, 61 (2), 341–362.
- (103) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). **2015**.
- (104) Alothman, Z. A. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials (Basel)*. **2012**, 5 (12), 2874–2902.
- (105) Tan, Y. H.; Davis, J. A.; Fujikawa, K.; Ganesh, N. V.; Demchenko, A. V.; Stine, K. J. Surface Area and Pore Size Characteristics of Nanoporous Gold Subjected to Thermal, Mechanical, or Surface Modification Studied Using Gas Adsorption Isotherms, Cyclic Voltammetry, Thermogravimetric Analysis, and Scanning Electron Microscopy. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22 (14), 6733–6745.
- (106) Brandão, R. F.; Quirino, R. L.; Mello, V. M.; Tavares, A. P.; Peres, A. C.; Guinhos, F.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z. Synthesis, Characterization and Use of Nb₂O₅ Based Catalysts in Producing Biofuels by Transesterification, Esterification and Pyrolysis. *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, 20 (5), 954–966.
- (107) Santana, J. A.; Carvalho, W. S.; Ataíde, C. H. Catalytic Effect of ZSM-5 Zeolite and HY-340 Niobic Acid on the Pyrolysis of Industrial Kraft Lignins. *Ind. Crops Prod.* **2018**, 111, 126–132.
- (108) Hernández Mejía, C.; den Otter, J. H.; Weber, J. L.; de Jong, K. P. Crystalline Niobia with Tailored Porosity as Support for Cobalt Catalysts for the Fischer–Tropsch Synthesis. *Appl. Catal. A Gen.* **2017**, 548, 143–149.
- (109) Rouquerol, F.; Rouquerol, J. (Jean); Sing, K. S. W. *Adsorption by Powders and Porous Solids : Principles, Methodology, and Applications*; Academic Press, 1999.
- (110) Cychosz, K. A.; Thommes, M. Progress in the Physisorption Characterization of Nanoporous Gas Storage Materials. *Engineering* **2018**, 4 (4), 559–566.
- (111) Du, Y.; Zhang, H.; Yang, Y.; Jiao, J.; Ma, J.; Li, R. Adsorption and Diffusion of

- Alkylbenzene in Microspherical ZSM-5 Zeolite Assembled with Nanocrystals. *Adsorption* **2018**, *24* (8), 705–714.
- (112) de Boer, J. H.; Lippens, B. C.; Linsen, B. G.; Broekhoff, J. C.; van den Heuvel, A.; Osinga, T. J. The T-Curve of Multimolecular N₂ Adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* **1966**, *21*, 405–414.
- (113) Gonzalez, J.; Ruiz, M. D. C.; Pasquevich, D.; Bohé, A. Formation of Niobium-Tantalum Pentoxide Orthorhombic Solid Solutions under Chlorine-Bearing Atmospheres. *J. Mater. Sci.* **2001**, *36* (13), 3299–3311.
- (114) Tvaru, Z.; Sobali, Z. Determination and Properties of Acid Sites in H-Ferrierite A Comparison of Ferrierite and MFI Structures. *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *24*, 223–233.
- (115) Zaki, M. I.; Hasan, M. A.; Al-Sagheer, F. A.; Pasupulety, L. In Situ FTIR Spectra of Pyridine Adsorbed on SiO₂-Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ and CeO₂: General Considerations for the Identification of Acid Sites on Surfaces of Finely Divided Metal Oxides. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2001**, *190* (3), 261–274.
- (116) Selli, E.; Forni, L. Comparison between the Surface Acidity of Solid Catalysts Determined by TPD and FTIR Analysis of Pre-Adsorbed Pyridine. *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *31* (1–2), 129–140.
- (117) Martins, R. L. Espectroscopia Ao Infravermelho: Acidez de Catalisadores. In *apostila do 2º Curso Ibero-Americano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes*; UFSCar: São Carlos, 2001; pp 218–243.
- (118) Parry, E. P. An Infrared Study of Pyridine Adsorbed on Acidic Solids. Characterization of Surface Acidity. *J. Catal.* **1963**, *2* (5), 371–379.
- (119) Noda, L. K.; De Almeida, R. M.; Gonçalves, N. S.; Probst, L. F. D.; Sala, O. TiO₂ with a High Sulfate Content - Thermogravimetric Analysis, Determination of Acid Sites by Infrared Spectroscopy and Catalytic Activity. *Catal. Today* **2003**, *85* (1), 69–74.
- (120) Paulis, M.; Martín, M.; Soria, D. B.; Díaz, A.; Odriozola, J. A.; Montes, M. Preparation and Characterization of Niobium Oxide for the Catalytic Aldol Condensation of Acetone. *Appl. Catal. A Gen.* **1999**, *180* (1–2), 411–420.
- (121) Ramanathan, A.; Maheswari, R.; Barich, D. H.; Subramaniam, B. Niobium Incorporated Mesoporous Silicate, Nb-KIT-6: Synthesis and Characterization. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *190*, 240–247.

- (122) Peters, T. A.; Benes, N. E.; Holmen, A.; Keurentjes, J. T. F. Comparison of Commercial Solid Acid Catalysts for the Esterification of Acetic Acid with Butanol. *Appl. Catal. A Gen.* **2006**, *297* (2), 182–188.
- (123) Narkhede, N.; Patel, A. Biodiesel Production by Esterification of Oleic Acid and Transesterification of Soybean Oil Using a New Solid Acid Catalyst Comprising 12-Tungstosilicic Acid and Zeolite HBeta. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52* (38), 13637–13644.
- (124) Rade, L. L.; Lemos, C. O. T.; Barrozo, M. A. S.; Ribas, R. M.; Monteiro, R. S.; Hori, C. E. Optimization of Continuous Esterification of Oleic Acid with Ethanol over Niobic Acid. *Renew. Energy* **2018**, *115*, 208–216.
- (125) Tanabe, K. Catalytic Application of Niobium Compounds. *Catal. Today* **2003**, *78*, 65–77.
- (126) Silva, Â.; Wilson, K.; Lee, A. F.; dos Santos, V. C.; Cons Bacilla, A. C.; Mantovani, K. M.; Nakagaki, S. Nb₂O₅/SBA-15 Catalyzed Propanoic Acid Esterification. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *205*, 498–504.
- (127) Ngee, E. L. S.; Gao, Y.; Chen, X.; Lee, T. M.; Hu, Z.; Zhao, D.; Yan, N. Sulfated Mesoporous Niobium Oxide Catalyzed 5-Hydroxymethylfurfural Formation from Sugars. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53* (37), 14225–14233.
- (128) Ziolk, M.; Sobczak, I. The Role of Niobium Component in Heterogeneous Catalysts. *Catal. Today* **2017**, *285*, 211–225.
- (129) Mendes, F. M. T.; Perez, C. A.; Soares, R. R.; Noronha, F. B.; Schmal, M. Ammonium Complex of Niobium as a Precursor for the Preparation of Nb₂O₅/Al₂O₃ Catalysts. *Catal. Today* **2003**, *78*, 449–458.
- (130) Lewandowska, A. E.; Bañares, M. A. In Situ TPR/TPO-Raman Studies of Dispersed and Nano-Scaled Mixed V-Nb Oxides on Alumina. *Catal. Today* **2006**, *118*, 323–331.
- (131) Ziolk, M. Niobium-Containing Catalysts—the State of the Art. *Catal. Today* **2003**, *78* (1–4), 47–64.
- (132) Cantão, F. D. O.; Melo, W. D. C.; Carlos, L.; Oliveira, A.; Ribeiro, A. Utilization of Sn/Nb₂O₅ Composit for the Removal of Methylene Blue. **2010**, *33* (3), 528.
- (133) Alonso, C. G.; Furtado, A. C.; Cantão, M. P.; Andreo dos Santos, O. A.; Camargo Fernandes-Machado, N. R. Reactions over Cu/Nb₂O₅ Catalysts Promoted with Pd and Ru during Hydrogen Production from Ethanol. *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34* (8), 3333–3341.

- (134) Din, I. U.; Shaharun, M. S.; Subbarao, D.; Naeem, A.; Hussain, F. Influence of Niobium on Carbon Nanofibres Based Cu/ZrO₂ Catalysts for Liquid Phase Hydrogenation of CO₂ to Methanol. *Catal. Today* **2016**, *259*, 303–311.
- (135) Arfaoui, J.; Boudali, L. K.; Ghorbel, A. Catalytic Epoxidation of Allylic Alcohol (E)-2-Hexen-1-ol over Vanadium Supported on Unsulfated and Sulfated Titanium Pillared Montmorillonite Catalysts: Effect of Sulfate Groups and Vanadium Loading. *Appl. Clay Sci.* **2010**, *48* (1–2), 171–178.
- (136) Xu, B.-Q.; Sachtler, W. M. H. TPR of Sulfated Zirconia in the Presence of Pt/NaY: Migration of Spillover Hydrogen. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, *112*, 229–240.
- (137) Gu, L.; Chen, X.; Zhou, Y.; Zhu, Q.; Huang, H.; Lu, H. Propene and CO Oxidation on Pt/Ce-Zr-SO₄ 2– Diesel Oxidation Catalysts: Effect of Sulfate on Activity and Stability. *Chinese J. Catal.* **2017**, *38* (3), 607–615.
- (138) Xu, T.; Wu, X.; Liu, X.; Cao, L.; Lin, Q.; Weng, D. Effect of Barium Sulfate Modification on the SO₂ Tolerance of V₂O₅/TiO₂ Catalyst for NH₃-SCR Reaction. *J. Environ. Sci.* **2017**, *57*, 110–117.
- (139) Nascimento, L.; Jamshidi, R.; Maria, C.; Barbosa, B. D. M.; Melnyk, A.; Cristina, L.; Jamshidi, L. A. Preparação Da Liga Amorfa Co₇₂ Nb₂₄ B₄ Como Catalisador Na Reação de Oxidação Do Metanol. *Orbital Electronic J. Chem.* **2015**, *7* (4), 308–317.
- (140) Street, S. C.; G, D. W. Methanol on O/Mo (110): Specific Site for Methyl Radical Formation. *Surf. Sci.* **1997**, *385*, L971–L977.
- (141) Briand, L. E.; Farneth, W. E.; Wachs, I. E. Quantitative Determination of the Number of Active Surface Sites and the Turnover Frequencies for Methanol Oxidation over Metal Oxide Catalysts. I. Fundamentals of the Methanol Chemisorption Technique and Application to Monolayer Supported Molybdenum Oxid. *Catal. Today* **2000**, *62*, 219–229.
- (142) Mars, P. & Van Krevelen, D. W. Oxidation Carried out by Means of Vanadium Oxide Catalysts. *Spec. Suppl. Chem. Eng. Sci.* **1954**, *3*, 41–57.
- (143) Ziolk, M.; Sobczak, I.; Decyk, P.; Soba, K.; Pietrzyk, P.; Sojka, Z. Search for Reactive Intermediates in Catalytic Oxidation with Hydrogen Peroxide over Amorphous Niobium (V) and Tantalum (V) Oxides. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *164*, 288–296.
- (144) Ketchie, W. C.; Murayama, M.; Davis, R. J. Promotional Effect of Hydroxyl on the Aqueous Phase Oxidation of Carbon Monoxide and Glycerol over Supported

- Au Catalysts. *Top. Catal.* **2007**, *44* (June), 307–317.
- (145) Porta, F.; Prati, L. Selective Oxidation of Glycerol to Sodium Glycerate with Gold-on-Carbon Catalyst : An Insight into Reaction Selectivity. *J. of Catalysis* **2004**, *224*, 397–403.
- (146) Gelbard, G.; Brès, O.; Vargas, R. M.; Vielfaure, F.; Schuchardt, U. F. ¹H Nuclear Magnetic Resonance Determination of the Yield of the Transesterification of Rapeseed Oil with Methanol. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1995**, *72* (10), 1239–1241.
- (147) Gopinath, S.; Vinoth Kumar, P.; Sahaya Murphin Kumar, P.; Yasar Arafath, K. A.; Sivanesan, S.; Baskaralingam, P. Cs-Tungstosilicic Acid/Zr-KIT-6 for Esterification of Oleic Acid and Transesterification of Non-Edible Oils for Green Diesel Production. *Fuel* **2018**, *234*, 824–835.
- (148) Verziu, M.; Cojocaru, B.; Hu, J.; Richards, R.; Ciuculescu, C.; Filip, P.; Parvulescu, V. I. Sunflower and Rapeseed Oil Transesterification to Biodiesel over Different Nanocrystalline MgO Catalysts. *Green Chem.* **2008**, *10* (4), 373–381.
- (149) de Aguiar, V. M.; de Souza, A. L. F.; Galdino, F. S.; da Silva, M. M. C.; Teixeira, V. G.; Lachter, E. R. Sulfonated Poly(Divinylbenzene) and Poly(Styrene-Divinylbenzene) as Catalysts for Esterification of Fatty Acids. *Renew. Energy* **2017**, *114*, 725–732.
- (150) Rezende, M. J. C.; Pinto, A. C. Esterification of Fatty Acids Using Acid-Activated Brazilian Smectite Natural Clay as a Catalyst. *Renew. Energy* **2016**, *92*, 171–177.
- (151) Soltani, S.; Rashid, U.; Al-Resayes, S. I.; Nehdi, I. A. Recent Progress in Synthesis and Surface Functionalization of Mesoporous Acidic Heterogeneous Catalysts for Esterification of Free Fatty Acid Feedstocks: A Review. *Energy Convers. Manag.* **2017**, *141*, 183–205.
- (152) Alegría, A.; Cuellar, J. Esterification of Oleic Acid for Biodiesel Production Catalyzed by 4-Dodecylbenzenesulfonic Acid. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *179*, 530–541.
- (153) Vieira, S. S.; Magriotis, Z. M.; Santos, N. A. V.; Saczk, A. A.; Hori, C. E.; Arroyo, P. A. Biodiesel Production by Free Fatty Acid Esterification Using Lanthanum (La³⁺) and HZSM-5 Based Catalysts. *Bioresour. Technol.* **2013**, *133*, 248–255.
- (154) Saravanan, K.; Tyagi, B.; Shukla, R. S.; Bajaj, H. C. Esterification of Palmitic Acid with Methanol over Template-Assisted Mesoporous Sulfated Zirconia Solid Acid Catalyst. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *172–173*, 108–115.
- (155) Phan, A. N.; Phan, T. M. Biodiesel Production from Waste Cooking Oils. *Fuel*

- 2008**, 87 (17–18), 3490–3496.
- (156) Kim, H. J.; Kang, B. S.; Kim, M. J.; Park, Y. M.; Kim, D. K.; Lee, J. S.; Lee, K. Y. Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel Using Heterogeneous Base Catalyst. *Catal. Today* **2004**, 93–95, 315–320.
- (157) Marchetti, J. M.; Miguel, V. U.; Errazu, A. F. Heterogeneous Esterification of Oil with High Amount of Free Fatty Acids. *Fuel* **2007**, 86 (5–6), 906–910.
- (158) Xie, W.; Zhao, L. Heterogeneous CaO-MoO₃-SBA-15 Catalysts for Biodiesel Production from Soybean Oil. *Energy Convers. Manag.* **2014**, 79, 34–42.
- (159) Marchetti, J. M.; Errazu, A. F. Esterification of Free Fatty Acids Using Sulfuric Acid as Catalyst in the Presence of Triglycerides. *Biomass and Bioenergy* **2008**, 32 (9), 892–895.
- (160) Su, C. H. Kinetic Study of Free Fatty Acid Esterification Reaction Catalyzed by Recoverable and Reusable Hydrochloric Acid. *Bioresour. Technol.* **2013**, 130, 522–528.
- (161) Hara, M. Biodiesel Production by Amorphous Carbon Bearing SO₃H, COOH and Phenolic OH Groups, a Solid Brønsted Acid Catalyst. *Top. Catal.* **2010**, 53 (11–12), 805–810.
- (162) Satyarthi, J. K.; Radhakrishnan, S.; Srinivas, D. Factors Influencing the Kinetics of Esterification of Fatty Acids over Solid Acid Catalysts. *Energy and Fuels* **2011**, 25 (9), 4106–4112.
- (163) Liu, R. L.; Gao, X. Y.; An, L.; Ma, J.; Zhang, J. F.; Zhang, Z. Q. Fabrication of Magnetic Carbonaceous Solid Acids from Banana Peel for the Esterification of Oleic Acid. *RSC Adv.* **2015**, 5 (114), 93858–93866.
- (164) Yan, S.; Kim, M.; Salley, S. O.; Ng, K. Y. S. Oil Transesterification over Calcium Oxides Modified with Lanthanum. *Appl. Catal. A Gen.* **2009**, 360 (2), 163–170.
- (165) Kulkarni, M. G.; Gopinath, R.; Meher, L. C.; Dalai, A. K. Solid Acid Catalyzed Biodiesel Production by Simultaneous Esterification and Transesterification. *Green Chem.* **2006**, 8 (12), 1056–1062.
- (166) Roperro-Vega, J. L.; Aldana-Pérez, A.; Gómez, R.; Niño-Gómez, M. E. Sulfated Titania [TiO₂/SO₄]: A Very Active Solid Acid Catalyst for the Esterification of Free Fatty Acids with Ethanol. *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, 379 (1–2), 24–29.
- (167) Wang, L.; Dong, X.; Jiang, H.; Li, G.; Zhang, M. Ordered Mesoporous Carbon Supported Ferric Sulfate: A Novel Catalyst for the Esterification of Free Fatty Acids in Waste Cooking Oil. *Fuel Process. Technol.* **2014**, 128, 10–16.

- (168) Alhassan, F. H.; Yunus, R.; Rashid, U.; Sirat, K.; Islam, A.; Lee, H. V.; Taufiq-Yap, Y. H. Production of Biodiesel from Mixed Waste Vegetable Oils Using Ferric Hydrogen Sulphate as an Effective Reusable Heterogeneous Solid Acid Catalyst. *Appl. Catal. A Gen.* **2013**, *456*, 182–187.
- (169) Signoretto, M.; Menegazzo, F.; Contessotto, L.; Pinna, F.; Manzoli, M.; Boccuzzi, F. Au/ZrO₂: An Efficient and Reusable Catalyst for the Oxidative Esterification of Renewable Furfural. *Appl. Catal. B Environ.* **2013**, *129*, 287–293.
- (170) Moreno, J. I.; Jaimes, R.; Gómez, R.; Niño-Gómez, M. E. Evaluation of Sulfated Tin Oxides in the Esterification Reaction of Free Fatty Acids. *Catal. Today* **2011**, *172* (1), 34–40.
- (171) Lee, Y. H.; Li, S. M.; Tseng, C. J.; Su, C. Y.; Lin, S. C.; Jhuang, J. W. Graphene as Corrosion Protection for Metal Foam Flow Distributor in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42* (34), 22201–22207.
- (172) Colvin, V. L.; Goldstein, a. N.; Alivisatos, a. P. Semiconductor Nanocrystals Covalently Bound to Metal Surfaces with Self-Assembled Monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (19), 5221–5230.
- (173) Wang, X. J.; Li, Y. C.; Lin, J. G.; Yamada, Y.; Hodgson, P. D.; Wen, C. E. In Vitro Bioactivity Evaluation of Titanium and Niobium Metals with Different Surface Morphologies. *Acta Biomater.* **2008**, *4* (5), 1530–1535.
- (174) Lawrence, S. A. Amine: Synthesis, Properties and Applications. **2004**, 162.
- (175) Singh, L.; Rekha, P.; Chand, S. Comparative Evaluation of Synthesis Routes of Cu / Zeolite Y Catalysts for Catalytic Wet Peroxide Oxidation of Quinoline in Fixed-Bed Reactor. *J. Environ. Manage.* **2018**, *215*, 1–12.