

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

TALITA EVELYN DE SOUZA CASTRO

**Catalisadores de nióbio com propriedade anfifílica empregados no
estudo de transformação de biomassa**

Belo Horizonte

2017

UFMG/ICex/DQ. 1209^a

T. 542^a

TALITA EVELYN DE SOUZA CASTRO

Catalisadores de nióbio com propriedade anfifílica empregados no estudo de transformação de biomassa

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.

Belo Horizonte
2017

C355c Castro, Talita Evelyn de Souza
2017 Catalisadores de nióbio com propriedade anfifílica
T empregados no estudo de transformação de biomassa
[manuscrito] / Talita Evelyn de Souza Castro. 2017.
[xxi], 148 f. : il.

Orientador: Luiz Carlos Alves de Oliveira.

Coorientador: Patterson Patrício de Souza.

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

Inclui bibliografia.

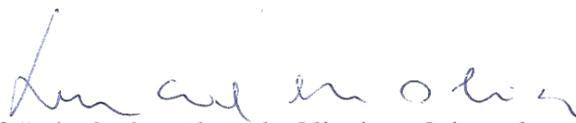
1. Química Ambiental - Teses 2. Catalisadores -
Teses 3. Nióbio - Teses 4. Catálise heterogênea -
Teses 5. Conversão de biomassa - Teses I. Oliveira,
Luiz Carlos Alves de, Orientador II. Souza, Patterson
Patrício de, Coorientador III. Título.

CDU 043

"Catalisadores de Nióbio com Propriedade Anfífila Empregados no Estudo de Transformação de Biomassa"

Talita Evelyn de Souza Castro

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:



Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira - Orientador
UFMG



Prof. Patterson Patrício de Souza - Coorientador
CEFET-MG



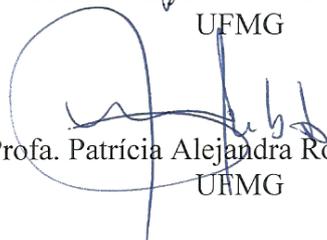
Profa. Sibebe Berenice Castellã Pergher
UFRN



Profa. Maraisa Gonçalves
UNIFESP



Profa. Vânia Márcia Duarte Pasa
UFMG



Profa. Patrícia Alejandra Robles -Azocar
UFMG

Belo Horizonte, 17 de março de 2017.

***À meus pais e
meu esposo.***

AGRADECIMENTOS

"Ninguém escapa ao sonho de voar, de ultrapassar os limites do espaço onde nasceu, de ver novos lugares e novas gentes. Mas saber ver em cada coisa, em cada pessoa, aquele algo que a define como especial, um objeto singular, um amigo,- é fundamental. Navegar é preciso, reconhecer o valor das coisas e das pessoas, é mais preciso ainda." Antoine de Saint-Exupery

Agradeço a Deus por tudo o que sou e tenho! Tu és minha vida, minha estrada, minha força e minha paz.

Ao meu orientador Prof. Dr. Luiz Carlos Alves de Oliveira pela oportunidade de fazer parte de seu grupo de pesquisa e mostrar os caminhos da ciência e da pesquisa, que trilha com tanta maestria. Obrigada pelo ensino, pelas discussões de idéias, projetos e resultados, e por ter estado sempre presente na orientação desse trabalho.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Patterson Patrício de Souza pelas discussões e ensinamentos ao longo desse trabalho, e o acesso ao laboratório de cromatografia do CEFET-MG.

Ao Departamento de Química da UFMG pela infraestrutura e toda equipe envolvida que permitiram, de forma direta e indiretamente, a realização deste trabalho.

Ao CNPQ e CAPES pelo auxílio financeiro e pela bolsa de doutorado sanduíche concedida.

À *University of Oklahoma* onde realizei o Doutorado Sanduíche, que me permiti dizer hoje com orgulho: - *Boomer! – Sooner!* Ao Professor Daniel E. Resasco pela disponibilidade na orientação, pelo exemplo de professor e pesquisador, por seus ensinamentos e discussões nos projetos científicos. Sou ainda, imensamente grata à sua gentileza e solidariedade ao me recepcionar em um país que era completamente novo para mim. Agradeço também a todos os integrantes do *Biofuel`s group*, pela amizade, aprendizados e ajuda.

Agradeço de coração as pessoas que entraram em minha vida durante esses quatro anos de dedicação à tese, que sem dúvida contribuíram com solicitude para o desenvolvimento desta, por meio de conversas, conselhos, amizade e a presença em minha vida. Posso citar:

A querida Manu por ter aberto as portas de sua vida e sua casa, duas vezes, me recebendo tão bem, e junto com a D. Fátima, Jéssica e Ana, proporcionaram um ambiente agradável em nossa convivência diária.

As amigas Mirele e Luciana que compartilharam situações parecidas com a minha, agradeço pela amizade e por serem meu apoio, sempre me dando forças para seguir.

A inesquecível turma veterana do 153, Vitim, Soneca, Poli, Ana, Nayara, Prix e Laura, pelos momentos inesquecíveis, nossos cafés com ciência, cafés com piadas e as vezes só café mesmo. E também a Bela, pela dedicação. Trabalhar ao lado de vocês foi mais prazeroso, agradeço imensamente cada um por tudo e desejo o melhor em suas vidas e em suas carreias.

As amigas “*officemates*” Natalia, Tania, Maria e Sweta. E os amigos Christian, Manish, Diken e Anvit, por nossos encontros, conversas, cafés e momentos de descontração.

À minha doce “*roomie*” Jane pela companhia durante minha estadia em Norman-OK.

À tão querida Wanda que não mediu esforços em me ajudar, me acolheu e fez de tudo por mim com tanto carinho.

Aos Brasileiros que conheci em Norman-OK, obrigada por terem sido tão “brasileiros” e suavizarem ao menos um pouquinho a saudade de casa.

Aos amigos que foram presentes durante esse período, e, são meus presentes: Maria, Lets, Mateus, Reninha e Kleiner.

Aos meus sogros, Messias e Lurdinha, pelas orações, força e incentivo que me foram dados, e, por toda compreensão durante esses anos.

Aos meus queridos pais, Helena e Remaclo, por encorajar-me a correr atrás dos meus objetivos, por apoiarem minhas decisões e terem dedicado suas vidas por mim e meus irmãos. Sem o esforço de vocês hoje eu não estaria aqui. Dizer que os amo e o quanto sou grata, parece simples mas nenhuma outra palavra descreveria tão bem tais sentimentos.

Aos meus irmãos, Túlio e Talisson, e a todos meus familiares (vô, tios, primos e agregados) pelo apoio, convívio e amor.

Também, agradeço imensamente ao homem que está ao meu lado, há 13 anos, meu marido João Paulo, que nunca mediu esforços em me incentivar a buscar meus objetivos e a me dar forças para realizá-los. Obrigada por ser tão companheiro, sempre positivo e ter estado ao meu lado em todas as situações. Sabemos muito bem que não foi fácil, mas graças a Deus, que nos uniu, e ao nosso amor, podemos dizer que concluímos mais uma etapa juntos. Te amo.

*The Spirit of Learning
is a Lasting Frontier*

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados novos catalisadores por meio dos precursores oxalato amoniacal de nióbio ($\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_n$), cloreto de nióbio (NbCl_5) e pentóxido de nióbio ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), via método de precipitação controlada e síntese hidrotérmica. Foram também sintetizados catalisadores na presença de surfactante CTAB (brometo de N-hexadecil-N,N,N-trimetil amônio), conferindo a estes propriedade anfifílica, para atuação em sistemas bifásicos, tal como glicerol:acetona em reações de acetalização. Os catalisadores obtidos por meio do precursor oxalato amoniacal de nióbio apresentaram acidez relativamente alta, comparada ao $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ comercial. O processo de hidrofobização diminui cerca de 31 % a acidez do catalisador, porém, promove o aumento na conversão do glicerol de 41 para 65 %. Já nos catalisadores sintetizados empregando NbCl_5 , a acidez foi consideravelmente menor quando comparado aos demais catalisadores, porém apresentaram estrutura mesoporosa com área específica BET de até $198 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, o que potencializou a conversão do glicerol frente aos catalisadores anfifílicos. Os catalisadores obtidos via síntese hidrotérmica também apresentaram elevada área específica de $192 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e presença de mesoporos com bons resultados de conversão do glicerol. A mudança no precursor, bem como a incorporação do surfactante proporciona diferentes propriedades associadas à morfologia, área específica BET e número de sítios ácidos. Essas propriedades conjuntas, proporcionam um sinergismo entre as propriedades de hidrofobicidade e hidrofobicidade melhorando a atividade catalítica, principalmente nas reações de conversão de biomassa em sistemas bifásicos.

Palavras chave: Catalisadores de Nióbio, catalisadores anfifílicos, conversão do glicerol, reações de acetalização, biomassa.

ABSTRACT

Niobium based catalysts with amphiphilic property applied in the biomass conversion study

In this work, new catalysts based on niobium oxalate ammonium ($\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_n$), niobium chloride (NbCl_5) and niobium oxide ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) as precursor, were synthesized and characterized by controlled precipitation and hydrothermal synthesis. Amphiphilic catalysts were also synthesized in the presence of CTAB (cetyl trimethylammonium bromide), to apply in biphasic systems as glycerol:acetone on acetalization reactions, which is the target in this work. Catalysts obtained by niobium oxalate ammonium, showed high acidity such as $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, it decreases about 31 % by hydrophobization process, however improves glycerol's conversion of 41 to 65 %. Catalysts obtained by NbCl_5 , showed lower acidity than the other catalysts, but showed high BET specific area like $198 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ and presence of mesoporous, with good glycerol conversion results. In the same way, catalysts obtained by hydrothermal synthesis, showed high BET area, next to $192 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ and mesoporous structure. Different niobium precursors and surfactant incorporation in the synthesis of the catalysts can exhibit different morphology, BET specific area and acidity. These properties act in the same time making a synergism and improve catalytic activities, mainly in biomass conversion reactions using biphasic systems.

Keywords: Niobium catalysts, Amphiphilic Catalysts, Glycerol Conversion, acetalization reactions, biomass.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Cadeia produtiva do biodiesel.....	25
Figura 2 –	Reações químicas de conversão do glicerol para produção de produtos químicos com valor agregado.....	28
Figura 3 -	Produtos de eterificação do glicerol com álcoois, acetona e isobuteno.....	29
Figura 4 -	Mecanismo de formação dos produtos de acetalização, via sítios ácidos de Brönsted, ou interação com metal, via sítios ácidos de Lewis.	31
Figura 5 -	Reação de acetalização para formação dos produtos 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol (solketal) e 2,2-dimetil-1,3-dioxan-5-ol.	32
Figura 6 -	Distribuição mundial de reservas de Nb e distribuição de reservas de Nb no Brasil.....	34
Figura 7 –	Formação de grupos peroxos no óxi-hidróxido de Nb.	36
Figura 8 -	Esquema da síntese dos catalisadores OXL-Nb e OXL-NbS, hidrofílico e com adição de surfactante, respectivamente, obtidos a partir do precursor oxalato amoniacal de nióbio.	41
Figura 9 –	Curvas analíticas para quantificação da concentração de glicerol final e de formação de solketal.	45
Figura 10 –	Análises termogravimétricas, TG (a) e DTA (b) dos catalisadores OXL-Nb e OXL-NbS sob atmosfera de ar.....	48
Figura 11 –	Análise termogravimétrica TGA e 1ª derivada (a) e DTA (b) do surfactante CTAB.	49
Figura 12 –	Espectro DRIFTS dos catalisadores HY-340, OXL-Nb e OXL-NbS.....	50
Figura 13 -	Espectro Raman para o catalisador HY-340, Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O.....	51
Figura 14 -	Representação das estruturas de NbO ₆ , formando poliedros conectados entre si, e possíveis distorções na estrutura NbO ₆	52

Figura 15 – Espectro de espalhamento Raman dos catalisadores OXL-Nb e OXL-NbS.....	52
Figura 16 - Espectro Raman do surfactante CTAB, na região de 50 a 1750 cm^{-1}	54
Figura 17 – Micrografias obtidas por MEV para os catalisadores em OXL-Nb (a) e OXL-NbS (b). Fotos da análise de ângulo de contato sobre as superfícies dos catalisadores OXL-Nb (c) e OXL-NbS (d).	54
Figura 18 - Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 (g) e distribuição de tamanho médio dos poros dos catalisadores OXL-Nb e OXL-NbS.	56
Figura 19 – Perfis de TPD- NH_3 para os catalisadores OXL-Nb e OXL-NbS.	57
Figura 20 – Curvas de TG para glicerina loira e dessalinizada em atmosfera de ar.	60
Figura 21 – Atividade catalítica dos catalisadores OXL-Nb, OXL-NbS e Hy-340. Reações a 70°C por 1h, com razão molar de 2:1 acetona:glicerol e 200 mg de catalisador.....	61
Figura 22 – Conversão do glicerol em diferentes tempos de reação. Razão molar glicerol:acetona 1:2, a 70 °C, 0,2 g de catalisador.....	62
Figura 23 – Influência da concentração dos sítios ácidos e a presença dos grupos surfactantes na capacidade de conversão, reações com glicerina comercial P.A., razão 1:2, a 70 °C, 1 h.	63
Figura 24 – Comparação da conversão do glicerol usando glicerina loira e dessalinizada com os catalisadores OXL-Nb e OXL-NbS a 70 °C por 60 min, com razão molar 1:2.	64
Figura 25 – (a) Conversão do glicerol, utilizando glicerina dessalinizada e (b) rendimento das reações de acetalização, com glicerina dessalinizada, a 70 °C e 1 h de reação.	65
Figura 26 – Cromatogramas das amostras após a reação e a conversão do glicerol depois de cada reuso do catalisador	

OXL-NbS. As condições reacionais foram a 70 °C por 1 h, com razão molar glicerol:acetona (1:2). (T.I.C = do inglês <i>total ion chromatogram</i>).	66
Figura 27 - Esquema da síntese dos catalisadores CLR-Nb e CLR-NbS12 e CLR-NbS48, hidrofílico e com adição de surfactante, respectivamente, obtidos a partir do precursor cloreto de nióbio.....	70
Figura 28 – Curvas TG para os catalisadores CLR-Nb, CLR-NbS12 e CLR-NbS48.....	71
Figura 29 – Espectros na região do IV, para os catalisadores CLR-Nb, CLR-NbS12 e CLR-NbS48.	72
Figura 30 - Espectro de espalhamento Raman de catalisadores CLR-Nb, CLR-NbS12 e CLR-NbS48.....	73
Figura 31 – Perfis de TPD-NH ₃ de CLR-Nb, CLR-NbS12 e CLR-NbS48.	74
Figura 32 – (a) Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ e (b) distribuição do tamanho de poros dos catalisadores CLR-Nb, CLR-NbS12 e CLR-NbS48.....	75
Figura 33 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura a 1µm, dos catalisadores CLR-NbS12, CLR-NbS48 e CLR-Nb, respectivamente.....	77
Figura 34 - Análise de ângulo de contato dos catalisadores CLR-NbS12 e CLR-NbS48.....	77
Figura 35 – Reações de acetalização com os catalisadores CLR-NbS12, CLR-NbS48, CLR-Nb, e o ácido nióbico HY-340, 200 mg a 70 °C por 1 h e razão molar de glicerol:acetona 1:2.	78
Figura 36 – Conversão do glicerol de acordo com a variação do tempo reacional, utilizando a glicerina dessalinizada e catalisador CLR-NbS48, nas temperaturas: ambiente, 70 °C e 110 °C, 200 mg de catalisador e razão molar de 1:2 glicerol:acetona.....	80

Figura 37 – Conversão da glicerina dessalinizada, em razões molares de glicerol:acetona iguais a 1:2, 1:4, 1:6 e 1:1, 200 mg de catalisador a 70 °C por 1 h de reação.....	81
Figura 38 – Rendimento das reações em razões molares iguais a 1:2, 1:4, 1:6 e 2:2 para glicerol:acetona, 70 °C por 1 h.....	82
Figura 39 – Conversão e rendimento do reuso dos catalisadores CLR-NbS48 e Hy-340, como razão molar de 1:4 de glicerol:acetona, a 70 °C em 1 h.....	83
Figura 40 - Representação esquemática da síntese dos catalisadores FC-hidrotérmico, FCOX 1:1 4h, FCOX-CTAB-hidro e FCOX-CTAB-US.	89
Figura 41 – Curvas TG para os catalisadores FCOX 1:1 4h, FCOX-CTAB-hidro e FCOX-CTAB-US.	91
Figura 42 - Imagens dos catalisadores dispostos em sistemas bifásicos água e hexano, e no sistema reacional glicerina e acetona.	92
Figura 43 - Análise de ângulo de contato, catalisadores FCOX-CTAB-US e FCOX-CTAB-hidro.	92
Figura 44 - Espectros de FTIR dos catalisadores FCOX 1:1 4h, FCOX-CTAB-hidro e FCOX-CTAB-US.	93
Figura 45 - Esquema da interação dos sítios ácidos Lewis e Brønsted após adsorção de piridina.	94
Figura 46 - Espectros de FTIR para análise de acidez, por adsorção de piridina, nos catalisadores FCOX-CTAB-hidro, FCOX-CTAB-US, FCOX 1:1 4h e HY-340.	95
Figura 47 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ (g) e distribuição de poros pelo método BJH em função do raio do poro.....	97
Figura 48 - Microscopia eletrônica de transmissão para os catalisadores a) FC hidrotérmico e b) FCOX 1:1 4h.	99
Figura 49 - Microscopia eletrônica de transmissão para os catalisadores a) FCOX-CTAB-hidro e b) FCOX-CTAB-US.....	100
Figura 50 - Difrátogramas dos catalisadores sintetizados. *Nb ₂ O ₅ (JCPDS-ICDD 27-1312) e Nb ₃ O ₇ (OH) (JCPDS-ICDD 31-0928).	101

Figura 52 - Resultados de conversão do glicerol e rendimento para formação de solketal em reações com glicerina dessalinizada, razão molar 1:2 de glicerol:acetona, a 70 °C por 60 min.	102
Figura 53 – Estudo de conversão com a variação do tempo com o catalisador FCOX 1:1 4h. As condições reacionais foram glicerina dessalinizada, razão molar 1:2 a 70 °C.	103
Figura 54 - Reação de equilíbrio da formação de glicerol a partir da molécula de solketal.....	104
Figura 55 - Reações de reuso do catalisador FCOX 1:1 4h na conversão de glicerina dessalinizada. Razão molar glicerol:acetona 1:2, 200 mg de catalisador, a 70 °C por 60 min.	104
Figura 56 - Estudo de conversão com a variação do tempo com o catalisador FCOX 1:1 4h. As condições reacionais foram glicerina dessalinizada, razão molar 1:2 a temperatura ambiente.	105
Figura 57 - Estudo de conversão com a variação do tempo com o catalisador FCOX-CTAB-hidro e FCOX-CTAB-US. As condições reacionais foram glicerina dessalinizada, razão molar 1:2 glicerol:acetona, a 70 °C.	106
Figura 57 - Reação de isomerização de glicose para frutose, e desidratação de frutose para 5-HMF.	129
Figura 58 - Valorização de 5-HMF em produtos de alto valor agregado, como ácido 2,5-dicarboxílico furano (FCDA), 2,5-dimetil-tetrahidrofurano (DMTHF), 2,5-diformilfurano (DFF), ácido levulínico (LEVA), 2,5-bis(hidroximetil)furano (BHMF), 2,5-bis(hidroximetil)tetrahidrofurano (BHMTHF), 5-metilfurfural (MF) e 2,5-dimetilfurano (DMF).....	130
Figura 59 - Esquema de funcionalização do catalisador óxi-hidróxido de nióbio com grupos hidrofóbicos de OTS.	136
Figura 60 - Análise de espectroscopia na região do infravermelho, dos catalisadores óxi-hidróxido de nióbio (NbO ₂ (OH)) e	

	óxi-hidróxido de nióbio funcionalizado com OTS (NbO ₂ (OH)-OTS).....	136
Figura 61 -	a) Curva de TG do catalisador NbO ₂ (OH) ₂ b) curva de TG do catalisador NbO ₂ (OH)-OTS.....	137
Figura 62 -	Conversão de frutose 6 %(g/g) e rendimento para obtenção de 5-HMF, 10 mg de catalisador NbO(PO) ₄ , a 700 psi de N ₂ por 1 h, sistema água:2-butanol.	138
Figura 63 -	Conversão de frutose e rendimento para obtenção de 5-HMF. Variação no tempo reacional 2h e 1h de reação, concentração de frutose 6 %(g/g). Variação na concentração em g/g de frutose no meio reacional, por 1 h de reação. Ambos experimentos foram realizados utilizando 10 mg de catalisador NbO(PO) ₄ , a 700 psi de N ₂ , sistema água:2-butanol e 160 °C.	139
Figura 64 -	Conversão de frutose e glicose 6 %(g/g) e rendimento para obtenção de 5-HMF, 10 mg de catalisador NbO(PO) ₄ , a 700 psi de N ₂ por 2 h, sistema água:2-butanol.	140
Figura 65 -	Conversão de frutose 1,7 %(g/g) e rendimento para obtenção de 5-HMF, 10 mg de catalisador NbO ₂ (OH)-OTS e NbO(PO) ₄ , à 150 °C, 700 psi de N ₂ por 2 h, sistema água (35% NaCl):THF.....	141
Figura 66 -	Conversão de frutose 1,7 %(g/g) e rendimento para obtenção de 5-HMF em diferentes temperaturas. 10 mg de catalisador NbO ₂ (OH)-OTS, 700 psi de N ₂ por 2 h, sistema água (35% NaCl):THF.	142
Figura 67 -	Conversão de frutose 1,7 %(g/g) e rendimento para obtenção de 5-HMF. À 140 °C, 10 mg de catalisador NbO ₂ (OH)-OTS, 700 psi de N ₂ , em diferentes tempos reacionais, sistema água (35 % NaCl):THF.....	143
Figura 68 -	Influência da formação de emulsão na conversão de frutose 1,7 %(g/g) e rendimento para obtenção de 5-HMF. À 140 °C, 10 mg de catalisador NbO ₂ (OH)-OTS, 700 psi de N ₂ por 2 h, sistema água (35% NaCl):THF.	144

Figura 69 - Hidrogenação e rearranjo de anel de 5-HMF para 3-hidroxi metil ciclopentona (HCPN). Adaptado de Ohyama et al., 2014.....	145
--	-----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Dados obtidos pela análise de TPD-NH ₃ dos materiais OXL-Nb e OXL-NbS.....	58
Tabela 2 -	Valores de área específica BET e volume de poros calculados pelo método BJH.....	76
Tabela 3 –	TOF para os catalisadores HY-340, CLR-NbS12, CLR-NbS48 e CLR-Nb, para as reações de acetalização com glicerina dessalinizada, razão molar acetona para glicerol 2:1, a 70 °C em 1 h e 200 mg de catalisador.....	79
Tabela 4 –	Resultados de caracterização dos catalisadores sintetizado a partir dos precursores oxalato amoniacal de nióbio e cloreto de nióbio, e do óxido de nióbio HY-340.....	85
Tabela 5 –	Resultados das reações catalíticas dos catalisadores sintetizados a partir do oxalato amoniacal de nióbio e cloreto de nióbio.....	86
Tabela 6 -	Valores de área específica BET e volume de poros pelo método BJH para os catalisadores.	98
Tabela 7 -	Conversão direta de frutose em sistema bifásico utilizando 10 mg de cada catalisador NbO ₂ (OH)-OTS e Pd 5 % MWCNT, em atmosfera de H ₂ (g).	146
Tabela 8 -	Conversão direta de frutose em sistema bifásico utilizando 10 mg de cada catalisador NbO ₂ (OH)-OTS e Pd 5 % MWCNT,o em atmosfera de H ₂ (g).	147

LISTA DE ABREVIATURAS

Análise térmica diferencial (differential thermal analysis)	DTA
Análise termogravimétrica (<i>Thermogravimetric analysis</i>)	TGA
Brometo de N-hexadecil-N,N,N-trimetil amônio (hexadecyl-trimethyl ammonium bromide)	CTAB
Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração	CBMM
Cromatografia Gasosa acoplada à espectrometria de massas (<i>gas chromatography – mass spectrometry</i>)	GC-MS
Cromatograma de íons totais (<i>total ion chromatogram</i>)	TIC
Difração de raios X	DRX
5-hidroximetil-2-furaldeído	5-HMF
Microscopia eletrônica de varredura	MEV
Nanotubos de carbono de múltiplas paredes (<i>multi-walled carbono nanotubes</i>)	MWCNT
n-Octadecil tricloro silano	OTS
Óxido de nióbio comercial ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)	HY-340
Refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy)	DRIFTS

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
2.1	Glicerina	25
2.2	Reações químicas com glicerol.....	27
2.2.1	Reações de eterificação do glicerol	29
2.3	Óxido de nióbio	34
2.3.1	Óxi-hidróxido de Nióbio	35
3	OBJETIVOS	38
4	ESTUDO DE CATALISADORES ANFIFÍLICOS OBTIDOS POR MEIO DO PRECURSOR OXALATO AMONÍACAL DE NIÓBIO.....	39
4.1	Materiais e Métodos	39
4.1.1	Síntese dos catalisadores OXL-Nb e OXL-NbS	39
4.1.2	Caracterização dos catalisadores OXL-Nb e OXL-NbS	41
4.1.3	Estudos catalíticos de conversão do glicerol – Acetalização	43
4.1.4	Caracterização dos produtos de reação	44
4.2	Resultados e Discussão	47
4.2.1	Caracterização dos catalisadores OXL-Nb e OXL-NbS	47
4.2.2	Reações de acetalização do glicerol utilizando os catalisadores OXL-Nb e OXL-NbS	59
4.2.3	Conclusões Parciais	66
5	ESTUDO DE CATALISADORES ANFIFÍLICOS OBTIDOS POR MEIO DO PRECURSOR CLORETO DE NIÓBIO.....	68
5.1	Materiais e Métodos	68
5.1.1	Síntese dos catalisadores CLR-Nb, CLR-NbS ₁₂ e CLR- NbS ₄₈	68
5.1.2	Caracterização dos catalisadores	70
5.1.3	Estudos catalíticos de conversão do glicerol – Acetalização	70
5.1.4	Caracterização dos produtos de reação	70

5.2	Resultados e Discussão	71
5.2.1	Caracterização dos catalisadores CLR-Nb, CLR-NbS12 e CLR-NbS48	71
5.2.2	Reações de acetalização do glicerol utilizando os catalisadores CLR-Nb, CLR-NbS12 e CLR-NbS48	78
5.2.3	Conclusões Parciais	84
6	COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS PARA OS CATALISADORES OXL-Nb, OXL-NbS E OS CATALISADORES CLR-Nb, CLR-NbS12 E CLR-NbS48	85
7	ESTUDO DE CATALISADORES ANFIFÍLICOS OBTIDOS VIA SÍNTESE HIDROTÉRMICA A PARTIR DO FILTER CAKE DE NIÓBIO (Nb₂O₅)	87
7.1	Materiais e Métodos	87
7.1.1	Síntese dos catalisadores FCOX-1:1, FCOX-CTAB-hidro, FC-CTAB-US e FC-hidrotérmico	87
7.1.2	Caracterização dos catalisadores FCOX 1:1 4h, FCOX-CTAB-hidro e FCOX-CTAB-US	89
7.1.3	Estudos catalíticos de conversão do glicerol – Acetalização do glicerol	90
7.1.4	Caracterização dos produtos de reação	90
7.2	Resultados e Discussão	90
7.2.1	Caracterização dos catalisadores FCOX 1:1 4h, FCOX-CTAB-hidro e FCOX-CTAB-US	91
7.2.2	Reações de acetalização do glicerol utilizando os catalisadores FCOX 1:1 4h, FCOX-CTAB-hidro e FCOX-CTAB-US	102
7.2.3	Conclusões Parciais	106
8	CONCLUSÕES GERAIS	108
9	REFERÊNCIAS	109
10	APÊNDICES	126
10.1	Artigo publicado – Modified niobium oxyhydroxide catalyst: An acetalization reaction to produce bio-additives for sustainable use of waste glycerol	126

10.2	Artigo Publicado – Amphiphilic property of niobium oxyhydroxide for waste glycerol conversion to produce solketal.....	127
10.3	Trabalho desenvolvido durante o período de Doutorado Sanduíche.....	128
10.3.1	Introdução	128
10.3.2	Objetivos	132
10.3.3	Materiais e Métodos	133
10.3.4	Resultados e Discussão	135
10.3.5	Conclusão	148
10.3.6	Referências	148

1 INTRODUÇÃO

Dentre os problemas ambientais enfrentados atualmente, destaca-se as mudanças climáticas causadas pelo aquecimento da atmosfera, principalmente devido ao elevado nível de emissão de poluentes, o qual está associado, sobretudo, aos meios de transporte, devido à combustão de derivados do petróleo como gasolina e óleo diesel.

Fatores socioeconômicos, políticos e principalmente ambientais, aliados ao desenvolvimento tecnológico, têm despertado interesse na utilização de insumos renováveis que substituam ao menos parcialmente o uso de combustíveis fósseis.

O biodiesel surge, nesse contexto, como uma alternativa, em termos de combustível renovável, podendo contribuir para a redução na emissão de gases como CO₂, CO, SO_x e outros hidrocarbonetos tóxicos.

Entretanto, o processo de obtenção do biodiesel gera cerca de 11% de glicerina como subproduto. Esse subproduto, chamado de glicerina loira, possui baixo valor agregado, podendo se tornar até mesmo um passivo ambiental.

Geralmente, a glicerina é utilizada em inúmeros processos industriais, e a sua aplicação depende do seu grau de pureza, podendo ser aplicada em diferentes setores: indústria farmacêutica, de cosméticos e higiene, alimentos e bebidas, tabaco, insumos da cadeia petroquímica, combustíveis, entre outros.

A glicerina loira, obtida diretamente da produção do biodiesel, não é completamente absorvida pelo mercado e os custos com o seu refinamento são bastante onerosos.

O glicerol é o componente principal da glicerina, trata-se de uma molécula altamente reativa, e produtos químicos de alto valor agregado podem ser obtidos por uma vasta gama de reações promovidas pela conversão catalítica.

Esse fato, aliado ao crescimento do consumo de biocombustíveis, tem despertado grande interesse na produção de aditivos oxigenados derivados do glicerol, como derivados de acetais e mono, di e tri-éteres, com intuito de aumentar a eficiência de combustíveis, como diesel e biodiesel, e, também

ajudar biocombustíveis a adquirirem os padrões internacionais que normatizam os combustíveis.

Nesse contexto, diferentes tipos de catalisadores são utilizados com o objetivo de promover reações catalíticas de conversão de glicerina para obtenção de produtos de alto valor agregado.

Na classe dos catalisadores óxidos, destaca-se o óxido de nióbio (Nb_2O_5). As suas comprovadas propriedades catalíticas e disponibilidade no Brasil tornam justificável o grande interesse no estudo do comportamento desse material em diferentes processos.

O presente trabalho tem como propósito aliar as características do óxido de nióbio como catalisador, e, a demanda pela conversão de glicerina residual da produção do biodiesel, expandindo também à conversão de biomassa, para geração de novos produtos com valor econômico.

Foram sintetizados novos catalisadores de nióbio, empregando diferentes precursores de nióbio fornecidos pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) e diferentes rotas sintéticas. Os catalisadores foram também hidrofobizados e empregados em reações que constituem sistemas bifásicos como glicerina:acetona (razão molar 1:2) que é foco principal do trabalho, e foi estudado também a conversão de glicose e frutose em sistemas bifásicos, o qual está discutido em apêndice.

O trabalho desenvolvido foi dividido da seguinte forma:

Na seção 4, será abordado o estudo de síntese e caracterização dos catalisadores denominados de OXL-Nb e OXL-NbS (o prefixo OXL indica o precursor, oxalato amoniacal de nióbio, e o S indica a presença de surfactante). E a aplicação na reação de conversão de glicerina.

Na seção 5, será estudado a síntese e caracterização de catalisadores denominado CLR-Nb e CLR-NbS (o prefixo CLR é referente ao precursor cloreto de nióbio) e quanto suas atividades catalíticas.

A seção 6 abordará as principais características dos catalisadores sintetizados nas seções 4 e 5, e como as diferentes propriedades interferem na conversão do glicerol.

Na seção 7, tem-se o estudo de catalisadores com propriedades hidrofóbicas a partir do precursor *Filter Cake* de nióbio (proveniente da obtenção do Nb_2O_5). Os catalisadores foram sintetizados via síntese

hidrotérmica e na presença de CTAB, e também estudados na conversão do glicerol.

Os catalisadores sintetizados foram estudados em reações de conversão de diferentes tipos de glicerina: Comercial grau P.A., dessalinizada (1 % de sal) e residual loira, sendo as duas últimas provenientes do processo de produção de biodiesel da empresa Petrobrás S/A.

Nos apêndices 10.1 e 10.2 estão representados os artigos publicados referentes aos estudos dos catalisadores sintetizados por meio dos precursores oxalato amoniacal de nióbio e cloreto de nióbio, respectivamente.

No apêndice 10.3, será também apresentada parte do trabalho desenvolvido durante o período de doutorado sanduíche, realizado na Universidade de Oklahoma - EUA, sob supervisão do Professor Daniel E. Resasco. Foram realizados estudos de conversão de biomassa, partindo-se de açúcares, como Glicose e Frutose, para obtenção de 5-hidroximetil furfural (5-HMF), em sistemas bifásicos, utilizando catalisadores baseados em nióbio (sintetizados e comerciais), e o posterior estudo de valorização de 5-HMF.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção, será apresentada uma revisão bibliográfica dos assuntos inerentes ao trabalho desenvolvido, como a obtenção de glicerina proveniente da produção do biodiesel e o motivo de grande interesse de transformação da mesma em produtos importantes para inúmeras aplicações, direcionando para as reações de acetalização por meio da reação catalisada em meio ácido. Será exposto as propriedades do óxido de nióbio e sua importância na catálise heterogênea.

2.1 Glicerina

Diversas alternativas frente aos combustíveis fósseis têm sido exploradas para a produção de combustíveis renováveis.

Um exemplo de combustível renovável é o biodiesel, que, devido à sua origem vegetal, contribui para redução de gases, tais como CO₂, CO, SO_x, hidrocarbonetos totais (HC) e outros hidrocarbonetos tóxicos (BOZBAS, 2008; DEMIRBAS, AYHAN, 2007).

O biodiesel é obtido por meio da reação de transesterificação de óleos vegetais com álcoois na presença de um catalisador, Figura 1.

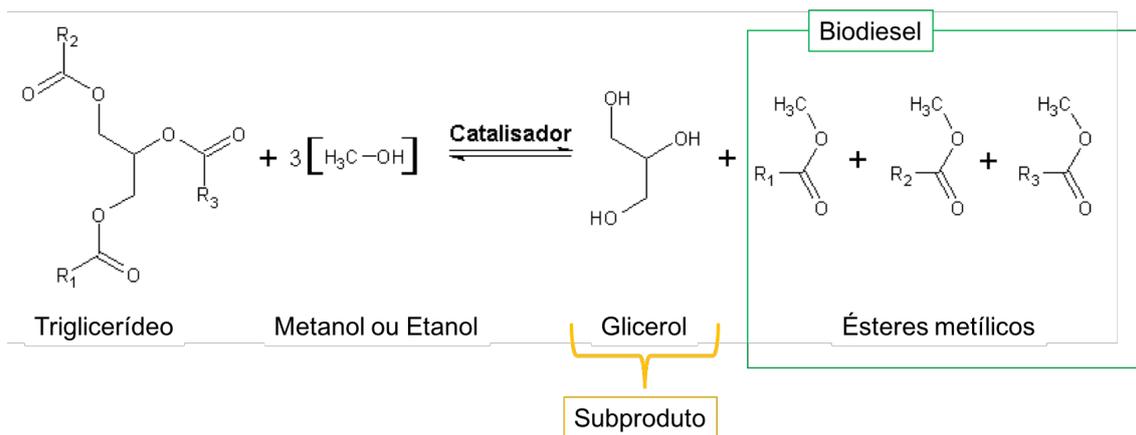


Figura 1 - Cadeia produtiva do biodiesel.

Fonte: Adaptado de ("AgroPetro Brasil 21", 2014).

Óleos de origem vegetal ou animal são compostos tipicamente de moléculas de triglicerídeos, também denominados de ácidos graxos, que apresentam grupos de ésteres como função química.

A reação de transesterificação, representada na Figura 1, entre a molécula de álcool, geralmente metanol ou etanol, e a molécula de triglicerídeo ocorre via catálise ácida ou básica, porém o método via catálise básica é predominante na produção comercial (NAVAJAS *et al.*, 2010; PINTO *et al.*, 2005).

A inserção de biodiesel no diesel de petróleo comercial foi uma iniciativa do Governo Federal do Brasil, que instituiu, em 2004, o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, objetivando a implementação sustentável do uso do biodiesel (“Biodiesel - Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel”, [S.d.]).

Inicialmente, em 2008, foi estabelecida, em caráter autorizativo, a adição de um percentual mínimo de 2 % de biodiesel ao óleo diesel comercial, denominado de B2. A partir de 2010, o percentual mínimo passou para 5 %, já em caráter obrigatório (BARROSO *et al.*, 2016).

Atualmente esse percentual equivale a 7 % de biodiesel, B7, com pretensões de que este índice chegue a 10 %, B10, até o final de 2020 (BARROSO *et al.*, 2016).

O aumento do percentual de biodiesel no diesel, alinhado à grande demanda no consumo, promove aumento expressivo na produção de biodiesel, contribuindo positivamente no impacto socioeconômico com geração de novas indústrias e de empregos (BARROSO *et al.*, 2016).

Conseqüentemente, cada tonelada de óleo processado como resultado da reação de transesterificação, 90 % em massa equivale de fato ao biodiesel, enquanto que os outros 10 % equivalem à formação de glicerina como subproduto. Esse material residual é também denominado glicerina loira que apresenta teor de glicerol de aproximadamente 80 % e ainda contém água, resíduos de ácidos graxos e sais (TAN; AZIZ; AROUA, 2013).

A grande quantidade de glicerina produzida geralmente é eliminada em aterros, vendida no mercado a preços reduzidos ou pode ser refinada e vendida a custos maiores. No entanto, processos de refino e purificação são onerosos e irão influenciar no preço de mercado da glicerina de grau técnico,

ou seja, com pureza superior a 97 % (JÚNIOR, 2016; KNOTHE, 2010; PAGLIARO; ROSSI, 2010).

Dessa forma, existe um grande interesse tecnológico e comercial no uso da glicerina loira para obtenção de compostos de interesse industrial, de maneira a agregar valor a esse insumo (BEATRICE *et al.*, 2013; GUERRERO-PEREZ *et al.*, 2009; PAGLIARO; CIRIMINNA; KIMURA; ROSSI; DELLA PINA, 2007; PAGLIARO).

2.2 Reações químicas com glicerol

A glicerina P.A., com pureza de 99,5 %, apresenta inúmeras aplicações diretas em indústrias como a farmacêutica, de cosméticos e higiene, alimentos, bebidas e tabaco (TAN; AZIZ; AROUA, 2013).

Por outro lado, o glicerol é uma molécula altamente reativa e pode ser usada para obtenção de insumos da cadeia petroquímica e combustíveis (PAGLIARO; ROSSI, 2010).

Produtos químicos de alto valor agregado podem ser obtidos a partir do glicerol, por meio de numerosos tipos de reações químicas promovidas pela conversão catalítica, como ilustrado na Figura 2.

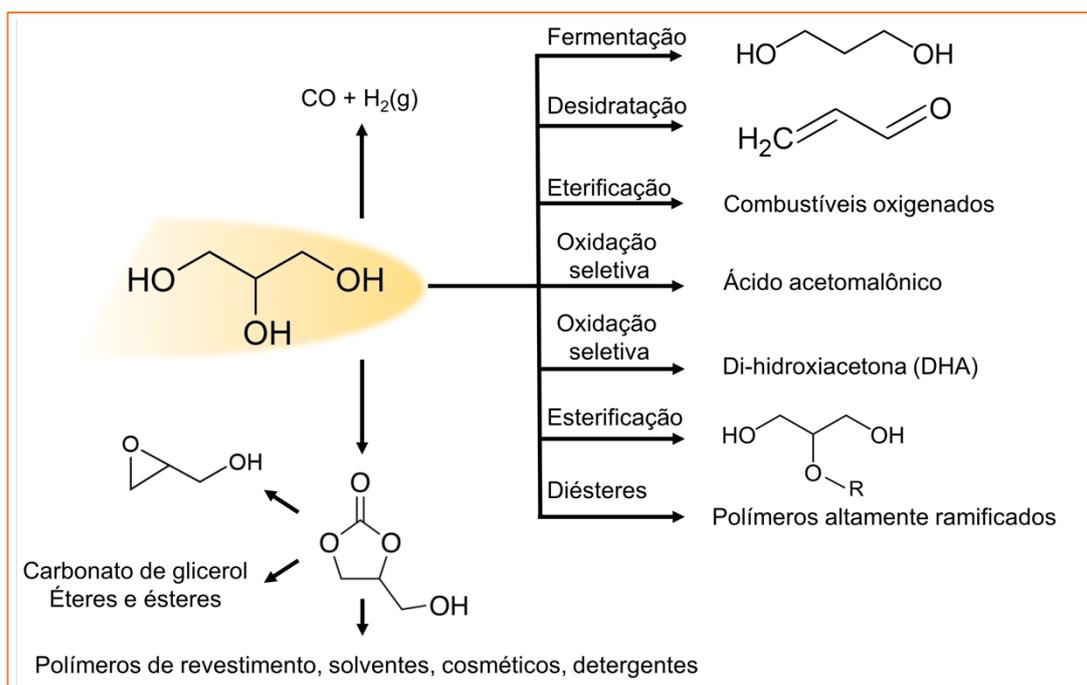


Figura 2 – Reações químicas de conversão do glicerol para produção de produtos químicos com valor agregado.

Fonte: Adaptado de (PAGLIARO; CIRIMINNA; KIMURA; ROSSI; DELLA PINA, 2007).

Dentre essas reações, pode-se destacar (PAGLIARO; CIRIMINNA; KIMURA; ROSSI; DELLA PINA, 2007):

- Produção de hidrogênio;
- Reações de desidratação para produção de acroleína, ácido acrílico e acrilonitrila;
- Reações de hidrogenólise e fermentação para produção de etilenoglicol, propilenoglicol e 1,3-propanodiol;
- Oxidação seletiva na obtenção de di-hidroxiacetona;
- Hidrocloração: processo para obtenção de epícloridrina;
- Carboxilação para produção de glicerol carbonatado como fonte de novos materiais poliméricos;
- Esterificação e transesterificação com ácidos graxos para produção de mono, di e tri-glicerídeos;
- Eterificação para obtenção de éteres de glicerol.

2.2.1 Reações de eterificação do glicerol

Um dos processos mais estudados para a valorização do glicerol residual é a obtenção de éteres de glicerol a partir de reações de eterificação com álcoois, aldeídos, cetonas ou olefinas de cadeia curta (MOTA, CLAUDIO J. A.; DA SILVA; GONÇALVES, 2013), como representado esquematicamente na Figura 3.

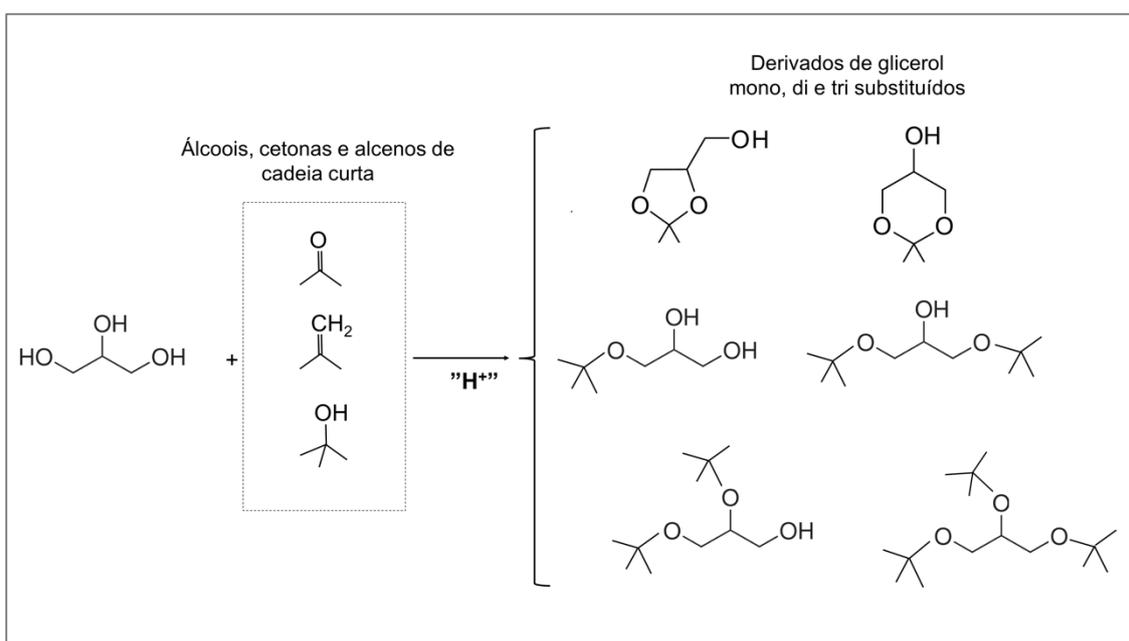


Figura 3 - Produtos de eterificação do glicerol com álcoois, acetona e isobuteno.

Fonte: Adaptado de (MOTA, CLAUDIO J. A.; DA SILVA; GONÇALVES, 2013).

Os produtos dessas reações podem ser empregados como aditivos oxigenados em diferentes tipos de combustíveis (CHANG; CHEN, 2011; LEE *et al.*, 2011). Tais compostos contribuem para o aumento da octanagem e para a qualidade da combustão pela redução de material particulado e monóxido de carbono (CANNILLA *et al.*, 2014).

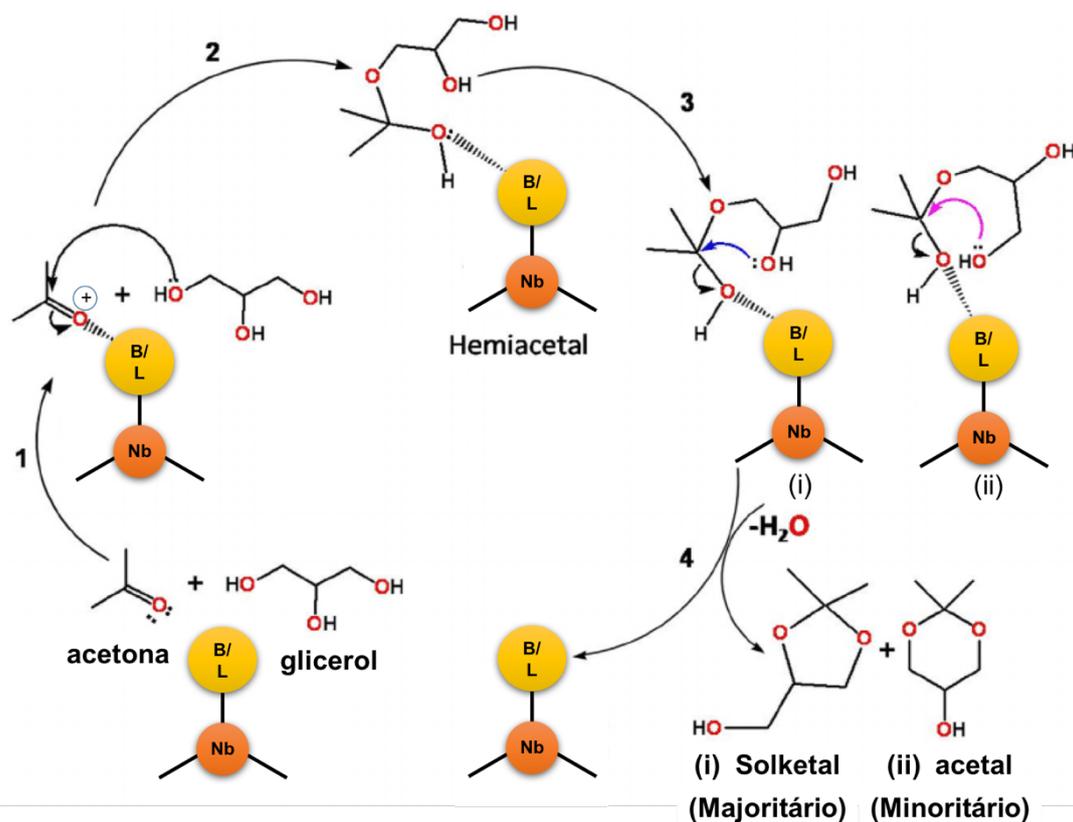
A reação mais comum é a de eterificação do glicerol com isobuteno (2-metil-propeno). No entanto, o isobuteno tem alto custo e sua utilização pode favorecer a ocorrência de reações secundárias, como reações de oligomerização, reduzindo o rendimento dos produtos desejados (IZQUIERDO *et al.*, 2012; KLEPACOVA *et al.*, 2007; SERIO *et al.*, 2010).

Compostos oxigenados obtidos da reação de eterificação do glicerol, como, por exemplo, o álcool *terc*-butílico (2-metil-2-propanol), são conhecidos como glicerol *terc*-butil éteres (GTBEs). Estes melhoram as propriedades de octanagem da gasolina.

Os derivados di-*terc*-butilglicerol (DTBG) e tri-*terc*-butilglicerol (TTBG) também apresentam aplicação como aditivos em combustíveis para diminuição de emissão de material particulado, hidrocarbonetos e monóxido de carbono (DEMIRBAS, A, 2009; GUERRERO-PEREZ *et al.*, 2009; SERIO *et al.*, 2010).

As reações de eterificação do glicerol com cetona, como 2-propanona, serão o foco deste trabalho. Essas reações também são reportadas predominantemente na literatura como reações de acetalização e serão dessa forma mencionadas durante todo o texto.

O termo acetalização é devido à formação de acetal e hemiacetal a partir da reação entre acetona e um álcool, como o glicerol, que é um triol, via catálise ácida (CLAYDEN; GREEVES; WARREN, 2012), como representado na Figura 4.



B: Sítios ácidos de Brönsted, grupos OH
L: Sítios ácidos de Lewis, ex. Nb

Figura 4 - Mecanismo de formação dos produtos de acetalização, via sítios ácidos de Brönsted, ou interação com metal, via sítios ácidos de Lewis.

Fonte: Adaptado de Manjunathan et al (2015) (MANJUNATHAN *et al.*, 2015).

A acetalização do glicerol apresenta como produto majoritário o (i) solketal (2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol), em que cálculos teóricos mostram a maior estabilidade termodinâmica frente ao isômero (ii) 2,2-dimetil-1,3-dioxan-5-ol, devido às repulsões do grupo metil na posição axial, na conformação cadeira do anel de seis membros, Figura 5 (NAIR; ADRIJANTO; ALSALME; KOZHEVNIKOV; COOKE, 2012; NANDA *et al.*, 2014; OZORIO *et al.*, 2012; REDDY *et al.*, 2011; VICENTE *et al.*, 2010).

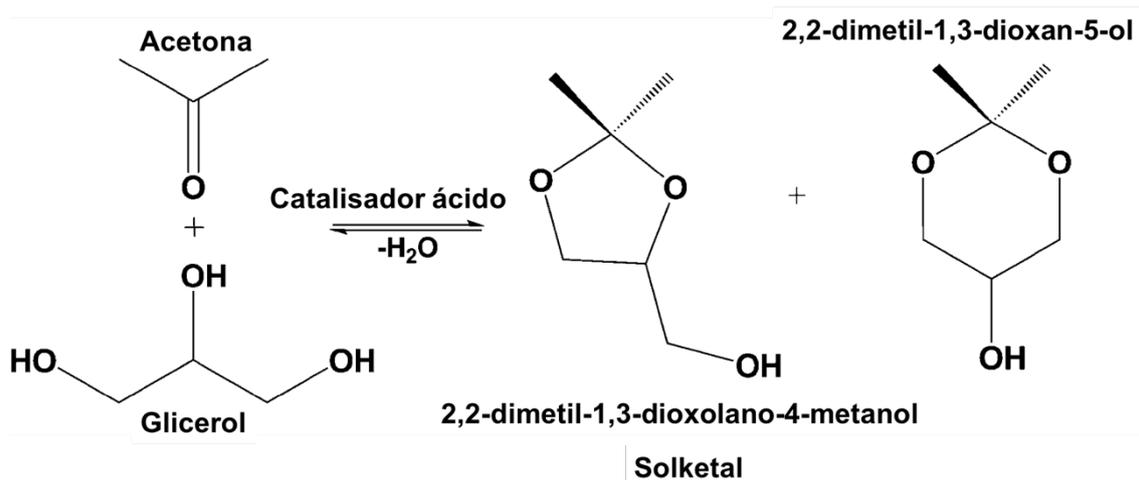


Figura 5 - Reação de acetalização para formação dos produtos 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol (solketal) e 2,2-dimetil-1,3-dioxan-5-ol.

Dentre as potenciais utilizações do solketal, pode-se destacar seu uso como aditivos em combustíveis, pois, é completamente solúvel em gasolina, mesmo contendo alto teor de etanol (25%), conferindo-lhe características como: alta octanagem (aumenta seu poder antidetonante) e diminui a formação de goma por apresentar potencial antioxidante. Ao ser adicionado ao biodiesel, o solketal promove a diminuição na viscosidade e redução do ponto de congelamento (CLIMENT; CORMA; VELTY, 2004; MONBALIU *et al.*, 2011; MOTA, CLAUDIO J A *et al.*, 2010; NAIR; ADRIJANTO; ALSALME; KOZHEVNIKOV; COOKE; *et al.*, 2012; RUIZ *et al.*, 2010; SIVAIAH *et al.*, 2012).

Maksimov e colaboradores reportaram também o uso versátil do solketal como solvente e plastificante na indústria de polímeros e como agente de suspensão e solubilização em preparações farmacêuticas (MAKSIMOV *et al.*, 2011).

O solketal pode ser obtido por meio de processo catalítico homogêneo, utilizando ácidos como H₂SO₄, HCl, HF e ácido p-tolueno sulfônico (AYOUB; KHAYOON; ABDULLAH, 2012; CABLEWSKI; FAUX; STRAUSS, 1994; KRIEF; LAURENT; ALEXANDRE, 1998).

Catalisadores ácidos heterogêneos que vêm sendo utilizados na acetalização do glicerol são resinas de troca iônica, como Amberlyst (DA SILVA, C. X. A.; GONÇALVES; MOTA, 2009), montmorillonita K-10 (DEUTSCH; MARTIN; LIESKE, 2007), zeólitas (DA SILVA, C. X. A.; GONÇALVES; MOTA, 2009), sílicas suportadas com heteropoliácidos e

silicatos mesoporosos contendo grupos aril sulfonados (VICENTE *et al.*, 2010), além de óxidos suportados ou não (GARCÍA-SANCHO *et al.*, 2011; NAIR; ADRIJANTO; ALSALME; KOZHEVNIKOV; COOKE; *et al.*, 2012; OPRESCU *et al.*, 2013; REDDY *et al.*, 2011; RUPPERT *et al.*, 2008).

É importante observar que, nas reações de eterificação que envolvem álcoois ou acetona, no caso da acetalização, a formação do éter de glicerol leva à formação de moléculas de água, que, na presença do catalisador ácido, atuam no equilíbrio da reação. As moléculas de água podem criar uma camada de solvatação na superfície, enfraquecendo os sítios ácidos dos catalisadores heterogêneos (MOTA, CLAÚDIO J. A.; SILVA; VALTER L, 2009).

Desse modo, muitos trabalhos têm sido realizados de forma a diminuir a influência da água, por meio da adição de solventes orgânicos (benzeno, tolueno, clorofórmio e diclorometano) para extração do produto, sistemas em refluxo (DEUTSCH; MARTIN; LIESKE, 2007) e a utilização de catalisadores com propriedades hidrofóbicas, visando diminuir a interação da água com a superfície do catalisador (DA SILVA, C. X. A.; GONÇALVES; MOTA, 2009; LI, LI *et al.*, 2012; VICENTE *et al.*, 2010).

Mota e colaboradores utilizaram catalisadores parcialmente hidrofóbicos de zeólita β alterando a proporção de Si/Al para uma razão molar igual a 16/1, sendo observado 90 % de conversão do glicerol com benzaldeído, sem a necessidade do uso de solventes (DA SILVA, C. X. A.; GONÇALVES; MOTA, 2009).

Catalisadores baseados em sílicas mesoporosas hidrofobizadas, devido à funcionalização com ácido arenosulfônico (hidrofobizado Ar-SBA-15), reportado por Vicente e colaboradores, apresentaram conversão de glicerol maior que 80 % (VICENTE *et al.*, 2010).

Esses e outros estudos reportam-se ao uso de catalisadores ácidos com propriedades hidrofóbicas como uma excelente alternativa para o aumento do rendimento para obtenção do produto desejado e, conseqüentemente, melhor aproveitamento para conversão de glicerina.

2.3 Óxido de nióbio

O nióbio é um elemento químico abundante na crosta terrestre, Figura 6, em que 87 % do teor mundial de nióbio encontra-se em solo brasileiro. Destes, 75 % estão localizados em Araxá-MG e Tapira-MG, os quais são extraídos pela empresa CBMM, 21,3 % são encontrados no Amazonas e 4 % em Goiás. Os outros 13 % são distribuídos principalmente entre Austrália (10%) e Canadá (3%) (JÚNIOR, 2009; “MINERAL MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA - MME Relatório Técnico 20 - Perfil da Mineração do Nióbio,” 2010).

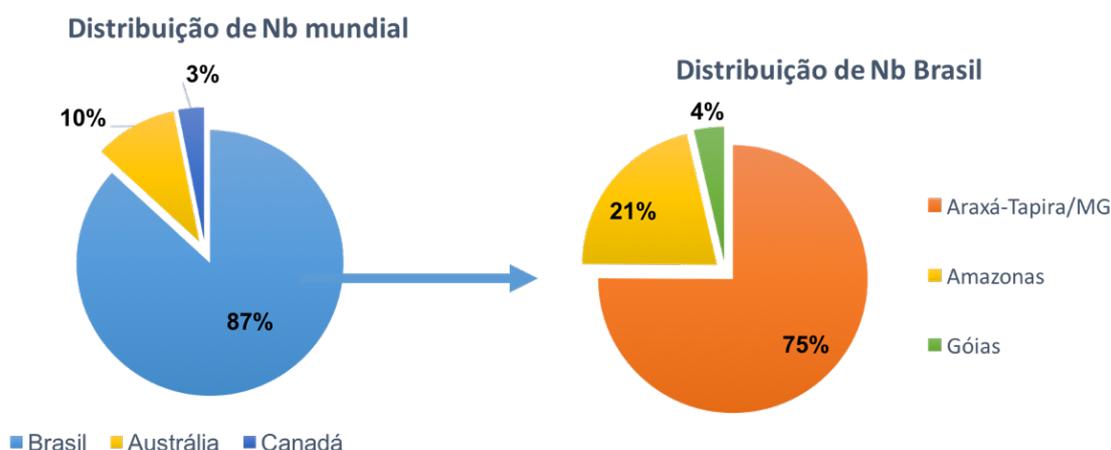


Figura 6 - Distribuição mundial de reservas de Nb e distribuição de reservas de Nb no Brasil.

A ocorrência se dá em mais de 90 espécies de minerais diferentes, juntamente com tântalo, destacando a forma mineral (Fe, Mn) M_2O_6 (M= Nb, Ta), conhecido como comlubitita-tantalita, que, dependendo da predominância, apresenta teor máximo de 76 % de Nb_2O_5 . Existe ainda o mineral pirocloro, $(Na_3, Ca)_2(Nb, Ti)(O, F)_7$, com teor máximo de 71 %. Ambos os minerais são as principais fontes de Nb no Brasil e no mundo (GREENWOOD; EARNSHAW, 1997; JÚNIOR, 2009).

A extração do nióbio pela CBMM é realizada via extração do mineral pirocloro. Este passa por processos de homogeneização, concentração e refino, até obtenção do óxido de nióbio, que, por sua vez, é purificado até a obtenção do óxido de nióbio de alta pureza, com 98,5 %, e o óxido de nióbio de grau óptico com pureza de 99,5 % (“CBMM”, 2016).

Estes e outros produtos, como a liga FeNb e Nb metálico, são exportados e amplamente aplicados em diversos setores, na siderurgia, compondo diferentes tipos de ligas e aços, indústrias de alta tecnologia, produção de cerâmicas, lentes óticas, capacitores, filtros de TVs, catalisadores industriais, além de tecnologia nuclear (JÚNIOR, 2009).

Na forma de óxido, o mais estável no meio ambiente é o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), com estrutura octaédrica em que o átomo de Nb está ao centro conectado aos seis átomos de oxigênios (NOWAK e ZIOLEK, 1999).

Propriedades como efeito promotor, efeito suporte e a natureza ácida dos compostos de nióbio são bastante diferentes dos elementos ao redor (KOZO, 1990; NOWAK e ZIOLEK, 1999).

A acidez é uma propriedade peculiar dos compostos de nióbio. O pentóxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), usualmente chamado de ácido nióbico, exibe alta acidez, correspondente ao ácido sulfúrico 70 %, quando calcinado em baixas temperaturas (100-300 °C) (KOZO, 1990).

O óxido de nióbio também apresenta propriedades redox (WADA; MORIKAWA, 1990; ZIOLEK, M. *et al.*, 2011), fotossensibilidades (DOMEN *et al.*, 1990; YOSHIDA *et al.*, 1990) e resistência à água (NAIR, G. S. *et al.*, 2012; OKUHARA, 2002). Um trabalho pioneiro reportado por Tanabe *et al.* (2003) ilustra as propriedades ácidas e catalíticas do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (IIZUKA; OGASAWARA; TANABE, 1983).

Inúmeros trabalhos reportam-se à importância e ao amplo campo de aplicação dos compostos de nióbio como catalisadores. As principais aplicações envolvem o uso em reações de desidratação, hidratação, esterificação, eterificação, hidrólise, condensação, desidrogenação, alquilação, fotoquímica, eletroquímica, polimerização e reações de oxidação (KOZO, 1990; NOWAK; ZIOLEK, 1999; RODRIGUES *et al.*, 2012; TANABE; OKAZAKI, 1995; ZIOLEK, MARIA, 2003).

2.3.1 Óxi-hidróxido de Nióbio

Diferentes métodos de síntese para obtenção de compostos baseados em nióbio são apresentados na literatura, como síntese sol-gel para obtenção de Nb_2O_5 (RISTIĆ; POPOVIĆ; MUSIĆ, 2004), síntese hidrotérmica para

obtenção de nanoesferas (LI, LIHONG *et al.*, 2013) e nanobastões (ZHANG *et al.*, 2012), bem como a síntese de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mesoporoso (NAKAJIMA *et al.*, 2010).

É reportada também a síntese de zeólitas contendo nióbio (THORET *et al.*, 1993) e silicatos mesoporosos da família das MCMs (ANTONELLI; NAKAHIRA; YING, 1996; ZIOLEK, MARIA *et al.*, 2000).

Além disso, fosfatos, carbetos e sulfetos têm sido produzidos, e as suas propriedades catalíticas testadas em diferentes sistemas reacionais (ZIOLEK, MARIA, 2003).

Estudos realizados no nosso grupo de pesquisa demonstraram a síntese de diferentes compostos de nióbio modificados para atuar na oxidação de corantes orgânicos (CARVALHO *et al.*, 2009), na produção seletiva de dimetoximetano a partir de metanol (PRADO *et al.*, 2010) e em reações simultâneas de desidratação e oxidação do glicerol (OLIVEIRA, L. C. A. *et al.*, 2012).

Esses trabalhos relatam a síntese de Nb_2O_5 tratado com H_2O_2 para geração de sítios mais ativos na superfície do catalisador, formando o grupo peroxo-metal e hidropoxo-metal, como relatado para metais do grupo V e VI (MANDELLI, 1999), Figura 7.

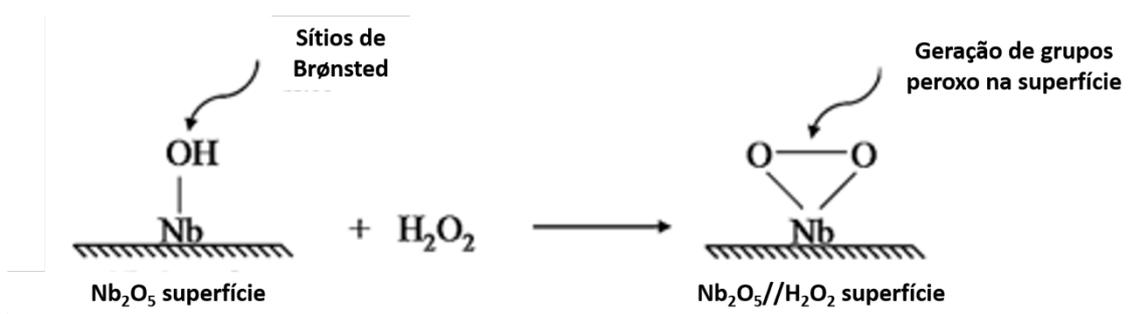


Figura 7 – Formação de grupos peroxos no óxi-hidróxido de Nb.

Fonte: Adaptado de (OLIVEIRA, L. C. A. *et al.*, 2012).

Estudos preliminares do nosso grupo de pesquisa registraram a obtenção de óxi-hidróxido de nióbio com parcial hidrofobização, além da presença de grupos peroxos para reações de oxidação de dibenzotiofeno em sistemas bifásicos, molécula alvo de estudos em processos de dessulfurização (CHAGAS *et al.*, 2013; DE OLIVEIRA, L. C. A. *et al.*, 2014).

As propriedades ácidas do óxi-hidróxido e a hidrofobicidade parcial gerada pela presença do surfactante, observadas nesses catalisadores, são potenciais para utilização em catálise ácida e em reações envolvendo sistemas bifásicos.

3 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo geral a síntese e caracterização de novos catalisadores baseados em compostos de Nb, com propriedades anfífilas, ou seja, com parcial hidrofobização para aplicação em sistemas bifásicos e em reações de conversão de biomassa.

Este estudo focará nas reações de esterificação do glicerol com acetona (2-propanona), denominada também de acetalização do glicerol, para obtenção de compostos com alto valor agregado.

Os objetivos específicos são a síntese de novos catalisadores obtidos por meio de diferentes precursores de nióbio, como oxalato amoniacal de nióbio, cloreto de nióbio e *Filter Cake* de nióbio, bem como o estudo de como suas diferentes propriedades podem interferir nas reações de acetalização.

Dessa forma, o trabalho está dividido nas seguintes seções:

- Obtenção de catalisadores anfífilos a partir do precursor **oxalato amoniacal de nióbio**. Serão apresentadas a síntese, caracterização e os estudos catalíticos em sistemas bifásicos, em reações de acetalização do glicerol.
- Obtenção de catalisadores anfífilos a partir do precursor **cloreto de nióbio**. Serão apresentadas a síntese, caracterização e os estudos catalíticos em sistemas bifásicos, em reações de acetalização do glicerol.
- Comparação dos catalisadores obtidos por oxalato amoniacal de nióbio e cloreto de nióbio.
- Obtenção de catalisadores anfífilos a partir do precursor ***Filter Cake* de nióbio**. Serão apresentadas a síntese, caracterização e os estudos catalíticos em sistemas bifásicos, em reações de acetalização do glicerol.

4 ESTUDO DE CATALISADORES ANFIFÍLICOS OBTIDOS POR MEIO DO PRECURSOR OXALATO AMONIACAL DE NIÓBIO

Nesta seção, será apresentado o estudo dos catalisadores denominados de OXL-Nb (catalisador hidrofílico) e OXL-NbS (catalisador anfifílico) que foram sintetizados a partir do precursor oxalato amoniacal de nióbio, abordando primeiramente o método de síntese e caracterização, como também o método de realização das reações e determinação dos produtos, e em seguida a exposição e discussão dos resultados obtidos.

A partir dos dados desta seção, seguiu-se a seguinte publicação: Modified Niobium Oxyhydroxide Catalyst: An Acetalization Reaction to Produce Bio-additives for Sustainable Use of Waste Glycerol, *Chemcatchem*, 6, 2014 (SOUZA *et al.*, 2014), Apêndice 10.1.

4.1 Materiais e Métodos

O procedimento experimental baseou-se em quatro etapas, que compreendem: 1) Síntese dos catalisadores OXL-Nb e OXL-NbS; 2) Caracterização dos catalisadores; 3) Realização das reações de acetalização e 4) Caracterização dos produtos de reação.

Dessa forma, serão descritas a metodologia de síntese e caracterização de catalisadores, bem como metodologia utilizada para realizar os testes catalíticos dos catalisadores OXL-Nb e OXL-NbS na reação de acetalização do glicerol e o método de caracterização pós reação e os cálculos de quantificação da conversão e rendimento.

4.1.1 Síntese dos catalisadores OXL-Nb e OXL-NbS

Os catalisadores foram sintetizados utilizando o sal oxalato amoniacal de nióbio como precursor, fornecido pela CBMM, cuja fórmula química é $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$.

Em analogia à formação do oxi-hidróxido de ferro $\delta\text{-FeOOH}$ (goetita) (OKAMOTO, 1968), a síntese do catalisador hidrofílico, **OXL-Nb**, propõe a

obtenção do oxi-hidróxido de nióbio, relatada primeiramente por Carvalho em 2009 (CARVALHO *et al.*, 2009), porém nesse trabalho não realizamos o tratamento com peróxido de hidrogênio.

A preparação do **OXL-Nb** pode ser descrita da seguinte forma: em um béquer de 1000 mL, foram adicionados 100 mL de água deionizada e aquecida a 90 °C. Ao atingir 90 °C, adicionaram-se 46,2 mmols de oxalato amoniacal de nióbio, sob agitação constante. Após total solubilização do sal, uma solução de NH₄OH (5 molL⁻¹) foi gotejada lentamente com auxílio de uma bureta, até pH 7, para precipitação do óxi-hidróxido de nióbio. Completou-se o volume da solução com água deionizada para 1000 mL, e esta permaneceu a 90 °C e agitação constante por 12 h. Finalmente, o sólido branco resultante foi separado por filtração, lavado e seco em estufa a 60 °C por 12 h.

O catalisador com propriedades anfifílicas, **OXL-NbS**, foi sintetizado na presença do surfactante brometo de N-cetil-N,N,N-trimetil amônio (sigla do inglês *hexadecyl-trimethyl ammonium bromide*, CTAB), método modificado a partir da síntese reportado por Chagas e colaboradores (CHAGAS *et al.*, 2013). Em um béquer, adicionaram-se 25 mL de 1-butanol (99 % VETEC), 69 mL de 1-hexanol (99 % VETEC) e 19 mL de água deionizada. Esta solução foi mantida sob aquecimento (60 °C) e agitação constante. Adicionaram-se 41,2 mmols de CTAB, após completa solubilização do surfactante, adicionaram-se 46,2 mmols de oxalato amoniacal de nióbio. Após total solubilização do sal, gotejou-se lentamente NH₄OH (5 molL⁻¹) com auxílio de uma bureta, até pH 7, para formação do óxi-hidróxido de nióbio hidrofobizado. Completou-se o volume da solução com água deionizada para 1000 mL e elevou-se a temperatura do sistema para 90 °C e foi mantida a agitação por 12 h. Observou-se a formação de uma suspensão sólida branca na parte superior do sistema, isso indica a hidrofobização do catalisador. Desse modo, a suspensão foi separada com auxílio de uma pipeta, em seguida lavada com água para obtenção do sólido branco. Após a lavagem, este foi seco em estufa a 60 °C por 12 h.

Um desenho esquemático da síntese dos catalisadores pode ser observado na Figura 8.

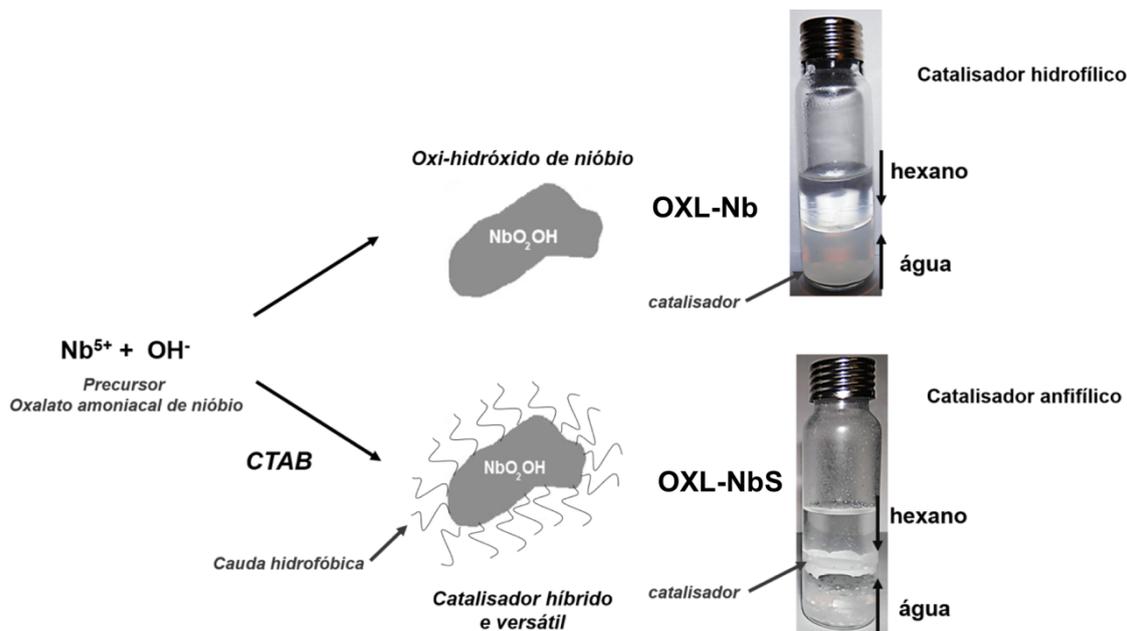


Figura 8 - Esquema da síntese dos catalisadores OXL-Nb e OXL-NbS, hidrofílico e com adição de surfactante, respectivamente, obtidos a partir do precursor oxalato amoniacal de nióbio.

A adição desses catalisadores em um sistema bifásico, tal como água e hexano, na Figura 8, mostra a dispersão do material sintetizado indicando sua característica hidrofílica/hidrofóbica.

Observa-se uma completa dispersão do catalisador OXL-Nb na fase aquosa, evidenciando suas propriedades hidrofílicas, enquanto que o catalisador OXL-NbS permanece na interface do sistema água/hexano, o que é característico de um material com propriedades anfifílicas.

4.1.2 Caracterização dos catalisadores OXL-Nb e OXL-NbS

Foram realizadas medidas de análise termogravimétrica (do inglês *thermogravimetric analysis*, TGA), em termobalança Shimadzu-TGA50H, até 700 °C em atmosfera de ar e fluxo de 100 mLmin⁻¹, a 10 °C min⁻¹, utilizando aproximadamente 3 mg de amostra. Análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas na faixa de 2 θ 10° até 80 ° no modo varredura contínua de 2,0 graus por minuto, radiação αCu ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$) em difratômetro Siemens – D5000.

Análises de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) dos catalisadores foram realizadas em espectrofotômetro Perkin Elmer FTIR RXI.

Os espectros das amostras foram obtidos de forma qualitativa na região de 4000 a 500 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e varredura média de sinal igual a 64. As amostras foram preparadas na forma de pastilhas com KBr, utilizando aproximadamente 10 mg de amostra.

Análises de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (sigla do inglês, *diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy*, DRIFTS) foram realizadas em um equipamento Perkin-Elmer Spectrum 100 FTIR, na Universidade de Oklahoma - EUA. Antes de iniciar as análises, as amostras foram colocadas em porta-amostra fechado, uma por vez, ajustou-se um fluxo de gás He (15 mLmin^{-1}) e aqueceu-se o porta-amostra a 130 °C, por 60 min. Os espectros das amostras, e um espectro em branco antes de cada análise, foram coletados ainda a 130 °C, com 64 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} para obtenção do espectro médio final.

Medidas de espalhamento RAMAN foram realizadas à temperatura ambiente em equipamento Bruker-Senterra, na região de 50 a 3500 cm^{-1} , usando laser de 532 nm, potência de 10 mW, abertura do laser de 50 μm e objetiva de 50 vezes de magnificação, com tempo de integração igual a 10 s e 15 coadições.

A morfologia dos catalisadores OXL-Nb e OXL-NbS foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), realizada no Centro de Microscopia da UFMG, em microscópio eletrônico de varredura FEG-Quanta 200 FEI, operando a 30 kV com resolução de 1,6 nm. Quanto à preparação das amostras, utilizou-se o método de deposição em um filme de carbono, o qual é usado no recobrimento de um suporte de silício.

Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 (g) foram medidas a 77 K utilizando equipamento Autosorb iQ2 Quantachrom 2.0. As amostras (100 mg) foram degaseificadas a 100 °C por 12 h. Os valores de área específica foram calculados pelo método BET na faixa de 0,05 a 1,00 de pressão relativa. A distribuição de poros foi analisada por meio da isoterma de dessorção pelo método BJH, em pressão relativa maior que 0,35.

O grau de hidrofobicidade das amostras foi determinado pela técnica de medida do ângulo de contato, usando o método de gota séssil estática. Este consiste em um sistema óptico com uma fonte de luz e uma câmera que captura imagens de gotas de água em contato com a superfície do catalisador.

Para as análises de ângulo de contato, as amostras foram pastilhadas com auxílio de prensa hidráulica, com aproximadamente 6 ton cm^{-2} , para obtenção de uma superfície lisa.

As medidas foram obtidas em equipamento Digidrop modelo DGD-DI. As imagens de gota de água deionizada ($1 \mu\text{L}$) gotejadas na superfície do catalisador foram capturadas por uma câmera CCD e analisadas pelo software Digidrop. Cada medida foi realizada à temperatura ambiente e imediatamente após a deposição da gota de água na superfície da amostra. O valor de ângulo de contato reportado é referente ao resultado de pelo menos três medidas sobre diferentes regiões na superfície da amostra.

A acidez dos catalisadores foi determinada por meio da dessorção à temperatura programada de NH_3 (g) (TPD- NH_3) em equipamento Quantachrome ChemBET-3000, detector TCD com corrente de 150 mA e atenuação de 32. Foram necessários 200 mg de amostra, em porta amostra específico, e inicialmente estas foram tratadas a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 120 min em fluxo contínuo de gás He 80 mL min^{-1} . Após esta etapa, resfriou-se o equipamento para $50 \text{ }^\circ\text{C}$ e alterou-se o fluxo para 40 mL min^{-1} de uma mistura gasosa de 5 % NH_3 (g)/ 95% N_2 (g) por 20 min para adsorção de NH_3 (g). Finalmente, modificou-se novamente para o gás He, mantendo o mesmo fluxo, e iniciou-se a análise ligando o aquecimento do forno até $900 \text{ }^\circ\text{C}$ com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

4.1.3 Estudos catalíticos de conversão do glicerol – Acetalização

As reações de acetalização do glicerol foram realizadas na presença de glicerina e acetona (2-propanona, Sigma-Aldrich, 99,5 %), formando um sistema bifásico.

Utilizaram-se reatores de vidro do tipo batelada, com capacidade de 15 mL, e pressão autógena. Foram estudadas diferentes condições reacionais, tais como tempo, temperatura, razão molar glicerol:acetona e massa de catalisador.

A condição inicial estudada foi de acordo com experimentos indicados na literatura (DA SILVA, C. X. A.; MOTA, 2011), utilizando razão molar 1 : 2 de glicerol : acetona, 200 mg de catalisador, a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora.

Foram utilizadas três diferentes tipos de glicerina no estudo das reações: glicerina residual bruta, conhecida também como glicerina loira (modo que será referenciada neste texto), glicerina dessalinizada e glicerina P.A. Estas amostras de glicerina foram fornecidas pela Petrobrás.

Testes de reuso do catalisador também foram realizados, em que, logo após a reação, o catalisador foi lavado pelo menos três vezes com metanol, em seguida foram adicionadas glicerina e acetona, nas proporções da reação previamente realizada.

4.1.4 Caracterização dos produtos de reação

As amostras de gliceras loira e dessalinizada foram caracterizadas por medidas de análise térmica para determinação do teor de sal e água. Estas foram realizadas em termobalança Shimadzu-TGA50H, até 700 °C em atmosfera de ar e fluxo de 100 mL min⁻¹, a 10 °C min⁻¹, utilizando aproximadamente 3 mg de amostra.

Após o término de cada reação, adicionou-se pequena quantidade de metanol (Merck, grau HPLC), de forma a tornar o sistema miscível (monofásico) e permitir fácil separação do catalisador por centrifugação. Ao separar o catalisador da solução monofásica foi adicionada a um balão volumétrico de 25 mL e completou-se o volume com metanol.

Logo, retirou-se alíquotas de 0,2 mL das soluções previamente preparadas, e foram diluídas em 10 mL de metanol. Em seguida, foram então, analisadas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (do inglês, *gas chromatography with mass spectrometry*, GC-MS), Agilent, coluna HP-5MS (5 % polimetilfenilsiloxano), 30 m x 250 µm x 0,25 µm. O perfil de temperatura do forno foi: 40 °C por 5 min; após este patamar, elevou-se a temperatura para 140 °C a 5 °C min⁻¹ com patamar de 1 min; então elevou-se para 290 °C a 20 °C min⁻¹ com novo patamar de 1 min.

Na reação de acetalização, o solketal é o produto majoritário, dados reportados na literatura indicam seletividade maior que 80 % (NANDA *et al.*, 2014; OZORIO *et al.*, 2012; ROSSA; PERGHER; ARANDA, 2017; SILVA, C. X. A. *et al.*, 2009; VICENTE *et al.*, 2010), enquanto que, o isômero que constitui um anel de 6 membros, apresenta baixa estabilidade. Entretanto, alguns

estudos apontam que outros produtos podem ser obtidos por meio de reações paralelas de condensação em maiores temperaturas. Neste trabalho foi monitorada apenas a obtenção do produto solketal.

Para cada lote de amostras analisadas, preparou-se uma curva analítica com padrões de glicerol P.A. (Química Moderna, 99,5 %) e solketal P.A. (cedido pela Petrobrás), determinou-se a concentração de Solketal formada no meio reacional e a concentração final de glicerol remanescente, Figura 9.

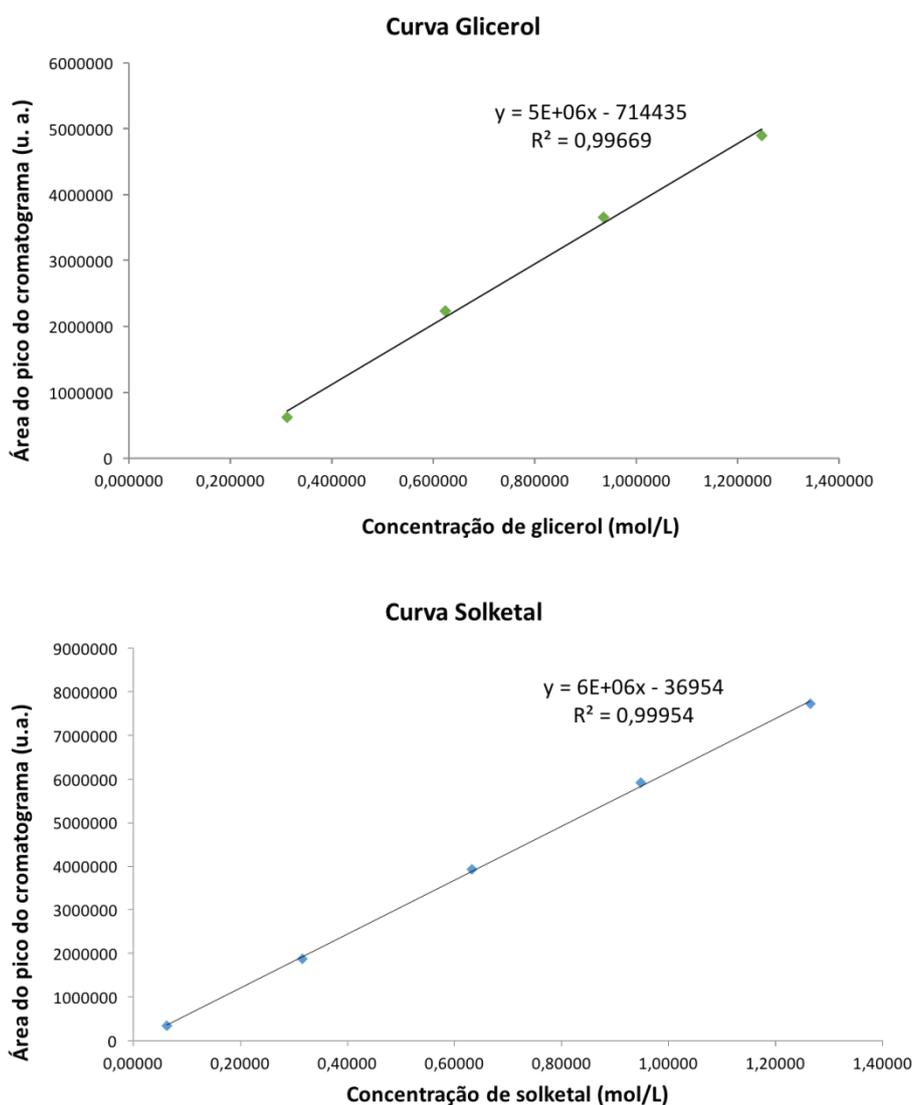


Figura 9 – Curvas analíticas para quantificação da concentração de glicerol final e de formação de solketal.

O cálculo da conversão do glicerol e rendimento do solketal foram obtidos empregando as seguintes equações:

$$\text{Conversão (\%)} = 100 - \left[\left(\frac{\text{Concentração final glicerol}}{\text{Concentração inicial de glicerol}} \right) \times 100 \right]$$

$$\text{Rendimento (\%)} = 100 \times \left(\frac{\text{Mol de solketal formado}}{\text{Mol de glicerol inicial}} \right)$$

A atividade catalítica dos catalisadores na conversão do glicerol para formação de solketal foi calculada pelo TOF (sigla do inglês, *turnover frequency*) (THOMAS; THOMAS, 1996), com a seguinte relação:

$$\text{TOF} = \frac{\text{número de mols do produto formado}}{(\text{número de sítios ativos}) \times (\text{tempo})}$$

O número de sítios ativos foi substituído pelo número de sítios ácidos determinado por TPD-NH₃.

4.2 Resultados e Discussão

Serão apresentados os resultados da caracterização dos catalisadores OXL-Nb e OXL-NbS, indicando a formação do oxi-hidróxido de nióbio e a hidrofobização, por meio de mudanças na estrutura comparado ao óxido de nióbio Nb_2O_5 , a modificação da acidez desses catalisadores também será estudada. Em seguida será apresentado os estudos catalíticos e como as propriedades dos catalisadores sintetizados podem influenciar na conversão do glicerol.

4.2.1 Caracterização dos catalisadores OXL-Nb e OXL-NbS

Os catalisadores obtidos foram investigados por diferentes técnicas de caracterização para determinação de suas propriedades químicas, físicas, estruturais e entendimento de suas propriedades catalíticas.

Análise termogravimétrica (do inglês, *termogravimetric analysis*, TGA) e análise térmica diferencial (do inglês, *differential thermal analysis*, DTA) foram realizadas para a determinação da estabilidade térmica dos catalisadores, fator importante para determinar a temperatura máxima de trabalho destes para aplicação nas reações catalíticas.

O catalisador OXL-Nb apresenta perda de massa contínua, como observado na Figura 10 (a). Inicialmente, essa perda está associada à presença de moléculas de água adsorvidas no catalisador (Figura 10 (b)), pela presença de um evento endotérmico a 100 °C (até aproximadamente 130 °C), correspondendo 9,9 % de perda de massa.

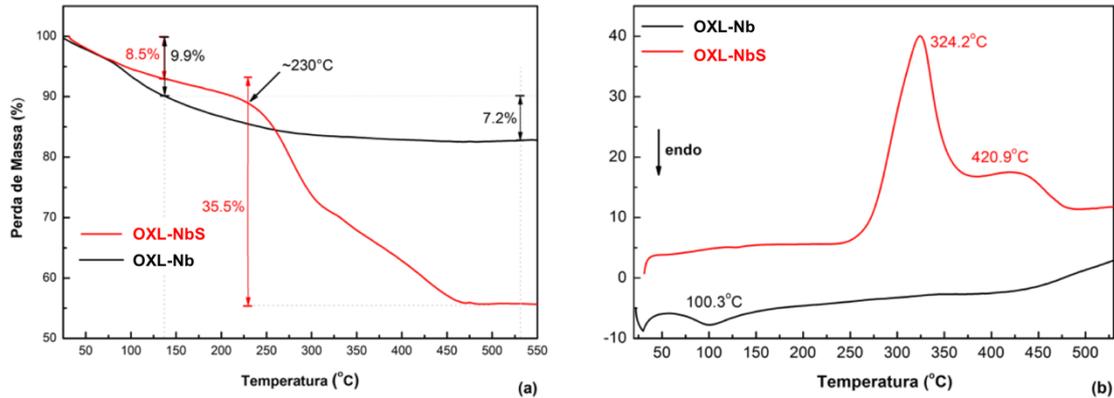


Figura 10 – Análises termogravimétricas, TG (a) e DTA (b) dos catalisadores OXL-Nb e OXL-NbS sob atmosfera de ar.

A posterior perda de massa do catalisador OXL-Nb está relacionada à desidroxilação do catalisador, equivalente a 7,2 %, resultando na formação do óxido de nióbio, Nb_2O_5 , residual.

Essa desidroxilação em maiores temperaturas pode sugerir a formação de uma espécie de óxido de nióbio, com grupos hidroxilas, como uma espécie de óxi-hidróxido formado durante a síntese, que pode apresentar fórmula empírica conforme descrito na equação química abaixo:



O catalisador OXL-NbS, ainda na Figura 11 (a), apresenta uma perda contínua de massa similar ao catalisador OXL-Nb (na mesma faixa de temperatura, aproximadamente 130 °C), devido à presença de água adsorvida, que equivale a 8,5 %.

Entre 130 e 500 °C observa-se uma perda de massa igual a 35,5 %, associada à desidroxilação e à decomposição do surfactante presente. A presença dos grupos surfactantes é correlacionada aos dois eventos exotérmicos em 324 e 420 °C, Figura 10 (b). O início destes dois eventos é em torno de 230 °C, considerando essa temperatura como a de decomposição dos grupos surfactantes e podem indicar interações diferentes com o catalisador.

A Figura 11 apresenta a medida de análise térmica para o CTAB puro. Por meio da TGA e da análise da primeira derivada, Figura 11 (a), a decomposição do grupo surfactante inicia-se a 189 °C e termina em aproximadamente 293 °C. Na Figura 11 (b), representada na análise de DTA,

observa-se que a decomposição térmica do CTAB ocorre em torno de 250 °C, por meio de um evento endotérmico.

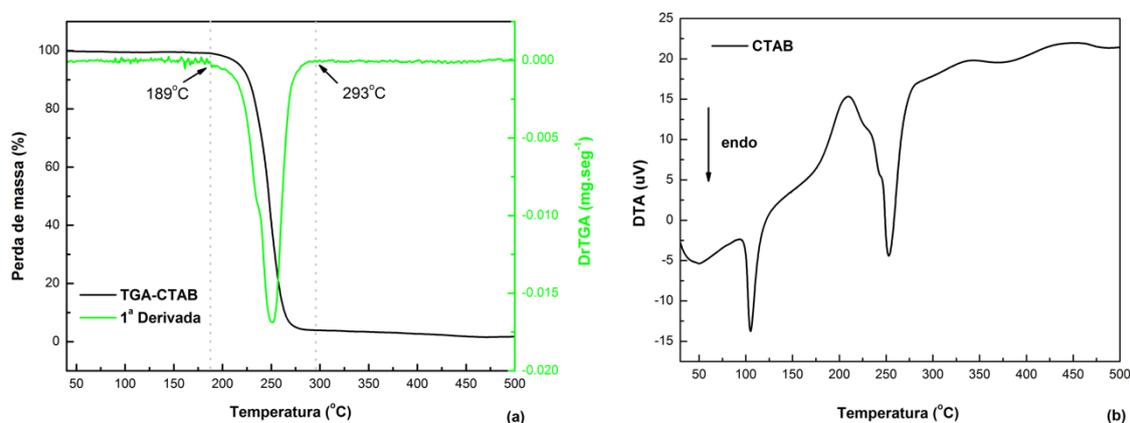


Figura 11 – Análise termogravimétrica TGA e 1ª derivada (a) e DTA (b) do surfactante CTAB.

Observando as análises térmicas do catalisador OXL-NbS, Figura 10 (a), e do CTAB, na Figura 11 (a), há uma mudança de temperatura de decomposição do CTAB. O deslocamento para maiores temperaturas no perfil de decomposição térmica do CTAB no catalisador OXL-NbS, próximo de 230 °C, comparado ao CTAB puro, próximo de 189 °C, como também as mudanças observadas nos perfis de DTA das Figuras 10 (b) e 11 (b), podem indicar a formação de uma interação química entre o CTAB e a superfície do catalisador, conferindo propriedades hidrofóbicas.

Os catalisadores óxi-hidróxido de nióbio OXL-Nb, $\text{NbO}_2(\text{OH})$, bem como do óxi-hidróxido de nióbio hidrofobizado, OXL-NbS, apresentaram caráter amorfo, e foram estudados por meio da espectroscopia FTIR e espectroscopia de espalhamento Raman.

Espectros DRIFTS na região de 3700 a 3000 cm^{-1} , Figura 12, mostram bandas características referentes a estiramentos da ligação O-H. A identificação de grupos hidroxilas (internas e superficiais) é muito importante para a classificação da formação de óxi-hidróxidos de metais. Essa identificação é baseada segundo Cornell e Schwertmann (1996) no livro *The iron oxides*, em que apresenta a classificação de óxi-hidróxidos de Fe, como goetita e lepidocrocita (CORNELL; SCHWERTMANN, 1996). De acordo com Cornell e Schwertmann, grupos hidroxilas dispostos na superfície do óxi-hidróxido apresentam absorção na região de 3660 - 3484 cm^{-1} no espectro de

FTIR. Já as hidroxilas internas do óxi-hidróxido, conhecidas também como hidroxilas de *bulk*, absorvem na região de 3200-2800 cm^{-1} .

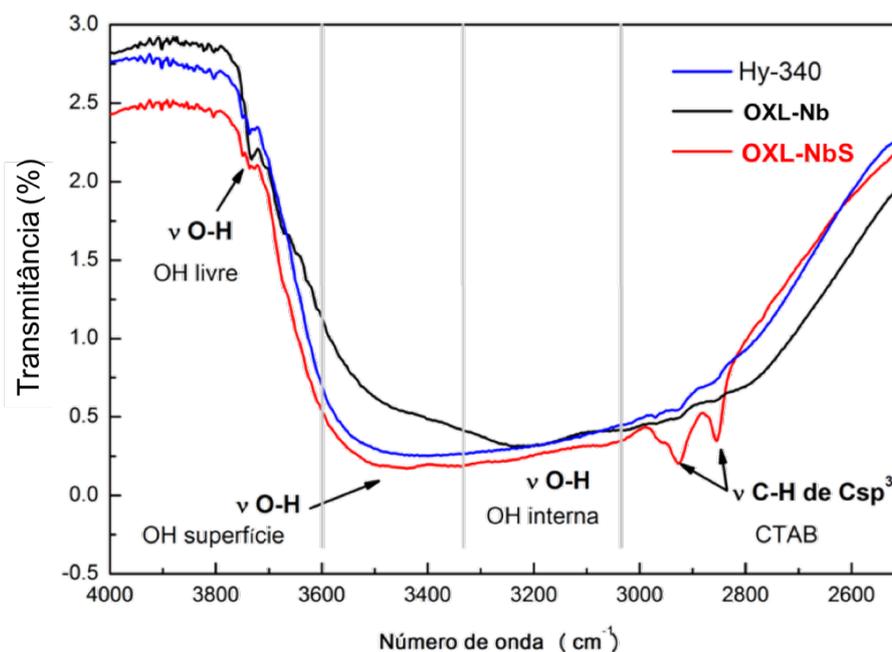


Figura 12 – Espectro DRIFTS dos catalisadores HY-340, OXL-Nb e OXL-NbS.

Na Figura 12, em analogia aos óxi-hidróxidos de ferro (CORNEILL; SCHWERTMANN, 1996), observa-se para os catalisadores OXL-Nb e OXL-NbS a presença de hidroxilas de superfície próximas de 3450 cm^{-1} . Em 3200 cm^{-1} há a presença de uma banda referente a hidroxilas internas, sendo estas mais evidentes no catalisador OXL-Nb e mais sutis no catalisador OXL-NbS.

Ainda na Figura 12, uma banda menor é observada em 3731 cm^{-1} e é comumente classificada como $\nu\text{O-H}$ de grupos hidroxilas livres, encontrada principalmente em compostos baseados em Si, que contêm os grupos silanois Si-OH (ANDERSON, 1974; BELLAMY, 1975; LEE SMITH, 1960). Esta banda também é observada para compostos baseados em nióbio (NAKAJIMA *et al.*, 2010).

A diminuição da banda em 3731 cm^{-1} indica a modificação da ligação O-H, como analisado por Resasco e colaboradores, pela hidrofobização de zeólitas (ZAPATA *et al.*, 2012), o que nos leva a inferir que há também hidrofobização do catalisador OXL-NbS por meio do surfactante CTAB, ou seja, uma interação das moléculas de CTAB com grupos hidroxilas do OXL-NbS.

O grupo CTAB é evidente no catalisador OXL-NbS, identificado pelas vibrações em 2920 e 2850 cm^{-1} de $\nu\text{C-H}$ de Csp^3 , referente aos grupos CH_2 do surfactante.

Na espectroscopia Raman, os modos vibracionais das ligações M-O (metal-oxigênio) são dependentes da ordem de ligação. A maioria dos compostos baseados em óxido de nióbio, principalmente a forma amorfa $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, apresentam unidades estruturais com geometria octaédrica, NbO_6 , e também unidades como NbO_7 e NbO_8 (JEHNG, J-M; WACHS, 1991).

A estrutura octaédrica do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ apresenta bandas tipicamente alargadas próximo de 900 cm^{-1} , sendo esta de fraca intensidade, e, próximo a 650 cm^{-1} , banda de forte intensidade, Figura 13.

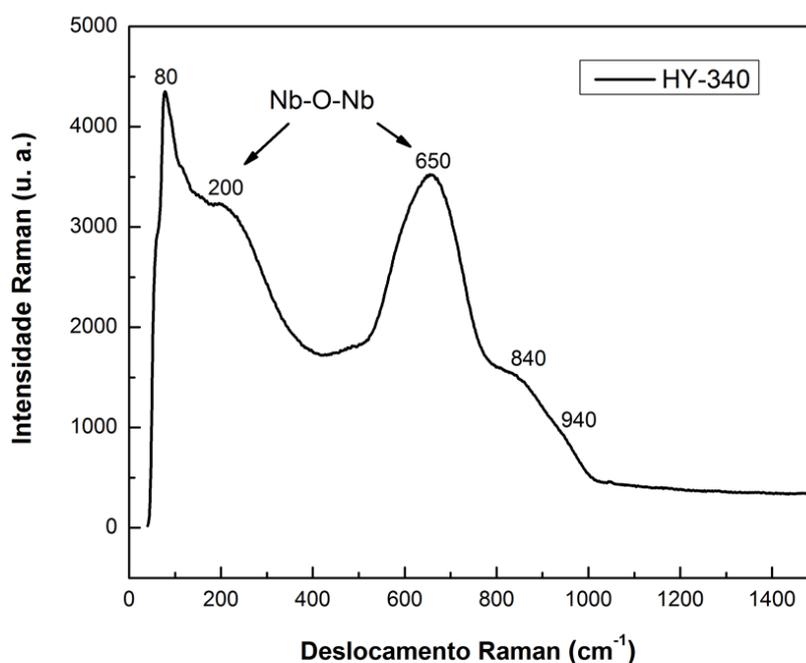


Figura 13 - Espectro Raman para o catalisador HY-340, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

No entanto, o $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ amorfo pode apresentar leves distorções devido aos octaedros estarem conectados na estrutura, conhecido como efeito de borda compartilhada, e às estruturas altamente distorcidas (JEHNG, J-M; WACHS, 1991; MCCONNELL; ANDERSON; RAO, 1976; NOWAK; ZIOLEK, 1999; WACHS, ISRAEL E. *et al.*, 1996), como representado na Figura 14.

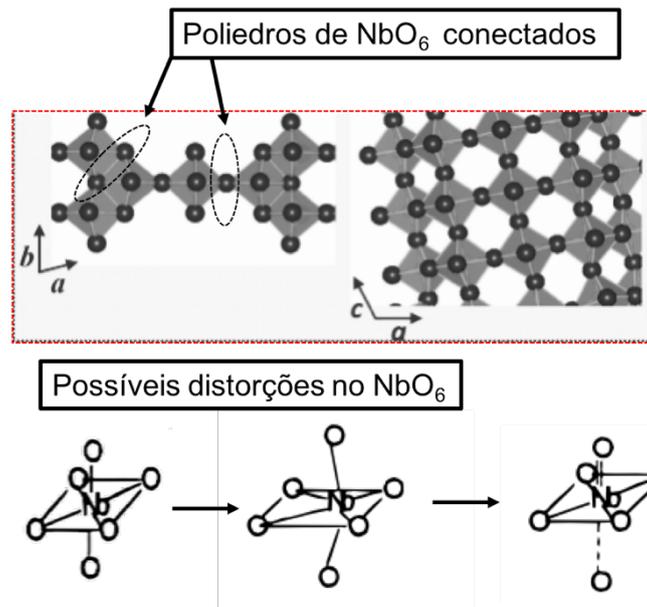


Figura 14 - Representação das estruturas de NbO₆, formando poliedros conectados entre si, e possíveis distorções na estrutura NbO₆.

Fonte: Figura adaptada de (ZHANG *et al.*, 2012; ZIOLEK, MARIA, 2003)

Os espectros Raman dos catalisadores OXL-Nb e OXL-NbS são apresentados na Figura 15, de forma a identificar as principais ligações Nb-O.

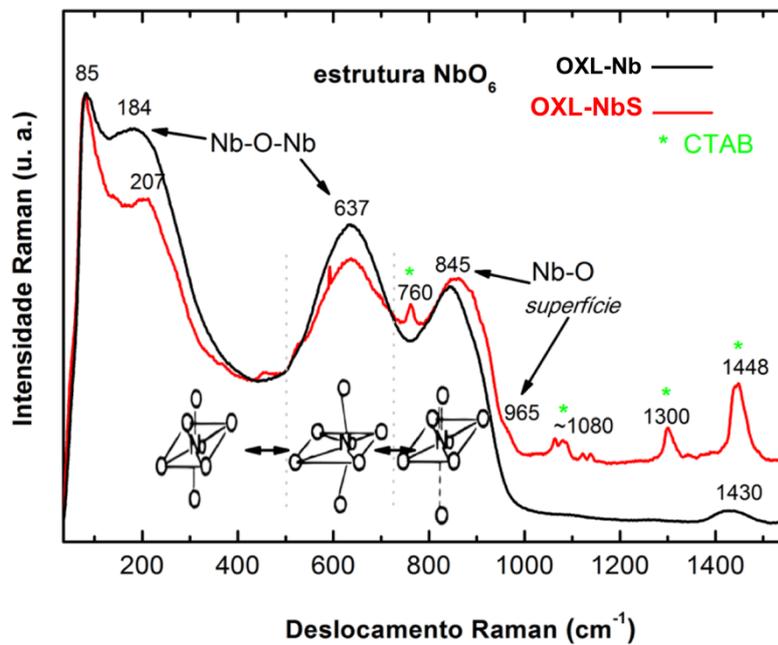


Figura 15 – Espectro de espalhamento Raman dos catalisadores OXL-Nb e OXL-NbS.

Percebe-se no espectro Raman, da Figura 15, que os catalisadores apresentaram perfis similares e com bandas características do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ amorfo, como mostrado na Figura 13.

As ligações O-Nb-O da estrutura NbO_6 são identificadas por meio das bandas 184 e 207 cm^{-1} nos catalisadores OXL-Nb e OXL-NbS, respectivamente, e leves distorções destas ligações pela banda larga em 637 cm^{-1} .

Bandas observadas em números de onda maiores, como em 845 cm^{-1} , indicam fortes distorções da estrutura NbO_6 , como representado na imagem dentro do gráfico pela ligação Nb=O (GAO *et al.*, 1998; JEHNG, JIH-MIRN; WACHS, 1990; MCCONNELL; ANDERSON; RAO, 1976; SHIRTCLIFFE *et al.*, 2003; STOŠIĆ *et al.*, 2012; WACHS, I.E. *et al.*, 1996; WACHS, ISRAEL E. *et al.*, 1996).

Todas essas bandas relatadas para os catalisadores OXL-Nb e OXL-NbS apresentam pequeno deslocamento quando comparadas às bandas do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ amorfo. Esse fato pode estar não somente associado aos efeitos de distorções dos poliedros, mas também à interação com os grupos de hidroxilas internas e de superfície, O-Nb-OH.

O sinal em aproximadamente 965 cm^{-1} , observado para o catalisador OXL-NbS, indica a presença de alguma espécie suportada na superfície do catalisador (JEHNG, JIH-MIRN; WACHS, 1990), o que podemos sugerir a presença do surfactante CTAB na superfície do catalisador OXL-NbS.

É reportado ainda que a interação da superfície de compostos de nióbio com sítios básicos resulta na formação de uma estrutura altamente distorcida (MCCONNELL; ANDERSON; RAO, 1976), tal como a interação com o sítio básico da molécula de CTAB proposta em 965 cm^{-1} .

Outras bandas também foram indicadas na Figura 15 com o símbolo *, estas foram observadas somente no catalisador OXL-NbS, que são referentes ao grupo CTAB. O espectro Raman do surfactante CTAB está apresentado na Figura 16.

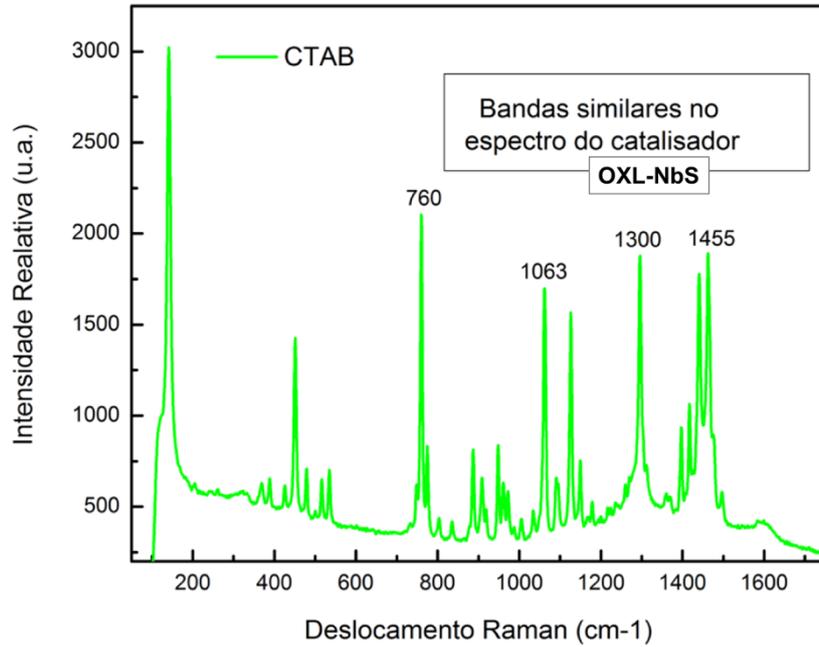


Figura 16 - Espectro Raman do surfactante CTAB, na região de 50 a 1750 cm^{-1} .

A morfologia dos catalisadores foi investigada empregando a microscopia eletrônica de varredura. As micrografias são mostradas na Figura 17 (a e b).

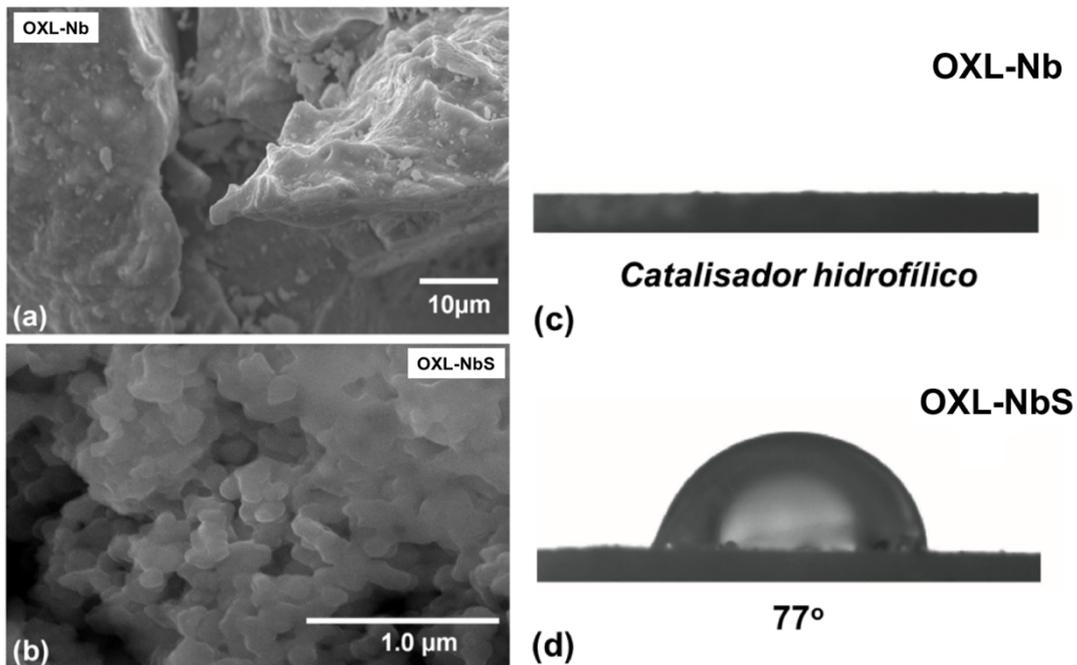


Figura 17 – Micrografias obtidas por MEV para os catalisadores em OXL-Nb (a) e OXL-NbS (b). Fotos da análise de ângulo de contato sobre as superfícies dos catalisadores OXL-Nb (c) e OXL-NbS (d).

De forma geral, ambos os catalisadores formam aglomerados de partículas. O catalisador OXL-Nb (Figura 17 (a)) apresenta-se disperso na forma de grandes blocos. Já o catalisador OXL-NbS (Figura 17 (b)) forma aglomerados de partículas menores.

Na Figura 17 (c e d), estão representadas fotos dos catalisadores OXL-Nb e OXL-NbS no instante em que foi gotejada água sobre eles, os quais estão dispostos na forma de pastilhas, para análise do ângulo de contato. Esse experimento evidencia o caráter hidrofílico, hidrofóbico ou anfifílico dos materiais, de acordo com o ângulo de contato da água com a superfície da amostra (BINKS, 2002; CHEVALIER; BOLZINGER, 2013).

Para o catalisador OXL-Nb, Figura 17 (c), a água se espalha completamente na superfície, molhando o catalisador, por este apresentar propriedade hidrofílica. Para o catalisador OXL-NbS, sintetizado na presença de surfactante, Figura 17 (d), observa-se a formação de bolha de água com um ângulo de contato igual a 77° , indicando propriedade hidrofóbica. O ângulo de contato na faixa $30^\circ < \theta < 90^\circ$ sugere a existência de propriedade hidrofóbica e hidrofílica, conferindo ao catalisador caráter anfifílico (BINKS, 2002; CHEVALIER; BOLZINGER, 2013; RESASCO, 2015; SHIRTCLIFFE *et al.*, 2003).

O caráter anfifílico é importante, uma vez que esse catalisador torna-se versátil para ser empregado em reações envolvendo solventes polares ou apolares e ainda em sistemas bifásicos (CROSSLEY *et al.*, 2010; FAN *et al.*, 2014; RESASCO, 2015).

A propriedade porosa dos catalisadores foi estudada via adsorção física de N_2 (g). As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 (g) e a distribuição de tamanho de poros dos catalisadores OXL-Nb e OXL-NbS estão apresentadas na Figura 18.

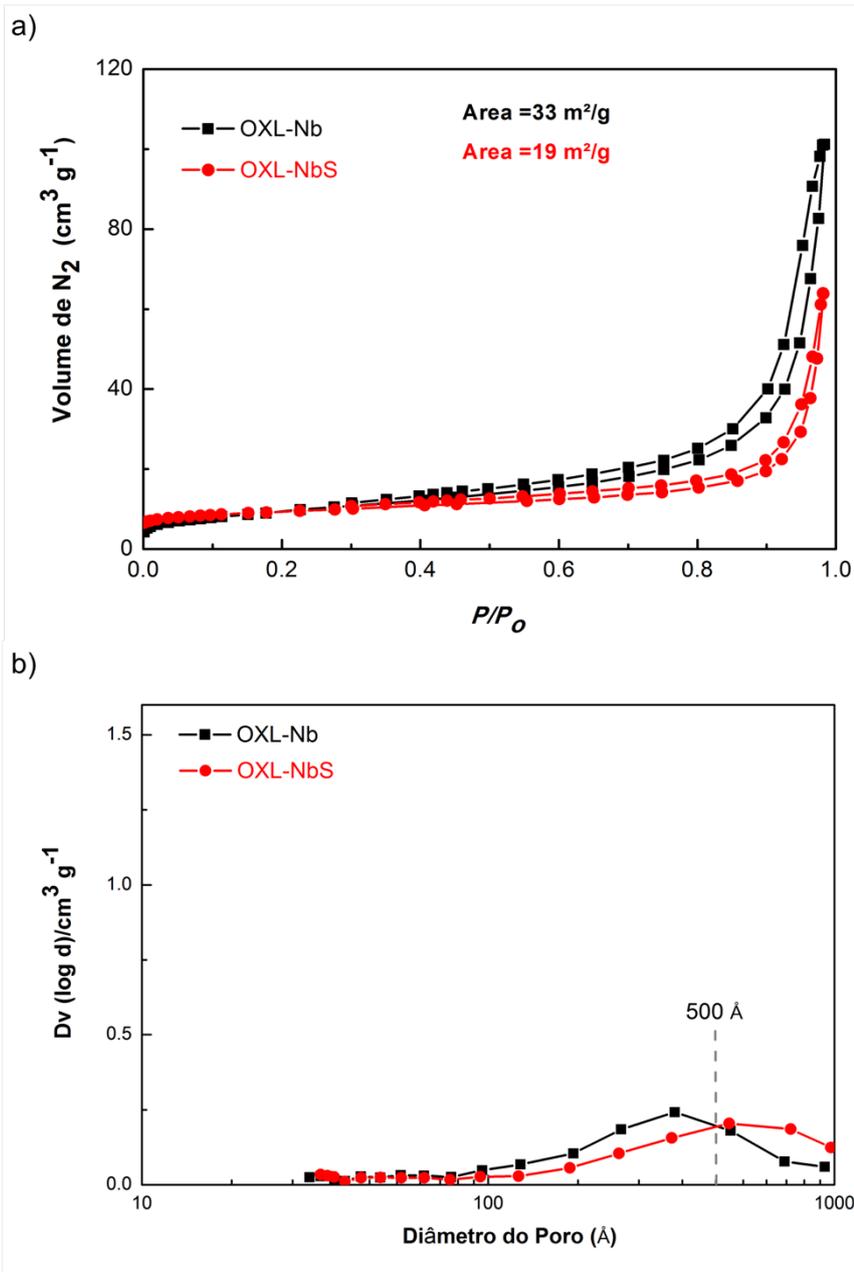


Figura 18 - Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 (g) e distribuição de tamanho médio dos poros dos catalisadores OXL-Nb e OXL-NbS.

Os catalisadores OXL-Nb e OXL-NbS apresentaram baixo valor de área específica BET, iguais a 33 e 19 m^2g^{-1} , respectivamente. As isotermas apresentadas na Figura 18 (a) indicam a ausência de poros, sendo do tipo II, de acordo com a classificação sugerida pela IUPAC, típica de materiais não porosos (KRUK; JARONIEC, 2001).

Segundo Kruk e Jaroniec (2001), materiais com propriedades com superfícies hidrofóbicas (contendo surfactante) apresentam isotermas do tipo II, característica do catalisador OXL-NbS (KRUK; JARONIEC, 2001).

Os catalisadores são majoritariamente não porosos, porém a formação de uma pequena histerese, classificada como H3, na Figura 18 (a), observada pela dessorção de N_2 (g) em faixas de pressão relativa de 0,98 a 0,35, pode estar associada a uma porção de poros interpartículas, formados para materiais que apresentam agregados similares a escamas ou fendas (KRUK; JARONIEC, 2001).

Esses poros interpartículas, analisados pelo método BJH (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951) (Figura 18 (b)), apresentam distribuição de tamanho com diâmetros maiores que 100 Å. No catalisador OXL-NbS há deslocamento para maiores diâmetros dos poros, o que podemos inferir que as moléculas de CTAB estejam na superfície do catalisador o que leva ao aumento o tamanho de poros interpartículas.

Estudos de dessorção à temperatura programada de amônia (TPD- NH_3) foram realizados visando quantificar os sítios ácidos dos catalisadores (Figura 19).

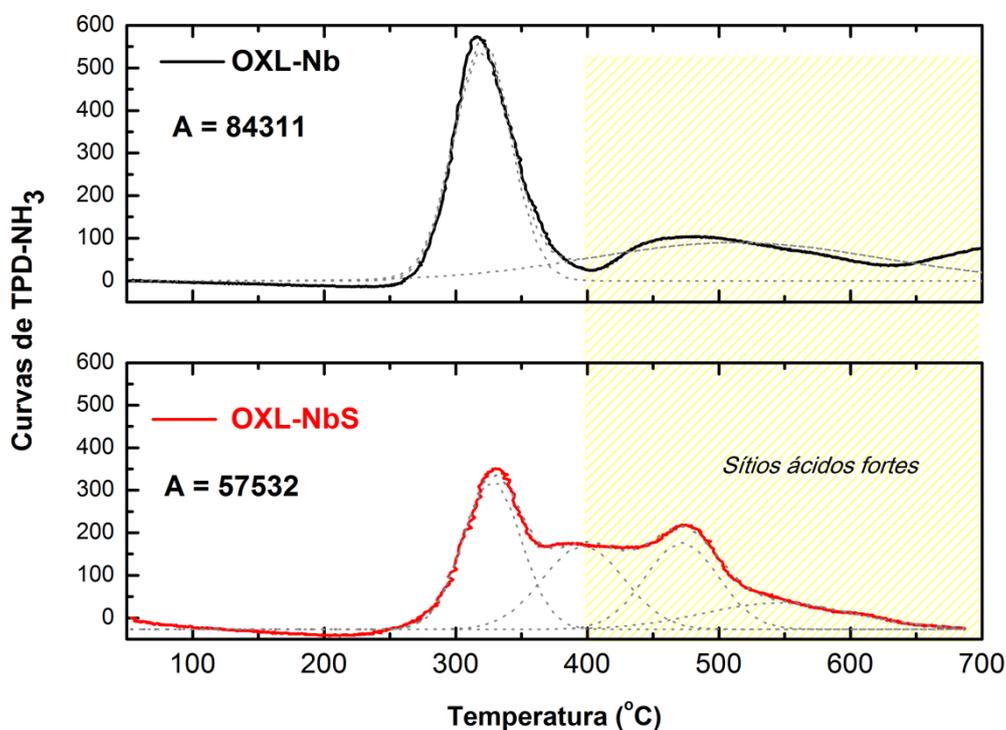


Figura 19 – Perfis de TPD- NH_3 para os catalisadores OXL-Nb e OXL-NbS.

Os perfis de TPD-NH₃, Figura 19, são baseados na dessorção de NH₃ em relação à temperatura, podendo ser classificada de acordo com o grau de interação de moléculas de NH₃ com os sítios ácidos. Entre 100 e 200 °C são classificados como sítios ácidos mais fracos, entre 200 e 400 °C intermediários ou médios e acima de 400 °C fortes (TOPSOE, 1981; YADAV; MURKUTE, 2004).

Na Figura 19, os perfis de TPD-NH₃ dos catalisadores OXL-Nb e OXL-NbS indicam interação mais acentuada das moléculas de NH₃ (g) com os sítios ácidos na faixa de temperatura 250 - 400 °C. Apresentaram também acidez mais forte acima de 400°C, observada pelo ombro largo presente em ambos catalisadores, no entanto, essa acidez mais forte foi maior no catalisador OXL-NbS, como indicado destacado em amarelo na Figura 19.

A deconvolução dos picos de dessorção de NH₃ indica uma diminuição nos valores de área do OXL-Nb para OXL-NbS. A hidrofobização do catalisador OXL-NbS pode estar associada à diminuição de amônia adsorvida, por meio da interação dos grupos CTABs com grupos hidroxilas superficiais, e, como no caso de hidroxilas livres apresentados por DRIFTS.

O ajuste das curvas de dessorção, pelo método dos mínimos quadrados e uso de gaussianas na deconvolução das curvas, permitiu obter os valores de área correspondes a NH₃ (g) adsorvida e estimar o número de sítios ácidos de cada catalisador (Tabela 1) em relação ao número de sítios ácidos da zeólita beta usada como padrão (AMADOR, 2000).

Tabela 1 – Dados obtidos pela análise de TPD-NH₃ dos materiais OXL-Nb e OXL-NbS.

Catalisador	Número de sítios ácidos totais* (μmol g ⁻¹)
OXL-Nb	234
OXL-NbS	160

* Número de sítios determinado por TPD-NH₃ a partir do padrão zeólita beta com número de sítios igual a 472 μmol g⁻¹.

Para o catalisador modificado com CTAB, OXL-NbS, o número de sítios ácidos é menor em relação ao OXL-Nb, entretanto observa-se sítios ácidos

mais fortes. Ambos apresentam considerável potencial para atividade catalítica para reações que requerem catalisadores ácidos.

O óxido comercial HY-340, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, apresentou número de sítios ácidos igual a $280 \mu\text{mol g}^{-1}$, próximo ao reportado na literatura por Okuhara, 2002 ($310 \mu\text{mol g}^{-1}$) (OKUHARA, 2002).

Os resultados obtidos por TPD- NH_3 mostram o potencial catalítico dos catalisadores no que diz respeito às reações que necessitem caráter ácido dos catalisadores. Ainda que a presença de grupos surfactantes na superfície do catalisador diminui o número de sítios ácidos, estes são mais fortes e o catalisador pode ser mais eficiente por exibir tolerância à água, o que é sempre um fator a ser considerado em reações que envolvam a catálise ácida (CRUZ *et al.*, 2006; LI, LI *et al.*, 2012; MELERO *et al.*, 2008; OKUHARA, 2002; SCHMIDT; WELCH; RANDOLPH, 2008; SILVA, C. X. A. *et al.*, 2009).

4.2.2 Reações de acetalização do glicerol utilizando os catalisadores OXL-Nb e OXL-NbS

O estudo da acetalização do glicerol foi realizado para diferentes tipos de glicerina, tais como glicerina P.A., glicerina loira e glicerina dessalinizada, em que essas duas últimas são provenientes diretamente da produção do biodiesel e foram fornecidas pela Petrobrás.

Usualmente, a glicerina loira contém entre 2-3 % de resíduos de ácidos graxos, derivados da reação de transesterificação de triglicerídeos para obtenção de biodiesel, de 6 a 8 % de resíduos de sal, como NaCl, e em torno de 10-15 % de água. Desse modo, o teor de glicerol na glicerina loira varia entre 75-80 %. Na glicerina dessalinizada, a quantidade de resíduo remanescente é em torno de 1 % de sal.

Uma análise termogravimétrica, Figura 20, foi realizada para determinar os teores de sal e água presentes em cada uma dessas glicerinhas e estimar o teor de glicerol para os cálculos de conversão e rendimento.

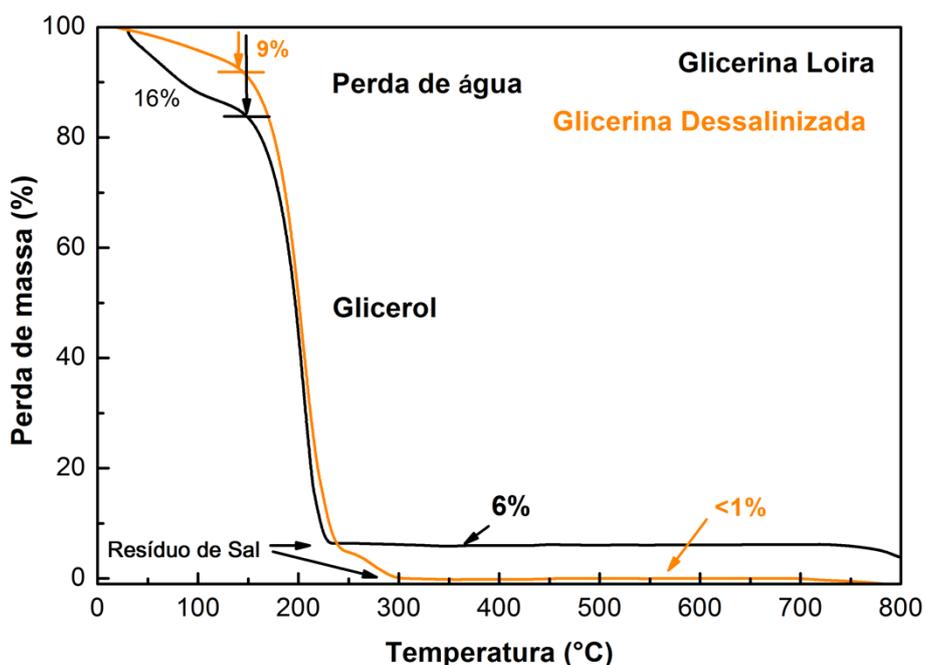


Figura 20 – Curvas de TG para glicerina loira e dessalinizada em atmosfera de ar.

Como esperado, o teor de sal presente na glicerina loira foi estimado em 6 % com aproximadamente 16 % de água. Na glicerina dessalinizada, o teor de sal é menor que 1 %, com aproximadamente 9 % de água. Os teores de glicerol nas amostras foram considerados 78 % e 90 % para glicerina loira e dessalinizada, respectivamente.

Na Figura 21, estão representados os resultados da reação de acetalização do glicerol (glicerina P.A.) com os catalisadores HY340, OXL-Nb e OXL-NbS. A temperatura de 70 °C foi escolhida, visto que resultados reportados na literatura mostram que é a mais adequada (SILVA, C. X. A. *et al.*, 2009; NAIR, G. S. *et al.*, 2012; REDDY *et al.*, 2011; VISWANADHAM e SAXENA, 2013).

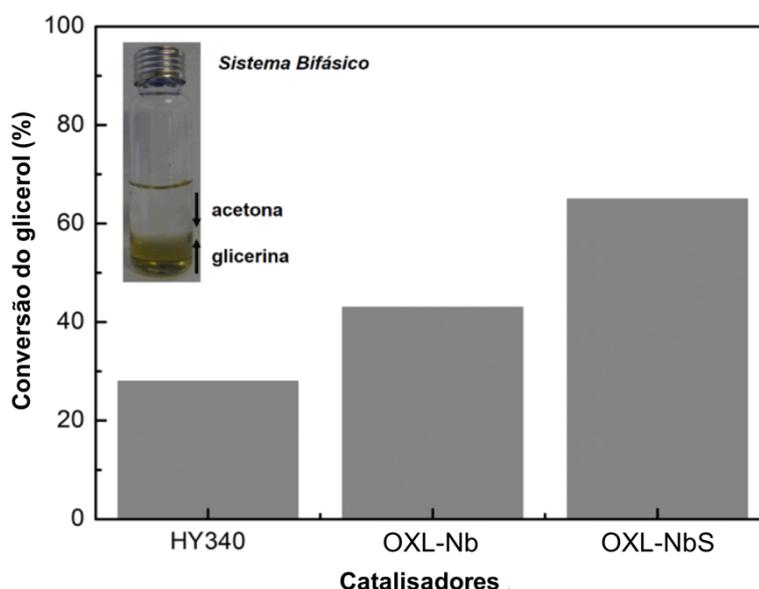


Figura 21 – Atividade catalítica dos catalisadores OXL-Nb, OXL-NbS e Hy-340. Reações a 70°C por 1h, com razão molar de 2:1 acetona:glicerol e 200 mg de catalisador.

Como observado no detalhe da Figura 21, o sistema glicerina/acetona forma um sistema bifásico. Desse modo, o catalisador OXL-NbS localiza-se na interface entre os líquidos, diferentemente dos catalisadores HY-340 e OXL-Nb, que se dispersam na fase polar (glicerina) por apresentar características de um material com propriedades hidrofílicas.

Isso pode ser observado por meio dos resultados de conversão catalítica, ainda na Figura 21. O catalisador OXL-NbS apresentou conversão da glicerina de aproximadamente 65 %, enquanto que os catalisadores OXL-Nb e HY-340 apresentaram conversão de 42 e 28 %, respectivamente. Esses testes iniciais mostram o potencial dos óxi-hidróxidos sintetizados neste trabalho, uma vez que apresentaram maior atividade que o material comercial HY-340, que é conhecidamente ácido e amplamente aplicado em reações de acetalização do glicerol (IIZUKA, OGASAWARA e TANABE, 1983; NAIR, G. S. et al., 2012).

Um estudo de variação do tempo, nas mesmas condições reacionais especificadas acima, empregando o catalisador OXL-NbS, mostrou que o sistema apresenta conversão constante, em torno de 65 %, Figura 22.

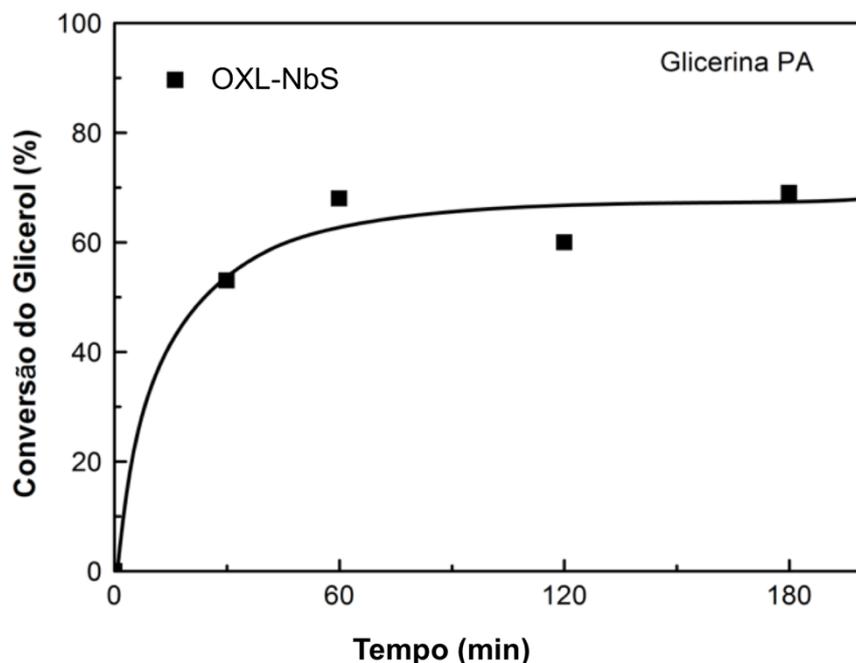


Figura 22 – Conversão do glicerol em diferentes tempos de reação. Razão molar glicerol:acetona 1:2, a 70 °C, 0,2 g de catalisador.

Trabalhos publicados na literatura, empregando catalisadores ácidos, em 1 h de reação, apresentaram conversão do glicerol de 25 %, utilizando catalisadores como zeólita beta e silicatos mesoporosos (DA SILVA, C. X. A.; MOTA, 2011; LI, LI *et al.*, 2012), 60 % para catalisadores baseados em zircônia (REDDY *et al.*, 2011) e 45 % para óxido de nióbio comercial calcinado.

Em catalisadores com propriedade parcialmente hidrofóbica, da Silva *et al.* (DA SILVA, C. X. A.; GONÇALVES; MOTA, 2009) registraram o uso de zeólitas com alta razão Si/Al (16/1). O catalisador exibiu significativamente maior tolerância à água, quando comparado às resinas de troca-iônica. Assim, também, Tamás *et al.* (LI, LI *et al.*, 2012) obtiveram valores de 50% de conversão usando catalisadores hidrofóbicos por 6h de reação.

No entanto, outros resultados, usando materiais hidrofobizados, como, por exemplo, sílicas mesoestruturadas hidrofobizadas, estudados por Vicente *et al.* (VICENTE *et al.*, 2010), revelaram que a conversão do glicerol diminuiu de 83 para 79 % por apresentarem baixa área específica e mesoporos com acesso limitado de moléculas de glicerol e acetona. Esse resultado contraditório pode ser atribuído à perda de acidez do catalisador devido à presença de grupos hidrofóbicos que interagem com os grupos ácidos. Desse

modo, a acidez e o grau de hidrofobização devem ser balanceados para obtenção de resultados satisfatórios em conversões catalíticas.

A quantidade de sítios ácidos determinados por TPD-NH₃ dos catalisadores OXL-Nb, OXL-NbS e HY-340, iguais a 0,23, 0,16 e 0,28 mmol g⁻¹, respectivamente, foram correlacionados à conversão do glicerol, como mostrado na Figura 23.

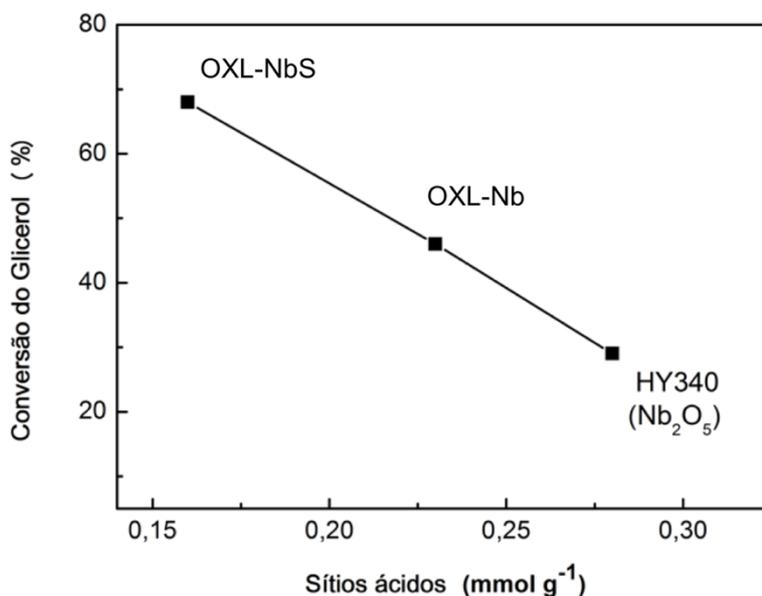


Figura 23 – Influência da concentração dos sítios ácidos e a presença dos grupos surfactantes na capacidade de conversão, reações com glicerina comercial P.A., razão 1:2, a 70 °C, 1 h.

O catalisador OXL-NbS apresenta melhor atividade na conversão do glicerol quando comparado aos catalisadores OXL-Nb e HY-340, mesmo com menor quantidade de sítios ácidos. Isso porque o catalisador OXL-NbS tem a ação do grupo surfactante, promovendo hidrofobicidade e posicionando o catalisador na interface do sistema glicerol:acetona, e ainda apresenta sítios ácidos mais fortes, como indicado por TPD-NH₃. Os valores de TOF foram estimados em 175, 322 e 714 h⁻¹ para os catalisadores HY-340, OXL-Nb e OXL-NbS, respectivamente, corroborando os resultados obtidos.

Em reações de acetalização para formação de solketal, estudos com catalisadores baseados em silicatos mesoporosos substituídos apresentaram valores de TOF variando de 54 a 339 h⁻¹ para os diferentes catalisadores estudados com valores máximos de 64 % de conversão em 6h de reações (LI, LI *et al.*, 2012).

Os desempenhos dos catalisadores OXL-Nb e OXL-NbS foram estudados em reações de acetalização com glicerina derivada da produção do biodiesel (glicerina loira e dessalinizada), como mostrado na Figura 24. As reações foram realizadas usando os catalisadores OXL-Nb e OXL-NbS, a 70°C por 60 min, com razão molar de glicerol e acetona igual a 1:2.

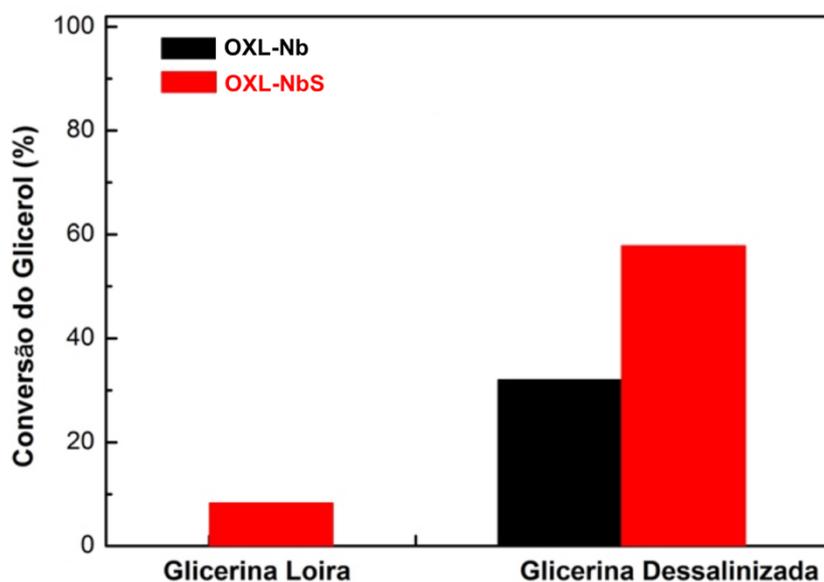


Figura 24 – Comparação da conversão do glicerol usando glicerina loira e dessalinizada com os catalisadores OXL-Nb e OXL-NbS a 70 °C por 60 min, com razão molar 1:2.

A baixa conversão apresentada nas reações com glicerina loira para o catalisador OXL-NbS (10 %), e nenhuma conversão para o catalisador OXL-Nb, Figura 24, pode ser atribuída à presença de água, sal e outras impurezas formadas durante a síntese do biodiesel, os quais podem depositar na superfície do catalisador diminuindo sua ação catalítica.

A remoção de maior parte do sal presente na glicerina loira para obtenção da glicerina dessalinizada influencia positivamente no resultado de conversão catalítica usando os catalisadores OXL-Nb e OXL-NbS, com valores de conversão iguais a 32 e 58 %, respectivamente, Figura 24.

Diferentes proporções de razão molar glicerol:acetona foram estudadas para verificar a melhor condição de reação. Os resultados de conversão e rendimento são apresentados na Figura 25 (a e b).

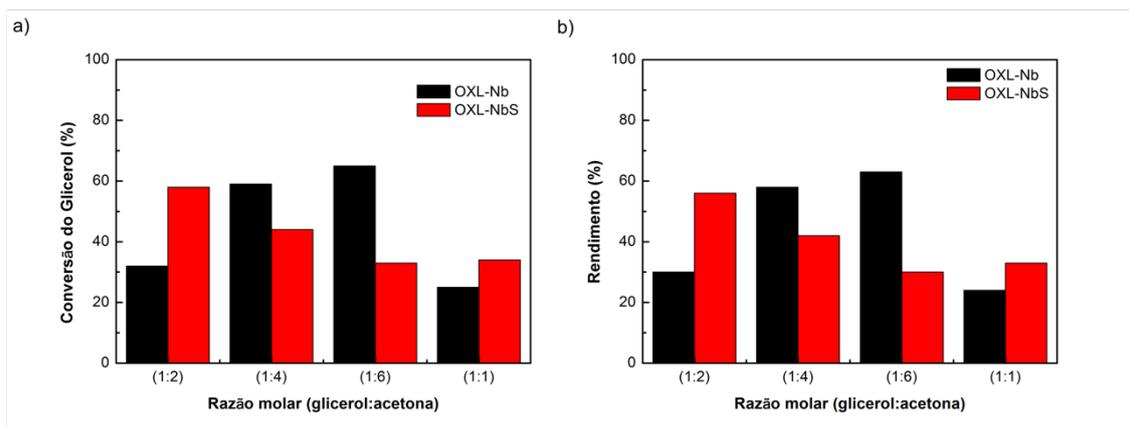


Figura 25 – (a) Conversão do glicerol, utilizando glicerina dessalinizada e (b) rendimento das reações de acetalização, com glicerina dessalinizada, a 70 °C e 1 h de reação.

Na Figura 25 (a), a conversão do glicerol para o catalisador OXL-NbS é maior na razão 1:2 e decresce à medida que aumenta a proporção da fase acetona no sistema. Por outro lado, com o catalisador OXL-Nb ocorre efeito contrário, visto que a conversão aumenta com o aumento de acetona. O mesmo efeito é observado para o rendimento na Figura 25 (b).

Esse fato pode ser explicado pela miscibilidade e polaridade do sistema, pois, à medida que aumenta a fase acetona no sistema, a taxa de solubilização do glicerol aumenta, e conseqüentemente aumenta o contato das moléculas de glicerol e acetona, favorecendo a tendência em formar uma única fase e assim a ação do catalisador OXL-Nb.

Na razão molar 1:1, a viscosidade do sistema é maior, o que provavelmente dificulta a ação dos catalisadores.

O reuso do catalisador OXL-NbS foi testado durante cinco ciclos de reações usando glicerina dessalinizada, Figura 26. O catalisador foi apenas lavado com metanol e nova porção de glicerina e acetona foram adicionados.

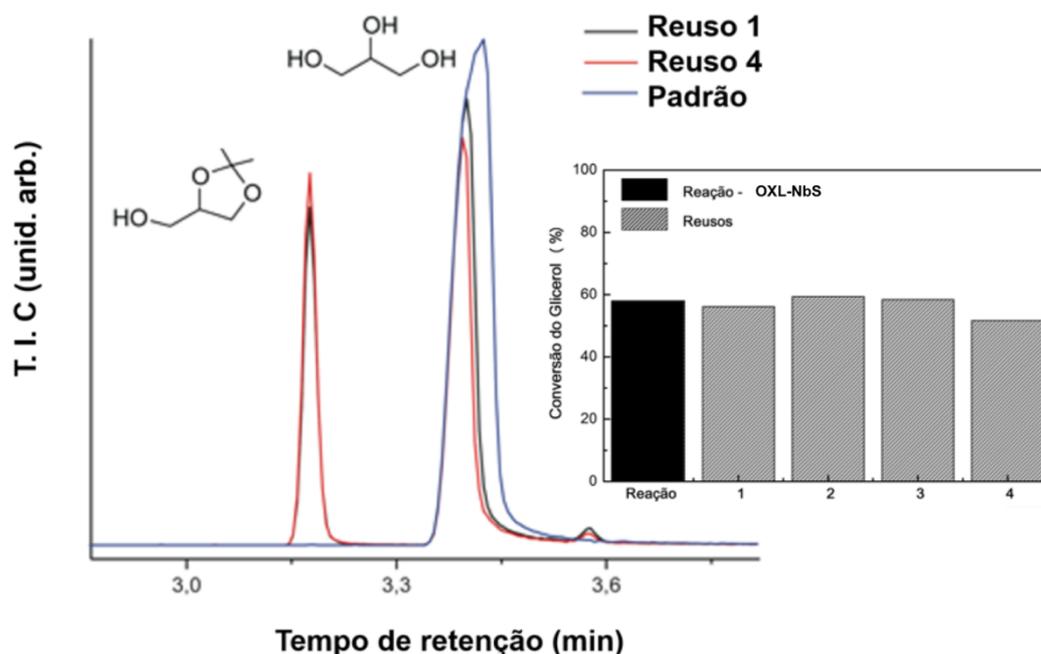


Figura 26 – Cromatogramas das amostras após a reação e a conversão do glicerol depois de cada reuso do catalisador OXL-NbS. As condições reacionais foram a 70 °C por 1 h, com razão molar glicerol:acetona (1:2). (T.I.C = do inglês *total ion chromatogram*).

A conversão manteve-se constante em aproximadamente 60 %, indicando estabilidade do catalisador hidrofobizado, e seletividade acima de 95%.

Nos cromatogramas das reações de reuso, mostrados na Figura 26, observa-se predominantemente a formação do solketal, evidenciando que o material mantém as propriedades na reação de acetalização.

4.2.3 Conclusões Parciais

Nesta seção, foram discutidas a síntese e caracterização dos catalisadores OXL-Nb e OXL-NbS, bem como a aplicação destes na conversão do glicerol para formação de solketal.

O catalisador OXL-Nb apresentou menor área específica BET e menor acidez, quando comparado ao HY-340. No entanto, em relação à atividade catalítica, este mostrou-se mais efetivo, o que pode estar associado à formação da espécie óxi-hidróxido de nióbio com acidez adequada para a reação.

No catalisador OXL-NbS, foi possível observar, por meio das técnicas de caracterização, interações das moléculas de CTAB com grupos OH. Dados de TG mostraram um deslocamento na temperatura de decomposição térmica do CTAB, assim como mudanças vibracionais nos espectros de DRIFTS, pela diminuição da banda em 3731 cm^{-1} , referente ao estiramento O-H livre; no Raman, a banda em 965 cm^{-1} , que indica fortes distorções devido a interações de superfície; e bandas em 1080 , 1300 e 1448 cm^{-1} , características do CTAB.

Outra propriedade importante do catalisador OXL-NbS é a característica anfifílica devido à presença do grupo surfactante, tornando-se um material ideal para atuar cataliticamente no sistema reacional bifásico glicerina:acetona, apresentando conversão de 58 %, o catalisador anfifílico permanece na interface desse sistema, promovendo maior contato entre a acetona e o glicerol.

Nos estudos de conversão do glicerol, observou-se que as propriedades como acidez e hidrofobização do catalisador devem ser consideradas, pois juntas agem na interface do sistema bifásico, diminuindo a influência da água nesse sistema.

5 ESTUDO DE CATALISADORES ANFIFÍLICOS OBTIDOS POR MEIO DO PRECURSOR CLORETO DE NIÓBIO

Nesta seção, será apresentado o estudo dos catalisadores baseados em nióbio, os quais foram obtidos por meio do precursor cloreto de nióbio (NbCl_5). Os catalisadores são denominados de CLR-Nb (o prefixo CLR indica que o precursor para síntese do catalisador foi o cloreto de Nb), catalisador hidrofílico, e os catalisadores anfifílicos foram denominados como: CLR-NbS12 e CLR-NbS48 (o sufixo S12 e S48 indicam a presença de surfactante e o tempo de hidrofobização durante a síntese como 12 e 48 h).

Serão também apresentadas a metodologia de síntese e caracterização dos catalisadores CLR-Nb, CLR-NbS12 e CLR-NbS48 e do estudo catalítico dos na reação de acetalização do glicerol, o método de caracterização e os cálculos de quantificação da conversão e rendimento. Em seguida, será apresentada a discussão dos resultados obtidos.

Os dados desta seção culminaram na seguinte publicação: Amphiphilic property of niobium oxyhydroxide for waste glycerol conversion to produce solketal, *Catalysis Today*, 254, 2015 (SOUZA *et al.*, 2015), como apresentado no apêndice 10.2.

5.1 Materiais e Métodos

A metodologia constituirá da descrição das sínteses e caracterização dos catalisadores CLR-Nb, CLR-NbS12 e CLR-NbS48, e, dos testes catalíticos realizados de acetalização.

5.1.1 Síntese dos catalisadores CLR-Nb, CLR-NbS12 e CLR-NbS48

O catalisador denominado como CLR-Nb com característica hidrofílica foi sintetizado na ausência de surfactante.

Este foi preparado por meio da dissolução do NbCl_5 (Sigma-Aldrich, 99 %) em uma solução alcoólica 50 % (etanol, Panreac, 99,8 %) a 80 °C. Após completa solubilização, foram adicionados NH_4OH (Vetec) 5 molL^{-1} até pH 7, em que foi observado o aparecimento de um precipitado sólido branco. Essa

solução foi mantida sob agitação a 60 °C por 12 h. O sólido obtido foi recolhido, lavado e seco a 60 °C por 12 h.

Os catalisadores CLR-NbS12 e CLR-NbS48 foram sintetizados na presença de surfactante CTAB, com objetivo de se obter catalisadores com propriedade anfifílica.

A síntese de cada um deles é descrita da seguinte forma: em um béquer adicionaram-se 25 mL de 1-butanol (99% VETEC), 69 mL de 1-hexanol (99% VETEC) e 19 mL de água deionizada. Esta solução foi mantida sob aquecimento (60 °C) e agitação constante. Adicionaram-se 41,2 mmols de CTAB; após completa solubilização do surfactante, adicionaram-se 46,2 mmols de NbCl₅. Após total solubilização do sal, gotejou-se lentamente NH₄OH (5 molL⁻¹) com auxílio de uma bureta, até pH 7, para formação do óxi-hidróxido de nióbio hidrofobizado. Completou-se o volume da solução com água deionizada para 1000 mL, elevou-se a temperatura do sistema para 60 °C e mantida a agitação por 12 h para o catalisador CLR-NbS12, e por 48 h para o catalisador CLR-NbS48.

Observou-se a formação de uma suspensão sólida branca na parte superior dos sistemas, comprovando que houve hidrofobização dos catalisadores. As suspensões foram separadas com auxílio de uma pipeta, em seguida lavadas com água para obtenção do sólido branco. Após a lavagem, este foi seco em estufa a 60 °C por 12 h.

A Figura 27 apresenta uma ilustração das etapas de síntese e a evidência da característica anfifílica dos materiais testados em um sistema bifásico água/hexano.

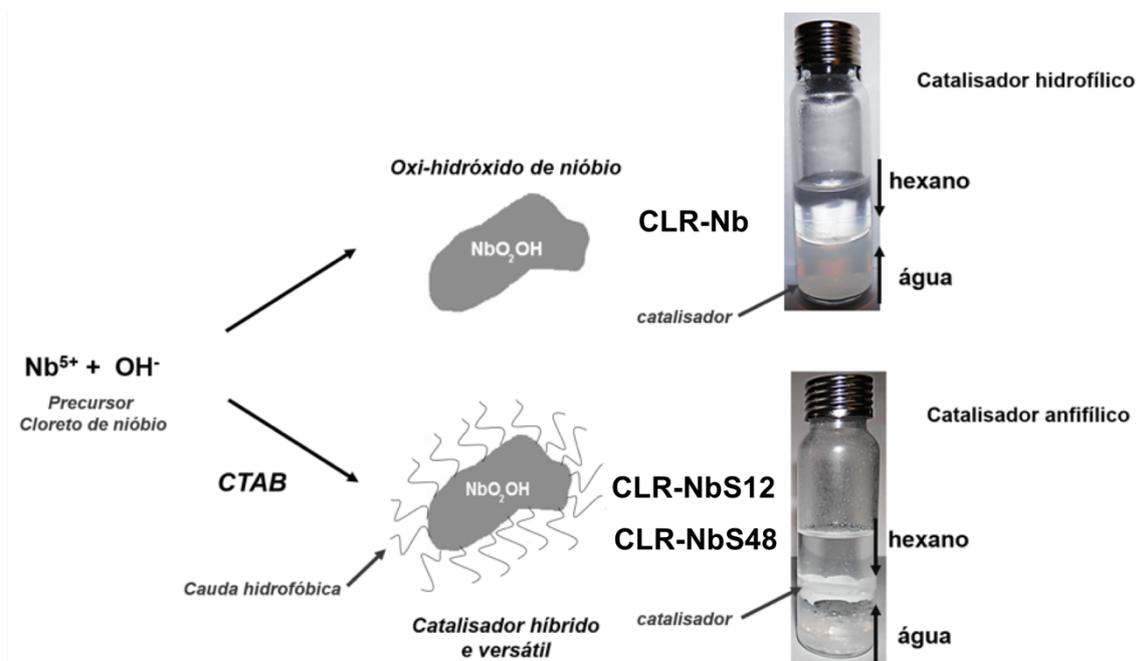


Figura 27 - Esquema da síntese dos catalisadores CLR-Nb e CLR-NbS12 e CLR-NbS48, hidrofílico e com adição de surfactante, respectivamente, obtidos a partir do precursor cloreto de nióbio.

5.1.2 Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores CLR-Nb, CLR-NbS12 e CLR-NbS48 foram caracterizados por técnicas similares às descritas para os catalisadores OXL-Nb e OXL-NbS, na seção 4.1.2.

5.1.3 Estudos catalíticos de conversão do glicerol – Acetalização

As reações catalíticas foram realizadas do mesmo modo como descritas na seção 4.1.3.

5.1.4 Caracterização dos produtos de reação

A identificação dos produtos de reação, os dados de conversão e o rendimento do produto foram determinados como descrito na seção 4.1.4.

5.2 Resultados e Discussão

Serão apresentados os resultados da caracterização dos catalisadores CLR-Nb, CLR-NbS12 e CLR-NbS48, indicando a formação do oxi-hidróxido de nióbio e a hidrofobização, por meio de mudanças na estrutura comparado ao óxido de nióbio Nb_2O_5 , a modificação da acidez desses catalisadores, a área superficial e a presença de mesoporos também serão estudadas. Em seguida será apresentado os estudos catalíticos e como as propriedades dos catalisadores sintetizados podem influenciar na conversão do glicerol.

5.2.1 Caracterização dos catalisadores CLR-Nb, CLR-NbS12 e CLR-NbS48

Os resultados de TGA, Figura 28, mostraram três eventos de perda de massa associados aos grupos hidroxilas superficiais acima de 110 °C, e, a partir de 250 °C, perdas de massa associadas ao grupo surfactante.

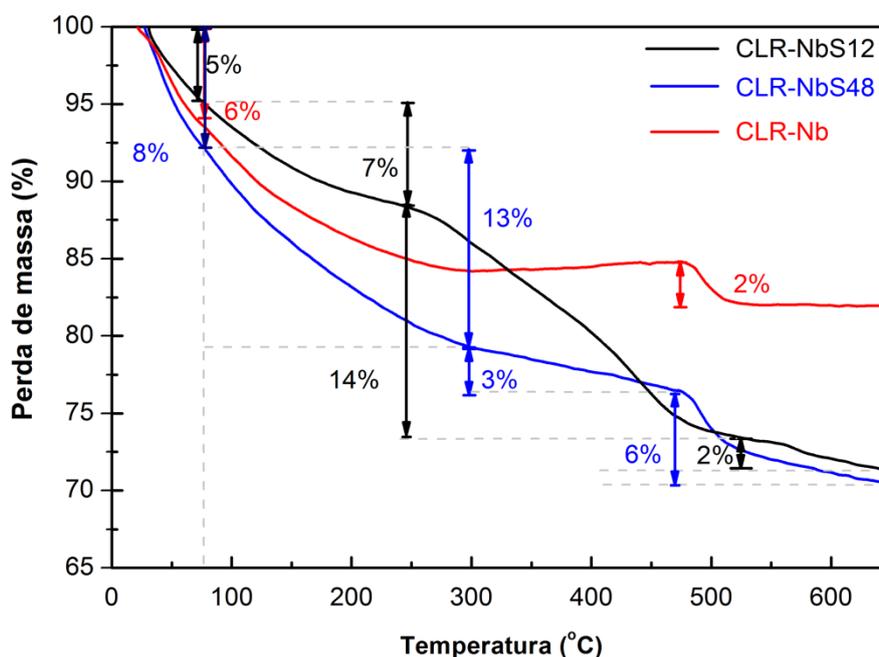


Figura 28 – Curvas TG para os catalisadores CLR-Nb, CLR-NbS12 e CLR-NbS48.

Na curva de TG do catalisador CLR-Nb observa-se uma contínua desidroxilação (aproximadamente 10%) até 450 °C, que pode indicar a perda de hidroxilas superficiais do óxi-hidróxido de nióbio, acima de 450 °C, é

observado outra perda de massa de 2% que pode ser associada à perda de hidroxilas internas, Nb-OH, indicando a obtenção do óxi-hidróxido de nióbio para os catalisadores sintetizados. Essa associação foi baseada no estudo de TG de materiais como MCM-41 e MCM-48, onde a ligação Si-OH de hidroxilas internas também se decompõe acima de 450 °C (LANDMESSER, 1997).

Para o catalisador CLR-NbS12, 14 % da perda de massa refere-se ao grupo surfactante provavelmente na superfície, e acima de 500 °C observa-se 2% de perda de massa, que pode estar associada às hidroxilas internas. No catalisador CLR-NbS48, a perda de massa de grupos surfactantes próximo de 300 °C equivale a 3 %, no entanto acima de 450 °C é observado uma perda de massa mais acentuada de 6% que pode estar não somente associada às hidroxilas internas, mas também à presença de grupos surfactantes longe da superfície, provavelmente devido maior tempo de contato (48h) na reação.

Análises por FTIR dos catalisadores na região de 4000-2500 cm^{-1} são apresentadas na Figura 29.

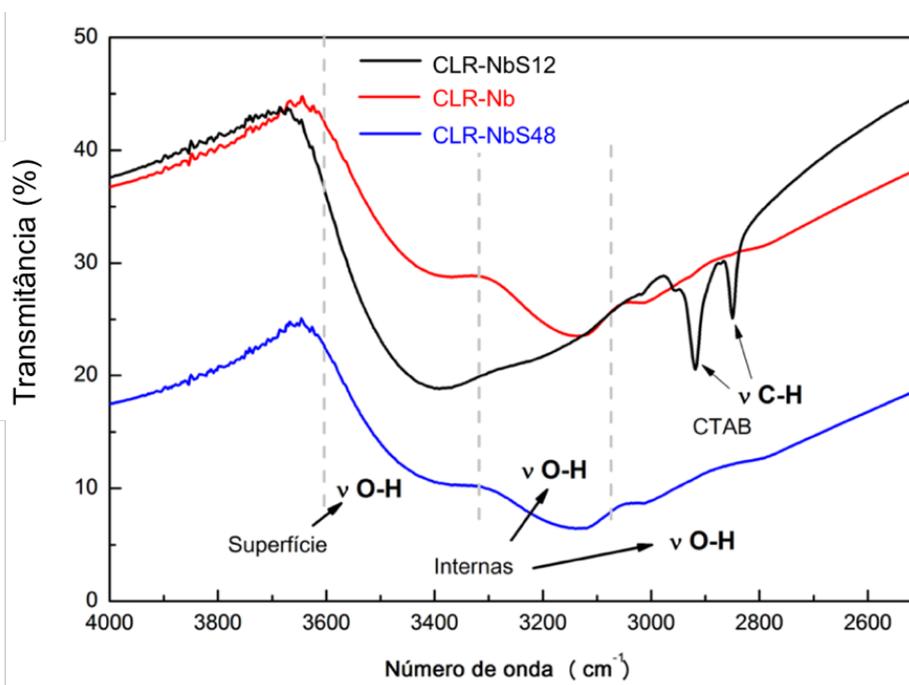


Figura 29 – Espectros na região do IV, para os catalisadores CLR-Nb, CLR-NbS12 e CLR-NbS48.

As bandas de ν C-H em 2922 e 2852 cm^{-1} de carbono sp^3 são importantes evidências do grupo surfactante na superfície do catalisador.

O catalisador CLR-NbS48 apresenta perfil similar ao catalisador CLR-Nb, em que não são evidentes as bandas de ν C-H, isso se deve à menor quantidade de grupos surfactantes (3 %) na superfície, como indicado pela análise TG.

A Figura 29 mostra ainda estiramentos da ligação ν O-H, observados em 3405 cm^{-1} , referente às hidroxilas superficiais, e em 3123 cm^{-1} ν O-H internas, conforme reportado para fases de óxi-hidróxidos por Cornell e Schwertman (1996) (CORNELL; SCHWERTMANN, 1996).

Espectros de espalhamento Raman são apresentados na Figura 30. As bandas em torno de 150 e 300 cm^{-1} são correspondentes à ligação O-Nb-O, da estrutura NbO_6 , e uma leve distorção dessa estrutura é observada pelas bandas em 500 e 700 cm^{-1} .

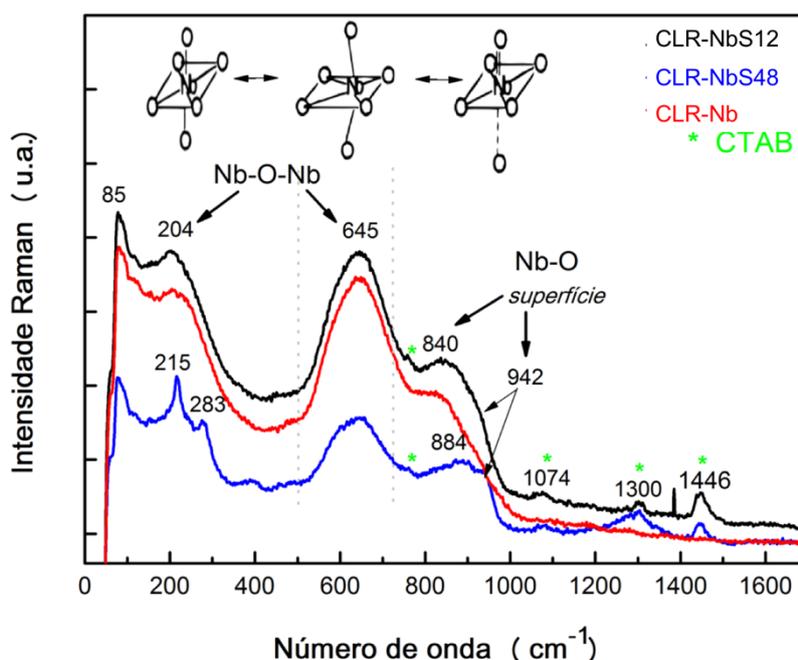


Figura 30 - Espectro de espalhamento Raman de catalisadores CLR-Nb, CLR-NbS12 e CLR-NbS48.

Um ombro na região de 942 cm^{-1} , observado nos catalisadores CLR-NbS12 e CLR-NbS48, indica forte interação do grupo surfactante e grupos OH com a superfície da estrutura NbO_6 (GAO *et al.*, 1998; JEHN, JIH-MIRN; WACHS, 1990; WACHS, ISRAEL E. *et al.*, 1996).

As bandas no espectro Raman em maiores números de onda como 1074, 1300 e 1446 cm^{-1} são característicos do CTAB. Estas bandas destacam as ligações C-H dos grupos surfactantes, indicando a presença do CTAB em ambos catalisadores: CLR-NbS12 e CLR-NbS48 (LO *et al.*, 2010).

A acidez dos catalisadores foi determinada por TPD- NH_3 . Os catalisadores apresentaram perfis de dessorção de NH_3 similares, como observado na Figura 31.

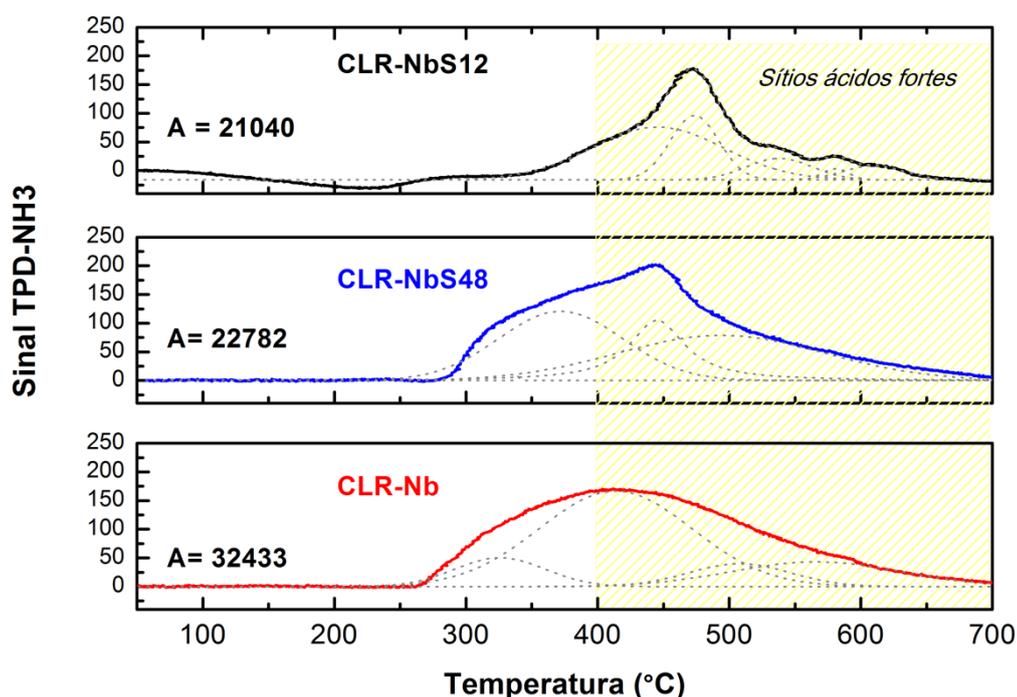


Figura 31 – Perfis de TPD- NH_3 de CLR-Nb, CLR-NbS12 e CLR-NbS48.

O catalisador sem surfactante, CLR-Nb, apresentou maior valor de área e, conseqüentemente, maior quantidade de amônia adsorvida. Já para os catalisadores hidrofobizados, o valor de área do catalisador CLR-NbS48 foi superior em relação ao catalisador CLR-NbS12.

As quantidades de sítios ácidos, empregando uma zeólita padrão, são de 90 $\mu\text{mol g}^{-1}$, 63 $\mu\text{mol g}^{-1}$ e 58 $\mu\text{mol g}^{-1}$ para os catalisadores CLR-Nb, CLR-NbS48 e CLR-NbS12, respectivamente. No que diz respeito à presença de sítios ácidos fortes com temperatura de dessorção de amônia acima de 400 $^{\circ}\text{C}$, os catalisadores apresentaram perfis similares, desse modo a força ácida não altera significativamente.

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 (g) e a distribuição de tamanhos de poros foram obtidas pelo método BET e BJH. Estão apresentadas na Figura 32 (a e b).

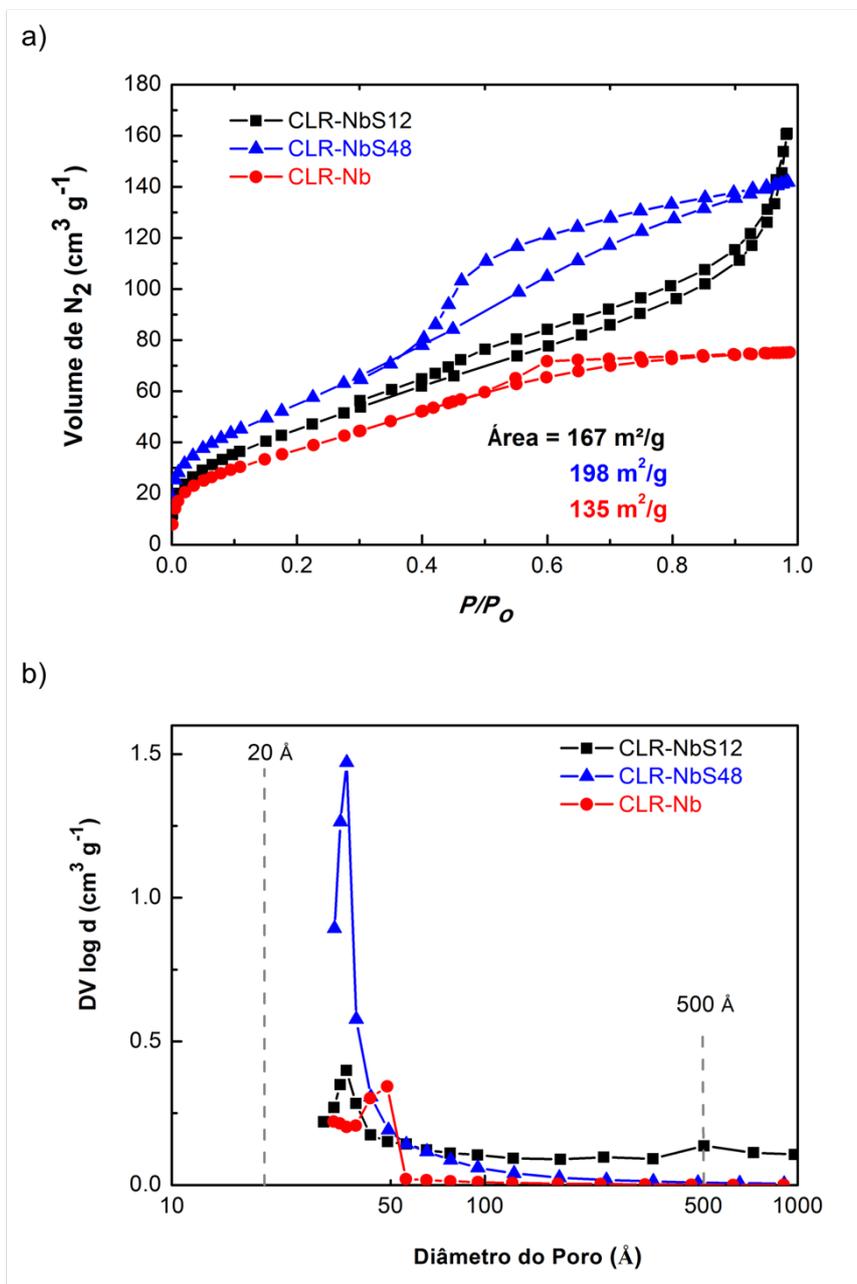


Figura 32 – (a) Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 e (b) distribuição do tamanho de poros dos catalisadores CLR-Nb, CLR-NbS12 e CLR-NbS48.

Os catalisadores CLR-NbS12 e CLR-NbS48 apresentaram áreas específicas iguais a 167 e 198 $m^2 g^{-1}$, respectivamente; já o catalisador CLR-Nb apresentou área de 135 $m^2 g^{-1}$.

A presença do surfactante em solução, nas sínteses dos catalisadores CLR-NbS12 e CLR-NbS48, favorece a formação de uma estrutura com área específica BET significativa, quando estes catalisadores são comparados ao óxido de nióbio HY-340, com área de $133 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

De acordo com a classificação da IUPAC, as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 (g) dos catalisadores CLR-NbS48 e CLR-Nb podem ser classificadas como do tipo IV. A isoterma do catalisador CLR-NbS12 se assemelha a uma isoterma do tipo II.

Os catalisadores CLR-Nb e CLR-NbS48 atingem um patamar de saturação na adsorção de N_2 (g) e, durante a dessorção, formam uma histerese classificada como H2, considerado como poro do tipo garrafa (KRUK; JARONIEC, 2001). Esse comportamento é observado em muitos óxidos inorgânicos porosos e atribuído ao efeito de conectividade de poro (LIU, H.; ZHANG; SEATON, 1993).

A histerese formada pela isoterma de dessorção no catalisador CLR-NbS12 pode ser classificada como H3, pois não atinge um patamar de saturação e é reportada para materiais agregados, formando poros do tipo fenda associados a uma porção de poros interpartículas (KRUK; JARONIEC, 2001).

A distribuição de poros pelo método BJH, Figura 32 (b), indica a presença de mesoporos, com diâmetro de aproximadamente 40 Å. Na Tabela 2, estão apresentados os valores de volume de poros.

Tabela 2 - Valores de área específica BET e volume de poros calculados pelo método BJH.

Catalisadores	Área BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume de mesoporos ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
CLR-NbS12	167	0,20*
CLR-NbS48	198	0,17
CLR-Nb	135	0,06
<i>HY-340</i>	133	0,22*

*Valores subestimados pelo método BJH, pois não há patamar de saturação na isoterma de adsorção de N_2 (g).

De acordo com os dados de volume de poros obtidos pelo método BJH, observa-se elevada porosidade do catalisador CLR-NbS48 em relação ao catalisador CLR-Nb, diferentemente do observado para o catalisador CLR-NbS12, em que o alto valor de volumes de poros pode estar associado aos poros formados entre aglomerados de partículas. Isso mostra a influência do CTAB na síntese dos catalisadores CLR-NbS12 e CLR-NbS48, em que a mudança no tempo reacional e exposição na solução contendo surfactante alteram significativamente a estrutura de poros dos catalisadores.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), Figura 33, evidenciam uma superfície irregular e formação de aglomerados.

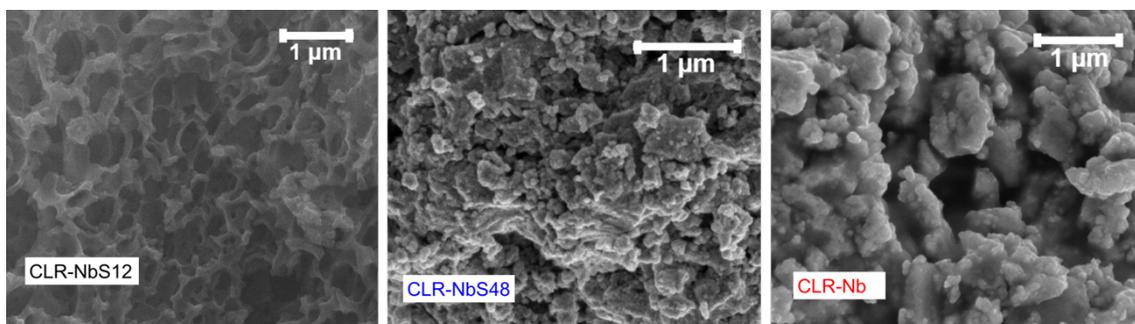


Figura 33 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura a 1µm, dos catalisadores CLR-NbS12, CLR-NbS48 e CLR-Nb, respectivamente.

Na Figura 34, estão apresentadas imagens referentes às análises de ângulo de contato dos catalisadores CLR-NbS12 e CLR-NbS48.

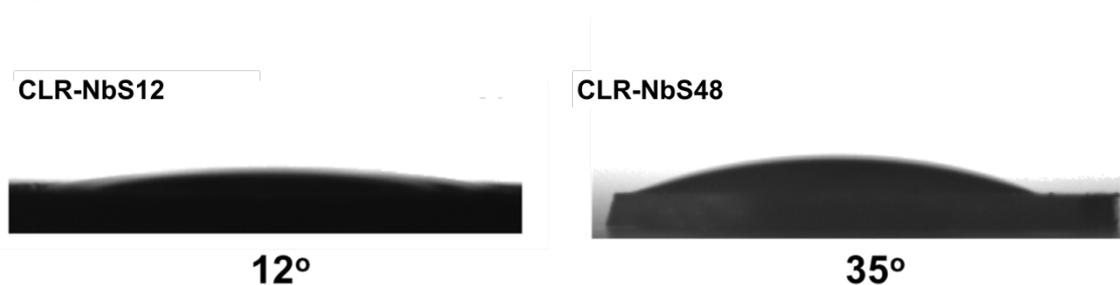


Figura 34 - Análise de ângulo de contato dos catalisadores CLR-NbS12 e CLR-NbS48.

O catalisador CLR-Nb é caracterizado como hidrofílico, visto que a gota de água, ao entrar em contato com a superfície, espalha-se rapidamente. Já os catalisadores CLR-NbS12 e CLR-NbS48 apresentaram ângulo de contato instável, visto que a gota de água é rapidamente absorvida pelo catalisador.

5.2.2 Reações de acetalização do glicerol utilizando os catalisadores CLR-Nb, CLR-NbS12 e CLR-NbS48

Na Figura 35, estão apresentados os dados de conversão do glicerol utilizando os catalisadores CLR-Nb, CLR-NbS12 e CLR-NbS48, com diferentes tipos de glicerina.

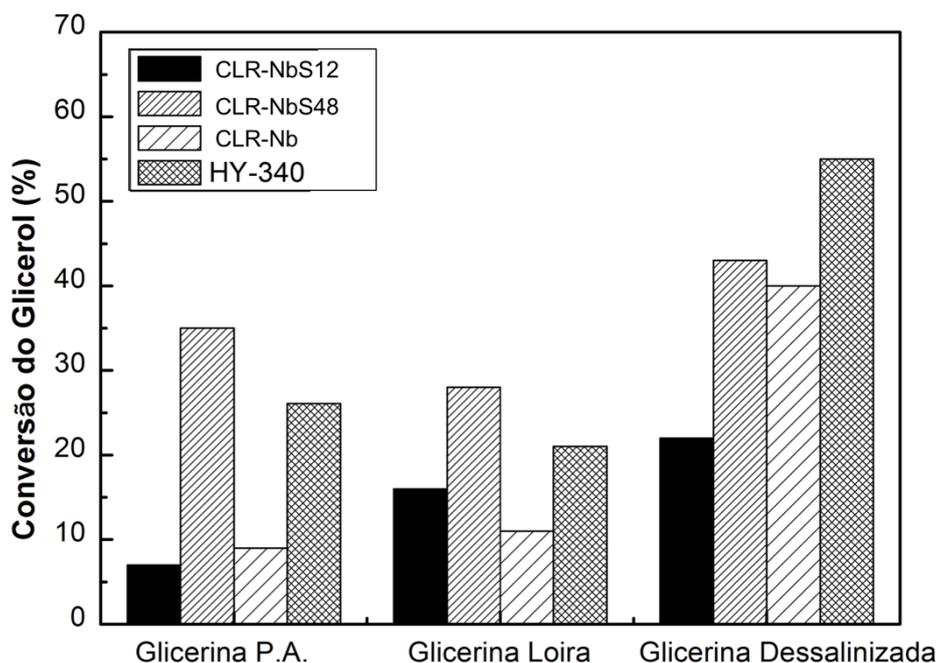


Figura 35 – Reações de acetalização com os catalisadores CLR-NbS12, CLR-NbS48, CLR-Nb, e o ácido nióbio HY-340, 200 mg a 70 °C por 1 h e razão molar de glicerol:acetona 1:2.

A retirada do sal, para glicerina dessalinizada, influencia na conversão catalítica dos catalisadores sintetizados, com conversões de 22, 43, 40 e 55 % para os catalisadores CLR-NbS12, CLR-NbS48, CLR-Nb e HY-340, respectivamente. Sal e água podem se depositar na superfície do catalisador, inibindo sua atividade catalítica, resultando em baixa conversão do glicerol (DA SILVA, C. X. A.; MOTA, 2011).

Reações de acetalização, utilizando glicerina P.A., apresentou menor conversão quando foram utilizados os catalisadores CLR-NbS12 e CLR-Nb, iguais a 7 e 9 %, respectivamente. Já o catalisador HY-340 e o catalisador CLR-NbS48 tiveram melhor conversão, iguais a 25 e 35 %, respectivamente.

Mesmo com a ausência de contaminantes que afetam a ação do catalisador, o resultado pode ser explicado pelo fato dos catalisadores apresentarem menor acidez e menor hidrofobização. Além disso, há o efeito de transferência de massa, associado à alta viscosidade da glicerina P.A., no sistema bifásico acetona:glicerol, dificultando a ocorrência das reações de acetalização.

Quanto ao uso de catalisadores com características anfífilas, Da Silva e colaboradores (DA SILVA, C. X. A.; MOTA, 2011) obtiveram 90 % de conversão para glicerol P.A. e 53 % para solução de glicerol : água : NaCl, utilizando a resina Amberlyst-15 como catalisador.

Nair e colaboradores (NAIR et al., 2012) experimentaram o uso de catalisador HY-340 calcinado em diferentes temperaturas. Os resultados mostraram que, para reações a 70 °C, usando o catalisador HY-340 calcinado a 200 °C e razão molar de glicerol:acetona de 3:2 e 0,2 g de catalisador, a conversão em 60min foi de 40 %.

O catalisador CLR-NbS48 apresentou melhor conversão, mesmo nas condições de maior viscosidade, utilizando glicerina P.A. e na presença de grande quantidade de sal, como na glicerina loira.

Na Tabela 3, tem-se os dados de TOF (h^{-1}) obtidos a partir do número de mols de solketal formado e pelo número de sítios ácidos determinados por TPD-NH₃ em 1 h de reação.

Tabela 3 – TOF para os catalisadores HY-340, CLR-NbS12, CLR-NbS48 e CLR-Nb, para as reações de acetalização com glicerina dessalinizada, razão molar acetona para glicerol 2:1, a 70 °C em 1 h e 200 mg de catalisador.

CATALISADORES	TOF (h^{-1})
HY-340	380
CLR-NbS12	618
CLR-NbS48	1106
CLR-Nb	716

A atividade catalítica dos catalisadores decresce na seguinte ordem: CLR-NbS48, CLR-Nb, CLR-NbS12 e HY-340.

O alto valor de TOF para o catalisador CLR-NbS48 mostra alta atividade catalítica mesmo com número de sítios ácidos $0,063 \text{ mmolg}^{-1}$, o qual é menor em relação ao HY-340 com $0,28 \text{ mmolg}^{-1}$, empregando glicerina dessalinizada.

Os valores de TOF dos catalisadores CLR-NbS12, CLR-NbS48 e CLR-Nb são superiores a outros catalisadores encontrados na literatura, como silicatos mesoporosos modificados (LI, LI *et al.*, 2012) (WACHS, I.E. *et al.*, 1996).

Variações nos parâmetros reacionais, tais como temperatura, tempo de reação e razão molar glicerol:acetona, foram realizadas de forma a estudar os efeitos na reação de acetalização.

A Figura 36 apresenta dados de conversão do glicerol nas temperaturas de 25, 70 e 110 °C.

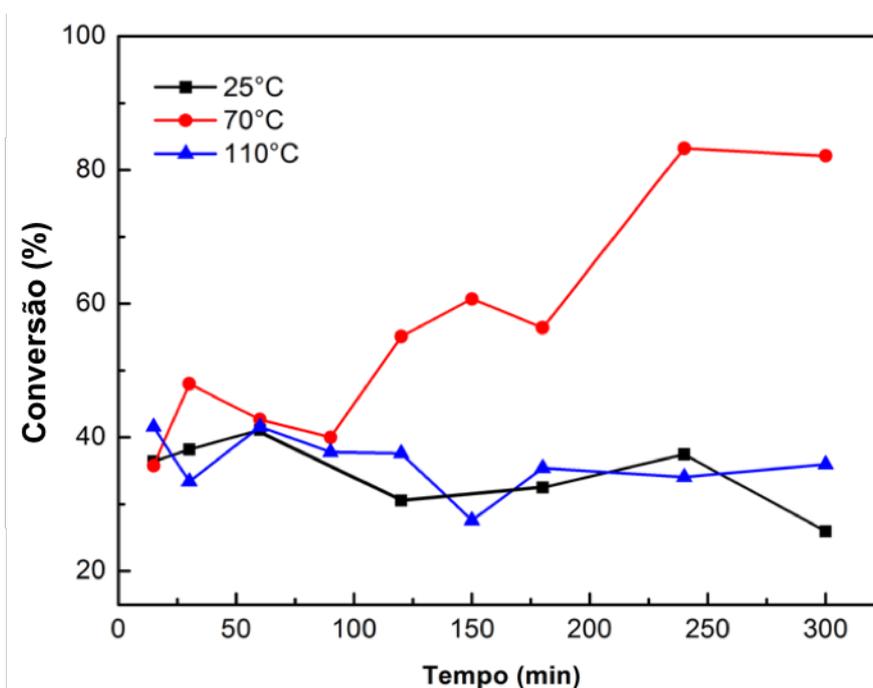


Figura 36 – Conversão do glicerol de acordo com a variação do tempo reacional, utilizando a glicerina dessalinizada e catalisador CLR-NbS48, nas temperaturas: ambiente, 70 °C e 110 °C, 200 mg de catalisador e razão molar de 1:2 glicerol:acetona.

A conversão do glicerol nas reações de acetalização realizadas nas temperaturas 25 e 110 °C apresentou comportamento similar com resultados abaixo de 40 % de conversão, mesmo até 300min de reação. A 70 °C, os

resultados foram bastante satisfatórios. A conversão aumenta com o tempo reacional e estabiliza atingindo 83 % de conversão após 250 min de reação.

Esses resultados vão de encontro aos dados reportados na literatura, em que estudos termodinâmicos indicam que a esta reação é mais favorável em temperaturas até 70 °C (NANDA *et al.*, 2014).

A variação na razão molar entre glicerol/acetona foi bastante relevante, mostrando que a quantidade de acetona é importante nas reações de acetalização, como mostrado na Figura 37.

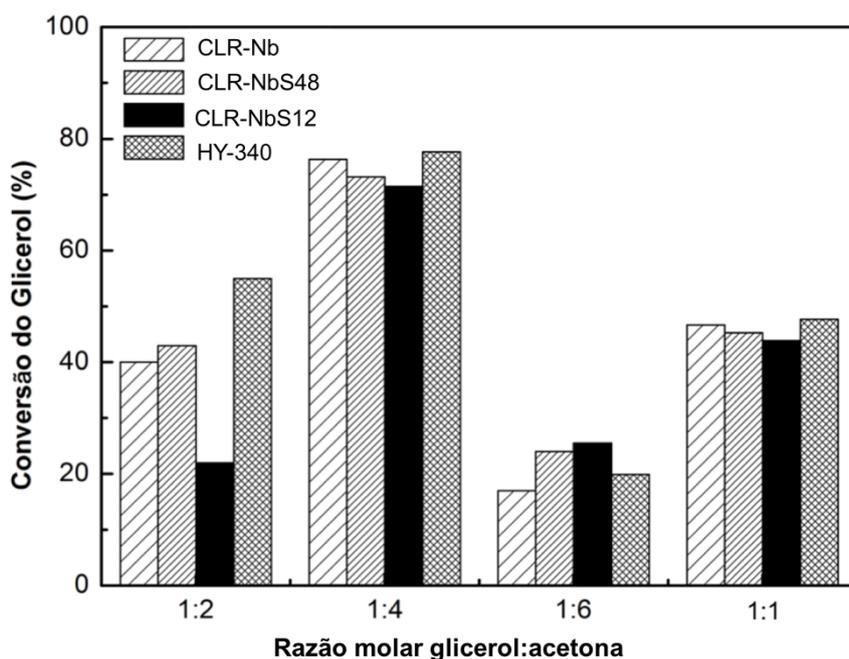


Figura 37 – Conversão da glicerina dessalinizada, em razões molares de glicerol:acetona iguais a 1:2, 1:4, 1:6 e 1:1, 200 mg de catalisador a 70 °C por 1 h de reação.

A conversão do glicerol tem um aumento considerável, de 43 % para 73 % para o catalisador CLR-NbS48, quando a razão molar passa de 1:2 para 1:4 de glicerol: acetona, em apenas 1 h de reação.

Outro estudo mostrou a influência da razão molar glicerol:acetona 1:1, 1:2 e 1:4, e os resultados foram melhores na condição de 1:4 de glicerol. Observou-se conversão maior que 90 %, a partir de 5 h de reação à temperatura ambiente, com catalisadores baseados em carbono funcionalizados com grupos ácidos (RODRIGUES *et al.*, 2012).

No entanto, quando a razão é 1:6, a conversão cai consideravelmente para valor próximo de 20 %, efeito similar em todos os catalisadores estudados.

Em razão molar equivalente de glicerol:acetona (1:1), a conversão é similar à razão 1:2 de glicerol:acetona, entre 40-45 %, o que mostra a necessidade de mais acetona no meio reacional para atingir valores mais altos de conversão.

Na literatura, a conversão em condição de razão molar equivalente de glicerol:acetona (1:1), usando resina Amberlyst-15 e K-10 Montmorilonita, foi de aproximadamente 60 % em 60 min de reação. Para zeólita Beta, com razão Si/Al de 16, ou seja, maior caráter hidrofóbico, a conversão foi próxima a 100 % (DA SILVA, C. X. A.; GONÇALVES; MOTA, 2009). Para materiais baseados em silicatos mesoporosos substituídos da família Hf-TUD-1 (LI, LIHONG *et al.*, 2013), também em razão molar 1:1, as conversões variaram entre 28-52 % em reações de 6 h a 80 °C.

Os rendimentos das reações são apresentados na Figura 38, com valores superiores a 80 % para os catalisadores estudados, em razão molar 1:4 e próximo a 75 % em reações com razão molar equivalente de glicerol:acetona.

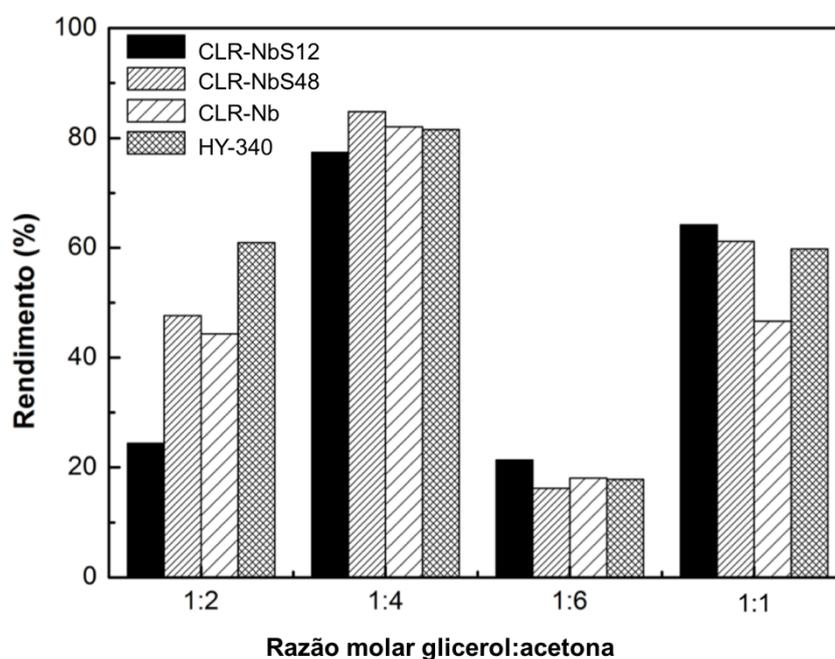


Figura 38 – Rendimento das reações em razões molares iguais a 1:2, 1:4, 1:6 e 2:2 para glicerol:acetona, 70 °C por 1 h.

Em reações com razão molar 1:4 de glicerol:acetona, a conversão do glicerol foi maior que 80 %, em maiores tempos de reações estudados, porém o rendimento cai para 34 % em 300 min de reação.

Os testes de reuso dos catalisadores foram realizados e os resultados estão apresentados na Figura 39.

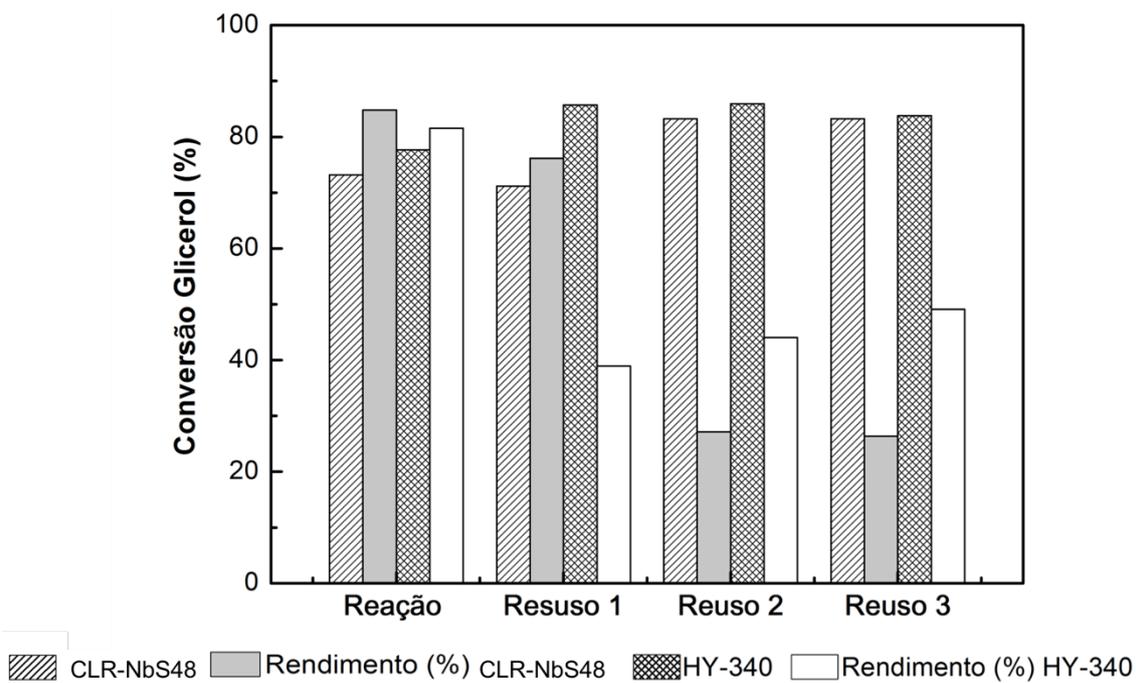


Figura 39 – Conversão e rendimento do reuso dos catalisadores CLR-NbS48 e Hy-340, como razão molar de 1:4 de glicerol:acetona, a 70 °C em 1 h.

As conversões do glicerol usando os catalisadores HY-340 e CLR-NbS48 mantêm-se acima de 70 %. Porém, o rendimento apresenta uma queda considerável a partir do primeiro reuso para o catalisador HY-340, para 39 %. O catalisador CLR-NbS48 apresenta queda de rendimento a partir do segundo reuso para aproximadamente 27 %.

A queda no rendimento do solketal pode indicar a ocorrência de reações paralelas como a condensação do glicerol.

5.2.3 Conclusões Parciais

Os catalisadores baseados no precursor NbCl_5 foram sintetizados e caracterizados. Estes apresentaram como características bons resultados catalíticos devido à área específica elevada, presença de mesoporos e propriedades ácidas superficiais.

Quanto maior a hidrofobização dos catalisadores, menor o número de sítios ácidos dos catalisadores, como mostrado por TPD- NH_3 . Porém, os grupos hidrófobos atuam na interface glicerol/acetona, diminuindo a interferência de moléculas de água na superfície do catalisador.

As diferentes propriedades, como área específica e acidez dos catalisadores parcialmente hidrofobizados, CLR-NbS12 e CLR-NbS48, e com superfície apenas hidrofílica, CLR-Nb, mostraram bons resultados, com conversão de cerca de 77 %, dependente das condições reacionais estudadas, e rendimento na ordem de 80 % para formação do solketal.

Já o reuso dessas reações apresentam queda de rendimento, porém o catalisador CLR-NbS48 apresenta melhor atividade catalítica em dois ciclos seguidos de reação, quando comparado ao HY-430.

6 COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS PARA OS CATALISADORES OXL-Nb, OXL-NbS E OS CATALISADORES CLR-Nb, CLR-NbS12 E CLR-NbS48

Nas duas seções apresentadas anteriormente, foram discutidas a síntese, caracterização e aplicação catalítica dos catalisadores OXL-Nb e OXL-NbS, obtidas por meio do precursor oxalato amoniacal de Nb, e os catalisadores CLR-Nb, CLR-NbS12 e CLR-NbS48, obtidos por meio do precursor cloreto de nióbio.

A Tabela 4 apresenta, em resumo, os resultados obtidos quanto à caracterização dos catalisadores.

Tabela 4 – Resultados de caracterização dos catalisadores sintetizado a partir dos precursores oxalato amoniacal de nióbio e cloreto de nióbio, e do óxido de nióbio HY-340.

Catalisadores	Precusores					HY-340
	Oxalato Amoniacal de nióbio		Cloreto de nióbio			
	OXL-Nb	OXL-NbS	CLR-NbS12	CLR-NbS48	CLR-Nb	
TGA CTAB (%)	-	31	14	3	-	-
Ângulo de contato (°)	-	77	12	35	-	-
Sítios ácidos (μmolg^{-1})	234	160	58	63	90	280
Área BET (m^2g^{-1})	34	19	167	198	135	133

Os catalisadores sintetizados a partir do precursor oxalato amoniacal de nióbio apresentaram maior acidez, comparável ao HY-340. No entanto, em relação à área específica BET, os resultados foram pouco significativos.

Partindo-se do precursor cloreto de nióbio, os catalisadores apresentaram baixa acidez em relação ao HY-340, porém alta área específica BET e presença de mesoporos, principalmente para o catalisador CLR-NbS48.

Em relação à hidrofobização, o catalisador OXL-NbS apresentou caráter hidrofóbico maior que os catalisadores CLR-NbS12 e CLR-NbS48. Esses dados de caracterização, correlacionados aos resultados obtidos das reações catalíticas, são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Resultados das reações catalíticas dos catalisadores sintetizados a partir do oxalato amoniacal de nióbio e cloreto de nióbio.

<i>Catalisadores</i>	<i>Precursores</i>				
	Oxalato Amoniacal de nióbio		Cloreto de nióbio		
	OXL-Nb	OXL-NbS	CLR-NbS12	CLR-NbS48	CLR-Nb
<i>TOF (h⁻¹)*</i>	322	714	618	1106	716
<i>Conversão glicerol** (1:2) (%)</i>	32	63	22	43	40
<i>Conversão glicerol** (1:4) (%)</i>	58	43	71	77	73

* Calculado a partir dos resultados obtidos da reação de conversão de glicerina P.A. para os catalisadores OXL-Nb e OXL-NbS, e a partir da reação de conversão de glicerina dessalinizada para os catalisadores CLR-NbS12, CLR-NbS48 e CLR-Nb, utilizando 200 mg de catalisador, razão molar glicerol/acetona 1:2, a 70 °C por 60 min.

** Resultados da reação de conversão de glicerina dessalinizada para os catalisadores, utilizando 200 mg de catalisador, razão molar glicerol:acetona 1:2, a 70 °C por 60 min.

Devido à força ácida e hidrofobização do catalisador OXL-NbS, os resultados foram influenciados positivamente para conversão catalítica do glicerol e o rendimento para formação do solketal.

Nos catalisadores sintetizados a partir do precursor cloreto de nióbio, observa-se, de acordo com a Tabela 4, que a acidez (número de sítios ácidos) é menor em relação ao catalisador HY-340 e aos catalisadores OXL-Nb e OXL-NbS, o que favorece o fato destes apresentarem menor grau de hidrofobização, como observado para os catalisadores CLR-NbS12 e CLR-NbS48. Porém, esses catalisadores apresentaram sítios ácidos mais forte, elevada área específica e formação de mesoporos, que foi observado em predominância no catalisador CLR-NbS48 e também no catalisador CLR-Nb. A formação de uma estrutura mesoporosa permite a difusão de moléculas e aumenta a área de contato com os sítios ativos do catalisador. Esses dados corroboram com os resultados de TOF obtidos da formação de solketal no meio reacional.

7 ESTUDO DE CATALISADORES ANFIFÍLICOS OBTIDOS VIA SÍNTESE HIDROTÉRMICA A PARTIR DO FILTER CAKE DE NIÓBIO (Nb₂O₅)

Nesta seção, serão apresentadas a síntese, caracterização e aplicações catalíticas nas reações de acetalização, utilizando catalisadores obtidos por meio de síntese hidrotérmica a partir do precursor *Filter Cake* de nióbio.

O *Filter Cake* (FC) é um óxido de nióbio fornecido pela CBMM, obtido previamente a purificação para obtenção do óxido de nióbio. Este foi tratado hidrotérmicamente na presença de solução aquosa de ácido oxálico para obtenção do catalisador FCOX-1:1 4h, como reportado por Do Prado e colaboradores (DO PRADO *et al.*, 2015), e hidrofobizado de duas maneiras para obtenção de outros dois catalisadores: (i) na presença de CTAB via hidrotérmica, denominado de FCOX-CTAB-hidro; (ii) pela impregnação de CTAB em tratamento via banho de ultrassom, denominado de FCOX-CTAB-US.

7.1 Materiais e Métodos

A metodologia constituirá da descrição das sínteses e caracterização dos catalisadores FCOX 1:1 4h, FCOX-CTAB-hidro e FCOX-CTAB-US, e, da realização dos testes catalíticos para conversão do glicerol nas reações de acetalização.

7.1.1 Síntese dos catalisadores FCOX-1:1, FCOX-CTAB-hidro, FC-CTAB-US e FC-hidrotérmico

O catalisador FCOX-1:1 foi sintetizado por meio da dissolução de 1 g de ácido oxálico (VETEC, 99,5 %) em 40 mL de água deionizada, em seguida adicionou-se 1 g de *Filter Cake* de nióbio.

A mistura foi transferida para um copo de teflon, que foi colocado em uma autoclave de aço inox Bergof® BR100. A temperatura da síntese foi de

220 °C por 4 h, com agitação constante e pressão autógena de aproximadamente 20 bar, estas condições foram estipuladas a partir de sínteses realizadas no laboratório.

Após 4h de reação, o catalisador foi lavado com água até atingir pH 7 e seco a 70 °C por 12 h. Este foi denominado FCOX 1:1 4h.

O catalisador FC-hidrotérmico foi sintetizado como um branco, ou seja, sem adição de ácido oxálico, em que 1 g de *Filter Cake* foi disperso em 40 mL de água e colocado no reator a 220 °C por 4 h. Em seguida, foi lavado até pH 7 e seco a 70 °C por 12 h.

Catalisadores com propriedades anfífilas foram sintetizados na presença de CTAB. Esses catalisadores foram denominados de FCOX-CTAB-hidro e FCOX-CTAB-US.

O catalisador FCOX-CTAB-hidro foi sintetizado por meio da dissolução de 1g de ácido oxálico em 40 mL de água deionizada. Após completa solubilização, foram adicionados 50 mg de CTAB e, em seguida, 1 g de *Filter Cake*. A solução foi transferida para um copo de teflon e este colocado na autoclave, como descrito para a síntese do catalisador FCOX 1:1 4h.

Já o catalisador FCOX-CTAB-US foi sintetizado partindo-se do catalisador FCOX 1:1 4h, em que 1 g desse catalisador foi pesado e disperso em 40 mL de água deionizada contendo 50 mg de CTAB, previamente solubilizado. O béquer com essa solução foi tampado com plástico-filme e foi colocado em um banho de ultrassom (Quimis, 135 watts RMS) por 30 min à temperatura ambiente. A solução foi centrifugada e o catalisador lavado e seco a 70 °C por 12 h.

Na Figura 40, está ilustrado, em resumo, o processo de síntese de cada catalisador.

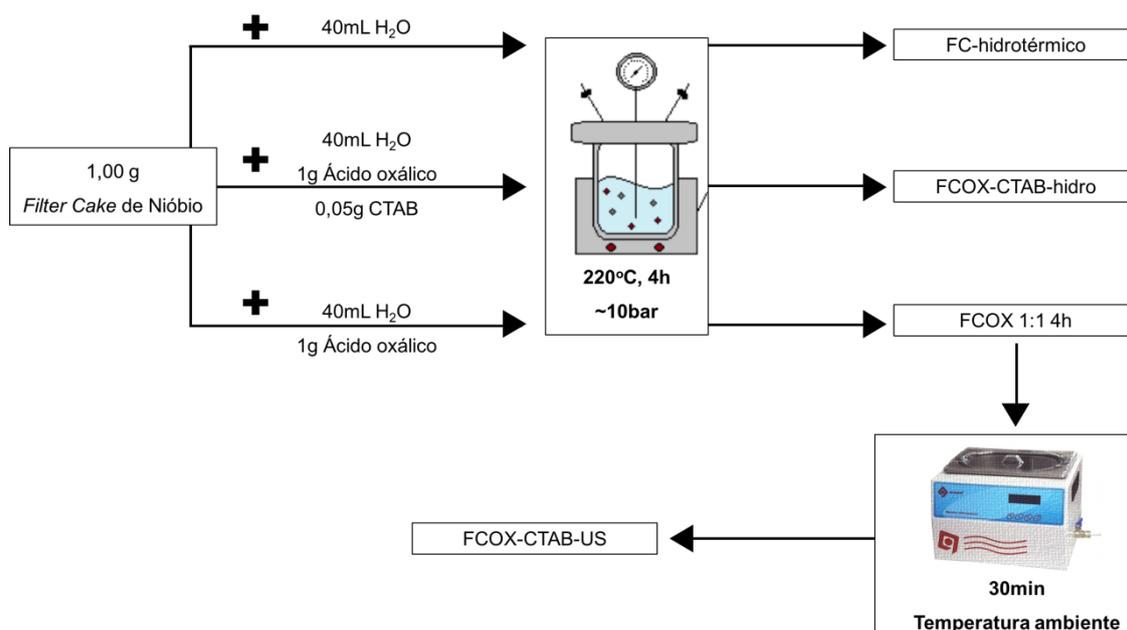


Figura 40 - Representação esquemática da síntese dos catalisadores FC-hidrotérmico, FCOX 1:1 4h, FCOX-CTAB-hidro e FCOX-CTAB-US.

7.1.2 Caracterização dos catalisadores FCOX 1:1 4h, FCOX-CTAB-hidro e FCOX-CTAB-US

Os catalisadores sintetizados com o precursor *Filter Cake* de nióbio foram caracterizados por diferentes técnicas, como as descritas para os catalisadores OXL-Nb e OXL-NbS na seção 4.1.2.

No entanto, diferentemente dos capítulos anteriores, a acidez foi estudada pela técnica de adsorção de piridina. Nessa análise, cerca de 1 mg da amostra é aquecido a 100 °C por 2 h sob fluxo de N₂ (g) de 80 – 100 mL min⁻¹. Logo após, o aquecimento foi desligado até que a temperatura atingisse 50 °C. Então, desviou-se o fluxo de N₂ (g) para um recipiente contendo piridina, que também é conectado à amostra, por 1 h, sendo esta a etapa de adsorção de piridina. Posteriormente, aumentou-se a temperatura do forno para 100 °C sob fluxo de N₂ (g), desviando novamente o gás, no entanto sem passar pelo recipiente de piridina, por mais 1 h, para remoção da piridina fisiossorvida.

No final desse processo, acrescentaram-se 80 mg de KBr a cada amostra. A mistura KBr e amostra foram maceradas e prensadas em discos de 1 cm de diâmetro sob vácuo a 6 t/cm² por 1min. Os espectros de FTIR foram

registrados na região de 1800–1400 cm^{-1} , resolução 4 cm^{-1} e passo de 2 cm^{-1} e 32 varreduras.

Um branco de cada amostra foi realizado da mesma maneira, porém sem desviar o fluxo de N_2 (g) para o frasco contendo piridina.

Outra caracterização realizada foi a obtenção de imagens por microscopia eletrônica de transmissão, no Centro de Microscopia da UFMG, em Microscópio Eletrônico de Transmissão com canhão de emissão de elétrons, LaB_6 , de alta tensão 200 kV (Tecnai 20 D2030). As amostras foram preparadas pelo método de dispersão em banho ultrassônico e deposição na grade de cobre com filme de carbono, *Holey Carbon Film 300 mesh*.

7.1.3 Estudos catalíticos de conversão do glicerol – Acetalização do glicerol

As reações catalíticas foram realizadas do mesmo modo como descrito na seção 4.1.3.

7.1.4 Caracterização dos produtos de reação

A identificação dos produtos de reação, os dados de conversão e rendimento do produto foram determinados como descrito na seção 4.1.4.

7.2 **Resultados e Discussão**

Serão apresentados os resultados da caracterização dos catalisadores FCOX 1:1 4h, FCOX-CTAB-hidro e FCOX-CTAB-US, indicando como a síntese hidrotérmica favoreceu a formação de nanopartículas e obtenção de catalisadores mesoporosos e alta área específica BET comparado ao óxido de nióbio. Em seguida será apresentado os estudos catalíticos e como as propriedades dos catalisadores sintetizados podem influenciar na conversão do glicerol.

7.2.1 Caracterização dos catalisadores FCOX 1:1 4h, FCOX-CTAB-hidro e FCOX-CTAB-US

A Figura 41 mostra as curvas de TG obtidas por análise térmica dos catalisadores FCOX1:1 4h, FCOX-CTAB-hidro e FCOX-CTAB-US.

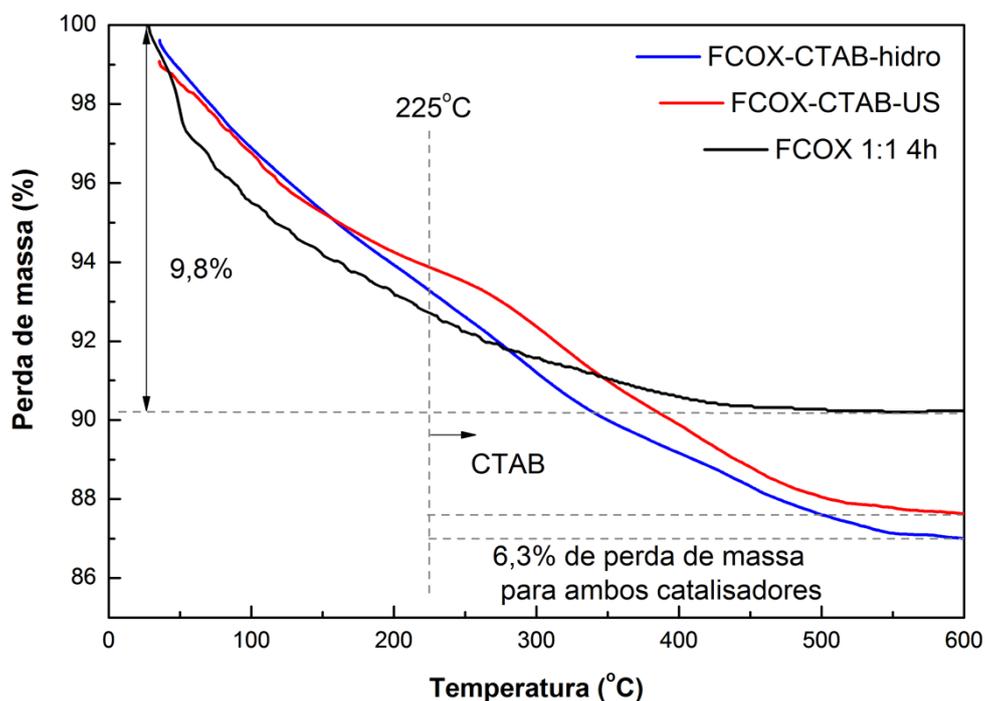


Figura 41 – Curvas TG para os catalisadores FCOX 1:1 4h, FCOX-CTAB-hidro e FCOX-CTAB-US.

Nos dados de perda de massa pela TG, observa-se um comportamento muito similar dos catalisadores hidrofobizados, FCOX-CTAB-hidro e FCOX-CTAB-US, apresentando aproximadamente 6,3 % de perda de massa na região de decomposição do CTAB, ou seja, em temperaturas acima de 225 °C.

A propriedade hidrofóbica dos catalisadores FCOX-CTAB-hidro e FCOX-CTAB-US é observada por meio da dispersão destes em um sistema água/hexano. Os catalisadores FCOX 1:1 4h e FC-hidrotérmico, e o próprio *Filter Cake*, são hidrofílicos e se dispersam em água. Como representados na Figura 42.

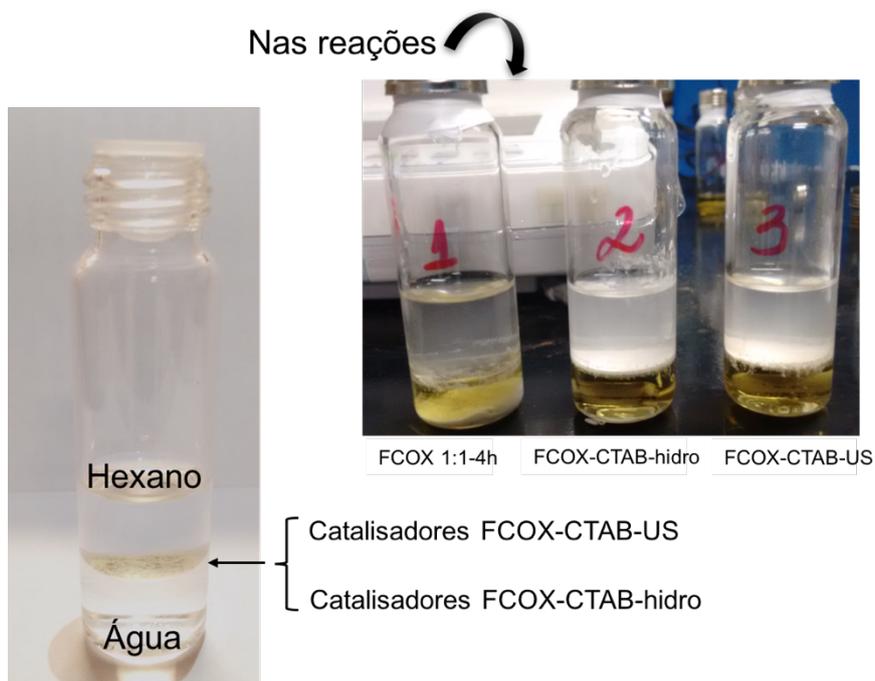


Figura 42 - Imagens dos catalisadores dispostos em sistemas bifásicos água e hexano, e no sistema reacional glicerina e acetona.

Pode-se observar que os catalisadores FCOX-CTAB-hidro e FCOX-CTAB-US permanecem na interface do sistema, indicando suas características anfifílicas, enquanto que o catalisador FCOX 1:1 4h se deposita no fundo da fase polar (fase glicerol), Figura 42.

Análises do ângulo de contato revelaram que o grau de hidrofobização é de 39 e 41 ° para os catalisadores FCOX-CTAB-hidro e FCOX-CTAB-US, respectivamente (Figura 43), ou seja, valores muito próximos, como indicaram as análises de TGA.

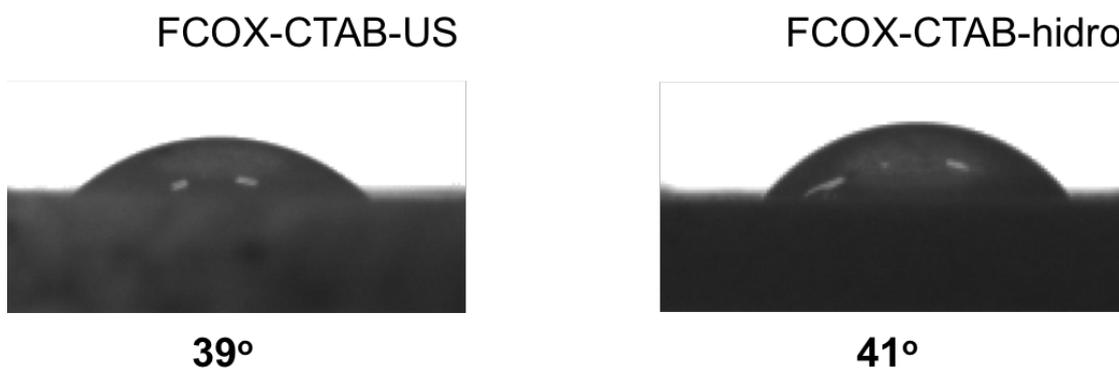


Figura 43 - Análise de ângulo de contato, catalisadores FCOX-CTAB-US e FCOX-CTAB-hidro.

Nos catalisadores FC-hidrotérmico e *Filter Cake*, a gota, ao ser depositada sob a superfície, espalha-se imediatamente e não é observado ângulo de contato na superfície dos catalisadores, o que os caracteriza como hidrofílicos.

Na Figura 44 estão apresentados os espectros de FTIR na região de 4000 a 2500 cm^{-1} dos catalisadores sintetizados FCOX1:1 4h, FCOX-CTAB-hidro e FCOX-CTAB-US.

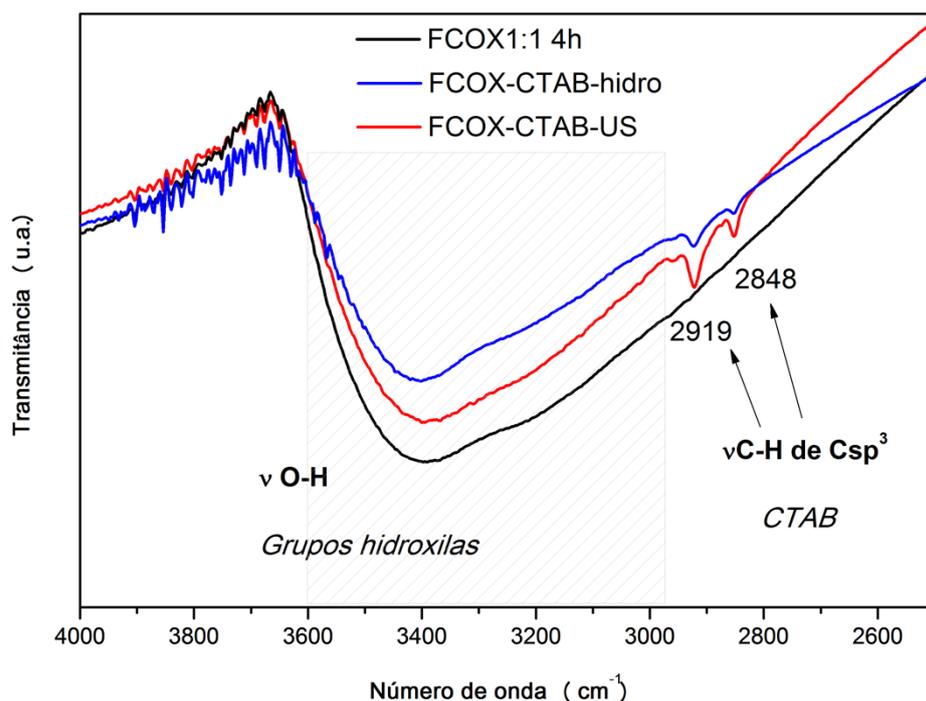


Figura 44 - Espectros de FTIR dos catalisadores FCOX 1:1 4h, FCOX-CTAB-hidro e FCOX-CTAB-US.

Uma banda larga na região entre 3600 e 3000 cm^{-1} é característica do estiramento $\nu\text{O-H}$, como para o $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Nos catalisadores sintetizados na presença de CTAB, FCOX-CTAB-hidro e FCOX-CTAB-US, as bandas em 2848 e 2919 cm^{-1} , devido ao estiramento das ligações C-H, são características dos grupos de CTAB.

Os dados de FTIR corroboram com os dados de ângulo de contato, indicando a presença de grupos surfactantes nesses catalisadores.

A acidez dos catalisadores foi estudada pelo método de adsorção de piridina, e análise por FTIR. Estudos preliminares do HY-340 foram realizados, e o resultado obtido está representado na Figura 45.

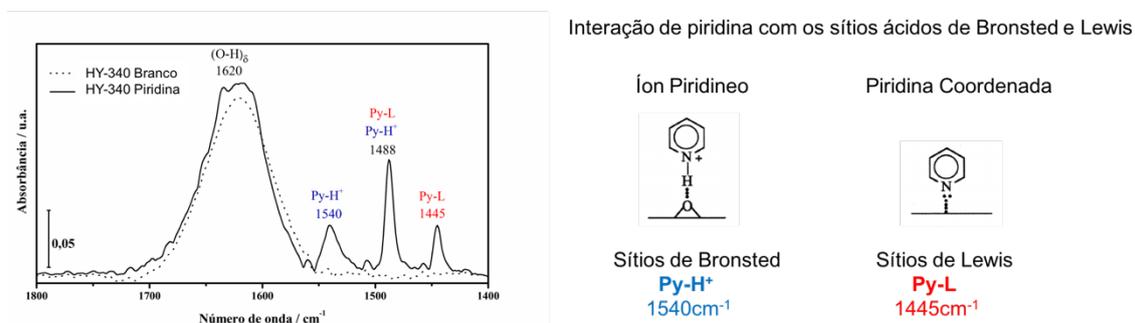


Figura 45 - Esquema da interação dos sítios ácidos Lewis e Brönsted após adsorção de piridina.

Fonte: Adaptado de ZAKI *et al.*, 2001.

Após o processo de adsorção de piridina, surgem outras três bandas no espectro em 1537, 1488 e 1445 cm^{-1} , que não estavam presentes na amostra sem adsorção, representado pelo traço pontilhado na Figura 46, indicado como branco.

As bandas em 1537, 1488 e 1445 cm^{-1} estão relacionadas à interação da piridina e os sítios ácidos da amostra (LEBARBIER; HOUALLA; ONFROY, 2012; PARRY, 1963; SELLI; FORNI, 1999; ZAKI *et al.*, 2001).

A interação com os sítios ácidos de Brönsted ocorre pela formação do íon peridíneo, observado em 1540 cm^{-1} , por meio da protonação do átomo de N na molécula de piridina, Figura 45. Por outro lado, interações com os sítios ácidos de Lewis 1445 cm^{-1} ocorrem pela coordenação do par de elétrons do átomo de N, que modificam o momento de dipolo da ligação C-C-N da molécula de piridina (ZAKI *et al.*, 2001).

Análises de adsorção de piridina foram realizadas de forma a determinar a presença de sítios ácidos nos catalisadores, como representados na Figura 46.

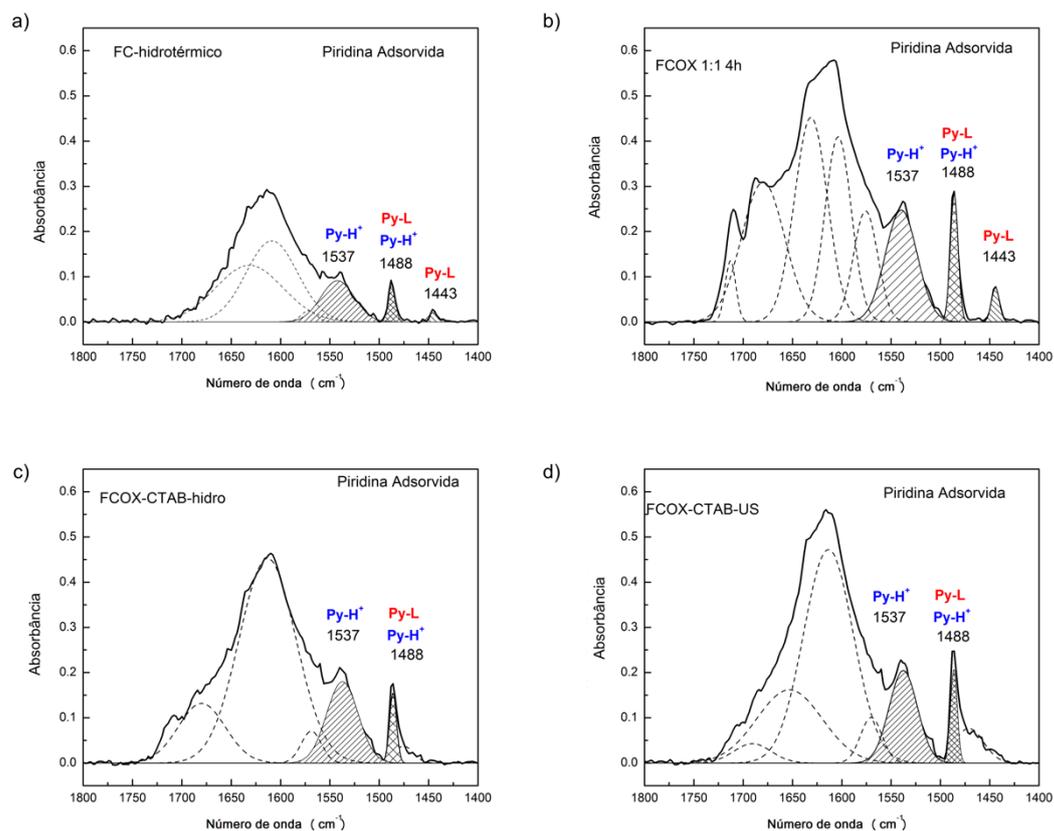


Figura 46 - Espectros de FTIR para análise de acidez, por adsorção de piridina, nos catalisadores FCOX-CTAB-hidro, FCOX-CTAB-US, FCOX 1:1 4h e HY-340.

Os espectros de absorção na região do infravermelho, Figura 46, foram ajustados pelo método dos mínimos quadrados com auxílio de gaussianas, resultando em $R^2 > 0,99$, em todos os ajustes.

Os perfis espectrais das amostras na ausência de piridina, denominados como branco, mostram apenas uma banda larga centrada em 1620 devido à deformação angular das ligações O-H (δ O-H) dos catalisadores (RISTIĆ; POPOVIĆ; MUSIĆ, 2004), como observado também para o branco do HY-340 na Figura 45.

A banda em 1488 cm^{-1} é distinguível e predominante, sobressaindo em todos os espectros coletados após adsorção de piridina, para todos os catalisadores, e é resultado da interação da piridina com ambos os sítios Lewis e Brönsted (LEBARBIER; HOUALLA; ONFROY, 2012; PARRY, 1963; SELLI; FORNI, 1999; ZAKI *et al.*, 2001).

As interações com os sítios ácidos de Brønsted são caracterizadas, principalmente, pelo aparecimento da banda em 1537 cm^{-1} , Figura 46, representada como Py-H⁺, e esta é observada em todos os catalisadores.

A coordenação de moléculas de piridina com os sítios ácidos de Lewis pode ser observada pela vibração em 1445 cm^{-1} , destacada na Figura 46 como Py-L, observada principalmente nos catalisadores FCOX 1:1 4h, FC-hidrotérmico e HY-340, e não nos catalisadores FCOX-CTAB-hidro e FCOX-CTAB-US, o que indicam diminuição da acidez com o processo de hidrofobização.

Esses resultados caracterizam a presença de propriedade ácida nos catalisadores. O número de sítios ácidos não foram determinados, já que não foram otimizados os tempos de limpeza da amostra e adsorção de piridina, bem como o fluxo utilizado durante a análise.

Análises de adsorção/dessorção de N₂ (g) e distribuição de poros foram realizadas e estão representadas na Figura 47 (a e b).

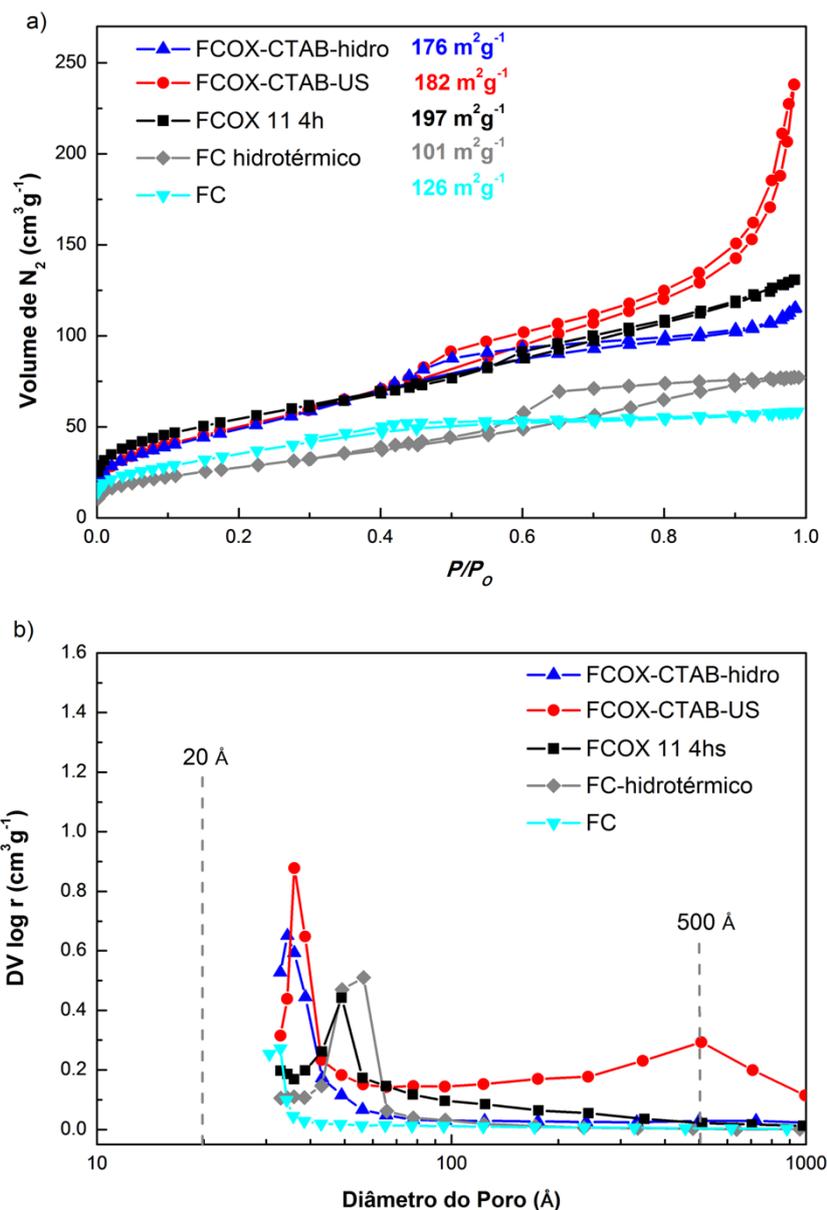


Figura 47 - Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 (g) e distribuição de poros pelo método BJH em função do raio do poro.

A síntese hidrotérmica para obtenção dos catalisadores FCOX-1:1 4h, FCOX-CTAB-hidro e FCOX-CTAB-US favoreceu um aumento significativo de área específica em relação aos catalisadores HY-340 e o FC.

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 (g), Figura 47 (a), podem ser classificadas, de acordo com a IUPAC, em isotermas do tipo IV para os catalisadores FC, FC-hidrotérmico, FCOX-1:1 4h e FCOX-CTAB-hidro. A histerese desses catalisadores pode ser classificada como H2, que é

característica de óxidos porosos (KRUK; JARONIEC, 2001; LIU, H.; ZHANG; SEATON, 1993).

O catalisador FCOX-CTAB-US apresenta uma isoterma mista que é similar às demais isotermas até aproximadamente 0,6 de P/Po, porém, acima deste valor, a isoterma não atinge um patamar de saturação. Esse evento está provavelmente associado à formação de agregados de partículas, formando poros do tipo fenda, localizados entre os aglomerados. A classificação da histerese formada é do tipo H3 (KRUK; JARONIEC, 2001).

A distribuição de poros, pelo método BJH, está apresentada na Figura 47 (b). Observa-se um pico máximo de distribuição, diâmetro próximo de 40 Å, o que leva à classificação de mesoporos, característicos das isotermas.

Para o catalisador FCOX-CTAB-US, Figura 47 (b), a distribuição do diâmetro de poros é bimodal em 40 e 500 Å, caracterizando a classificação da existência de uma isoterma mista. Os poros observados em 40 Å são de uma estrutura porosa e em 500 Å de poros interpartículas. A Tabela 6 mostra os valores de volume de poro dos catalisadores.

Tabela 6 - Valores de área específica BET e volume de poros pelo método BJH para os catalisadores.

Catalisadores	Área BET (m² g⁻¹)	Volume de poro BJH (cm³ g⁻¹)
<i>HY-340</i>	133	0,22
<i>FC-hidrotérmico</i>	101	0,09
<i>FCOX 1:1 4h</i>	197	0,14
<i>FCOX-CTAB-hidro</i>	176	0,11
<i>FCOX-CTAB-US</i>	182	0,33*

*Valores subestimados pelo método BJH, pois não há patamar de saturação na isoterma de adsorção de N₂ (g).

Os valores de volume de poros mostrados na Tabela 5 indicam maior porosidade para o catalisador FCOX 1:1 4h em relação ao catalisador FC-hidrotérmico, visto que a porosidade é proporcional ao volume de poros. Observa-se diminuição de volume de poros na presença do surfactante CTAB, sugerindo que o surfactante esteja obstruindo os poros dos catalisadores.

A utilização de banho de ultrassom na síntese do catalisador FCOX-CTAB-US pode gerar o processo de cavitação nas partículas sólidas dispersas em solução (BARBOZA, J. C. S.; SERRA, 1992; MARTINES *et al.*, 2000). Nesse processo, pode formar aglomerados e poros interpartículas, como classificado pela histerese, na Figura 47 (a).

A morfologia dos catalisadores FC-hidrotérmico e FCOX 1:1 4h foi observada por MET. Os resultados estão apresentados na Figura 48.

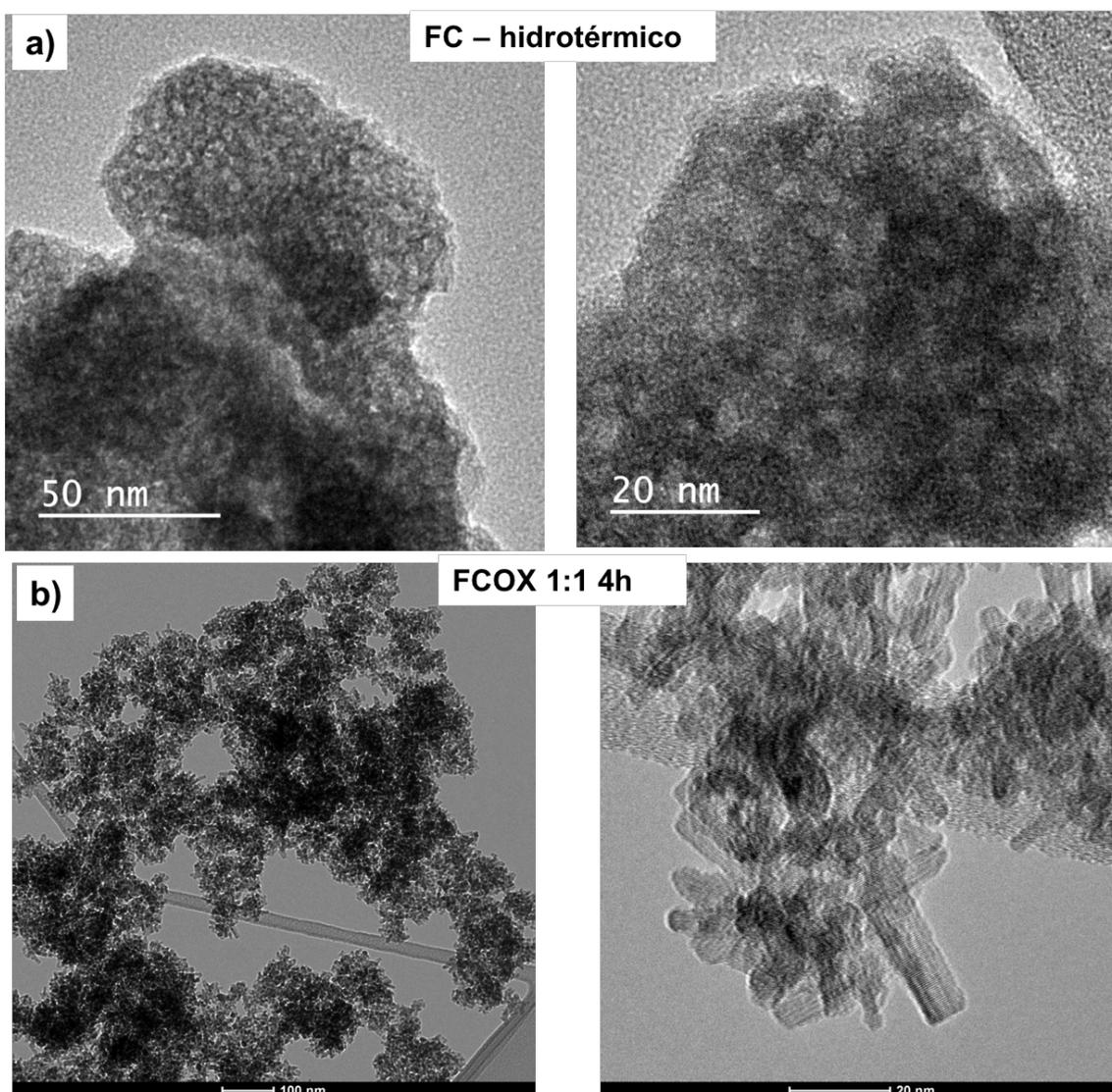


Figura 48 - Microscopia eletrônica de transmissão para os catalisadores a) FC hidrotérmico e b) FCOX 1:1 4h.

Observa-se uma mudança drástica de morfologia dos catalisadores, a presença do ácido oxálico na síntese hidrotérmica favorece a cristalização para

formação de nanobastões no catalisador FCOX 1:1 4h. O ácido oxálico atua como agente quelante no poliedros metálicos por meio dos átomos de oxigênio, isto é, os dois grupos carboxilas do ácido oxálico ajudariam a prevenir a policondensação desordenada quando se ligam ao centro metálico, e ajuda no processo de controle da nucleação e morfologia (TRUONG *et al.*, 2012).

Na Figura 49, estão apresentadas as imagens de TEM para os catalisadores FCOX-CTAB-hidro e FCOX-CTAB-US.

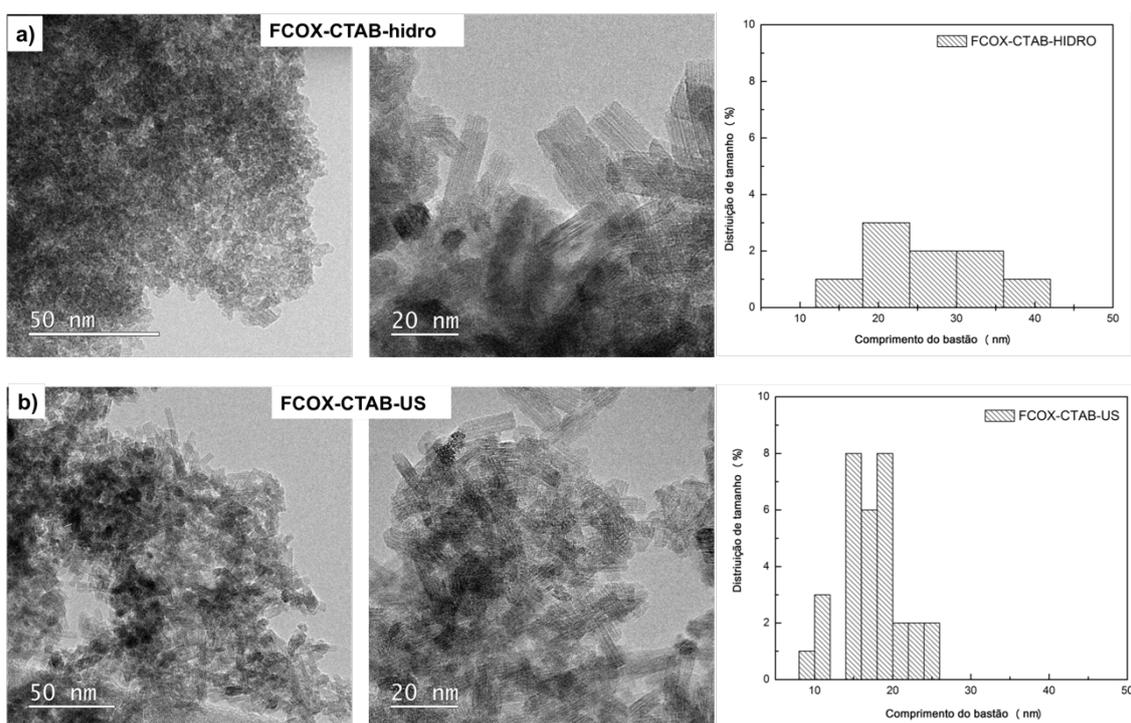


Figura 49 - Microscopia eletrônica de transmissão para os catalisadores a) FCOX-CTAB-hidro e b) FCOX-CTAB-US.

A morfologia dos catalisadores FCOX-CTAB-hidro e FCOX-CTAB-US é similar ao catalisador FCOX 1:1 4h, em que se observa a formação de nanobastões (<50 nm), morfologia diferente da obtida para o FC-hidrotérmico nas mesmas condições. Na Figura 49, pode ser observada a distribuição de tamanho em relação ao comprimento dos bastões de cada catalisador.

Os difratogramas dos catalisadores estão representados na Figura 50.

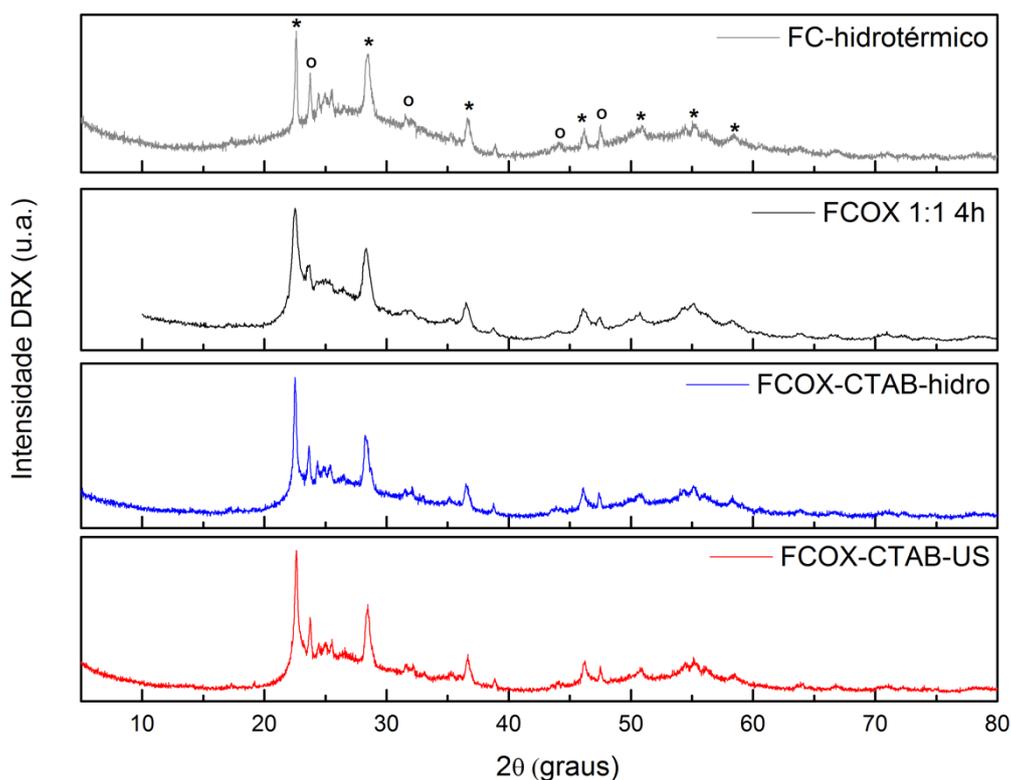


Figura 50 - Difractogramas dos catalisadores sintetizados. * Nb_2O_5 (JCPDS-ICDD 27-1312) e $\text{Nb}_3\text{O}_7(\text{OH})$ (JCPDS-ICDD 31-0928).

Nos catalisadores sintetizados, observam-se duas fases cristalinas de nióbio predominantes, como a estrutura monoclinica do Nb_2O_5 (TAMURA, 1972) representada por *, e, representado por o, a estrutura ortorrômbica do óxi-hidróxido de nióbio $\text{Nb}_3\text{O}_7(\text{OH})$ (IZUMI; KODAMA, 1978; ZHANG *et al.*, 2012). A cristalinidade dos catalisadores acontece devido ao processo de síntese hidrotérmica, que permite o rearranjo dos poliedros de nióbio por um processo de dissolução e recristalização (MURAYAMA *et al.*, 2014). O ácido oxálico no meio reacional pode atuar como um direcionador e controle no processo de nucleação e morfologia (TRUONG *et al.*, 2012), como observado nas Figuras 48 e 49, em que houve formação de nanobastões cristalinos.

7.2.2 Reações de acetalização do glicerol utilizando os catalisadores FCOX 1:1 4h, FCOX-CTAB-hidro e FCOX-CTAB-US

Estudos catalíticos para conversão de glicerina em solketal também foram realizados. Na Figura 52, pode-se observar o resultado de conversão do glicerol e rendimento para solketal.

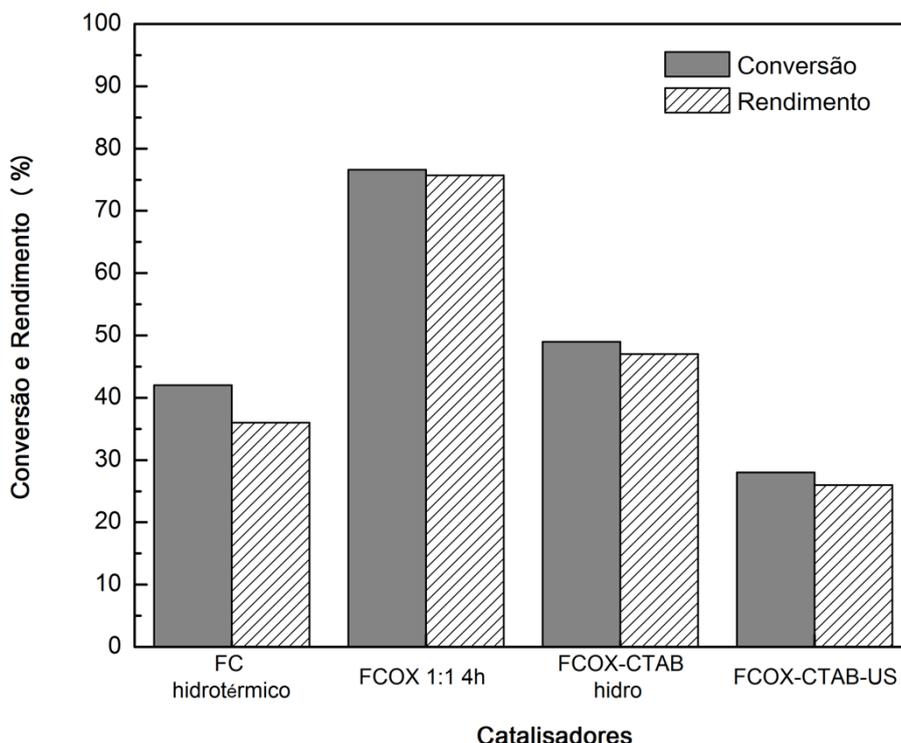


Figura 51 - Resultados de conversão do glicerol e rendimento para formação de solketal em reações com glicerina dessalinizada, razão molar 1:2 de glicerol:acetona, a 70 °C por 60 min.

A síntese hidrotérmica na presença de ácido oxálico, para obtenção do catalisador FCOX 1:1 4h, propicia aumento na conversão do glicerol em relação ao catalisador FC-hidrotérmico, provavelmente associado ao aumento da área específica superficial e da presença de mesoporos, que podem facilitar a difusão de moléculas de glicerol e acetona. Além disso, pode ser devido à mudança na morfologia dos catalisadores.

Em relação aos catalisadores sintetizados na presença de CTAB (FCOX-CTAB-hidro e FCOX-CTAB-US), houve uma diminuição na conversão do glicerol, quando comparados ao catalisador FCOX 1:1 4h.

O catalisador FCOX-CTAB-hidro apresentou atividade catalítica ligeiramente maior do que apenas o catalisador FC-hidrotérmico, provavelmente devido à estrutura porosa e presença do CTAB, como discutido sua importância nas seções anteriores.

No entanto, tanto o catalisador FCOX-CTAB-hidro quanto o catalisador FCOX-CTAB-US é observada uma diminuição considerável na conversão do glicerol, quando comparados ao catalisador FCOX1:1 4h, esses resultados podem ser correlacionados aos resultados obtidos por adsorção de piridina, em que se observou a ausência das bandas em 1445 cm^{-1} , indicando baixa acidez desses catalisadores, como consequência da hidrofobização.

Estudos de cinética reacional foram realizados para o catalisador FCOX 1:1 4h, que apresentou maior conversão para o glicerol. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 53.

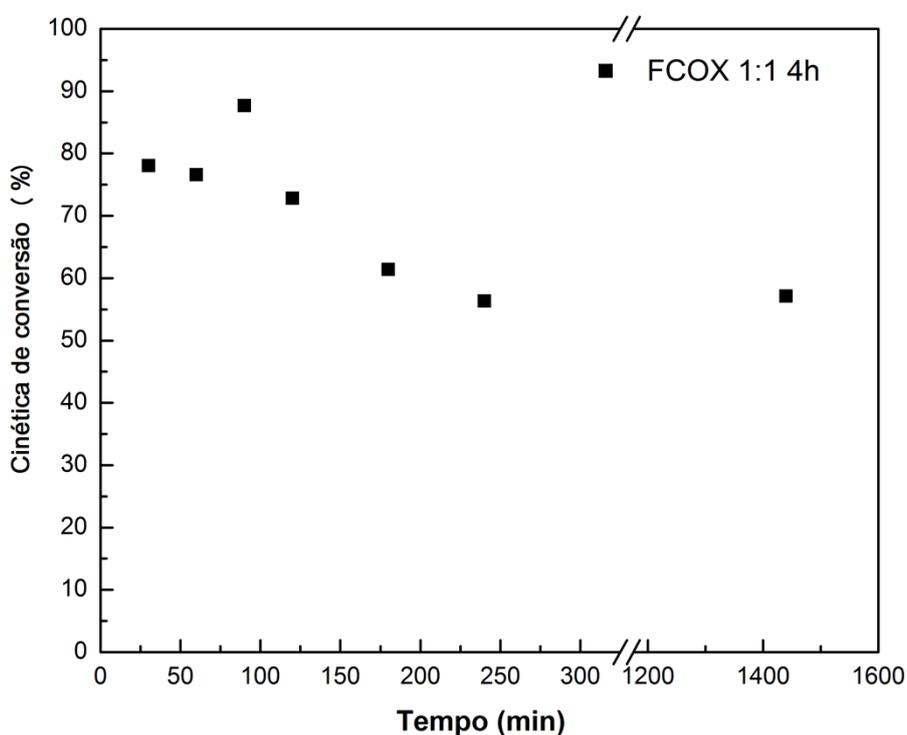


Figura 52 – Estudo de conversão com a variação do tempo com o catalisador FCOX 1:1 4h. As condições reacionais foram glicerina dessalinizada, razão molar 1:2 a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A conversão do glicerol atinge valores máximos, aproximadamente 80 %, nos tempos entre 30 a 120 min, caindo, após esse tempo, para aproximadamente 60 %. Em maiores tempos de reação, o solketal formado no meio reacional pode interagir com moléculas de água e com os sítios ácidos do catalisador, ocorrendo a reação de hidrólise para formação de glicerol (OZORIO *et al.*, 2012), como mostrado na Figura 55.

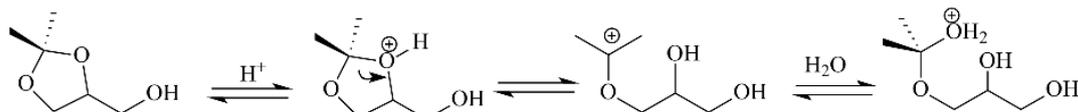


Figura 53 - Reação de equilíbrio da formação de glicerol a partir da molécula de solketal.
Fonte: Ozorio et al. 2012 (OZORIO *et al.*, 2012)

Os dados de reuso do FCOX 1:1 4h mostraram uma elevada estabilidade catalítica, como mostrado na Figura 55. A diminuição da conversão do glicerol no primeiro ciclo de reuso pode estar associada á perda de massa de catalisador, durante o processo de separação da solução na primeira reação.

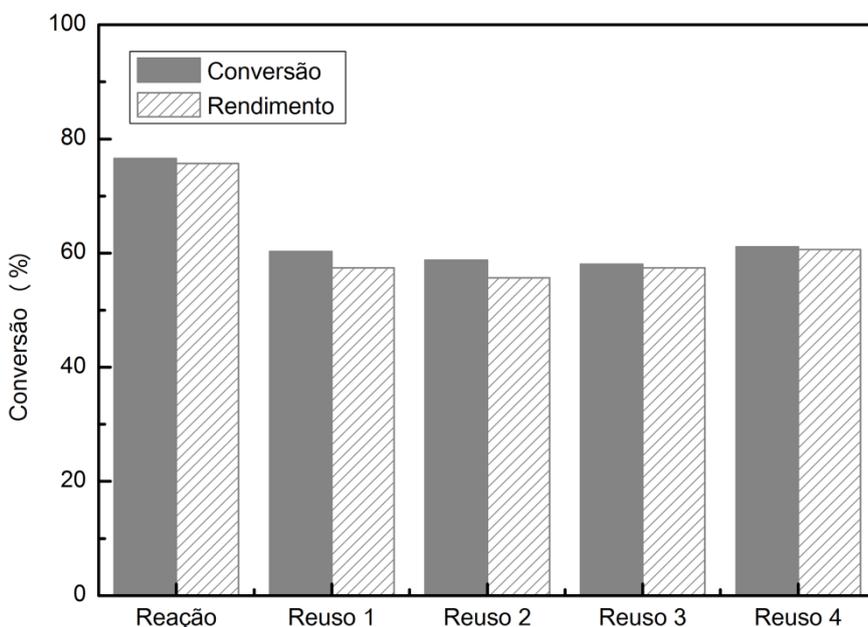


Figura 54 - Reações de reuso do catalisador FCOX 1:1 4h na conversão de glicerina dessalinizada. Razão molar glicerol:acetona 1:2, 200 mg de catalisador, a 70 °C por 60 min.

A cinética de conversão foi também analisada em temperatura ambiente (24-28 °C), como representada na Figura 56.

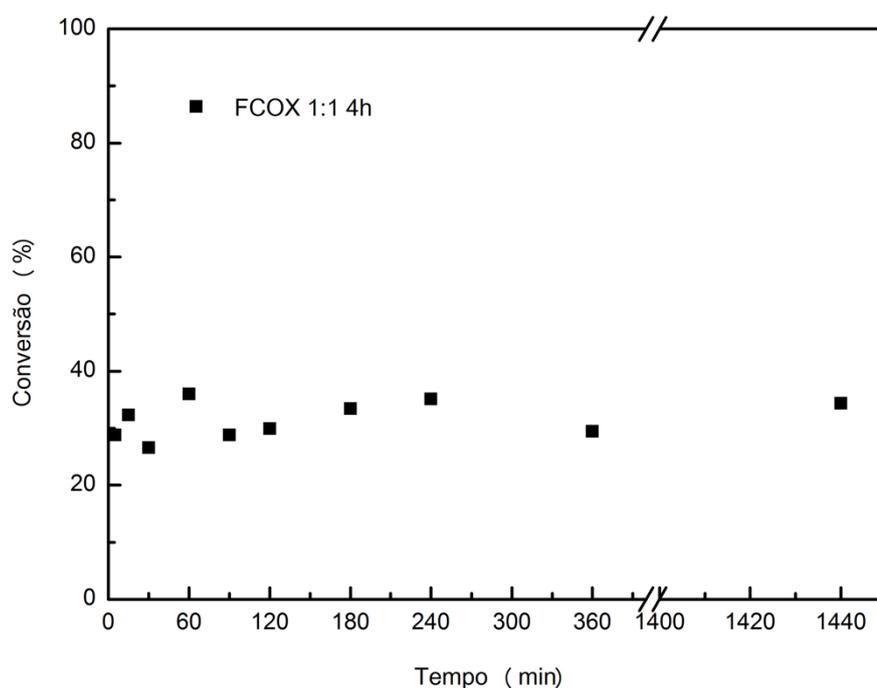


Figura 55 - Estudo de conversão com a variação do tempo com o catalisador FCOX 1:1 4h. As condições reacionais foram glicerina dessalinizada, razão molar 1:2 a temperatura ambiente.

O estudo cinético mostra que a conversão do glicerol em temperatura ambiente permanece constante por até 24 h. Dessa forma, observa-se que a reação para formação do solketal e a reação inversa são fortemente dependentes da temperatura.

Já em relação aos catalisadores com propriedades hidrofóbicas, FCOX-CTAB-hidro e FCOX-CTAB-US, os resultados da variação do tempo reacional não mudaram significativamente a conversão do glicerol, Figura 57. A conversão variou de 40 % a 50 % para o catalisador FCOX-CTAB-hidro e de 30 % a 40 % para o catalisador FCOX-CTAB-US.

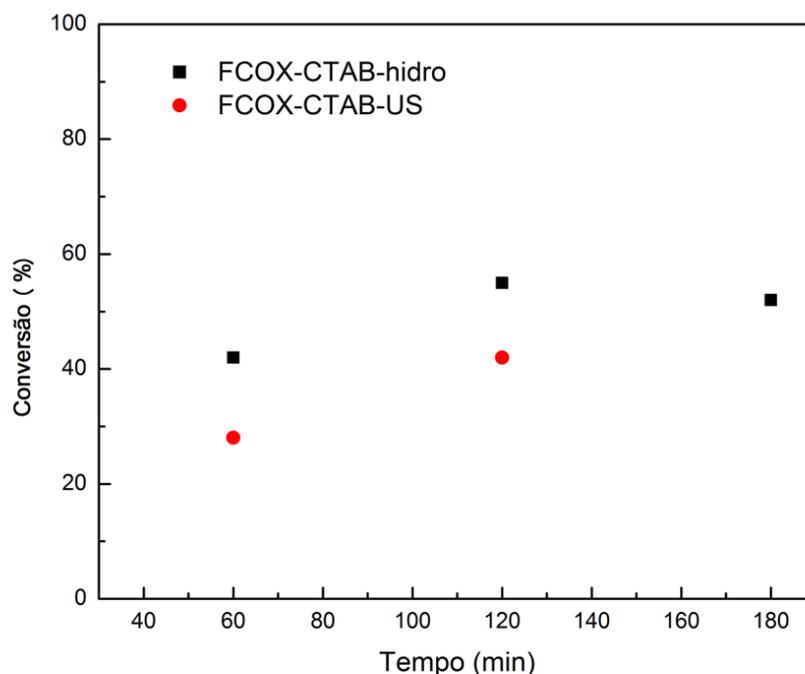


Figura 56 - Estudo de conversão com a variação do tempo com o catalisador FCOX-CTAB-hidro e FCOX-CTAB-US. As condições reacionais foram glicerina dessalinizada, razão molar 1:2 glicerol:acetona, a 70 °C.

7.2.3 Conclusões Parciais

A síntese hidrotérmica é um método importante na síntese de nanopartículas, principalmente para síntese de catalisadores, que leva à formação de partículas com alta área específica e cristalinidade, que favorecem a exposição de sítios ativos.

Na realização da síntese hidrotérmica em meio ácido, para obtenção dos catalisadores FCOX 1:1 4h, FCOX-CTAB-hidro e FCOX-CTAB-US, foi observada a formação de nanobastões e o aumento da área específica, diferentemente do catalisador FC-hidrotérmico, que apresenta morfologia diferente daqueles e área específica BET menor.

Em relação à hidrofobização dos catalisadores FCOX-CTAB-hidro e FCOX-CTAB-US, os dois métodos de síntese foram similares, em que ambos apresentaram ângulos de contato parecidos, assim como nos resultados indicados pelas análises térmicas e análises de FTIR. Em relação à acidez, os

resultados de adsorção de piridina indicam diminuição da presença de sítios ácidos com o processo de hidrofobização.

Nos resultados de conversão do glicerol, os catalisadores FCOX-CTAB-hidro e FCOX-CTAB-US mostraram menor conversão catalítica do glicerol frente ao catalisador FCOX 1:1 4h, que apresentou alta atividade catalítica, mesmo após vários ciclos de reação. A diminuição na atividade catalítica dos catalisadores FCOX-CTAB-hidro e FCOX-CTAB-US acontece, provavelmente, devido à diminuição dos sítios ácidos, como indicado nos resultados de adsorção de piridina e na perda da estrutura porosa do catalisador FCOX-CTAB-US.

Porém, a obtenção de catalisadores anfífilos, com alta área específica BET, e a presença de mesoporos tornam esses catalisadores promissores para aplicação em diferentes tipos de reações catalíticas, principalmente em reações de conversão de biomassa e aquelas envolvendo sistemas bifásicos.

8 CONCLUSÕES GERAIS

Os catalisadores baseados em nióbio sintetizados, neste trabalho, apresentaram excelentes atividades catalíticas para conversão do glicerol residual, quando comparados aos resultados reportados na literatura com óxido de nióbio e outros catalisadores.

A parcial hidrofobização dá aos catalisadores características anfífilas, que são extremamente importantes no estudo de reações em sistemas bifásicos, porém este processo favorece a diminuição do número de sítios ácidos, observado que as moléculas de CTAB interagem com os sítios ácidos da superfície.

Os diferentes precursores de nióbio utilizados na síntese dos catalisadores, promoveram diferentes propriedades químicas e físicas aos respectivos catalisadores, tais como mudança no grau de acidez e grau de hidrofobização como também formação de estruturas mesoporosas com alta área específica BET.

No estudo dos catalisadores OXL-Nb e OXL-NbS, a reação de conversão do glicerol foi influenciada principalmente pelo aumento da força ácido no catalisador OXL-NbS e pela presença de grupos hidrofóbicos que impedem a ação da água na superfície do catalisador, evitando o enfraquecimento dos sítios ácidos.

Os catalisadores sintetizados a partir do precursor cloreto de nióbio apesar de apresentarem menor número de sítios ácidos e menor grau de hidrofobização, comparados ao catalisador OXL-NbS, estes apresentaram considerável força ácida e formação de estruturas mesoporosas com área específica BET de aproximadamente $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, fatores que pode contribuíram fortemente para os resultados catalíticos obtidos.

Os catalisadores sintetizados via síntese hidrotérmica, a partir do precursor *Filter Cake* de nióbio, apresentaram alta área específica BET e características mesoporosas relevantes para a atividade catalítica na conversão do glicerol para obtenção de solketal.

9 REFERÊNCIAS

AgroPetro Brasil 21. Disponível em: <http://www.agropetrobrasil.com.br/blog/?page_id=38>. Acesso em: 9 nov. 2014.

AMADOR, S. R. *Estudio del sistema Pt / zeolita + alúmina en las reacciones de reformación de gasolinas*. 2000. 163 f. 2000.

ANDERSON, D. R. *Analysis of Silicones*. New York: Wiley-Interscience, 1974.

ANTONELLI, D. M.; NAKAHIRA, A.; YING, J. Y. Ligand-Assisted Liquid Crystal Templating in Mesoporous Niobium Oxide Molecular Sieves. *Inorganic chemistry*, v. 35, n. 11, p. 3126–3136, 1996.

AYOUB, M.; KHAYOON, M. S.; ABDULLAH, A. Z. Synthesis of oxygenated fuel additives via the solventless etherification of glycerol. *Bioresource technology*, v. 112, p. 308–312, 2012.

BARBOZA, J. C. S.; SERRA, A. A. Ultra-som(I): Influência do Ultra-som na Química. *Química Nova*, v. 15, n. 4, p. 302, 1992.

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. *Journal of the American Chemical Society*, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951.

BARROSO, W. M. *et al. Superintendência de Refino, Processamento de Gás Natural e Produção de Biocombustíveis SETEMBRO 2016. Boletins ANP, Boletim Mensal*, 2016.

BEATRICE, C. *et al.* Technologies for energetic exploitation of biodiesel chain derived glycerol: Oxy-fuels production by catalytic conversion. *Applied Energy*, v. 102, p. 63–71, 2013.

BELLAMY, L. J. *The infra-red Spectra of Complex Molecules*. 3rd. ed. London: Chapman and Hall, 1975.

BINKS, B. P. Particle as surfactants - Similarities and differences. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 7, p. 21–41, 2002.

Biodiesel - Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/pnpb.html>>. Acesso em: 8 out. 2014.

BOZBAS, K. Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 12, n. 2, p. 542–552, 2008.

CABLEWSKI, T.; FAUX, A. F.; STRAUSS, C. R. Development and application of a continuous reactor for organic-synthesis. *Journal of Organic Chemistry*, v. 59, n. 12, p. 3408–3412, 1994.

CANNILLA, C. *et al.* Catalytic production of oxygenated additives by glycerol etherification. *Central European Journal of Chemistry*, v. 12, n. 12, p. 1248–1254, 2014.

CARVALHO, K. T. G. *et al.* Nióbio sintética modificada como catalisador na oxidação de corante orgânico: Utilização de H₂O₂ e O₂ atmosférico como oxidantes. *Química Nova*, v. 32, n. 6, p. 1373–1377, 2009.

CBMM. Disponível em: <<http://www.cbmm.com.br/br/p/108/home.aspx>>. Acesso em: 27 out. 2016.

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

CHANG, J.-S.; CHEN, D.-H. Optimization on the etherification of glycerol with tert-butyl alcohol. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 42, n. 5, p. 760–767, 2011.

CHAUDHARI, R. V *et al.* Enhancement of interfacial catalysis in a biphasic system using catalyst-binding ligands. *Nature*, v. 373, n. 6514, p. 501–503, 1995.

CHEVALIER, Y.; BOLZINGER, M. A. Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 439, p. 23–34, 2013.

CHHEDA, J. N.; DUMESIC, J. A. Production of Hydroxymethylfurfural from Fructose. *Science*, v. 312, n. 4, p. 1933, 2006.

CHIA, M. *et al.* Selective hydrogenolysis of polyols and cyclic ethers over bifunctional surface sites on rhodium-rhenium catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, v. 133, n. 32, p. 12675–12689, 2011.

CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S. *Organic Chemistry*. Second Ed. Oxford, 2012.

CLIMENT, M. J.; CORMA, A.; VELTY, A. Synthesis of hyacinth, vanilla and blossom orange fragrances: the benefit of using zeolites as catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 263, n. 2, p. 155–161, 2004.

CORMA, A.; IBORRA, S.; VELTY, A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. *Chemical reviews*, v. 107, n. 6, p. 2411–2502, 2007.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. *The iron oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. First Edit ed. Nova Iorque, 1996.

CROSSLEY, S. *et al.* Solid nanoparticles that catalyze biofuel upgrade reactions at the water/oil interface. *Science (New York, N.Y.)*, v. 327, n. 5961, p. 68–72, 2010.

CRUZ, V. *et al.* Conversion, selectivity and kinetics of the liquid-phase dimerisation of isoamylenes in the presence of C1 to C5 alcohols catalysed by a macroporous ion-exchange resin. *Journal of Catalysis*, v. 238, n. 2, p. 330–341 2006.

DA SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C.; MOTA, C. J. A. Water-tolerant zeolite catalyst for the acetalisation of glycerol. *Green Chemistry*, v. 11, n. 1, p. 38–41, 2009.

DA SILVA, C. X. A.; MOTA, C. J. A. The influence of impurities on the acid-catalyzed reaction of glycerol with acetone. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, n. 8, p. 3547–3551, 2011.

DE OLIVEIRA, L. C. A. *et al.* Amphiphilic niobium oxyhydroxide as a hybrid catalyst for sulfur removal from fuel in a biphasic system. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 147, p. 43–48, 2014.

DEMIRBAS, A. Glycerol-based fuel oxygenates for biodiesel and diesel fuel blends. *ENERGY SOURCES PART A-RECOVERY UTILIZATION AND ENVIRONMENTAL EFFECTS*, v. 31, n. 19, p. 1770–1776, 2009.

DEMIRBAS, A. Importance of biodiesel as transportation fuel. *Energy Policy*, v. 35, n. 9, p. 4661–4670, 2007.

DEUTSCH, J.; MARTIN, A.; LIESKE, H. Investigations on heterogeneously catalysed condensations of glycerol to cyclic acetals. *Journal of Catalysis*, v. 245, n. 2, p. 428–435, 2007.

DO PRADO, N. T. *et al.* Enhanced catalytic activity for fructose conversion on nanostructured niobium oxide after hydrothermal treatment: Effect of morphology and porous structure. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 422, p. 23–34, 2015.

DOMEN, K. *et al.* Overall photodecomposition of water on a layered niobate catalyst. *Catalysis Today*, v. 8, p. 77–84, 1990.

FAN, Z. *et al.* Pickering Interfacial Catalysts for solvent-free biomass transformation: Physicochemical behavior of non-aqueous emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 427, p. 80–90, 2014.

FARIA, J.; PILAR RUIZ, M.; RESASCO, D. E. Carbon Nanotube/Zeolite Hybrid Catalysts for Glucose Conversion in Water/Oil Emulsions. *ACS Catalysis*, v. 5, n. 8, p. 4761–4771, 2015.

FERREIRA, P. *et al.* Valorisation of glycerol by condensation with acetone over silica-included heteropolyacids. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 98, n. 1–2, p. 94–99, 2010.

GALLEZOT, P. Conversion of biomass to selected chemical products. *Chemical Society reviews*, v. 41, n. 4, p. 1538–58, 2012.

GAO, X. *et al.* In Situ Spectroscopic Investigation of Molecular Structures of Highly Dispersed Vanadium Oxide on Silica under Various Conditions. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 102, p. 10842–10852, 1998.

GARCÍA-SANCHO, C. *et al.* Etherification of glycerol to polyglycerols over MgAl mixed oxides. *Catalysis Today*, v. 167, n. 1, p. 84–90, 2011.

GIRISUTA, B.; JANSSEN, L. P. B. M.; HEERES, H. J. Green Chemicals. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 84, n. May, p. 339–349, 2006.

GREENWOOD, N.; EARNSHAW, A. *A Chemistry of the Elements*. Second ed., Butterworth-Heinemann, 1997.

GUERRERO-PEREZ, M. *et al.* Recent inventions in glycerol transformations and processing. *Recent Patents on Chemical Engineering*, v. 2, p. 11–21, 2009.

GUPTA, N. K. *et al.* Hydrotalcite-supported gold-nanoparticle-catalyzed highly efficient base-free aqueous oxidation of 5-hydroxymethylfurfural into 2,5-furandicarboxylic acid under atmospheric oxygen pressure. *Green Chemistry*, v. 13, n. 4, p. 824, 2011.

IIZUKA, T.; OGASAWARA, K.; TANABE, K. Acidic and Catalytic Properties of Niobium Pentaoxide. *Bull Chem Soc Jpn*, v. 56, p. 2927–2931, 1983.

IZQUIERDO, J. F. *et al.* Fuel additives from glycerol etherification with light olefins: State of the art. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 9, p. 6717–6724, 2012.

IZUMI, F.; KODAMA, H. Hydrothermal Synthesis and Characterization of Nb₃O₇(OH). *Zeitschrift Fuer Anorg Und. Allg. Chemie.*, v. 441, p. 196–204, 1978.

JEHNG, J.-M.; WACHS, I. E. Structural chemistry and raman spectra of niobium oxides. *Chemistry of Materials*, v. 3, n. 1, p. 100–107, 1991.

JEHNG, J.-M.; WACHS, I. E. The molecular structures and reactivity of supported niobium oxide catalysts. *Catalysis Today*, v. 8, p. 37–55, 1990.

JÚNIOR, R. F. P. *Nióbio*. Disponível em: <<http://incbio.com>>. Acesso em: 22 nov. 2016.

KLEPACOVA, K. *et al.* Etherification of glycerol and ethylene glycol by isobutylene. *Applied Catalysis A: General*, v. 328, n. 1, p. 1–13, 2007.

KNOTHE, G. Biodiesel and renewable diesel: A comparison. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 36, n. 3, p. 364–373, 2010.

KOBAYASHI, H. *et al.* Conversion of cellulose into renewable chemicals by supported metal catalysis. *Applied Catalysis A: General*, v. 409–410, p. 13–20, 2011.

KOZO, T. Application of niobium oxides as catalysts. *Catalysis Today*, v. 8, p. 1–11, 1990.

KRIEF, A.; LAURENT, P.; ALEXANDRE, F. Diastereoselective synthesis of dimethyl cyclopropane-1,1-dicarboxylates from a (c-alkoxyalkylidene) malonate and sulfur and phosphorus ylides. *Tetrahedron Letters*, v. 39, n. 11, p. 1437–1440, 1998.

KRUK, M.; JARONIEC, M. Gas Adsorption Characterization of Ordered Organic - Inorganic Nanocomposite Materials. *Chemistry of Materials*, v. 13, p. 3169–3183, 2001.

LANDMESSER, H. Interior surface hydroxyl groups in ordered mesoporous silicates. *Solid State Ionics*, v. 101, n. 1, p. 271–277, 1997.

LEBARBIER, V.; HOUALLA, M.; ONFROY, T. New insights into the development of Brønsted acidity of niobic acid. *Catalysis Today*, v. 192, n. 1, p. 123–129, set. 2012.

LEE, H. J. *et al.* Etherification of glycerol by isobutylene . Effects of the density of acidic sites in ion-exchange resin on the distribution of products. *Korean J. Chem Eng*, v. 28, n. 3, p. 756–762, 2011.

LEE SMITH, A. Infrared spectra-structure correlations for organosilicon compounds. *Spectrochimica acta*, v. 16, p. 87, 1960.

LI, L. *et al.* Highly-efficient conversion of glycerol to solketal over heterogeneous Lewis acid catalysts. *Green Chemistry*, v. 14, n. 6, p. 1611, 2012.

LI, L. *et al.* Niobium Pentoxide Hollow Nanospheres with Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013.

LIMA, J. M. G. *Perfil da Mineração do Nióbio*. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P11_RT20_Perfil_da_Mineraçao_do_Nixbio.pdf/48860760-63f2-489e-b4b9-e16236fd1413>.

LIU, D.; CHEN, E. Y.-X. Organocatalysis in Biorefining for Biomass Conversion and Upgrading. *Green Chemistry*, v. 16, n. d, p. 964–981, 2014.

LIU, F. *et al.* Combination of Pd/C and Amberlyst-15 in a single reactor for the acid/hydrogenating catalytic conversion of carbohydrates to 5-hydroxy-2,5-hexanedione. *Green Chemistry*, v. 16, p. 4110–4114, 2014.

LIU, H.; ZHANG, L.; SEATON, N. A. Analysis of Sorption Hysteresis in Mesoporous Solids Using a Pore Network Model. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 156, n. 2, p. 285–293, 1993.

LIU, S. *et al.* One-pot conversion of cellulose into n -hexane over the Ir-ReO_x/SiO₂ catalyst combined with HZSM-5. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 2, n. 7, p. 1819–1827, 2014.

LO, C. *et al.* Raman Spectroscopic Studies of Surfactant Effect on the Water Structure around Hydrate Guest Molecules. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 1, n. 18, p. 2676–2679, 2010.

LUCCHESI, A. M.; MARZORATI, L. Catálise de transferência de fase. *Química Nova*, v. 23, n. 5, p. 641–652, 2000.

MAKSIMOV, A. L. *et al.* Preparation of high-octane oxygenate fuel components from plant-derived polyols. *Petroleum Chemistry*, v. 51, n. 1, p. 61–69, 2011.

MANDELLI, D. *Oxidação de hidrocarbontos com peróxido de hidrogênio catalisada por re em fase homogênea e heterogênea*. 1999. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 1999.

MANJUNATHAN, P. *et al.* Room temperature synthesis of solketal from acetalization of glycerol with acetone: Effect of crystallite size and the role of acidity of beta zeolite. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 396, n. September, p. 47–54, 2015.

MARTINES, M. A. U. *et al.* O Efeito Do Ultra-Som Em Reações Químicas. *Química Nova*, v. 23, n. 2, p. 251–256, 2000.

MCCONNELL, A. A.; ANDERSON, J. S.; RAO, C. N. R. Raman-Spectra of Niobium Oxides. *Spectrochimica acta part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 32, n. 5, p. 1067–1076, 1976.

MELERO, J. A. *et al.* Acid-catalyzed etherification of bio-glycerol and isobutylene over sulfonic mesostructured silicas. *Applied Catalysis A: General*, v. 346, n. 1–2, p. 44–51, 2008.

MONBALIU, J. M. *et al.* Bioresource Technology Effective production of the biodiesel additive STBE by a continuous flow process. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 19, p. 9304–9307, 2011.

MOTA, C. J. A. *et al.* Glycerin Derivatives as Fuel Additives : The Addition of Glycerol / Acetone Ketal (Solketal) in Gasolines. *Energy & Fuels*, v. 48, n. 18, p. 2733–2736, 2010.

MOTA, C. J. A.; DA SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 639–648, 2013.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A. DA; VALTER L, C. G. Gliceroquímica: Novos produtos e processos a partir da glicerina de produção do biodiesel. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 639–648, 2009.

MURAYAMA, T. *et al.* Hydrothermal synthesis of octahedra-based layered niobium oxide and its catalytic activity as a solid acid. *Catalysis Science & Technology*, v. 4, p. 4250–5257, 2014.

NAIR, G. S.; ADRIJANTO, E.; ALSALME, A.; KOZHEVNIKOV, I. V.; COOKE, D. J. *Catalysis Science & Technology* Glycerol utilization: solvent-free acetalisation over niobia catalysts. p. 1173–1179, 2012.

NAIR, G. S.; ADRIJANTO, E.; ALSALME, A.; KOZHEVNIKOV, I. V.; COOKE, D. J.; *et al.* Glycerol utilization: solvent-free acetalisation over niobia catalysts. *Catalysis Science & Technology*, v. 2, n. 6, p. 1173–1179, 2012.

NAKAJIMA, K. *et al.* Structure and Acid Catalysis of Mesoporous Nb₂O₅ · n H₂O. *Chemistry of Materials*, v. 22, n. 11, p. 3332–3339, 2010.

NANDA, M. R. *et al.* Thermodynamic and kinetic studies of a catalytic process to convert glycerol into solketal as an oxygenated fuel additive. *Fuel*, v. 117, p. 470–477, 2014.

NAVAJAS, A. *et al.* Synthesis of biodiesel from the methanolysis of sunflower oil using PURAL® Mg-Al hydrotalcites as catalyst precursors. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 100, n. 1–2, p. 299–309, 2010.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. *Chemical reviews*, v. 99, n. 12, p. 3603–3624, 1999.

OKAMOTO, S. Structure of d-FeOOH. *Journal of the American Chemical Society*, v. 51, n. 10, p. 594–599, 1968.

OKUHARA, T. Water-tolerant solid acid catalysts. *Chemical Reviews*, v. 102, n. 10, p. 3641–3665, 2002.

OLIVEIRA, L. C. A. *et al.* Modified niobia as a bifunctional catalyst for simultaneous dehydration and oxidation of glycerol. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 117–118, p. 29–35, 2012.

OPRESCU, E.-E. *et al.* Synthesis and testing of glycerol ketals as components for diesel fuel. *Fuel Processing Technology*, v. 110, p. 214–217, 2013.

ORDOMSKY, V. V. *et al.* Fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural over solid acid catalysts in a biphasic system. *ChemSusChem*, v. 5, n. 9, p. 1812–1819, 2012.

OZORIO, L. P. *et al.* Reactivity of glycerol/acetone ketal (solketal) and glycerol/formaldehyde acetals toward acid-catalyzed hydrolysis. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 23, n. 5, p. 931–937, 2012.

PAGLIARO, M.; CIRIMINNA, R.; KIMURA, H.; ROSSI, M.; PINA, C. DELLA. From Glycerol to Value-Added Products. *Angewandte Chemie*, n. May 2002, p. 4434–4440, 2007.

PAGLIARO, M.; CIRIMINNA, R.; KIMURA, H.; ROSSI, M.; DELLA PINA, C. From glycerol to value-added products. *Angewandte Chemie*, v. 46, n. 24, p. 4434–4440, 2007.

PAGLIARO, M.; ROSSI, M. *The Future Glycerol*. Second ed. Cambridge: RSC Green Chemistry No. 8, 2010.

PARRY, E. An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity. *Journal of Catalysis*, v. 2, n. 5, p. 371–379, 1963.

PATIL, S. K. R.; HELTZEL, J.; LUND, C. R. F. Comparison of structural features of humins formed catalytically from glucose, fructose, and 5-hydroxymethylfurfuraldehyde. *Energy and Fuels*, v. 26, n. 8, p. 5281–5293, 2012.

PATIL, S. K. R.; LUND, C. R. F. Formation and growth of humins via aldol addition and condensation during acid-catalyzed conversion of 5-hydroxymethylfurfural. *Energy and Fuels*, v. 25, n. 10, p. 4745–4755, 2011.

PERA-TITUS, M. *et al.* Pickering interfacial catalysis for biphasic systems: From emulsion design to green reactions. *Angewandte Chemie*, v. 54, n. 7, p. 2006–2021, 2015.

PIANCATELLI, G. *et al.* Conversion of 5-hydroxymethylfurfural to a cyclopentanone derivative by ring rearrangement over supported Au nanoparticles. *Applied Catalysis A: General*, v. 5, n. 7, p. 5633–6, 2014.

PINTO, A. C. *et al.* Biodiesel: An Overview. *J Braz Chem Soc*, v. 16, n. 6, p. 1313–1330, 2005.

PRADO, N. T. *et al.* Modified Niobia As a New Catalyst for Selective Production of Dimethoxymethane from Methanol. *Energy & Fuels*, v. 24, n. 11, p. 4793–4796, 2010.

REDDY, P. S. *et al.* Acetalisation of glycerol with acetone over zirconia and promoted zirconia catalysts under mild reaction conditions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 17, n. 3, p. 377–381, 2011.

RESASCO, D. E. Hydrophobization of catalyst surfaces for reactions in biphasic systems. *Catalysis and Reaction Engineering Division 2015 - Core Programming Area at the 2015 AIChE Annual Meeting*, v. 1, p. 1–2, 2015.

RISTIĆ, M.; POPOVIĆ, S.; MUSIĆ, S. Sol-gel synthesis and characterization of Nb₂O₅ powders. *Materials Letters*, v. 58, n. 21, p. 2658–2663, 2004.

RODRIGUES, R. *et al.* Effect of niobia and alumina as support for Pt catalysts in the hydrogenolysis of glycerol. *Chemical Engineering Journal*, v. 198–199, p. 457–467, 2012.

ROMÁN-LESHKOV, Y. *et al.* Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates. *Nature*, v. 447, n. 7147, p. 982–985, 2007.

ROSSA, V. *et al.* Reaction Kinetic Study of Solketal Production from Glycerol Ketalization with Acetone. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 56, 479–488, 2017.

RUIZ, V. R. *et al.* Gold catalysts and solid catalysts for biomass transformations: Valorization of glycerol and glycerol-water mixtures through formation of cyclic acetals. *Journal of Catalysis*, v. 271, n. 2, p. 351–357, 2010.

RUPPERT, A. M. *et al.* Glycerol etherification over highly active CaO-based materials: new mechanistic aspects and related colloidal particle formation. *Chemistry - A European Journal*, v. 14, n. 7, p. 2016–24, 2008.

SCHMIDT, R.; WELCH, M. B.; RANDOLPH, B. B. Oligomerization of C₅ Olefins in Light Catalytic Naphtha. *Energy & Fuels*, v. 74004, n. 10, p. 1148–1155, 2008.

SELLI, E.; FORNI, L. Comparison between the surface acidity of solid catalysts determined by TPD and FTIR analysis of pre-adsorbed pyridine. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 31, n. 1–2, p. 129–140, 1999.

SERIO, M. DI *et al.* New process for production of glycerol tert-butyl ethers. *Energy & Fuels*, v. 24, p. 4668–4672, 2010.

SHIRTCLIFFE, N. J. *et al.* Intrinsically Superhydrophobic Organosilica Sol - Gel Foams. v. 104, n. 13, p. 7777–7782, 2003.

SILVA, C. X. A. *et al.* Water-tolerant zeolite catalyst for the acetalisation of glycerol. *Green Chemistry*, v. 11, n. 1, p. 38–41, 2009.

SIVAIAH, M. V. *et al.* Recent developments in acid and base-catalyzed etherification of glycerol to polyglycerols. *Catalysis Today*, v. 198, n. 1, p. 305–313, 2012.

SOUZA, T. E. *et al.* Amphiphilic property of niobium oxyhydroxide for waste glycerol conversion to produce solketal. *Catalysis Today*, v. 254, p. 83–89, 2015.

SOUZA, T. E. *et al.* Modified niobium oxyhydroxide catalyst: An acetalization reaction to produce bio-additives for sustainable use of waste glycerol. *ChemCatChem*, v. 6, n. 10, p. 2961–2969, 2014.

STOŠIĆ, D. *et al.* CeO₂–Nb₂O₅ mixed oxide catalysts: Preparation, characterization and catalytic activity in fructose dehydration reaction. *Catalysis Today*, v. 192, n. 1, p. 160–168, 2012.

TAMURA, S. High-Pressure Phase Research on Nb₂O₅. *Journal of Materials Science*, v. 7, p. 298–302, 1972.

TAN, H. W.; AZIZ, A. R. A.; AROUA, M. K. Glycerol production and its applications as a raw material: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 27, p. 118–127, 2013.

TANABE, K.; OKAZAKI, S. A: Various reactions catalyzed by niobium compounds and materials. *Applied Catalysis A: General*, v. 133, p. 191–218, 1995.

THOMAS, J. M.; THOMAS, W. J. *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*. Weinheim, Germany: VCH Publisher Inc., 1996.

THORET, J. *et al.* Solid-State interaction between γ zeolite and vanadium pentoxide, molybdenum trioxide, or tungsten trioxide. *Zeolites*, v. 13, n. 4, p. 269–275, 1993.

TOPSOE, N. Infrared and temperature-programmed desorption study of the acidic properties of ZSM-5-type zeolites. *Journal of Catalysis*, v. 70, n. 1, p. 41–52, 1981.

TRUONG, Q. D. *et al.* Synthesis of TiO₂ nanoparticles using novel titanium oxalate complex towards visible light-driven photocatalytic reduction of CO₂ to CH₃OH. *Applied Catalysis A, General*, v. 437–438, p. 28–35, 2012.

VICENTE, G. *et al.* Acetalisation of bio-glycerol with acetone to produce solketal over sulfonic mesostructured silicas. *Green Chemistry*, v. 12, n. 5, p. 899–907, 2010.

VISWANADHAM, N.; SAXENA, S. K. Etherification of glycerol for improved production of oxygenates. *Fuel*, v. 103, p. 980–986, 2013.

WACHS, I. E. *et al.* In situ Raman spectroscopy studies of bulk and surface metal oxide phases during oxidation reactions. *Catalysis Today*, v. 32, n. 1–4, p. 47–55, 1996.

WACHS, I. E. *et al.* Redox properties of niobium oxide catalysts. *Catalysis Today*, v. 28, n. 1–2, p. 199–205, 1996.

WADA, Y.; MORIKAWA, A. Catalysis by niobium oxides in their reduced states. *Catalysis Today*, v. 8, p. 13–25, 1990.

WANG, H.; MALE, J.; WANG, Y. Recent advances in hydrotreating of pyrolysis bio-oil and its oxygen-containing model compounds. *ACS Catalysis*, v. 3, n. 5, p. 1047–1070, 2013.

YADAV, G. D.; MURKUTE, A. D. Preparation of the novel mesoporous solid acid catalyst UDCaT-4 via synergism of persulfated alumina and zirconia into hexagonal mesoporous silica for alkylation reactions. *Advanced Synthesis and Catalysis*, v. 346, n. 4, p. 389–394, 2004.

YANG, F. *et al.* Conversion of biomass into 5-hydroxymethylfurfural using solid acid catalyst. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 3, p. 3424–3429, 2011.

YOSHIDA, S. *et al.* The local structures and photo-catalytic activity of supported niobium oxide catalysts. *Catalysis Today*, v. 8, p. 67–75, 1990.

ZAKI, M. I. *et al.* 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 and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 190, n. 3, p. 261–274, 2001.

ZAPATA, P. A. *et al.* Hydrophobic Zeolites for Biofuel Upgrading Reactions at the Liquid–Liquid Interface in Water/Oil Emulsions. *Journal of the American Chemical Society*, v. 134, n. 20, p. 8570–8578, 2012.

ZHANG, H. *et al.* Directly hydrothermal growth of single crystal Nb₃O₇(OH) nanorod film for high performance dye-sensitized solar cells. *Advanced materials*, v. 24, n. 12, p. 1598–603, 2012.

ZIOLEK, M. *et al.* Catalytic performance of niobium species in crystalline and amorphous solids—Gas and liquid phase oxidation. *Applied Catalysis A: General*, v. 391, n. 1–2, p. 194–204, 2011.

ZIOLEK, M. *et al.* Nb-containing mesoporous molecular sieves — a possible application in the catalytic processes. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 35–36, p. 195–207, 2000.

ZIOLEK, M. Niobium-containing catalysts — the state of the art. *Catalysis Today*, v. 78, p. 47–64, 2003.

10 APÊNDICES

10.1 Artigo publicado – Modified niobium oxyhydroxide catalyst: An acetalization reaction to produce bio-additives for sustainable use of waste glycerol.

CHEM **CAT** CHEM
FULL PAPERS

ChemPubSoc
Europe

DOI: 10.1002/cctc.201402322

Modified Niobium Oxyhydroxide Catalyst: An Acetalization Reaction to Produce Bio-additives for Sustainable Use of Waste Glycerol

Talita E. Souza,^[a] Marcio F. Portilho,^[b] Priscila M. T. G. Souza,^[a] Patterson P. Souza,^[c] and Luiz C. A. Oliveira*^[a]

We report the synthesis and characterization of new niobium oxyhydroxide catalysts from ammonium niobium oxalate ($\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_n$) or niobium chloride (NbCl_5) precursors. The materials have been modified by incorporating a surfactant, specifically cetyltrimethylammonium bromide, on the catalyst surface to impart partial hydrophobicity to the catalyst. The change in the precursor during the synthesis changes properties associated with the morphology, texture and

number of acid sites. These properties provide increased contact at the interface between the hydrophilic and hydrophobic regions to improve the catalytic properties, particularly in biphasic reactions. Acetalization reactions were tested using three different glycerols: commercial glycerol p.a., a crude residual originating from biodiesel production and the same material after desalination. The results show 65 and 60% conversion for the acetalization under mild reactions conditions.

Introduction

Biodiesel is considered a viable renewable fuel, obtained through the transesterification of vegetable oils with alcohols. Because it originates from plants, biodiesel production consumes various gases, such as CO_2 , CO, SO_x , total hydrocarbons (HC) and other toxic hydrocarbons. However, approximately 10% of the biodiesel produced is a glycerol residue that presents a technological obstacle, hindering the use of this fuel on a large scale. Therefore, there is great technological and commercial interest in the use of residual glycerol to obtain compounds of industrial interest that add value to this raw material.^[1]

The glycerol obtained directly from the production of biodiesel is referred to as residual crude glycerol; it contains fatty acid residues derived from the transesterification reaction, salt, catalyst residues and water. This glycerol can be purified after treatment with acetone and hydrochloric acid through a filtra-

tion process followed by heating to remove the acetone. Consequently, most of the salt is removed, generating desalinated glycerol that contains only 1% salt. After additional purification processes, pure glycerol is obtained.

Glycerol has several applications in the pharmaceutical, cosmetic and hygiene, food and beverage, tobacco, petrochemical feedstock and fuel industries.^[1] However, the market cannot absorb all of the glycerol produced during the manufacture of biodiesel. In addition, the purification costs for more refined uses can render the process economically unfeasible.

Therefore, the scientific community and industry have developed processes for new applications to use the excess glycerol for production of compounds with a higher added-value.

Because glycerol is a highly reactive molecule, numerous possibilities for its use have been investigated. High value-added chemical products can be obtained from a wide range of reactions promoted by catalytic conversion. These reactions include selective oxidation, hydrogenolysis, dehydration to acrolein, pyrolysis and gasification, steam reforming, thermal reduction to form synthesis gas, oligomerization and polymerization, selective transesterification, acetalization and etherification to obtain oxygenated additives for fuels, the conversion to glycerol carbonate and the synthesis of epichlorohydrin.^[2-8]

During acetalization reactions, cyclic acetals with 5 or 6-membered rings are formed when glycerol reacts with acetone. Solketal ((2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methanol) is the major product (Figure 1). The use of solketal in fuel additives can be highlighted because it decreases gum formation and increases anti-knock power (octane rating).^[9-12] The diagram in Figure 1 shows that acetalization may occur at one acid site when using acid catalysts, which have great potential for promoting glycerol conversion.^[13-16]

[a] M. Sc. T. E. Souza, Prof. Dr. P. M. T. G. Souza, Prof. Dr. L. C. A. Oliveira
Department of Chemistry
Federal University of Minas Gerais
Av. Antonio Carlos
6627, Pampulha
31270-901, Belo Horizonte MG (Brazil)
E-mail: luzoliveira@qui.ufmg.br

[b] Dr. M. F. Portilho
CENPES-Petrobrás
Cidade Universitária
Q7, Ilha do Fundão
21949900, Rio de Janeiro RJ (Brazil)

[c] P. P. Souza
Department of Chemistry
Federal Center of Technological Education of Minas Gerais
Av. Amazonas, 5253
Nova Sulça, 30421-169
Belo Horizonte MG (Brazil)

10.2 Artigo Publicado – Amphiphilic property of niobium oxyhydroxide for waste glycerol conversion to produce solketal

Catalysis Today 254 (2015) 83–89



Contents lists available at ScienceDirect

Catalysis Today

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cattod



Amphiphilic property of niobium oxyhydroxide for waste glycerol conversion to produce solketal



Talita E. Souza^a, Izabela D. Padula^a, Mariana M.G. Teodoro^b, Poliane Chagas^a, Jarbas M. Resende^a, Patterson P. Souza^b, Luiz C.A. Oliveira^{a,*}

^a Department of Chemistry, Federal University of Minas Gerais, Belo Horizonte CEP 31270-901, Brazil

^b Federal Center of Technological Education of Minas Gerais, Belo Horizonte CEP 30421-169, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:
Received 4 September 2014
Received in revised form 3 December 2014
Accepted 4 December 2014
Available online 12 January 2015

Keywords:
Niobium
Amphiphilic properties
Acetalization
Waste glycerol

ABSTRACT

Amphiphilic catalysts are synthesized using NbCl₅ in the presence of the CTAB (cetyltrimethylammonium bromide) to generate partial hydrophobicity to the catalysts. The partial hydrophobicity of the niobium oxyhydroxides improved the acetalization reaction of a residual glycerol from biodiesel production by decreasing the interaction between the water molecules and the acid sites of the catalyst. A waste glycerol conversion of 73% with a selectivity to solketal (2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methanol of 95% was obtained. Many reuses of the catalysts showed glycerol conversions between 70 and 80%.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Many possibilities for use of the residual glycerol have been investigated, especially employing catalytic processes [1,2]. Catalytic conversion reactions of glycerol, which is a highly reactive molecule, favor obtaining chemical products with high added value, which can be obtained by reactions such as selective oxidation and hydrogenolysis, dehydration, steam reforming, thermal reduction in synthesis gas, oligomerization/polymerization, selective transesterification, etherification and epichlorohydrin synthesis [3–6]. Among these, we highlight the acetalization and etherification of glycerol to obtain fuel additives, which have a lower polarity and viscosity, and therefore greater volatility, which can improve the combustion efficiency [2,7].

In acetalization reactions, through the reaction of glycerol with acetone, the products are cyclic acetals with 5 or 6 ring members, with the solketal ((2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methanol) as major product [8,9]. These ketals can act as additives in order to increase the octane level of gasoline.

To obtain solketal, glycerol and acetone catalytic reactions have been studied using homogeneous and heterogeneous processes. In homogeneous catalysis *p*-toluene sulphonic acid [10], hydrochloric acid and sulfuric acid [11,12] have been employed.

In heterogeneous catalysis, different types of catalysts are used in the acetalization reactions of glycerol, mesoporous silicates [13], meso-structured silica functionalized with sulfonic acid [14], ZrO₂ [15], Amberlyst resins [14] and oxides [8,15], among others.

Modified catalysts based on niobium compounds, have received special attention because of their catalytic activity in several important chemical processes [16–20], as a promoter effect in oxidation reactions [21,22], supporting effect in hydrogenation reactions [23], metathesis [24], hydrotreating [25] and acid catalysis [26]. The acetalization reaction occurs through the condensation of a glycerol molecule with one molecule of acetone, resulting in the liberation of water. The formed water can favor the reverse reaction, reducing the formation of solketal [14,27]. Alternatives for these reactions have been the use of distillation processes [27] after the reaction, or hydrophobic catalysts [28], which decrease the interaction between water molecules and the acid sites, without losing catalytic properties.

Niobium oxide shows a good water tolerance property as reported by Okuhara [28], and exhibited the highest activity among the solid acids. Nair et al. [8] shows the water tolerance of niobia acid sites in acetalization reactions. Studies reported by Okuhara [28] and Nair et al. [8], employ niobium oxide calcinated until 773 K. Above 773 K this activity decreases the water tolerance, thus it can be suggest that structural changes in the niobium oxide occur [28]. In this work, we report the synthesis of a new series of catalysts based on niobium oxyhydroxide obtained from the precursor of niobium chloride and surface modification by

* Corresponding author. Tel.: +55 31 34096384; fax: +55 31 34095700.
E-mail address: luizoliveira@qui.ufmg.br (L.C.A. Oliveira).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.12.027>
0920-5861/© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

10.3 Trabalho desenvolvido durante o período de Doutorado Sanduíche

Valorização de biomassa a partir de glicose e frutose utilizando catalisadores de Nb em sistemas bifásicos

10.3.1 Introdução

Biomassa é o termo referente à matéria orgânica usada como fonte de energia tais como: calor, combustíveis líquidos ou gasosos, e eletricidade por meio principalmente dos processos de combustão (CORMA; IBORRA; VELTY, 2007; GALLEZOT, 2012).

A obtenção de produtos químicos provenientes da utilização de biomassa com propriedades similares ou avançadas aos análogos derivados de combustíveis fósseis, apresentam crescimento exponencial tanto na área acadêmica com o desenvolvimento de pesquisa e novas tecnologias, quanto nas indústrias do ramo (CORMA; IBORRA; VELTY, 2007; GALLEZOT, 2012).

As fontes de biomassa são resíduos provenientes por exemplo de: madeira (lenha), vegetação seca e resíduos de colheitas (como casca de arroz, palha de milho, bagaço de cana, entre outros). Sendo assim, é constituída principalmente de hemicelulose (17-35%), celulose (28-55%) e lignina (17-35%) (WANG; MALE; WANG, 2013).

A eficiência na conversão de biomassa para obtenção de produtos químicos de interesse é dada pela transformação de celulose, presente em alto teor, em uma mistura lignocelulósica (KOBAYASHI *et al.*, 2011).

Celulose é um polímero natural, com robusta estrutura cristalina estabilizado por ligações de hidrogênio intra e intermolecular de D-glicose. Este é insolúvel em água e solventes orgânicos em condições intermediárias, o que dificulta sua transformação (LIU, S. *et al.*, 2014).

A despolimerização de celulose ocorre por meio de hidrólise ácida ou hidrólise enzimática, em que o produto principal é glicose. A glicose pode ser facilmente convertida em frutose por meio de reação de desidratação ou sofrer

rearranjos em maiores temperaturas (GIRISUTA; JANSSEN; HEERES, 2006; PATIL; HELTZEL; LUND, 2012).

Em reações de desidratação de açúcares (glicose e frutose) é obtido 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), Figura 57, este é considerado um dos produtos químicos mais promissores e é um produto plataforma para obtenção de inúmeros derivados com alto valor agregado, como combustíveis de alta qualidade.

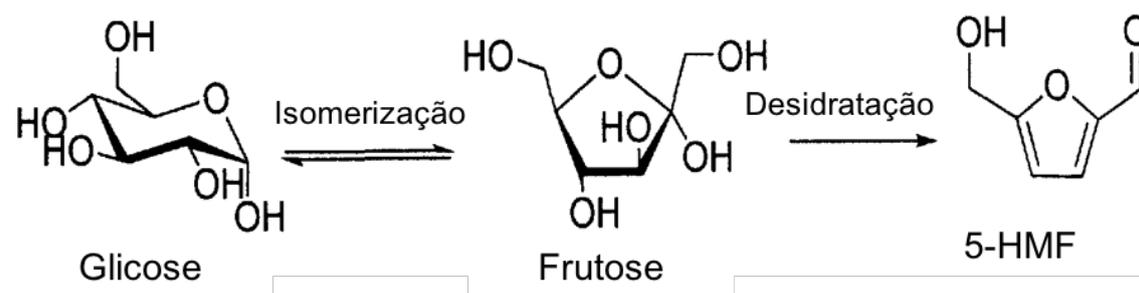


Figura 57 - Reação de isomerização de glicose para frutose, e desidratação de frutose para 5-HMF.

Fonte: Adaptado de Liu e Chen, 2014.

Uma vez que, o 5-HMF é obtido, este pode ser convertido em importantes compostos químicos que apresentam valiosas aplicações na indústria química (LIU, D.; CHEN, 2014; PIANCATELLI *et al.*, 2014), Figura 58.

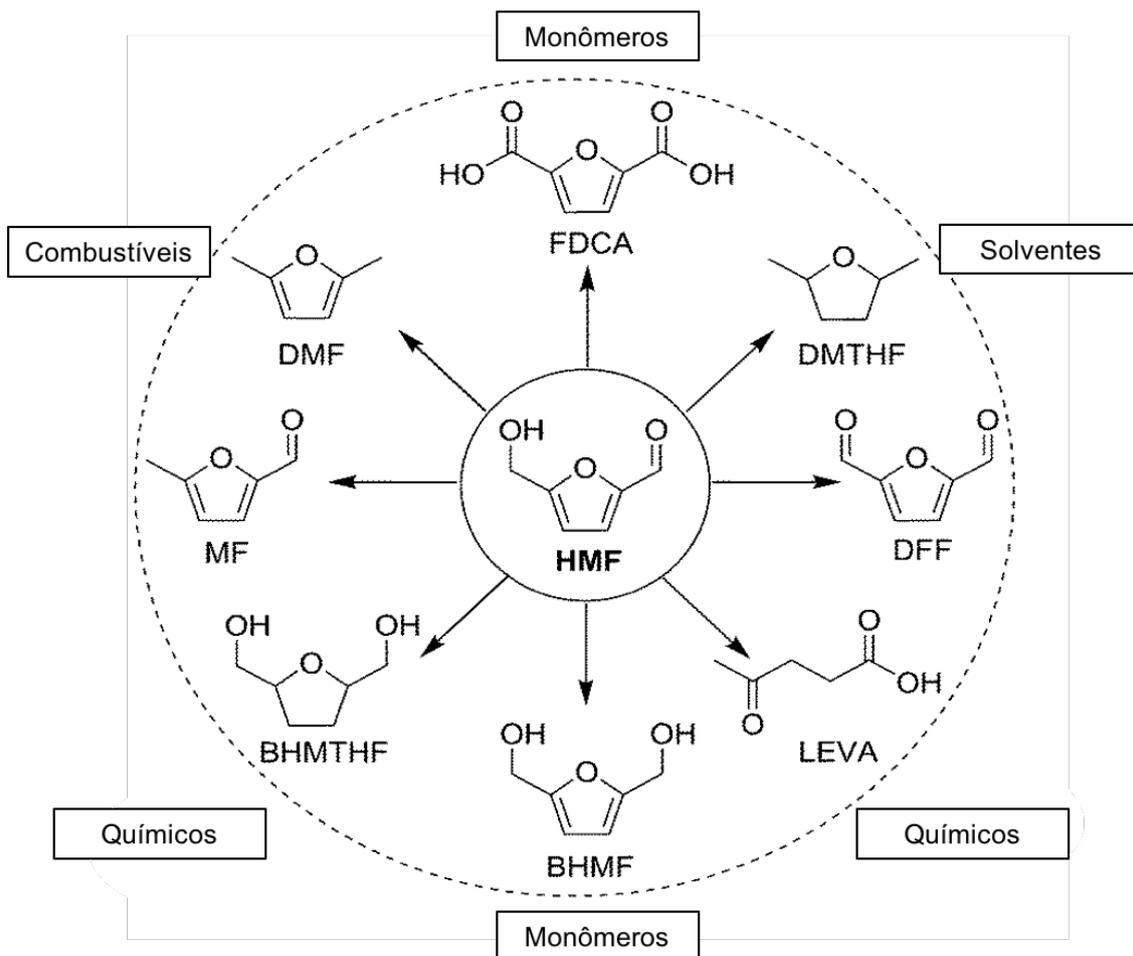


Figura 58 - Valorização de 5-HMF em produtos de alto valor agregado, como ácido 2,5-dicarboxílico furano (FCDA), 2,5-dimetil-tetrahidrofurano (DMTHF), 2,5-diformilfurano (DFF), ácido levulínico (LEVA), 2,5-bis(hidroxi)metil-furano (BHMf), 2,5-bis(hidroxi)metil-tetrahidrofurano (BHMTHF), 5-metilfurfural (MF) e 2,5-dimetilfurano (DMF).

Fonte: Adaptado de Liu e Chen, 2014.

Uma das importantes rotas sintéticas é a subsequente reação de hidratação via catálise ácida e rearranjo para formação de ácido levulínico (LIU, S. *et al.*, 2014). Outras reações como a oxidação em ácido 2,5-dicarboxílico furano que é uma potencial alternativa para ácido teraftálico (GUPTA *et al.*, 2011) e reações como hidrogenação ou hidrogenólise para formação de 2,5-bis(hidroxi)metil-furano, 2,5-bis(hidroxi)metil-tetrahidrofurano, 1,6-hexandiol e 2,5-dimetilfurano, os quais podem ser usados para síntese, polímeros, produtos de química fina e combustíveis (CHIA *et al.*, 2011; ROMÁN-LESHKOV *et al.*, 2007).

No entanto, apesar de todos estes produtos citados acima serem estáveis, apresentam baixa seletividade. Isso se deve à ocorrência de reações

paralelas indesejadas com o 5-HMF, que, conseqüentemente diminui o rendimento de obtenção de seus derivados (ORDOMSKY *et al.*, 2012; PATIL; LUND, 2011).

Tais reações paralelas ocorrem devido a fatores termodinâmicos e acidez elevada, levando à formação de polímeros solúveis, insolúveis e huminas (PATIL; HELTZEL; LUND, 2012; PATIL; LUND, 2011). As huminas também podem ser formadas hidrotermicamente na presença ou ausência de um catalisador. Uma característica da ocorrência destas é a mudança da coloração da solução inicial, de amarelo pálido para marrom escuro e formação de resíduos sólidos também escuros (Patil *et al.*, 2012; Patil & Lund, 2011).

A formação desses produtos indesejados, são reações de oligomerização e condensação cruzada entre reagentes e produtos, e são principalmente favorecidas em fase aquosa (FARIA; PILAR RUIZ; RESASCO, 2015).

Para minimizar esse efeito, o uso de solventes orgânicos, com ausência de água (FARIA; PILAR RUIZ; RESASCO, 2015) foram eficientes, porém apenas em baixíssima concentração de frutose o que resulta conseqüentemente em baixa concentração de 5-HMF (CHHEDA; DUMESIC, 2006).

Uma alternativa estudada para aumentar o rendimento de 5-HMF formado no meio reacional, é o uso de sistemas bifásicos, constituídos de uma fase aquosa onde é solubilizado açúcares, e uma fase orgânica para extrair 5-HMF, evitando reações indesejadas, como estudado pioneiramente por Dumesic e colaboradores em 2006, utilizando catalisadores homogêneos (CHHEDA; DUMESIC, 2006).

O uso de sistemas bifásico em reações catalíticas, remetem à catálise de transferência de fase, onde são utilizados sais quaternários de amônio como catalisadores e promotores de reagentes presentes em fases diferentes. Estes também ressaltam a área interfacial entre dois solventes imiscíveis, tais como fase aquosa e fase orgânica, por meio da formação de emulsão (CROSSLEY *et al.*, 2010; LUCCHESI; MARZORATI, 2000).

Porém, no contexto catalítico, os sais quaternários de amônio, ou surfactantes são de difícil recuperação e de separação dos produtos no meio reacional (CHAUDHARI *et al.*, 1995)

Desse modo, a junção dos conceitos de catálise interfacial em um sistema bifásico (FAN *et al.*, 2014) e o estudo *emulsões Pickering* (emulsões estabilizadas por partículas sólidas) (PERA-TITUS *et al.*, 2015), foi proposta uma nova alternativa para utilização de sistemas bifásicos, reportado em 2010 por Resasco e colaboradores, com uso de nanopartículas que estabilizam emulsões e atuam na catálise interfacial para conversão de biomassa (CROSSLEY *et al.*, 2010).

O uso de catalisadores heterogêneos como óxidos modificados, estruturas de carbono entre outros, são reportados na literatura (CROSSLEY *et al.*, 2010) como estabilizantes de emulsão e apresentam vantagens na separação dos produtos e bons resultados na conversão catalítica (FARIA; PILAR RUIZ; RESASCO, 2015).

Catalisadores baseados em nióbio tal como o óxido de nióbio, apresentam inúmeras propriedades além de apresentar elevada acidez, que faz desse um interessante catalisador, com aplicação nas mais diversas reações catalíticas (IIZUKA; OGASAWARA; TANABE, 1983; KOZO, 1990; NOWAK; ZIOLEK, 1999; ZIOLEK, MARIA, 2003).

Dessa forma, nesse trabalho foram estudados a valorização de biomassa, a partir de glicose e frutose para obtenção de 5-HMF e por conseguinte a valorização por meio de reações de hidrogenação/hidrogenólise, utilizando sistemas bifásicos e catalisadores baseados em Nb, modificados com objetivo de serem utilizados na interface do sistema bifásico.

10.3.2 Objetivos

No trabalho desenvolvido na Universidade de Oklahoma, com supervisão do Prof. Daniel Resasco do Grupo de Pesquisa de Biocombustíveis, o principal objetivo foi o estudo de conversão de biomassa a partir de glicose/frutose para obtenção de 5-HMF, seguido da valorização deste para obtenção de produtos de alto valor agregado.

E como contribuição foram utilizados catalisadores baseados em Nb, pertencentes ao grupo de pesquisa do qual faço parte no Brasil, na Universidade Federal de Minas Gerais.

Os objetivos específicos são:

- Modificação do catalisador óxi-hidróxido de nióbio com grupos OTS (tricloro octadecilsilano).
- Reações de conversão de açúcares (glicose/frutose) para obtenção de 5-HMF em diferentes sistemas bifásicos.
- Valorização de 5-HMF em reações de hidrogenação/hidrogenólise para obtenção de produtos de interesse em biocombustíveis.

10.3.3 Materiais e Métodos

10.3.3.1 *Preparação dos Catalisadores*

Foram utilizados os catalisadores fosfato de nióbio, $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, e óxi-hidróxido de nióbio funcionalizado com tricloro octadecilsilano (OTS) (Sigma-Aldrich, 90 %), $\text{NbO}_2(\text{OH})\text{-OTS}$.

Fosfato de nióbio foi fornecido pela companhia CBMM, localizada em Araxá-MG, Brasil. Este foi seco em forno do tipo mufla à 120 °C por 12 h.

O catalisador $\text{NbO}_2(\text{OH})\text{-OTS}$ foi preparado por meio da funcionalização do catalisador $\text{NbO}_2(\text{OH})$ cujo método de síntese é reportado por Souza, T. E. 2015. Em um béquer de 100 mL adicionaram-se 1,0 g do catalisador $\text{NbO}_2(\text{OH})$ e 20 mL de tolueno (Sigma-Aldrich, 99,8 %), essa mistura passou por um processo de sonicação utilizando um ultrassom de ponta do tipo Horn (Fisher Scientific, Model 500) por 30 min com amplitude de 25 %.

Em paralelo, em um balão de fundo redondo adicionaram-se 10 mL de tolueno e 0,220 mL de OTS. Após sonicação, a mistura tolueno/ $\text{NbO}_2(\text{OH})$ foi adicionada no balão de fundo redondo contendo a solução com OTS, 40 mL de tolueno foram adicionados para lavar o béquer da misturada sonicada, completando o volume no balão de fundo redondo, cujo volume final foi de 70 mL. Esse sistema foi mantido sob agitação constante de 500 rpm à 30 °C, por 24 h. Após essa etapa de funcionalização, a mistura foi adicionada em 4 tubos de centrífuga de 50 mL cada, completou-se o volume para 50 mL com etanol para lavagem do catalisador, esse processo se repetiu quatro vezes. Por fim, o sólido branco obtido foi colocado em estufa à 80 °C por 24 h.

10.3.3.2 *Caracterização dos Catalisadores*

A estabilidade térmica dos catalisadores foi analisada pela técnica de análise térmica acoplada ao detector de massas, utilizando equipamento Netzsch STA 449 F1 Jupiter TG-DTA, com taxa de aquecimento de $3\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ até $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Análises de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) foram realizadas em um equipamento Perkin-Elmer Spectrum 100 FTIR. Antes de iniciar as análises, as amostras foram colocadas em porta-amostra fechado, uma por vez, ajustou-se um fluxo de gás He (15 mLmin^{-1}) e aqueceu-se o porta-amostra à $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, por 60 min. Os espectros das amostras e um espectro de fundo antes de cada análise, foram coletados ainda à $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, com 64 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} para obtenção do espectro médio final.

10.3.3.3 *Reações Catalíticas conversão Glicose e Frutose*

As reações foram realizadas em reator em batelada do tipo Parr de 50 mL, e preparadas em sistema bifásico. Foram estudados dois sistemas bifásicos, tais como: água:2-butanol na proporção 8:12 mL, e, água (35 % em massa de NaCl):THF na proporção de 10:10 mL.

Essas soluções foram preparadas em tubo de vidro que se ajusta perfeitamente ao copo do reator, evitando contato direto da solução e do catalisador com o copo do reator. Glicose e frutose foram adicionados na fase aquosa variando de 1,6 a 5 % em gramas da solução.

Nas reações de desidratação de açúcares, o reator foi pressurizado a 650 psi com gás N_2 à temperatura ambiente e agitação de 500 rpm. Com aumento da temperatura nas reações entre 140 e $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ a pressão interna do reator aumentou para 680 a 700 psi, respectivamente. As reações foram realizadas em tempos de uma, duas e quatro horas.

Para reações de hidrogenação, o reator foi pressurizado à 800, 300 e 100 psi com gás H_2 à temperatura ambiente, com aquecimento também observou-se aumento da pressão interna do reator.

No final das reações, o reator foi resfriado à temperatura ambiente e despressurizado. A solução foi centrifugada por 10 min a 3500 rpm, e alíquotas da fase aquosa e fase oleosa foram analisadas por cromatografia gasosa (FID do inglês *flame ionization detector* e MS do inglês *mass spectrum*) e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC sigla do inglês *high performance liquid chromatography*). As amostras de fase aquosa contendo sal, foram diluídas quatro vezes e analisadas somente via HPLC.

Para identificação dos picos, foi usado equipamento Shimadzu GCMS-QP 2010S, coluna de polaridade intermediária ZB-1701 (60 m x 0,25 mm x 0,25 μm), gás de arraste He e temperatura de injeção 275 °C.

Análises quantitativas foram analisadas por HPLC, fase aquosa, com detectores UV (ultravioleta) e IR (índice de refração) para determinação da conversão e teor de 5-HMF. A coluna utilizada foi do tipo Aminex HPX87C, fase móvel usada foi 5,0 mmol H_2SO_4 . Análises quantitativas da fase oleosa foram realizadas em GC-FID com coluna ZB-1701, de polaridade intermediária, com adição de fenol como padrão interno.

10.3.4 Resultados e Discussão

10.3.4.1 *Caracterização dos catalisadores $\text{NbO}(\text{PO})_4$ e $\text{NbO}_2(\text{OH})\text{-OTS}$*

O catalisador óxi-hidróxido de nióbio previamente preparado (SOUZA *et al.*, 2014) foi funcionalizado com grupos OTS, como mostrado no esquema da Figura 59. Essa funcionalização teve como objetivo atribuir características anfifílicas ao catalisador para que esse atue na interface de um sistema bifásico.

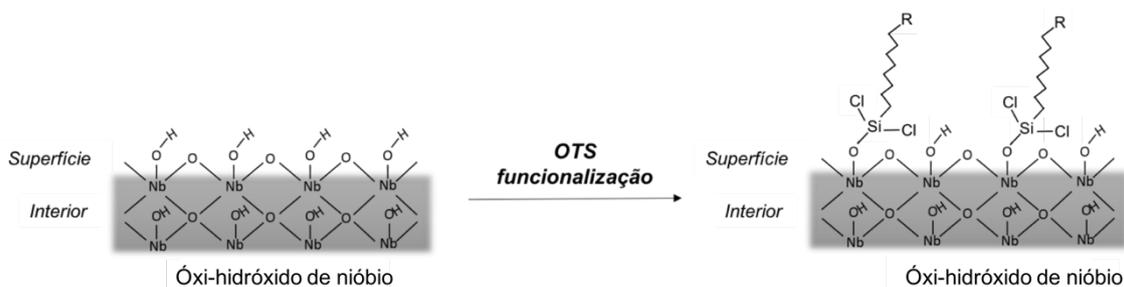


Figura 59 - Esquema de funcionalização do catalisador óxi-hidróxido de nióbio com grupos hidrofóbicos de OTS.

Na funcionalização mostrada acima, a molécula de OTS reage com os grupos hidroxilas (OH) do catalisador formando a ligação Nb-O-Si e ácido clorídrico no meio reacional, como demonstrado por Zapata et al. 2012, com o processo de funcionalização de zeólitas (ZAPATA *et al.*, 2012).

A presença dos grupos hidrofóbicos de OTS e a formação da ligação Nb-O-Si pode ser observada pela análise de infravermelho mostrada na Figura 60 (a e b).

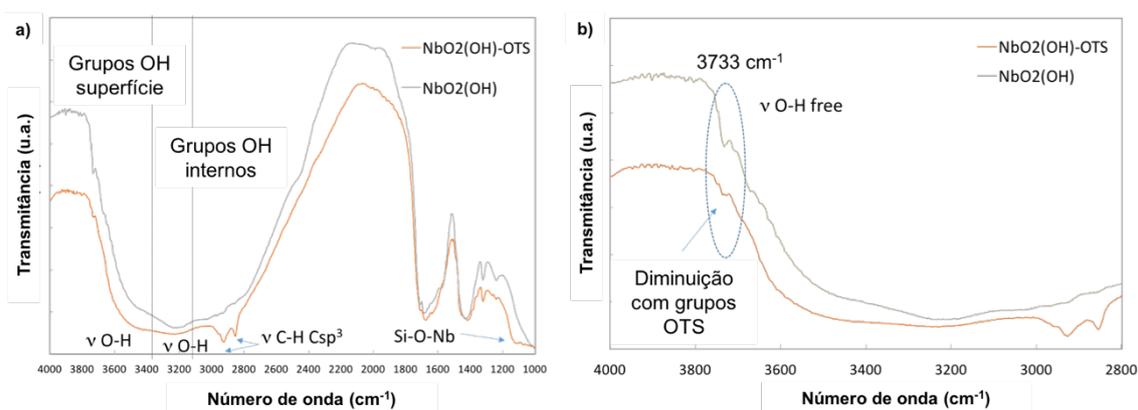


Figura 60 - Análise de espectroscopia na região do infravermelho, dos catalisadores óxi-hidróxido de nióbio ($\text{NbO}_2(\text{OH})$) e óxi-hidróxido de nióbio funcionalizado com OTS ($\text{NbO}_2(\text{OH})\text{-OTS}$).

Na Figura 60 (a), estiramentos na região de 2926 e 2856 cm^{-1} são característicos da ligação C-H de C (sp^3) da cadeia carbônica dos grupos OTS. O óxi-hidróxido de nióbio, $\text{NbO}_2(\text{OH})$ é caracterizado pela presença de hidroxilas internas e de superfície (CORNELL; SCHWERTMANN, 1996; SOUZA *et al.*, 2014).

A região próxima de 3100 cm^{-1} , Figura 60 (b), é característica do estiramento da ligação O-H referente às hidroxilas internas do óxi-hidróxido de nióbio, presente em ambos os materiais, e na região de 3450 cm^{-1} estiramentos da ligação O-H, correspondente à presença de hidroxilas de superfície (CORNELL; SCHWERTMANN, 1996).

Um importante indício da funcionalização dos grupos OTS na superfície do catalisador pode ser observado pela alteração na banda na região de 3733 cm^{-1} , referente a presença de O-H livre na superfície do catalisador. No $\text{NbO}_2(\text{OH})$ sem funcionalização essa banda é mais proeminente do que no catalisador funcionalizado $\text{NbO}_2(\text{OH})\text{-OTS}$, a diminuição dessa banda indica a formação da banda Nb-O-Si, como reportado por Zapata e seus colaboradores no caso de zeólitas funcionalizadas (ZAPATA *et al.*, 2012).

Resultados de análise térmica são apresentados na Figura 61 (a e b), estes mostram o ganho na estabilidade térmica do $\text{NbO}_2(\text{OH})\text{-OTS}$ em relação ao catalisador não funcionalizado.

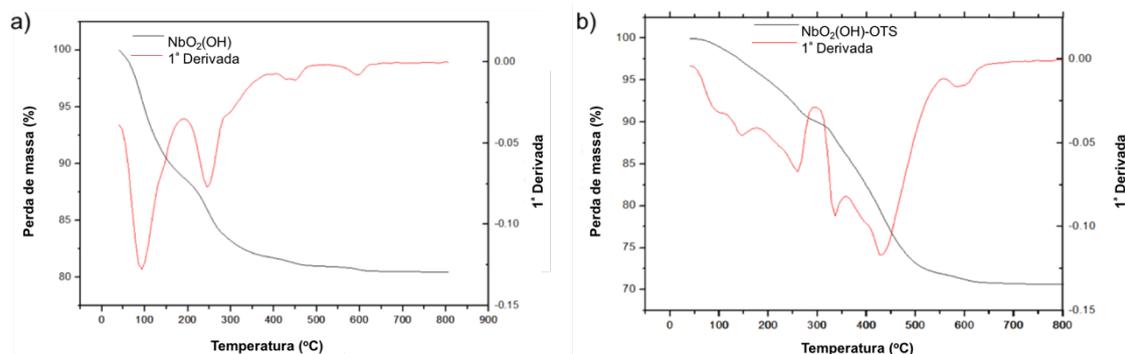


Figura 61 - a) Curva de TG do catalisador $\text{NbO}_2(\text{OH})_2$ b) curva de TG do catalisador $\text{NbO}_2(\text{OH})\text{-OTS}$.

10.3.4.2 *Estudo catalítico de conversão de açúcares em sistema bifásico água:2-butanol*

A conversão de frutose para obtenção de 5-HMF, realizadas em diferentes temperaturas (140 e $160\text{ }^\circ\text{C}$) catalisadas por fosfato de nióbio, $\text{NbO}(\text{PO})_4$, fornecido pela indústria Brasileira CBMM é apresentada na figura 62. Observa-se uma dependência da conversão de frutose em relação à

temperatura de reação, em que a 140 °C a conversão foi de 38 % enquanto que a 160 °C a conversão saltou para 91,4 %.

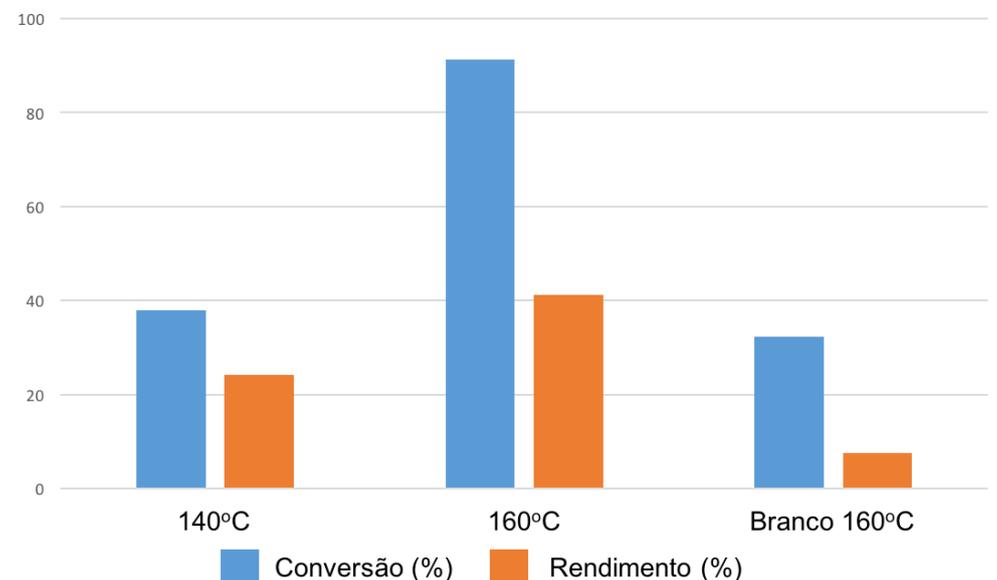


Figura 62 - Conversão de frutose 6 % (g/g) e rendimento para obtenção de 5-HMF, 10 mg de catalisador $\text{NbO}(\text{PO})_4$, a 700 psi de N_2 por 1 h, sistema água:2-butanol.

De acordo com os resultados, observa-se uma dependência da conversão de frutose em relação à temperatura de reação, em que a 140 °C a conversão foi de 38 % enquanto que a 160 °C a conversão foi 91,4%.

Em relação ao rendimento de 5-HMF, ainda na Figura 62, é observado um aumento em relação ao aumento da temperatura, porém bem menor em relação à conversão, essa grande diferença de conversão e rendimento de 5-HMF está provavelmente associada à presença de produtos de polimerização.

Yang, 2011 e seus colaboradores, reportaram a preparação de fosfato de nióbio e posterior utilização desse como catalisador nas reações de conversão de frutose e glicose, com condições catalíticas muito próximas. Porém, os resultados foram bastante diferentes, em que, a 140 °C obteve conversão de frutose maior que 90 % com rendimento de 5-HMF de aproximadamente 60 %, e a 160 °C conversão e rendimento para HMF próximos de 85 % (YANG *et al.*, 2011).

Em uma reação controle, sem a presença de catalisador, realizada a 160 °C, observou-se conversão de 32 % e rendimento para 5-HMF de 8 %, totalizando em 25 % de carbono não balanceado. As reações na Figura 62,

apresentam teor de carbono não balanceado de 50 % a 160 °C e 14 % a 140 °C.

As reações com maior teor de carbono não balanceado, estão possivelmente associadas à formação de polímeros solúveis e huminas, observados principalmente com o aumento da temperatura. Estes são formados no meio reacional na presença de um catalisador ácido em maiores temperaturas, provavelmente originado da formação de 5-HMF como reportado por Patil e seus colaboradores em 2011 e 2012 (Patil et al., 2012; Patil & Lund, 2011).

Variações no tempo reacional e na concentração de frutose, Figura 63, não mostraram melhora quanto ao aumento do rendimento de 5-HMF e diminuição do teor de carbono não balanceado. Os resultados foram bastante similares aos discutidos acima.

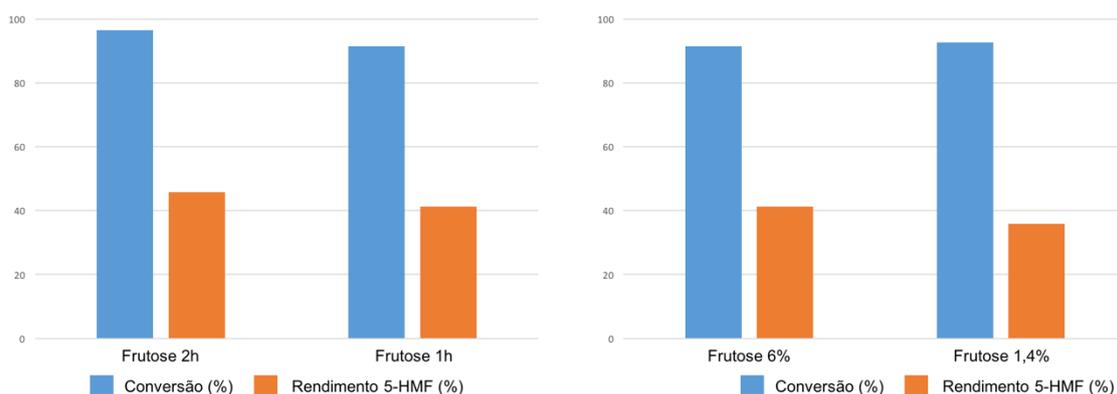


Figura 63 - Conversão de frutose e rendimento para obtenção de 5-HMF. Variação no tempo reacional 2h e 1h de reação, concentração de frutose 6 % (g/g). Variação na concentração em g/g de frutose no meio reacional, por 1 h de reação. Ambos experimentos foram realizados utilizando 10 mg de catalisador $\text{NbO}(\text{PO})_4$, a 700 psi de N_2 , sistema água:2-butanol e 160 °C.

Em relação à conversão catalítica de glicose e frutose, Figura 64, observou-se um decréscimo no teor de carbono não balanceado, associado à conversão de glicose para 5-HMF, quando comparado à conversão de frutose para 5-HMF.

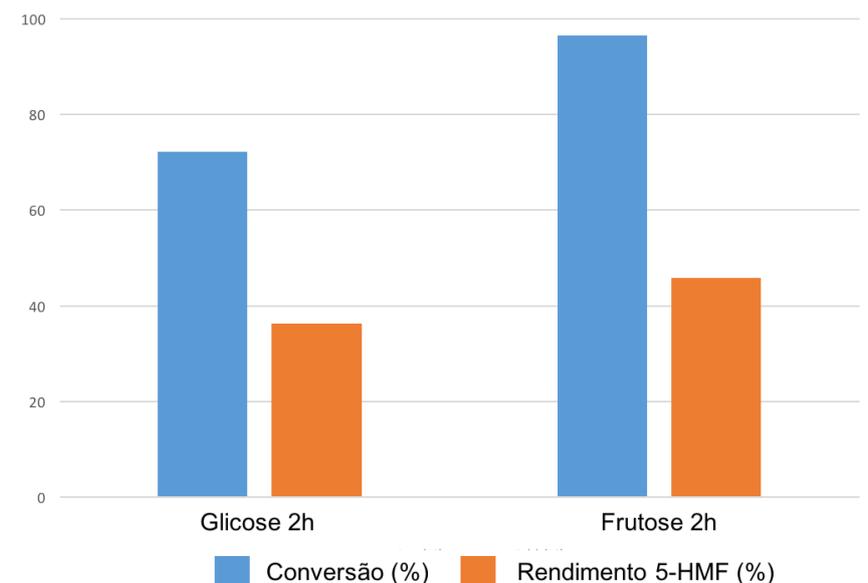


Figura 64 - Conversão de frutose e glicose 6 % (g/g) e rendimento para obtenção de 5-HMF, 10 mg de catalisador $\text{NbO}(\text{PO})_4$, a 700 psi de N_2 por 2 h, sistema água:2-butanol.

Esses resultados podem ser interpretados de acordo com o caminho de reação para formação de 5-HMF. A conversão de glicose para 5-HMF envolve um número maior de etapas, como a transformação de glicose em frutose e frutose para 5-HMF, associadas à isomerização de glicose para frutose, na presença de um catalisador ácido. Desse modo a taxa de conversão é menor à de frutose, em condições reacionais similares.

10.3.4.3 *Estudo catalítico de conversão de açúcares em sistema bifásico água (35 % em massa de NaCl):THF*

Em um novo sistema bifásico, água saturada com 35 % de NaCl e THF, foram realizadas as reações de conversão de frutose utilizando os catalisadores $\text{NbO}(\text{PO})_4$ e $\text{NbO}_2(\text{OH})\text{-OTS}$.

O catalisador $\text{NbO}(\text{PO})_4$ é hidrofílico e permanece disperso na fase aquosa, já o catalisador $\text{NbO}_2(\text{OH})\text{-OTS}$ é anfifílico e permanece na interface do sistema. Apesar da diferença de hidrofiliicidade dos catalisadores, pode ser observado na Figura 65 que ambos catalisadores apresentaram atividade catalítica similares.

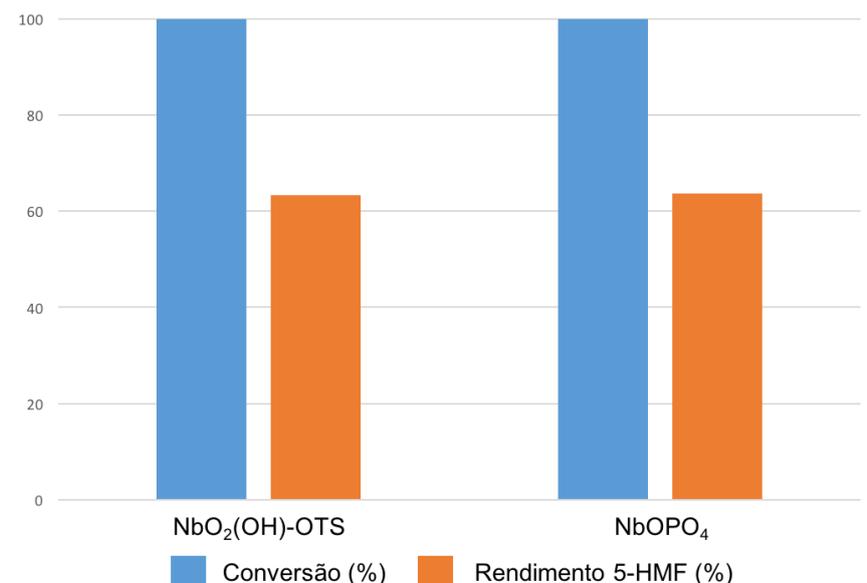


Figura 65 - Conversão de frutose 1,7 % (g/g) e rendimento para obtenção de 5-HMF, 10 mg de catalisador NbO₂(OH)-OTS e NbO(PO)₄, à 150 °C, 700 psi de N₂ por 2 h, sistema água (35% NaCl):THF.

O sistema água (35 % NaCl): THF, apresentou melhores resultados comparado ao sistema água/2-butanol, uma vez que, ocorre maior partição do produto 5-HMF para a fase orgânica, associado concomitantemente à presença de sal na fase aquosa e ao solvente THF, que é mais polar que o solvente 2-butanol.

No sistema água:2-butanol com catalisador NbO(PO)₄, foi observado que, mesmo modificando as condições reacionais, não se obteve melhoras no rendimento de obtenção de 5-HMF. Esse efeito está, provavelmente, associado à presença de catalisador ácido na fase aquosa, que acelera a formação de huminas e polímeros solúveis, provenientes de frutose e 5-HMF.

Desse modo, optou-se em estudar o comportamento catalítico do catalisador NbO₂(OH)-OTS, o qual permanece na interface entre os dois solventes, promovendo a reação de desidratação de frutose na interface e favorecendo o deslocamento do produto 5-HMF para fase orgânica.

Na Figura 66, são observados os dados de variação de temperatura (160 °C e 150 °C). A conversão atinge valor máximo, próximo a 100 %, e valores de rendimento para 5-HMF de 67 e 63 %.

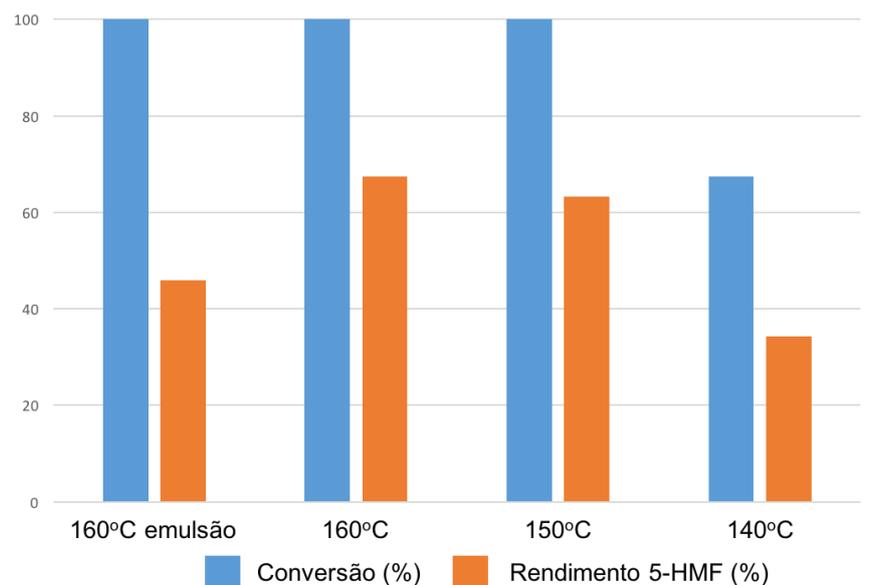


Figura 66 - Conversão de frutose 1,7 % (g/g) e rendimento para obtenção de 5-HMF em diferentes temperaturas. 10 mg de catalisador $\text{NbO}_2(\text{OH})\text{-OTS}$, 700 psi de N_2 por 2 h, sistema água (35% NaCl):THF.

Em menor temperatura, 140 °C, a conversão diminui para 67 % e o rendimento para obtenção de 5-HMF é de 34 %.

Entretanto, as reações nas três temperaturas diferentes, Figura 66, apresentam valores similares de teor de carbono não balanceado, o que pode indicar certa estabilidade na formação de huminas nesse sistema reacional.

No processo de emulsificação, em que a área de contato do sistema reacional é aumentada, ou seja, há formação de micro bolhas de água na fase oleosa que são estabilizadas pelo catalisador anfifílico, a reação se torna mais rápida e conseqüentemente o processo de formação de huminas e polímeros solúveis é acelerado, como observado ainda na Figura 66, com acréscimo do teor de carbono não balanceado de aproximadamente 33 % para 54 %. Indicando que quanto mais rápida é a reação e provavelmente maior é a formação de 5-HMF, conseqüentemente maior é sua polimerização.

Na Figura 67, observa-se que em uma reação na ausência de catalisador, denominada como branco, a conversão térmica de frutose para 5-HMF é de 48 %, com rendimento de 7 % de 5-HMF enquanto que teor de carbono não balanceado de 41 %.

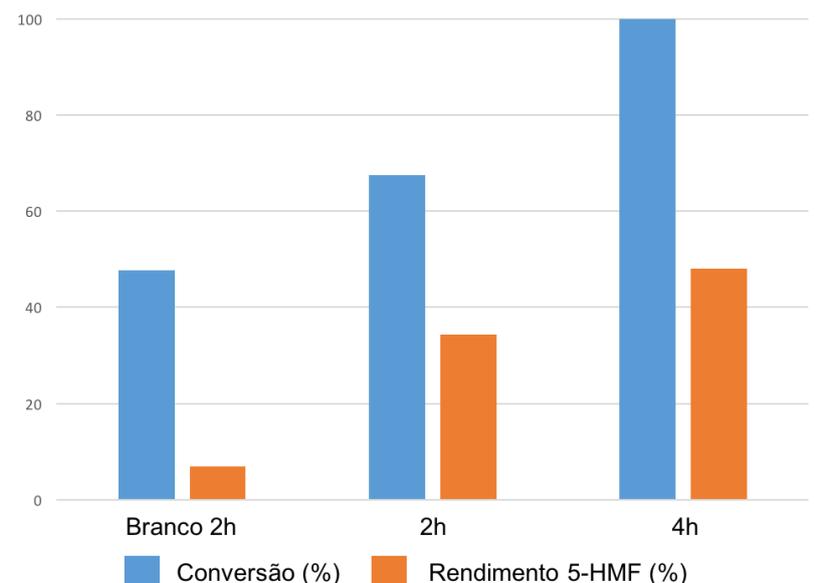


Figura 67 - Conversão de frutose 1,7 %(g/g) e rendimento para obtenção de 5-HMF. À 140 °C, 10 mg de catalisador NbO₂(OH)-OTS, 700 psi de N₂, em diferentes tempos reacionais, sistema água (35 % NaCl):THF.

Já na presença do catalisador NbO₂(OH)-OTS, em 2 h e 4 h, observa-se que a conversão de frutose e o rendimento para 5-HMF aumentam. Em relação ao teor de carbono não balanceado, este é de aproximadamente 33 % em 2 h de reação e 52 % em 4 h de reação. Ambos os comportamentos estudados na Figuras 65 e 67, significam que, fatores térmicos e de tempo influenciam diretamente na polimerização do produto 5-HMF.

O mesmo efeito de emulsão observado acima, Figura 66, na temperatura de 160 °C, é observado a 140 °C, Figura 68. Observa-se um decréscimo de 50 % no rendimento de 5-HMF. Isso mostra que a formação de emulsão pode acelerar as reações promovendo reações não desejadas.

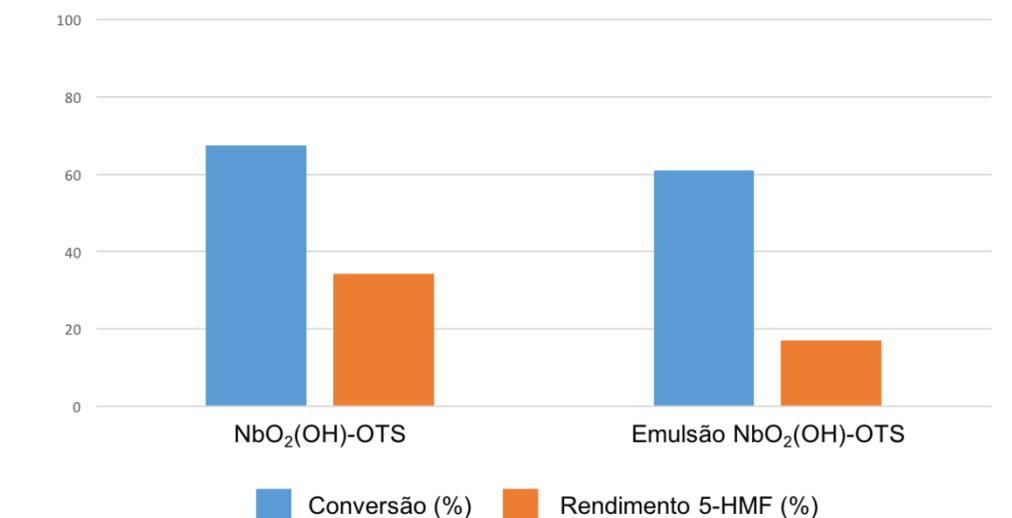


Figura 68 - Influência da formação de emulsão na conversão de frutose 1,7 %(g/g) e rendimento para obtenção de 5-HMF. À 140 °C, 10 mg de catalisador NbO₂(OH)-OTS, 700 psi de N₂ por 2 h, sistema água (35% NaCl):THF.

10.3.4.4 Valorização de 5-HMF

Reações de valorização de 5-HMF foram realizadas, porém empregando a frutose como substrato, em sistema bifásico água (35% NaCl):THF, na presença de H₂ (g).

Presume-se a formação de 5-HMF na presença de um catalisador ácido como mostrado nos estudos acima, e na presença de H₂ (g) possa promover reações de hidrogenação e subseqüente reações de hidratação/desidratação e condensação aldólica, como reportado por Ohyama et al 2014, Figura 69.

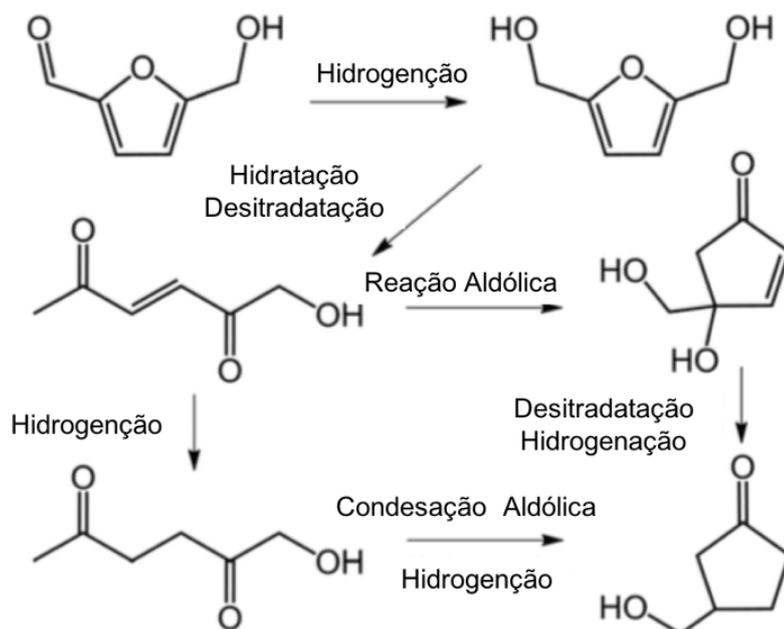


Figura 69 - Hidrogenação e rearranjo de anel de 5-HMF para 3-hidroximetil ciclopentanona (HCPN). Adaptado de Ohyama et al., 2014.

Derivados de dicetonas podem ser produzidos e em geral a partir de polióis renováveis, como a obtenção de ácido levulínico por meio de hexose. Todos esses produtos químicos apresentam potencial aplicação na área de surfactantes, polímeros e solventes (LIU, F. *et al.*, 2014).

Liu et al., 2014, reportou também a obtenção de 5-hidroxi-2,5-hexanodiona (HHD) por hidrogenação sobre catalisador sólido Pd/C em meio ácido (pH=2) a partir de 5-HMF, e ainda a obtenção de derivados de dicetona por meio de carboidratos como frutose e inulina (LIU, F. *et al.*, 2014).

Na Tabela 7, está apresentado os resultados das reações de valorização de 5-HMF, para obtenção de dicetonas e ciclo compostos como ciclopentanona. Nestas reações é necessária a presença de catalisador metálico para promover as reações de hidrogenação.

Nesse trabalho, foi utilizado como catalisador ácido o $\text{NbO}_2(\text{OH})\text{-OTS}$ e como catalisador metálico Pd 5 % MWCNT (*multiwalled carbon nanotubes*). A concentração de frutose foi de 1,7 % g/g, e as demais condições reacionais foram modificadas de acordo com a Tabela 7.

Tabela 7 - Conversão direta de frutose em sistema bifásico utilizando 10 mg de cada catalisador NbO₂(OH)-OTS e Pd 5 % MWCNT, em atmosfera de H₂ (g).

Temperatura (°C)	Pressão de H₂ (psi)	Tempo (h)	Conversão (%)	Resultados
160	800	12	100	Ciclopentanona foi observada, concentração muito baixa (não quantificável)
150	800	12	100	
140	800	12	100	Nenhum produto
140 depois de 2h aumentou para 175	300	2 2	86,8	Nenhum produto
140	100	2	33,2	Nenhum produto
160	100	1	79,7	11,5% 5-HMF 3% (derivado de dicetona)

Variações na temperatura de reação de 160 a 150 °C, em longo tempo reacional e alta pressão de H₂ (g) não apresentaram resultados significativos de obtenção de produtos desejados. Observa-se que nestes sistemas a conversão foi de 100 % e provavelmente os produtos obtidos foram polímeros solúveis provenientes de frutose e 5-HMF.

A 140 °C em pressão de hidrogênio iguais a 800, 300 e 100 psi, a conversão de frutose diminui e não foram observados nenhum produto desejado, sendo a temperatura uma questão importante na valorização de 5-HMF.

Quando a reação foi realizada a 160 °C, e em apenas 1 h e com diminuição da pressão parcial de H₂ (g), pode-se observar a formação de 11,5 % de 5-HMF. Os resultados modificando as condições reacionais, estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Conversão direta de frutose em sistema bifásico utilizando 10 mg de cada catalisador NbO₂(OH)-OTS e Pd 5 % MWCNT,o em atmosfera de H₂ (g).

Frutose (%)	Temperatura (°C)	Pressão de H ₂ (g) (psi)	Tempo (h)	Conversão (%)	Resultados
1,6	160	100	1	79,7	11,5% 5-HMF 3% (derivado de dicetona)
5	160	100	1	86,2	28% 5-HMF 3% 2,5-hexadiona 4% (derivado de dicetona)
5	160	300	1	96,9	7% 5-HMF 4% 2,5-hexadiona 7% (derivado de dicetona)
5 *	160	100	1	96,9	42% 5-HMF

* Catalisador = 10 mg NbOPO₄

Nestas reações aumentou-se o teor de frutose de 1,6 % para 5 %, e manteve-se a temperatura da reação em 160 °C e o tempo de reação em 1 h, variando apenas a pressão de H₂ (g) de 100 para 300 psi.

Em 100 psi de H₂ (g), a conversão foi de 86 % e obteve-se 28 % de 5-HMF, 3 % de 2,5-hexadiona e 4 % de derivados de dicetona, o total de carbono balanceado foi de 35 %.

Quando nessa mesma condição a pressão parcial de H₂ (g) é 300 psi, a conversão de frutose aumenta para 96 %, e a quantidade 5-HMF diminui para 7 %, e tem-se 4 % de 2,5-hexadiona e 7 %, a diminuição do rendimento de 5-HMF de 28 % para 7 %, e não foram observados aumento significativo na formação dos produtos derivados do 5-HMF. Sugerindo a formação de polímeros solúveis no sistema.

No entanto, quando a reação é realizada na ausência do catalisador metálico e apenas na presença de atmosfera de H₂ (g), obtém-se apenas 42 % de 5-HMF, ou seja, em tais condições o máximo de carbono balanceado obtido é de 42 %, e 58 % pode ser atribuído à presença de huminas e polímeros solúveis.

Desse modo, a melhor condição variando a pressão é 100 psi de H₂ (g), em que comparado à quantidade de 5-HMF obtido na reação sem catalisador metálico, a reação apresenta menor teor de carbono não balanceado.

Liu e seus colaboradores (LIU, F. *et al.*, 2014), reportaram reações de valorização de 5-HMF a partir de frutose e inulina, em diferentes condições reacionais, e mostraram que em 10 bar de H₂ (g) (aproximadamente 145 psi) e 15 h de reação, o rendimento para 5-HMF foi de 45 % e os rendimentos para 2,5-hexadiona foi 6,5 %, entretanto obtiveram também 23 % de derivados de dicetona como 5-hidroxi-2,5-hexanodiona (HHD) e 5 % de ácido levulínico.

Estes resultados foram similares aos obtidos nesse trabalho, porém reações aumentando o tempo reacional em baixa pressão de H₂ (g) devem ser realizadas, além do estudo de formação de huminas e polímeros solúveis provenientes de 5-HMF e frutose, em diferentes tipos de solventes e sistemas reacionais.

10.3.5 Conclusão

A funcionalização do catalisador óxi-hidróxido de nióbio com grupo OTS, imprimiu ao catalisador propriedades anfífilas e maior estabilidade térmica.

O projeto desenvolvido mostrou que o gargalo das reações é obtenção de 5-HMF, e deve ser realizado um estudo mais aprofundado em relação à formação, estabilidade e aumento do rendimento de 5-HMF.

As reações de valorização de 5-HMF mostraram resultados promissores para obtenção de compostos a partir de 5-HMF e comparados com a literatura.

10.3.6 Referências

As referências bibliográficas citadas nesse trabalho estão listadas na seção 9.