

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

NAYARA TEODORO DO PRADO MARTINS

**Síntese Hidrotermal de Catalisadores Nanoestruturados de Nióbio Aplicados na
Conversão de Frutose, Glicose, Glicerina e na Degradação de Contaminantes
Orgânicos**

Belo Horizonte

2017

UFMG / ICEx / DQ. 1242^a

T. 559^a

NAYARA TEODORO DO PRADO MARTINS

**Síntese Hidrotermal de Catalisadores Nanoestruturados de Nióbio Aplicados na
Conversão de Frutose, Glicose, Glicerina e na Degradação de Contaminantes
Orgânicos**

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

Belo Horizonte
2017

M379s
2017
T

Martins, Nayara Teodoro do Prado
Síntese hidrotermal de catalisadores
nanoestruturados de nióbio aplicados na conversão de
frutose, glicose, glicerina e na degradação de
contaminantes orgânicos / Nayara Teodoro do Prado
Martins. 2017.

[xviii], 142 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 e anexos.

1. Química inorgânica - Teses 2. Química ambiental
- Teses 3. Catalisadores - Teses 4. Nióbio - Teses 5.
Catálise heterogênea - Teses 6. Biomassa - Teses 7.
Materiais nanoestruturados - Teses I. Oliveira, Luiz
Carlos Alves de, Orientador II. Souza, Patterson
Patrício de, Coorientador III. Título.

CDU 043

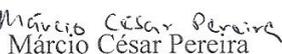
"Síntese Hidrotermal de Catalisadores Nanoestruturados de Nióbio Aplicados na Conversão de Frutose, Glicose, Glicerina e na Degradação de Contaminantes Orgânicos"

Nayara Teodoro do Prado Martins

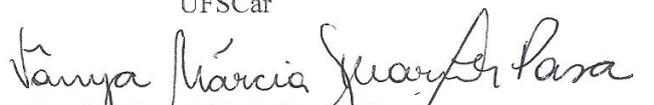
Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira - Orientador
UFMG


Prof. Patterson Patrício de Souza - Coorientador
CEFET-MG


Prof. Márcio César Pereira
UFVJM


Prof. Francisco Guilherme Esteves Nogueira
UFSCar


Profa. Vânia Márcia Duarte Pasa
UFMG


Profa. Patricia Alejandra Robles -Azocar
UFMG

Belo Horizonte, 18 de agosto de 2017.

Esta Tese de Doutorado foi realizada sob a orientação do professor Luiz Carlos Alves de Oliveira e co-orientação do professor Patterson Patrício de Souza

Agradecimentos

Agradeço a **Deus** por ter me permitido chegar até aqui, por me fazer sentir a sua presença durante todos os dias de minha vida. Agradeço a Ele por toda a proteção que me concede diariamente e por me mostrar que os Seus planos para a minha vida sempre foram muito melhores do que os meus.

Ao meu marido **Renan** por todos os dias me ensinar um significado diferente do que é AMOR. Sou profundamente grata por tê-lo em minha vida e, mesmo que a distância seja algo constante em nosso casamento, agradeço pelo seu companheirismo e compreensão que sempre se fizeram presentes. Agradeço também pelo apoio nos momentos alegres e difíceis que constituíram essa jornada do doutorado. E claro, agradeço por revisar o inglês dos artigos.

Aos meus pais, **Wilmar** e **Alessandra**, pelo lar que construíram para mim e meus irmãos. Agradeço pelos exemplos de vida, humildade, determinação e amor. Agradeço por terem nos ensinado quais são os valores que realmente importam na vida. Sem o esforço de vocês não teria chegado até aqui. De um modo especial, agradeço à minha mãe por todas as orações e pelo exemplo de fé que é na minha vida.

Aos meus irmãos, **Patrick** e **Pablo**, por terem me acolhido com tanto amor em sua república quando retornei para Belo Horizonte. Jamais vou me esquecer do apoio, carinho e compreensão que demonstraram quando permitiram que eu “invadissem” o quarto de vocês. Obrigada pelo amor e amizade sinceros que sempre me ofereceram durante a nossa vida.

Agradeço a todos os **meus familiares**, avós, tios, primos por compreenderem a minha ausência devido aos estudos e pelo carinho que recebo todas as vezes que volto para Lavras.

Ao meu orientador, professor **Luiz Carlos**, pela oportunidade de retornar ao seu grupo de pesquisa para realizar meu doutorado. Por sempre ter estado presente no desenvolvimento deste trabalho e por ter contribuído tanto para a minha formação, desde a minha iniciação científica, com seus ensinamentos e amizade.

Ao meu co-orientador, professor **Patterson**, pela disponibilidade, ensinamentos e pelas discussões que também contribuíram muito para o meu aprendizado.

A todos do Laboratório 153 pelo companheirismo, alegrias, trocas de experiência e conhecimento, que fizeram essa jornada mais prazerosa e feliz: **Talita, Ana, Vitim, Soneca, Poli, Prix, Laura, Izabela, Leandro, Chris** (UFJF).

Agradeço à **Tati**, pela amizade que foi capaz de resistir ao tempo e à distância. Por se mostrar sempre verdadeira e disponível.

Agradeço à **Mirele** e à **Luciana**, pela amizade iniciada neste doutorado. Pela troca de experiências e conversas sempre agradáveis.

À banca de qualificação, professoras **Flávia**, **Patrícia** e **Nelci**, pelas valiosas discussões e sugestões que contribuíram para este trabalho.

Ao departamento de Química da UFMG pela infraestrutura e ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos nos anos iniciais.

Ao CEFET-MG pelas análises de cromatografia gasosa.

Ao Laboratório de Ensaio de Combustíveis-UFMG pelas análises de fluorescência de raios X.

Ao Centro de Microscopia da UFMG pelas análises de transmissão.

Agradeço à Petrobrás pelas amostras de glicerina loira e à CBMM pelas amostras de Filter Cake e Fosfato de Nióbio.

Ao IFMG pelo apoio na etapa de finalização do doutorado.

Enfim, agradeço a todos que contribuíram de maneira direta ou indireta para a minha formação e para o desenvolvimento desse trabalho.

RESUMO

Esse trabalho reporta a síntese de duas novas classes de catalisadores baseados em nióbio e sua aplicação tanto na conversão de moléculas provenientes da biomassa como na oxidação de contaminantes orgânicos. A primeira classe foi sintetizada a partir do precursor Filter Cake (FC), usado no processo de obtenção do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. A segunda classe foi obtida a partir do fosfato de nióbio ($\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), o qual é reconhecido pela sua elevada acidez. O tratamento hidrotérmico na presença de diferentes agentes (ácido oxálico ou peróxido de hidrogênio) proporcionou a alteração de propriedades associadas à morfologia, porosidade e acidez. Testes catalíticos de conversão de carboidratos foram realizados em diversas condições e demonstraram que as duas novas classes de catalisadores apresentaram significativo potencial catalítico em reações de desidratação de frutose em meio aquoso visando a obtenção de 5-HMF (5-hidróximetil-2-furanocarboxaldeído) e/ou ácido levulínico (ácido 4-oxopentanóico). Estes, são importantes insumos da indústria petroquímica. A utilização do catalisador PH12h forneceu um rendimento de 5-HMF de até 22 % em meio aquoso. Através da utilização do catalisador FOSFPH4h, rendimentos de 42 % para 5-HMF e 97 % de conversão foram obtidos. Além disso, esse último se mostrou mais estável em relação ao fosfato de nióbio *in natura*, podendo ser reutilizado por até 3 vezes com apenas uma pequena redução na sua atividade catalítica. Foram realizados também estudos de conversão da glicerina loira (resíduo proveniente da produção de biodiesel) utilizando os catalisadores baseados em fosfato de nióbio. Os resultados foram expressivos, sendo que uma conversão de até 80 % foi obtida utilizando o catalisador FOSFPH4h e como produto principal obteve-se o ácido fórmico, o qual é bastante desejável uma vez que é uma importante matéria-prima petroquímica. Por fim, a atividade dos materiais Filter Cake (FC), AO4h e PH12h foi avaliada na decomposição de azul de metileno (AM) em solução aquosa. Os processos Fenton heterogêneo e Fotocatálise foram empregados para esse propósito. Uma remoção de 87 % de AM foi alcançada em apenas 30 minutos utilizando o catalisador AO4h em um sistema reacional do tipo Fenton com uma concentração de corante de 50 ppm. Já a fotocatalise empregando radiação UV proporcionou uma remoção de 86 % de AM após 5 horas utilizando o catalisador AO4h.

Palavras Chave: Óxido de Nióbio, Fosfato de Nióbio, frutose, 5-hidróximetilfurfural, glicerol, oxidação.

ABSTRACT

This work reports the synthesis of two new classes of catalysts based on niobium and their application in both the conversion of molecules from biomass and the oxidation of organic contaminants. The first class was synthesized from the precursor Filter Cake (FC), used in the process of obtaining $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. The second class was obtained from the niobium phosphate ($\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), which is recognized by its high acidity. Hydrothermal treatment in the presence of different agents (oxalic acid or hydrogen peroxide) provided the alteration of properties associated with morphology, porosity, and acidity. Carbohydrate conversion catalytic tests were carried out under different conditions and demonstrated that the two new classes of catalysts showed significant catalytic potential in aqueous dehydration reactions of fructose in order to obtain 5-HMF (5-hydroxymethyl-2-Furancarboxaldehyde) and/or levulinic acid (4-oxopentanoic acid). They are important inputs for the petrochemical industry. The use of the PH12h catalyst allowed a 5-HMF yield of up to 22 % in aqueous media. By using the FOSFPH4h catalyst, yields of 42 % to 5-HMF and 97 % conversion were obtained. In addition, the latter proved to be more stable in relation to *in natura* niobium phosphate and could be reused for up to 3 times with only a small reduction in its catalytic activity. Studies on the conversion of crude glycerin (residue from biodiesel production) using the catalysts based on niobium phosphate were also carried out. The results were expressive and a conversion of up to 80 % was obtained using the catalyst FOSFPH4h. Formic acid was obtained as the main product, which is very desirable since it is an important petrochemical feedstock. Finally, the activity of Filter Cake (FC), AO4h and PH12h materials was evaluated in the decomposition of methylene blue (MB) in aqueous solution. The heterogeneous Fenton and Photocatalysis processes were used for this purpose. A removal of 87 % of MB was achieved in only 30 minutes using the AO4h catalyst in a Fenton-type reaction system with a dye concentration of 50 ppm. Photocatalysis employing UV radiation provided 86 % removal of MB after 5 hours using the AO4h catalyst.

Keywords: Niobium oxide, niobium phosphate, 5-hydroxymethylfurfural, fructose, glycerol, oxidation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ciclos de CO ₂ para os combustíveis derivados do petróleo e da biomassa. Adaptado de Dumesic (ALONSO; BOND; DUMESIC, 2010).....	27
Figura 2. Classes gerais de matérias-primas derivadas da biomassa.....	27
Figura 3. Composição da biomassa Lignocelulósica. Adaptado de Brown (WANG, K.; KIM; BROWN, 2014).	29
Figura 4. Produtos de valor agregado provenientes dos açúcares constituintes da biomassa. Adaptado de Dumesic et al (CHHEDA; HUBER; DUMESIC, 2007).	30
Figura 5. Rotas sintéticas para produção de combustíveis e químicos a partir do 5-HMF por: (i) rehidratação, (ii) oxidação, (iii) redução, (iv) hidrogenólise e (v) hidrogenação. BHM-THF : 2,5-bis(hidróximetil)-tetrahydrofurano; DF-THF : 2,5-diformiltetrahydrofurano; DMF : 2,5-dimetilfurano; MHM-THF : 5-metil-2-hidróximetiltetrahydrofurano; M-HMF : 5-metil-2-hidróximetilfurano; BHF : 2,5-bis(hidróximetil)furano; FDCA : ácido 2,5-furanodicarboxílico; DF : 2,5-diformilfurano; DMTHF : 2,5-dimetiltetrahydrofurano. Adaptado de Putten (VAN PUTTEN et al., 2013).....	31
Figura 6. Exemplo de fragmento da cadeia polimérica das huminas. Adaptado de Zandvoort et al. (VAN ZANDVOORT et al., 2015).....	32
Figura 7. Visão geral das reações que ocorrem durante a desidratação de frutose em meio aquoso sob condições ácidas. O quadrado em laranja apresenta o mecanismo de formação de 5-HMF e a caixa em verde mostra a decomposição de 5-HMF em ácido fórmico e levulínico. Adaptado de Dahlen (DAHLEN, 2012).....	34
Figura 8. Produtos de interesse tecnológico produzidos a partir de reações com a molécula de glicerol (KATRYNIOK et al., 2010).	36
Figura 9. Padrões de difração de raios X dos catalisadores sintetizados (* = Nb ₂ O ₅ (JCPDS - ICDD arquivo 27-1312); # = Nb ₃ O ₇ (OH) (JCPDS - ICDD arquivo 31-928) ◆= Nb ₂ O ₅ (JCPDS - ICDD arquivo 7-61)).(AO4h e AO12h: Filter Cake tratado hidrotermicamente na presença de Ácido Oxálico por 4 ou 12 h, respectivamente. PH4h e PH12h: Filter Cake tratado hidrotermicamente na presença de Peróxido de Hidrogênio por 4 ou 12 h, respectivamente. FC hidr : Filter Cake tratado hidrotermicamente apenas na presença de água).	51
Figura 10. Análise termogravimétrica em atmosfera de ar para os catalisadores baseados em nióbio. (AO4h e AO12h: Filter Cake tratado hidrotermicamente na presença de Ácido Oxálico por 4 ou 12 h, respectivamente. PH4h e PH12h: Filter Cake tratado hidrotermicamente na presença de Peróxido de Hidrogênio por 4 ou 12 h, respectivamente).	52
Figura 11. Esquema do papel do ácido oxálico no processo de desidratação do catalisador. Adaptado de Li (LI et al., 2011).	54
Figura 12. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras Filter Cake (FC) e FC hidrot.	55

Figura 13. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras AO4h, AO12h, PH4h, PH12h.	56
Figura 14. Distribuição de tamanho de partícula para o catalisador AO4h.....	57
Figura 15. Esquema do possível mecanismo de atuação do ácido oxálico. Adaptado de TRUONG <i>et al.</i> (TRUONG <i>et al.</i> , 2012).....	58
Figura 16. (a) Espectros Raman dos catalisadores Filter Cake, AO4h, AO12h, PH4h e PH12h.(b) Deconvolução das bandas na região de 500-800 cm^{-1}	59
Figura 17. (a) Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e (b) a respectiva distribuição de tamanho de poros dos catalisadores.	60
Figura 18. Perfis de TPD-NH ₃ para o precursor Filter Cake e os catalisadores sintetizados hidrotermicamente.	63
Figura 19. Espectros de infravermelho obtidos após a adsorção de piridina nos catalisadores.	66
Figura 20. Representação esquemática da adsorção da piridina nos sítios ácidos de a) Brønsted e b) Lewis.	67
Figura 21. Reação de desidratação de frutose na presença de diferentes catalisadores.(Condições reacionais: 0,1 g de catalisador, 130 °C, 2 h, 20 g.L^{-1} de frutose). .	69
Figura 22. Exemplo de cromatograma típico obtido através da utilização do catalisador PH12h na reação de desidratação de frutose em meio aquoso (T.I.C = do inglês total ion chromatogram).....	70
Figura 23. Influência da concentração de frutose na conversão e rendimento de 5-HMF utilizando uma temperatura de 130 °C, tempo de reação de 2 horas e 0,1 g de catalisador. ...	71
Figura 24. Influência da massa de catalisador na conversão de frutose e rendimento de 5-HMF utilizando uma temperatura de 130 °C, tempo de reação de 2 horas e 20 g L^{-1} de frutose.	72
Figura 25. Influência do tempo de reação na conversão de frutose e rendimento de 5-HMF utilizando 130 °C, concentração de açúcar de 20 g L^{-1} e 0,1 g do catalisador PH12h.....	74
Figura 26. Espectro de RMN ¹ H do produto obtido da reação de desidratação de frutose usando PH12h em meio aquoso após 2 h em 130 °C. (D ₂ O, 400 MHz). TSP-d ₄ foi usado como padrão interno.	75
Figura 27. Espectro de RMN ¹³ C para (a) reação de desidratação de frutose e (b) para o padrão de 5-HMF como comparação (D ₂ O, 400 MHz).....	76
Figura 28. Conversão de frutose e rendimento de 5-HMF utilizando 130 °C, concentração de açúcar de 20 g.L^{-1} , 0,1 g do catalisador PH12h, 2 horas de reação.	76
Figura 29. Perfis de TG e DTG obtidos em atmosfera de ar para o catalisador PH12h após 4 ciclos de reuso.....	77

Figura 30. a) Efeito do solvente no rendimento de 5-HMF. (Condições reacionais em DMSO: 130 °C, 2h, 10 mL de frutose em uma concentração de 20 g L ⁻¹ , 0,1 g de catalisador). b) Espectro de RMN ¹ H do produto da reação utilizando o catalisador PH12h (DMSO-d ₆ , 400 MHz). IS = sinal dos átomos de hidrogênio do padrão interno ácido gálico.....	78
Figura 31. Difrátogramas de raios X para o Fosfato de nióbio puro e os catalisadores tratados hidrotermicamente. (FOSFNb: Fosfato de Nióbio in natura; FOSF hidrot: Fosfato de Nióbio tratado hidrotermicamente na presença de água; FOSFOX4h e FOSFOX12h: Fosfato de Nióbio tratado hidrotermicamente na presença de Ácido Oxálico por 4 ou 12 h, respectivamente. FOSFPH4h e FOSFPH12h: Fosfato de Nióbio tratado hidrotermicamente na presença de Peróxido de Hidrogênio por 4 ou 12 h, respectivamente).....	82
Figura 32. a) Espectros na região do infravermelho para os catalisadores sintetizados e o precursor Fosfato de Nióbio. b) Deconvolução das bandas na região de 800-1400 cm ⁻¹	84
Figura 33. a) TG e b) DTA em atmosfera de ar dos catalisadores baseados em fosfato de nióbio.	86
Figura 34. a) Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ e (b) a respectiva distribuição de tamanho de poro dos catalisadores.	87
Figura 35. Esquema de um fragmento do fosfato de nióbio. Adaptado de Reguera et al.(REGUERA et al., 2004).	89
Figura 36. Representação esquemática da reação entre o peróxido de hidrogênio e o fosfato de nióbio. Adaptado de Moreno-Real et al. (MORENO-REAL et al., 1998).....	90
Figura 37. Espectros Raman dos catalisadores FOSFNb, FOSFOX4h, FOSFOX12h, FOSFPH4h, FOSFPH12h.	91
Figura 38. Perfis de TPD-NH ₃ para o precursor Fosfato de Nióbio e os catalisadores sintetizados hidrotermicamente.	92
Figura 39. Espectros de infravermelho obtidos após a adsorção da piridina nos catalisadores.	93
Figura 40. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos catalisadores.	95
Figura 41. Reações de desidratação da frutose em diferentes temperaturas utilizando 0,2 g de FOSFNb por 2 h e 20 g L ⁻¹ de frutose.	96
Figura 42. Influência do tempo de reação na conversão de frutose e rendimento de 5-HMF (Condições reacionais: temperatura de 140 °C, 20 g L ⁻¹ de frutose e 0,2 g de catalisador FOSFNb).....	97
Figura 43. Cromatogramas para as reações de desidratação de frutose (20 g L ⁻¹) realizadas em diferentes tempos na presença de 0,2 g de catalisador FOSFNb a 140 °C. (T.I.C = do inglês total ion chromatogram)	98
Figura 44. Influência da concentração de frutose na conversão e rendimento de 5-HMF usando 0,2 g de FOSFNb, temperatura de 140 °C e 3 h de reação.	99

Figura 45. Influência da massa de catalisador FOSFNb na conversão de frutose e rendimento de 5-HMF (temperatura de 140 °C e tempo de 3 h de reação).	100
Figura 46. Desempenho dos catalisadores na reação de desidratação de frutose em condições otimizadas (temperatura de 140 °C, 0,1 g de catalisador, 3 h de reação, 20 g L ⁻¹ de frutose).	101
Figura 47. Desempenho dos catalisadores na reação de desidratação de frutose utilizando uma temperatura de 140 °C, 0,2 g de catalisador, 2 h de reação e 20 g L ⁻¹ de açúcar.....	102
Figura 48. Testes de reuso para o catalisador FOSFNb (temperatura de 140 °C, 0,1 g de catalisador, 3 h de reação, 20 g L ⁻¹ de frutose).	104
Figura 49. Testes de reuso para o catalisador FOSFP4h (temperatura de 140 °C, 0,2 g de catalisador, 2 h de reação, 20 g L ⁻¹ de frutose).	104
Figura 50. Perfis de TG e DTG obtidos em atmosfera de ar para os catalisadores FOSFNb e FOSFP4h após 4 ciclos de reuso.....	106
Figura 51. Perfis cinéticos da reação de conversão de frutose em 5-HMF utilizando o catalisador FOSFNb.....	108
Figura 52. Perfis cinéticos da reação de conversão de frutose em 5-HMF utilizando o catalisador FOSFP4h.....	108
Figura 53. Determinação da energia de ativação através da equação de Arrhenius.	109
Figura 54. Desempenho catalítico dos materiais na reação de desidratação de frutose e glicose utilizando uma temperatura de 140 °C, 0,2 g de catalisador, 2 h de reação e 20 g L ⁻¹ de açúcar.	110
Figura 55. Esquema representativo da isomerização de glicose em frutose na presença do fosfato de nióbio. Adaptado de Ordonsky et al. (ORDOMSKY et al., 2013).	112
Figura 56. Análise termogravimétrica para glicerina loira.	112
Figura 57. Valores de conversão da glicerina loira e distribuição relativa de produtos obtidos com a utilização dos catalisadores baseados em fosfato de nióbio (Condições reacionais: temperatura de 150 °C, 0,1 g de catalisador, 2 h de reação, 18 mL de glicerina loira, 5 mL de H ₂ O ₂ 50 %).	113
Figura 58. Produtos obtidos através da desidratação/oxidação do glicerol. Adaptado de Deleplanque et al.(DELEPLANQUE et al., 2010).	114
Figura 59. Esquema simplificado da formação de acetais provenientes do glicerol. Adaptado de Agirre et al. e Mota et al.(AGIRRE et al., 2011; MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).	115
Figura 60. Influência da temperatura nos valores de conversão da glicerina loira e na distribuição relativa de produtos (Condições reacionais: temperatura de 200 °C, 0,1 g de catalisador, 2 h de reação, 18 mL de glicerina loira, 5 mL de H ₂ O ₂ 50 %).	116

Figura 61. Influência da concentração de H ₂ O ₂ nos valores de conversão da glicerina loira e na distribuição relativa de produtos (Condições reacionais: temperatura de 150 °C, 0,1 g de catalisador FOSFPH4h, 18 mL de glicerina loira, 2 h de reação.)	117
Figura 62. Representação esquemática da importância do peróxido de hidrogênio como agente oxidante. Adaptado de Oliveira et al. (OLIVEIRA et al., 2012).	117
Figura 63. Influência do tempo nos valores de conversão da glicerina loira e na distribuição relativa de produtos (Condições reacionais: temperatura de 150 °C, 0,1 g de catalisador FOSFPH4h, 18 mL de glicerina loira, 5 mL de H ₂ O ₂ 50 %).	118
Figura 64. Espectros de UV-vis reflectância difusa dos catalisadores FC, AO4h e PH12h. 123	
Figura 65. Difratoograma de raios X obtidos em uma velocidade de 1° min ⁻¹ para os catalisadores (* = Nb ₂ O ₅ (JCPDS - ICDD arquivo 27-1312); ♦ = Nb ₂ O ₅ (JCPDS - ICDD arquivo 30-872) # = Nb ₂ O ₅ (JCPDS - ICDD arquivo 19-862)).	124
Figura 66. (a) Fotodegradação de azul de metileno em solução aquosa em função do tempo de exposição à radiação UV utilizando os catalisadores FC, AO4h e PH12h. (b) Representação esquemática do par elétron-buraco. (c) Curvas de absorção no Uv/vis do azul de metileno versus o tempo de irradiação UV para AO4h e (d) PH12h.	126
Figura 67. Estrutura da molécula do corante Azul de Metileno.	128
Figura 68. (a) Cinética de degradação de azul de metileno (50 mg L ⁻¹) na presença de H ₂ O ₂ utilizando os catalisadores FC, AO4h e PH12h e (b) os respectivos espectros na região UV/visível para as reações do tipo Fenton utilizando o catalisador PH12h.	128

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resultados semi-quantitativos (%) da composição química do Filter Cake e valores de desvio padrão obtidos através da técnica de fluorescência de raios X por energia dispersiva.	51
Tabela 2: Número de sítios ácidos, área superficial específica, volume total de poros dos catalisadores e constante C.	62
Tabela 3. Áreas das bandas correspondentes às vibrações da piridina coordenada e da piridina protonada.	67
Tabela 4. Reações de desidratação da frutose em diferentes temperaturas utilizando 0,1g do catalisador PH12h e 2h de reação.	73
Tabela 5. Valores de área superficial específica, volume total de poros dos catalisadores e acidez total obtida por TPD-NH ₃	89
Tabela 6. Áreas da banda em 1540 cm ⁻¹ , correspondente às vibrações da piridina protonada.	94

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

5-HMF	5-hidróximetil-2-furanocarboxaldeído ou 5-hidróximetilfurfural
AM	Azul de metileno
BET	Brunauer, Emmet e Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
DFT	Teoria Funcional de Densidade (Density Functional Theory)
DRX	Difração de raios X
DTA	Análise térmica diferencial (Differential Thermal Analysis)
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (Gas Chromatography – Mass Spectrometry)
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência (High Performance Liquid Chromatography)
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry)
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
POAs	Processos Oxidativos Avançados
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
TG	Análise termogravimétrica (Thermogravimetric analysis)
TOC	Carbono Orgânico Total (Total Organic Carbon)

Sumário

1. INTRODUÇÃO	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1 Nióbio	22
2.2 Síntese hidrotérmica.....	23
2.3 Biomassa e a obtenção de intermediários químicos	26
2.4 Fotocatálise e reações do tipo Fenton aplicados à degradação de contaminantes orgânicos	36
3. OBJETIVOS	43
4. ESTUDO DOS CATALISADORES OBTIDOS A PARTIR DO FILTER CAKE	45
4.1 Parte Experimental.....	45
4.1.1 Síntese dos Catalisadores	45
4.1.1.1 Tratamento com Ácido oxálico.....	46
4.1.1.2 Tratamento com H ₂ O ₂	46
4.1.2 Caracterização dos catalisadores.....	47
4.1.3 Testes Catalíticos	49
4.1.3.1 Reações de desidratação de frutose em meio aquoso	49
4.1.3.2 Caracterização dos produtos obtidos através das reações de desidratação de carboidratos.....	49
4.1.3.3 Reações de desidratação de frutose em DMSO	50
4.2 Resultados e Discussões	50
4.2.1 Caracterização dos catalisadores.....	50
4.2.2 Testes Catalíticos	67
4.2.2.1 Influência da Concentração de Frutose.....	71
4.2.2.2 Influência da quantidade de Catalisador	72
4.2.2.3 Influência da Temperatura	72
4.2.2.4 Influência do Tempo de Reação	73
4.2.2.5 Testes de reuso	76
4.2.2.6 Reações de desidratação de frutose utilizando DMSO como solvente.....	77
4.3 Conclusões Parciais	79
5. ESTUDO DOS CATALISADORES OBTIDOS A PARTIR DO FOSFATO DE NIÓBIO	80
5.1 Parte Experimental.....	80
5.1.1 Síntese dos Catalisadores	80
5.1.2 Caracterização dos catalisadores.....	81
5.1.3 Testes Catalíticos	81

5.1.3.1	Reações de desidratação de carboidratos em meio aquoso.....	81
5.1.3.2	Caracterização dos produtos obtidos através das reações de desidratação de carboidratos.....	81
5.1.3.3	Reações de conversão da glicerina loira	81
5.1.3.4	Caracterização dos produtos obtidos através das reações de conversão da glicerina loira	81
5.2	Resultados e Discussões	82
5.2.1	Caracterização dos catalisadores.....	82
5.2.2	Testes Catalíticos	96
5.2.2.1	Influência da Temperatura	96
5.2.2.2	Influência do Tempo de Reação	97
5.2.2.3	Influência da Concentração de Frutose.....	99
5.2.2.4	Influência da quantidade de Catalisador	99
5.2.2.5	Desempenho catalítico dos materiais tratados hidrotermicamente	100
5.2.2.6	Testes de Reuso.....	103
5.2.2.7	Estudo Cinético.....	107
5.2.2.8	Desidratação de glicose.....	109
5.2.2.9	Estudos de conversão catalítica da glicerina loira	112
5.3	Conclusões Parciais	118
6.	ESTUDO DOS CATALISADORES OBTIDOS A PARTIR DO FILTER CAKE EM REAÇÕES DO TIPO FENTON E FOTOCATÁLISE.....	121
6.1	Parte Experimental.....	121
6.1.1	Síntese dos Catalisadores	121
6.1.2	Caracterização dos Catalisadores.....	121
6.1.3	Fotocatálise e reações do tipo Fenton	122
6.2	Resultados e Discussões	123
6.2.1	Caracterização dos Catalisadores.....	123
6.2.2	Testes Catalíticos : Fotocatálise e reações do tipo Fenton.....	125
6.3	Conclusões Parciais	130
7.	CONCLUSÃO GERAL.....	131
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	133
9.	APÊNDICES.....	140
9.1	Artigo Publicado - Enhanced catalytic activity for fructose conversion on nanostructured niobium oxide after hydrothermal treatment: Effect of morphology and porous structure.....	140

9.2 Artigo Publicado - Nanostructured niobium oxide synthesized by a new route using hydrothermal treatment: High efficiency in oxidation reactions	141
9.3 Curvas analíticas para quantificação da concentração de 5-HMF e ácido levulínico..	142

1. INTRODUÇÃO

A investigação da performance catalítica de materiais baseados em nióbio tem apresentado resultados expressivos em diversos tipos de reações. Elevada acidez e estabilidade dos sítios catalíticos em meio aquoso são algumas das propriedades que têm despertado o interesse dos grupos de pesquisa nos últimos anos (HAYASHI *et al.*, 2011).

Apesar de diversas metodologias de síntese para a obtenção do óxido de nióbio e do fosfato de nióbio serem bem estabelecidas na literatura, novos estudos vêm sendo conduzidos para a obtenção desses materiais em escala nanométrica e com morfologia controlada. Esse interesse decorre do fato de que as propriedades físico-químicas dos nanomateriais podem ser significativamente diferentes. Além da possibilidade das nanoestruturas exibirem maior área superficial, o arranjo dos átomos nas faces, arestas e vértices pode ser muito diferente do material em sua forma mássica (*bulk*) e conseqüentemente, proporcionar atividades e seletividades únicas nas reações químicas catalisadas (ZHAO, Y.; ZHOU; *et al.*, 2012).

Diante disso, o tratamento hidrotérmico vem se apresentando como uma metodologia de síntese adequada por permitir a obtenção de nanomateriais com significativo grau de cristalinidade e morfologia controlada em condições relativamente brandas. Como exemplo, nanobastões, nanoesferas e outras configurações morfológicas vêm sendo descritas para o Nb₂O₅ nanoestruturado (WEI; LUO; WEI, 2009),(LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014).

Diante desse contexto, esse trabalho teve como propósito sintetizar hidrotermicamente novos materiais baseados no Filter Cake (FC) e no Fosfato de Nióbio e avaliar a influência dos agentes ácido oxálico e peróxido de hidrogênio sobre as características porosas, acidez e morfologia. FC é um intermediário industrial obtido antes da purificação necessária até obtenção do ácido nióbico (Nb₂O₅.nH₂O). Seu uso como material precursor para a síntese de catalisadores contendo nióbio pode levar a novas características estruturais e propriedades catalíticas a um custo muito menor. Os catalisadores preparados foram testados na conversão

de frutose em meio aquoso para obtenção de produtos de maior interesse, tais como 5-hidróximetil-2-furanocarboxaldeído, também denominado na literatura como 5-hidróximetilfurfural (5-HMF). A escolha desse meio reacional tem por base a necessidade de se desenvolver novas rotas para a produção de commodities químicos a partir de fontes renováveis, tais como a biomassa, a qual vem apresentando crescente importância dentre as fontes de energia no mundo. O potencial da biomassa relaciona-se à produção de combustíveis líquidos e produtos de origem do setor petroquímico, além de se apresentar como a fonte de energia mais promissora para diminuir as emissões de gases do efeito estufa (HUBER; IBORRA; CORMA, 2006; PETRUS; NOORDERMEER, 2006).

Outra rota catalítica avaliada foi a conversão de glicerol empregando os catalisadores baseados em fosfato de nióbio. O interesse na mesma decorre do aumento da produção de biodiesel com a consequente produção de glicerol, gerado como subproduto. Espera-se que tal molécula se torne uma das maiores plataformas químicas, tendo sido identificada recentemente como um importante *building block** para as futuras biorrefinarias (WERPY *et al.*, 2004). Dessa forma, a conversão do glicerol em produtos de maior interesse pode garantir maior sustentabilidade ao setor de biodiesel além de fornecer um destino mais rentável para o glicerol.

As comprovadas propriedades catalíticas do óxido de nióbio bem como a sua disponibilidade tornam justificáveis o grande interesse em se estudar o comportamento desse material em diferentes processos, dentre os quais pode-se ressaltar os Processos Oxidativos Avançados (POAs). Eles se baseiam na geração do radical hidroxila (OH•), espécie altamente oxidante, para degradação de contaminantes orgânicos visando a sua total mineralização (CO₂ e H₂O).

**Building block*: é a denominação dada às moléculas simples, a partir das quais produtos mais complexos são sintetizados.

Diante disso, essa tese também teve como propósito avaliar o potencial dos materiais baseados no Filter Cake em reações de degradação de contaminantes orgânicos utilizando a molécula modelo azul de metileno. Para tanto, empregou-se dois dos sistemas reacionais mais utilizados dentre os POAs: sistema do tipo Fenton e também Fotocatálise. A existência de poucos estudos referentes ao Nb_2O_5 para aplicações fotocatalíticas torna seu uso de considerável interesse para uma melhor compreensão do seu mecanismo de ação e vantagens sobre os fotocatalisadores já estabelecidos (ZHAO, Y.; ELEY; *et al.*, 2012). Ressalta-se ainda que a escolha do sistema do tipo Fenton é justificada pela possível geração de grupos peroxo, após o tratamento hidrotérmico com H_2O_2 , o que pode conferir um bom desempenho catalítico no tipo de sistema avaliado.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Nióbio

A presença de nióbio em superligas metálicas do setor aeroespacial bem como sua aplicação em aços de alta resistência (usados na fabricação de automóveis e de tubulações para transmissão de gás sob alta pressão) demonstram a importância que esse metal vem desempenhando em indústrias de alta tecnologia (CBMM, 2017).

Dentro desse contexto, o Brasil detém mais de 90 % das reservas mundiais exploráveis de nióbio, sendo ainda o seu maior produtor e exportador. Dessa forma, o desenvolvimento de novos compostos baseados em nióbio para uso em diferentes setores industriais se torna um tópico de importância estratégica para o desenvolvimento do país (DE LIMA, 2010).

No âmbito da catálise heterogênea, observa-se que sistemas baseados em nióbio têm desempenhado importante papel catalítico em várias reações podendo atuar como fase ativa, dopante e também como suporte. Características especiais tais como propriedade redox, fotossensibilidade, elevada acidez e forte interação metal-suporte tem feito com que esses sistemas, especialmente o óxido de nióbio e o fosfato de nióbio, apresentem elevado desempenho catalítico nos mais variados tipos de reação (ZIOLEK, M, 2003).

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é um sólido branco estável em ar e insolúvel em água, formado por octaedros geralmente distorcidos de NbO_6 coordenados a tetraedros de NbO_4 (JEHNG, J.-MIRN; WACHS, 1990). Em sua forma hidratada ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) o óxido de nióbio exibe acidez elevada, a qual é equivalente a 70 % daquela do ácido sulfúrico (TANABE, 1987).

Com objetivo de aumentar a acidez de Brønsted, muitos estudos reportam a modificação do Nb_2O_5 com ácido fosfórico, resultando no fosfato de nióbio. Em alguns casos, o NbCl_5 é também utilizado como precursor (WEST; BRADEN; DUMESIC, 2009).

O fosfato de nióbio ($\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) apresenta uma estrutura similar ao Nb_2O_5 , porém sua acidez é ainda mais elevada. Ele é constituído por octaedros distorcidos de NbO_6 conectados a tetraedros de PO_4 (ZIOLEK, M, 2003). Nessas estruturas, os grupos terminais P-OH são sítios ácidos de Brønsted mais fortes que os grupos Nb-OH (ARMAROLI *et al.*, 2000).

Várias metodologias de síntese do óxido de nióbio e do fosfato de nióbio vêm sendo descritas na literatura. Porém, muitos estudos têm focado a obtenção de nanopartículas com elevada área superficial e com estrutura e morfologia controladas (nanobastões, nanofios e nanopratos) (CVELBAR *et al.*, 2005; FAN *et al.*, 2013; LEITE *et al.*, 2006).

Dentre as metodologias de síntese visando a obtenção de nanopartículas de nióbio, pode-se citar como exemplo o método sol-gel seguido de calcinação ou o método de precipitação em solução aquosa de amônia. Entretanto, a cristalização promovida sob condições hidrotérmicas tem se mostrado com uma boa estratégia na obtenção de nanocristais de óxidos metálicos por utilizar temperaturas e condições reacionais mais amenas (BRAYNER; BOZON-VERDURAZ, 2003; CAMARGO; DANCINI, 2013; RISTIĆ; POPOVIĆ; MUSIĆ, 2004; ZHOU *et al.*, 2008).

2.2 Síntese hidrotérmica

A síntese hidrotérmica tem se apresentado como uma das ferramentas mais importantes para a obtenção de materiais nanoestruturados. O interesse em se utilizar materiais em tal escala relaciona-se às novas propriedades adquiridas, as quais podem determinar a eficiência do material para uma aplicação específica.

A síntese hidrotérmica pode ser definida como um sistema que utiliza uma solução aquosa na presença de temperatura e pressão elevadas, possibilitando a dissolução e

recristalização de materiais que são relativamente insolúveis sob condições normais (BYRAPPA; ADSCHIRI, 2007).

Como o sistema opera em pressões elevadas, o solvente se mantém em estado líquido em temperaturas maiores que seu ponto de ebulição, o que possibilita uma maior solubilidade do material precursor. Outra característica importante é que a cristalização ocorre usualmente em temperaturas mais baixas do que aquelas dos processos de calcinação (CUSHING; KOLESNICHENKO; CONNOR, 2004; FENG; XU, 2001).

Diante disso, diversos trabalhos na literatura têm utilizado o método hidrotérmico como uma rota de síntese para obtenção de materiais nanoestruturados baseados em nióbio.

A obtenção de nanobastões de Nb₂O₅ foi descrita por Luo *et al.* (WEI; LUO; WEI, 2009) utilizando como precursor nióbio metálico em água. O tratamento foi realizado por um período de 3 a 30 dias utilizando uma temperatura de 200 °C. Os nanobastões obtidos apresentaram alta cristalinidade e um diâmetro de até 50 nm.

Nanopartículas de Nb₂O₅ também foram sintetizadas por outro grupo de pesquisa (LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014) empregando o oxalato amoniacal de nióbio (NH₄[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)₂]·nH₂O) como precursor na presença de peróxido de hidrogênio e água. A influência do tempo de tratamento hidrotérmico (2 a 24 h) e da temperatura (100 a 175 °C) foi avaliada. Os materiais obtidos apresentaram diferentes morfologias (esférica ou nanobastões), com área superficial específica na faixa de 129 a 199 m²g⁻¹ e tamanho de partícula variando de 30 a 40 nm.

A obtenção de nanobastões de um óxido hidróxido de nióbio (Nb₃O₇(OH)) foi descrita por Zhang *et al.* (ZHANG, H. *et al.*, 2012). NbCl₅ foi utilizado como precursor em uma solução aquosa de HCl. O tratamento hidrotérmico realizado a 210 °C por 24 horas possibilitou a obtenção de um material com área superficial de 104 m²g⁻¹ e diâmetro e comprimento médios de 22 nm e 230 nm, respectivamente.

Existem ainda vários estudos referentes à síntese hidrotérmica de Nb₂O₅ usando soluções alcalinas, onde os autores utilizam principalmente ácido nióbio e oxalato de nióbio como precursores (ZHU *et al.*, 2006).

Os exemplos apresentados ilustram, portanto, a versatilidade do método hidrotérmico em que diversas condições reacionais e precursores são passíveis de serem utilizados.

Como mencionado anteriormente, a síntese do fosfato de nióbio é usualmente realizada através da modificação do Nb₂O₅ ou do NbCl₅ com ácido fosfórico. Alguns trabalhos realizam ainda em uma segunda etapa o tratamento hidrotérmico na presença de lauril sulfato de sódio ou brometo de cetiltrimetilamônio como agente direcionador de estrutura (ZHANG, YU *et al.*, 2015),(REIS *et al.*, 2012). Nesses casos, os materiais apresentaram um caráter amorfo com área superficial específica na faixa de 110 a 290 m²g⁻¹.

Recentemente, vários estudos têm reportado o uso de pequenas moléculas orgânicas coordenantes, tais como ácido oxálico, por possibilitarem um melhor controle da nucleação e morfologia na síntese hidrotérmica de nanomateriais baseados em TiO₂ e WO₃ objetivando sua aplicação na fotocatalise (LI *et al.*, 2011; TRUONG *et al.*, 2012).

Esse mesmo agente direcionador de estrutura foi empregado também na síntese hidrotérmica de óxido de nióbio, possibilitando a obtenção de materiais nanocristalinos que apresentaram uma estrutura do tipo em camadas (MURAYAMA *et al.*, 2014).

A utilização de peróxido de hidrogênio em condições hidrotérmicas apresenta-se também como uma boa estratégia de síntese, visto que o mesmo possui como vantagem o fato de que água e oxigênio são os únicos produtos de degradação e, portanto, pode ser considerado um método de síntese limpo. Além disso, o peróxido de hidrogênio se associa facilmente a metais de transição tais como Mo(VI), V(V), Nb(V) e W(VI), resultando em espécies metal-peroxo ou metal-hidroperoxo, as quais têm recebido considerável atenção

devido à sua importância em uma variedade de processos industriais por apresentarem a habilidade de liberar oxigênio em sua forma ativa (BAYOT; DEVILLERS, 2006).

A presença dos grupos peroxo juntamente com a acidez da nióbia pode permitir ainda a obtenção de um material bifuncional e possibilitar elevada atividade catalítica em reações de desidratação-oxidação (PRADO, N. T. *et al.*, 2010).

2.3 Biomassa e a obtenção de intermediários químicos

O cenário mundial referente ao consumo e à demanda de produtos baseados em combustíveis fósseis tem demonstrado a necessidade imperativa de se desenvolver novas tecnologias capazes de utilizar recursos renováveis.

Dessa forma, a utilização da biomassa para a obtenção de intermediários químicos e combustíveis tem emergido como uma importante área de pesquisa nos últimos anos devido ao fato da mesma ser uma fonte renovável de carbono e de grande abundância. Apresenta o benefício de não contribuir para a emissão adicional de gases do efeito estufa, visto que o CO₂ liberado durante o processo de conversão de energia é consumido pela mesma através do processo de fotossíntese, conforme ilustrado nos ciclos de CO₂ para os combustíveis derivados do petróleo e da biomassa (Figura 1) (DE ALMEIDA *et al.*, 2010; WANG, T.; NOLTE; SHANKS, 2014).

As matérias-primas provenientes da classe “Amido” são aquelas que consistem em polissacarídeos de glicose unidos por ligações α -glicosídicas, tais como amilase e amilopectina, que são facilmente hidrolisadas nos monômeros dos açúcares constituintes (ALONSO; BOND; DUMESIC, 2010).

As matérias-primas da classe “triglicerídeos” correspondem à ácidos graxos e glicerol derivados de fontes vegetais e animais (ALONSO; BOND; DUMESIC, 2010).

Já a biomassa lignocelulósica é a classe mais abundante da biomassa, uma vez que contribui para a integridade estrutural das plantas. Por sua vez, a biomassa lignocelulósica é constituída por três diferentes frações: lignina, celulose e hemicelulose (ALONSO; BOND; DUMESIC, 2010).

A fração lignina da biomassa corresponde a um polímero amorfo composto por estruturas fenilpropano metoxiladas, tais como os álcoois coniferil, sinapil e coumaril. Ela fornece rigidez estrutural e hidrofobicidade ao sistema vascular para o transporte de água e solutos. A lignina rodeia as frações de celulose e hemicelulose, como apresentado na Figura 3 (ALONSO; BOND; DUMESIC, 2010).

A fração de hemicelulose da biomassa lignocelulósica é um polímero amorfo, geralmente composto por cinco diferentes monômeros de açúcares: D-xilose, L-arabinose, D-galactose, D-glicose e D-manose, sendo a xilose a mais abundante (ALONSO; BOND; DUMESIC, 2010).

A terceira fração corresponde à celulose, a qual é um polímero de glicose cujos monômeros são unidos através de ligações β -glicosídicas, conferindo à estrutura uma cristalinidade substancial que impede a hidrólise. A celulose é tipicamente isolada dentro da matriz complexa de lignina / hemicelulose e é bastante inacessível à hidrólise na biomassa não tratada previamente (ALONSO; BOND; DUMESIC, 2010).

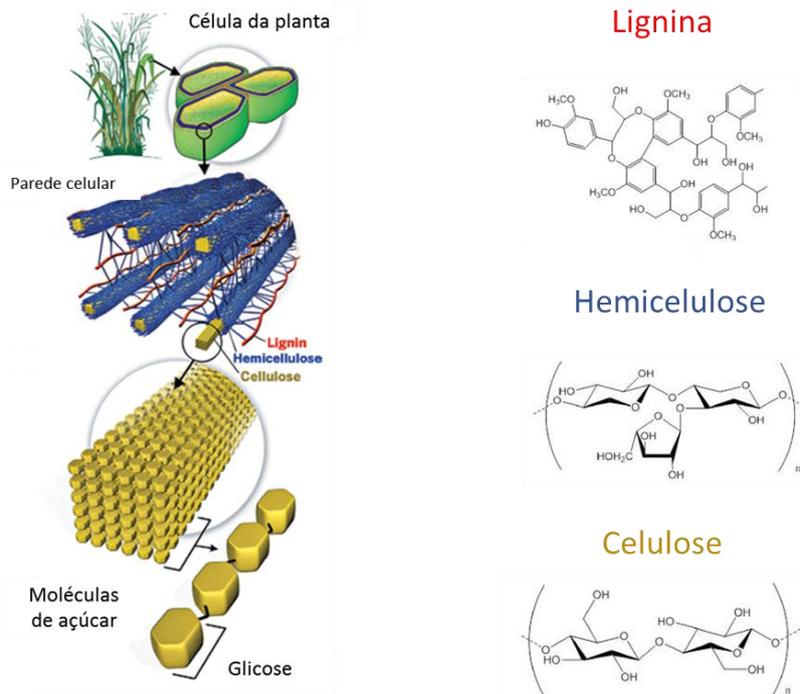


Figura 3. Composição da biomassa Lignocelulósica. Adaptado de Brown (WANG, K.; KIM; BROWN, 2014).

Com uma composição baseada em grandes cadeias de carboidratos ricos em oxigênio, propriedades como baixa volatilidade, baixa estabilidade térmica e alto grau de funcionalidade impõe grande desafio, já que são opostas àquelas apresentadas pelos constituintes do petróleo (CHHEDA; HUBER; DUMESIC, 2007).

Em termos de produção de intermediários químicos, o petróleo é pouco funcionalizado, necessitando de rotas complexas, porém já otimizadas de oxidação, aminação, hidratação, etc. para a adição de grupos funcionais. Em contrapartida, a biomassa requer métodos capazes de remover seu excesso de funcionalidade e para isso são empregados métodos de desidratação, hidrogenólise, hidrogenação, etc. Tais métodos ainda estão em estudo e, portanto, surgem como uma oportunidade de desenvolvimento científico e tecnológico.

Grande parte dos intermediários importantes para a indústria química pode ser produzida através dos açúcares derivados da biomassa, conforme esquematizado na Figura 4.

Essa variedade de compostos pode servir não só para fornecer uma parte dos produtos derivados do petróleo como também para estabelecer um novo conjunto de produtos químicos com propriedades análogas, ou até mesmo superiores às das dos petroquímicos atuais.

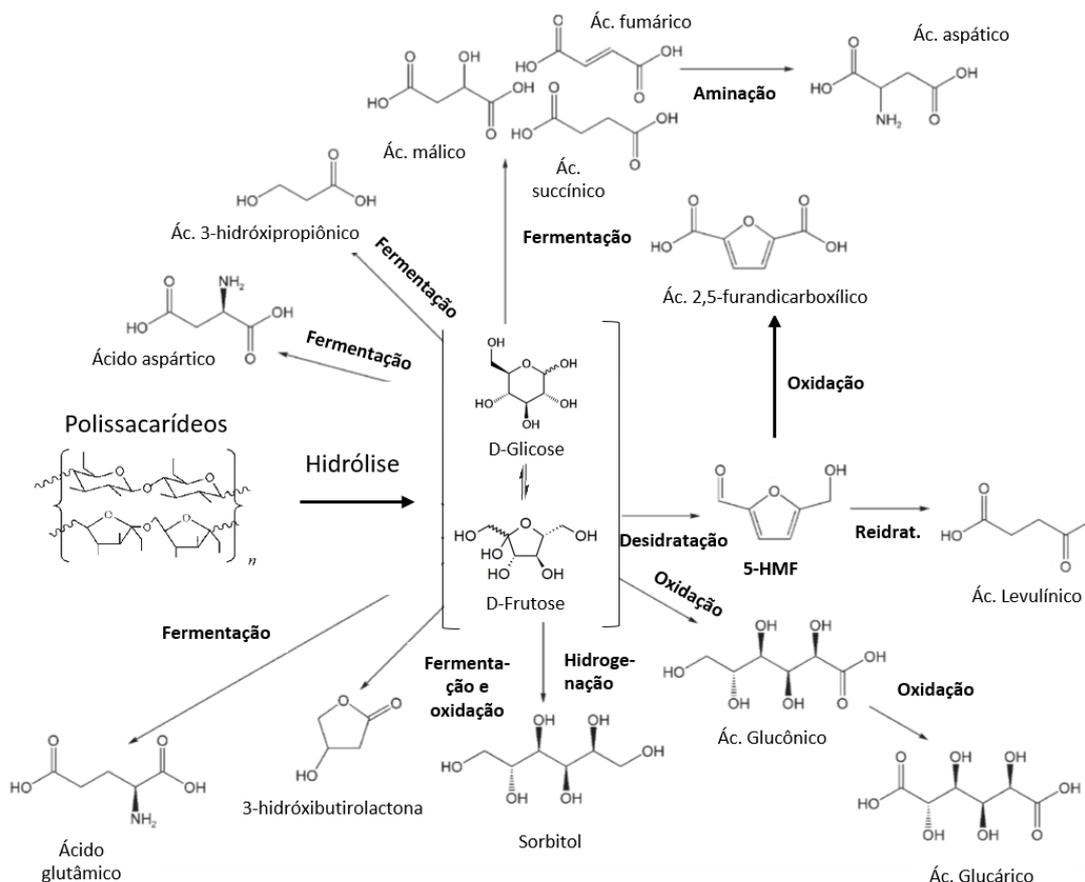


Figura 4. Produtos de valor agregado provenientes dos açúcares constituintes da biomassa. Adaptado de Dumesic et al (CHHEDA; HUBER; DUMESIC, 2007).

Dentre as rotas apresentadas, a desidratação de carboidratos leva à formação de compostos furânicos tais como furano-2-carboxaldeído (furfural) e 5-hidróximetil-2-furanocarboxaldeído ou 5-hidróximetilfurfural (5-HMF), os quais são intermediários chave para a obtenção de vários produtos de interesse (VAN PUTTEN *et al.*, 2013).

O 5-HMF é um composto constituído por um anel furânico contendo um grupo aldeído e um grupo hidróximetil nas posições 2 e 5. Ele pode ser obtido através de três

reações de desidratação de carboidratos C-6 derivados da biomassa, podendo atuar como um intermediário químico verde para obter uma ampla faixa de compostos atualmente provenientes do petróleo (Figura 5) (VAN PUTTEN *et al.*, 2013).

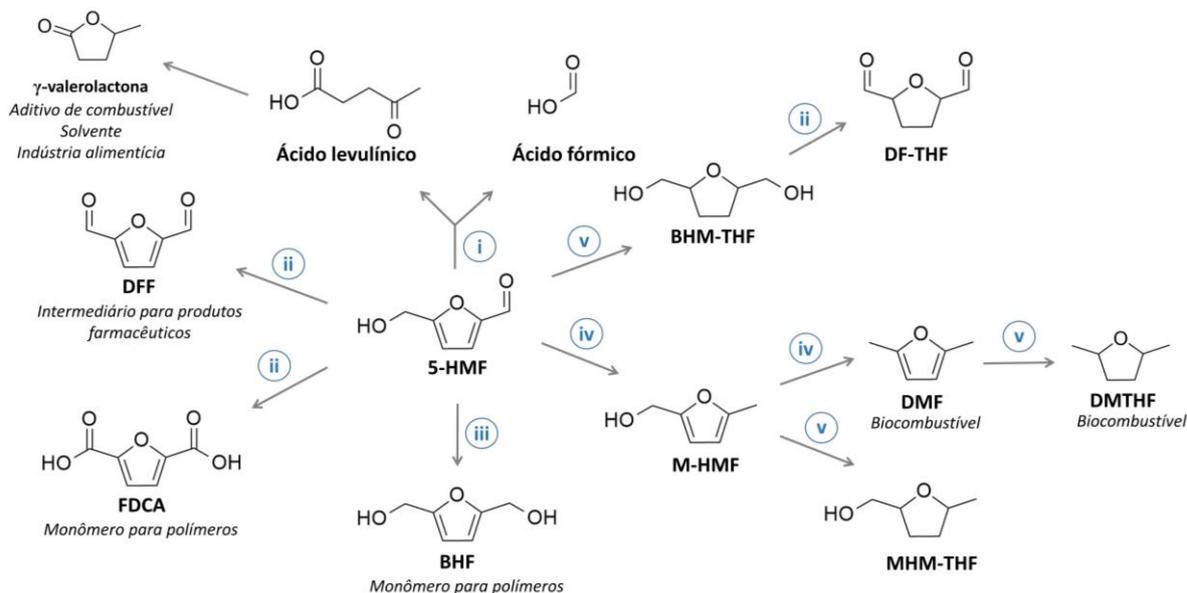


Figura 5. Rotas sintéticas para produção de combustíveis e químicos a partir do 5-HMF por: (i) rehidratação, (ii) oxidação, (iii) redução, (iv) hidrogenólise e (v) hidrogenação. **BHM-THF**: 2,5-bis(hidróximetil)-tetrahydrofurano; **DF-THF**: 2,5-diformiltetrahydrofurano; **DMF**: 2,5-dimetilfurano; **MHM-THF**: 5-metil-2-hidróximetiltetrahydrofurano; **M-HMF**: 5-metil-2-hidróximetilfurano; **BHF**: 2,5-bis(hidróximetil)furano; **FDCA**: ácido 2,5-furanodicarboxílico; **DFF**: 2,5-diformilfurano; **DMTHF**: 2,5-dimetiltetrahydrofurano. Adaptado de Putten (VAN PUTTEN *et al.*, 2013).

A reidratação do 5-HMF possibilita a obtenção de ácido levulínico e ácido fórmico, os quais são commodities químicos. Além disso, o ácido levulínico é o precursor do combustível líquido γ -valerolactona. A oxidação do grupo hidróximetil permite a obtenção do 2,5-diformilfurano (DFF) e ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA). FDCA é de particular interesse como substituto polimérico para os ácidos tereftálico e isoftálico os quais são usados para obter poliamidas, poliésteres e poliuretanos (SIANKEVICH *et al.*, 2014).

A redução leva ao 2,5-bis(hidróximetil)furano (BHF), enquanto que a hidrogenação forma 2,5-bis(hidróximetil)-tetrahydrofurano (BHM-THF) com conseqüente conversão à 2,5-diformiltetrahydrofurano (DF-THF) através de uma rota de oxidação. Esses produtos podem

sofrer condensação para gerar polímeros que podem ser convertidos posteriormente em alcanos líquidos (CHHEDA; DUMESIC, 2007).

A hidrogenólise leva a obtenção de 5-metil-2-hidróximetilfurano (M-HMF) e 2,5-dimetilfurano (DMF). Esse último apresenta alta densidade de energia, baixa volatilidade e imiscibilidade com água, despertando grande interesse para utilização como combustível (ROMÁN-LESHKOV *et al.*, 2007).

Dessa forma, o real valor do 5-HMF está na sua capacidade de transformação em inúmeros compostos úteis através de simples reações químicas.

Ressalta-se que 5-HMF também pode sofrer indesejável degradação e polimerização para formar polímeros conhecidos como huminas, através de reação com ele próprio e com outros monossacarídeos (ROSATELLA *et al.*, 2011). Estudos prévios indicam que as huminas consistem de uma cadeia polimérica rica em anéis furânicos contendo diferentes grupos oxigenados (Figura 6) (TSILOMELEKIS *et al.*, 2016; VAN ZANDVOORT *et al.*, 2015).

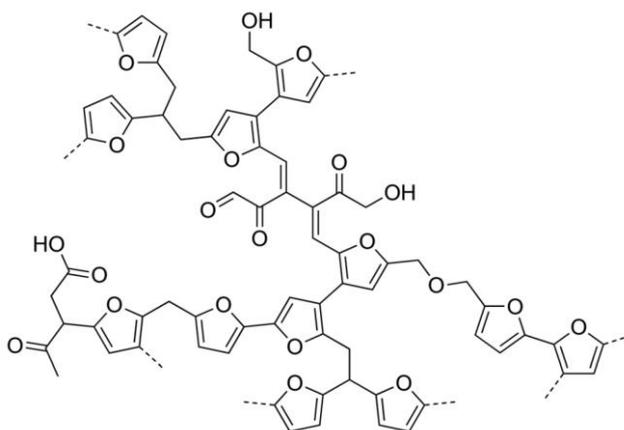


Figura 6. Exemplo de fragmento da cadeia polimérica das huminas. Adaptado de Zandvoort *et al.* (VAN ZANDVOORT *et al.*, 2015).

É importante ressaltar que devido à natureza randômica e à dificuldade em determinar a abundância relativa das ligações, o fragmento apresentado não deve ser visto como uma “unidade de repetição”. Em vez disso, ele apresenta os vários tipos de ligações que se

acredita estar presente na estrutura (VAN ZANDVOORT *et al.*, 2015). Devido às características apresentadas, é muito difícil obter uma estrutura molecular precisa e quantificar a formação de huminas devido à variedade de polímeros que são formados com diferentes pesos moleculares (XU *et al.*, 2015).

No que diz respeito ao mecanismo da reação de desidratação de açúcares, vários estudos têm sido propostos na literatura, porém não há um caminho conclusivo até então (WANG, T.; NOLTE; SHANKS, 2014).

De maneira geral, a desidratação de frutose à 5-HMF é reportada por duas rotas: cíclica e acíclica (Figura 7).

Haworth (HAWORTH; JONES, 1944) e Antal (ANTAL; MOK; RICHARDS, 1990) apresentaram, independentemente, fortes evidências favorecendo a rota cíclica através da formação do intermediário catiônico cíclico frutofuranosil.

Inicialmente, ocorre a protonação do grupo hidroxila mais básico, aquele diretamente ligado ao anel na posição alfa ao oxigênio (1). A ligação C2-OH₂⁺ se rompe, liberando água como um bom grupo abandonador. Dessa forma, a primeira etapa de desidratação resulta no cátion frutofuranosil (2). A deprotonação seguinte resulta no intermediário enol (3), o qual está em equilíbrio com a correspondente forma ceto (4). Subsequentemente, tanto C4-OH quanto C3-OH podem sofrer desidratação, resultando nos intermediários 5a ou 5b. Finalmente, a última etapa de desidratação resulta na formação do 5-HMF.

Alternativamente, Wolfrom (WOLFROM; SCHUETZ; CAVALIERI, 1948), Berry (SHAW; TATUM; BERRY, 1967) e Moreau (MOREAU, C *et al.*, 1996) argumentaram em favor da formação de 5-HMF através de um mecanismo de cadeia aberta, ocorrendo através da forma ceto acíclica da frutose (6), que está em equilíbrio com o tautômero enol (7). A primeira desidratação leva à formação do intermediário (8) e subsequentemente ao

intermediário insaturado (10) através da segunda desidratação. Finalmente, a abstração da terceira molécula de água leva à formação do 5-HMF com estrutura anelar de 5 membros.

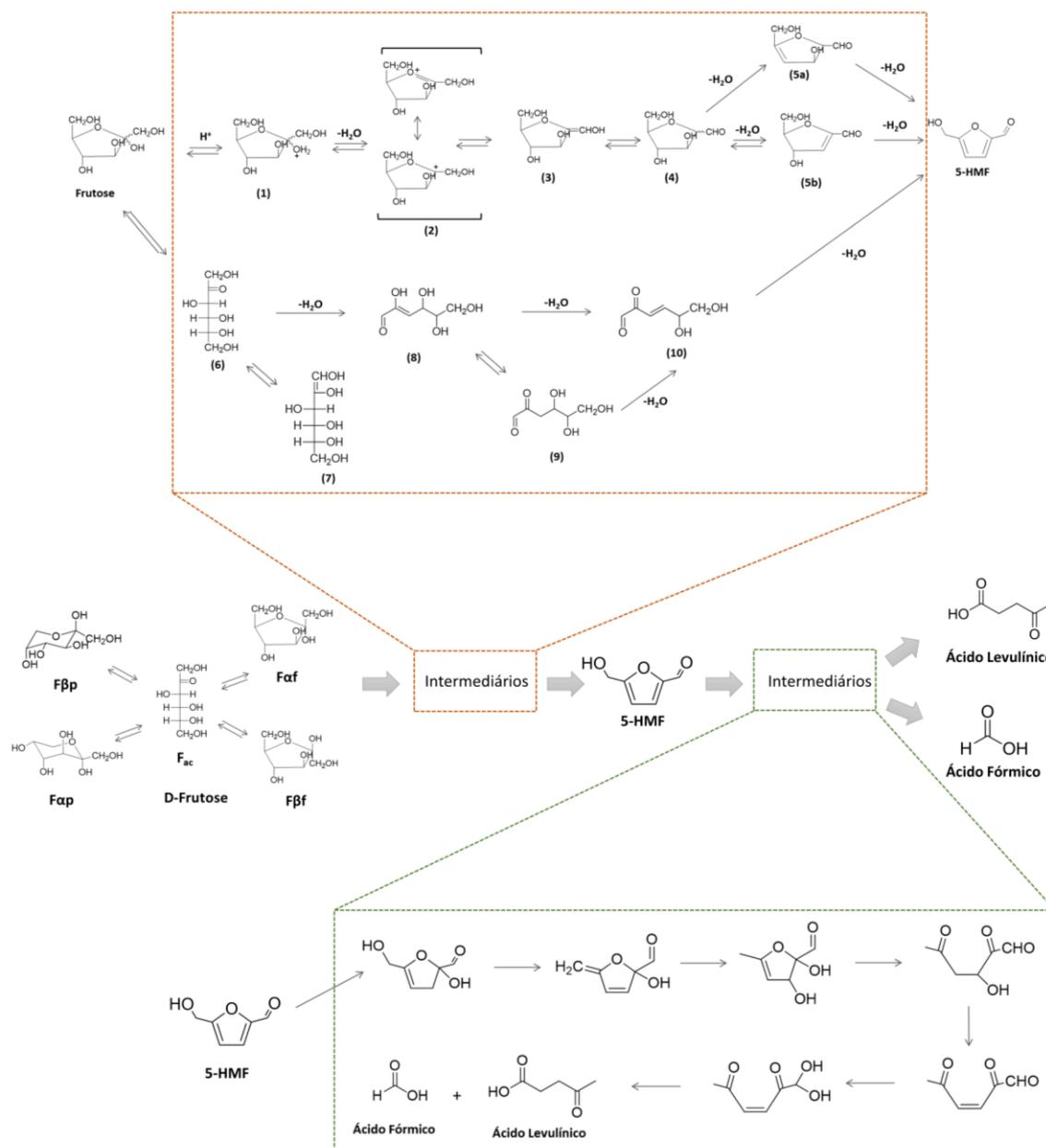


Figura 7. Visão geral das reações que ocorrem durante a desidratação de frutose em meio aquoso sob condições ácidas. O quadrado em laranja apresenta o mecanismo de formação de 5-HMF e a caixa em verde mostra a decomposição de 5-HMF em ácido fórmico e levulínico. Adaptado de Dahlen (DAHLEN, 2012).

Apesar das diferenças, ambos os caminhos reportam o fato de que o reagente, os intermediários da reação e o produto 5-HMF sofrem reações de degradação. Como exemplo,

tem-se a reação de reidratação do 5-HMF sob condições ácidas, resultando na formação dos subprodutos ácido fórmico e ácido levulínico (Figura 7).

Além dos açúcares, outra molécula precursora de considerável interesse é o glicerol. O mesmo pode ser produzido através da hidrogenólise do sorbitol. Entretanto, o glicerol é atualmente obtido em larga escala como um subproduto da produção do biodiesel, o qual é um importante biocombustível usado principalmente na Europa e América do Sul.

No Brasil, existe a obrigatoriedade de se misturar 8 % de biodiesel no diesel regular e um aumento dessa porcentagem já é considerado para os próximos anos. A transesterificação de óleos e gorduras é o principal processo industrial para a produção de biodiesel (PINTO *et al.*, 2005). Ela envolve a reação de um triglicerídeo com excesso de metanol, na presença de um catalisador básico, fornecendo três moléculas de ésteres metílicos dos ácidos graxos, que constituem o biodiesel em sua essência, e uma molécula de glicerol.

Estima-se que para cada 9 kg de biodiesel produzido tem-se 1 kg de glicerol como subproduto (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009). Esse dado demonstra que a viabilização comercial do biodiesel depende em grande parte do consumo dessa quantidade substancial de glicerol que é gerada.

Apesar da sua enorme aplicação nas indústrias farmacêuticas, cosméticas, alimentícias e outras, as mesmas não conseguem processar todo o montante de glicerol produzido, gerando assim um novo poluente ambiental.

Dessa forma, a transformação do glicerol em produtos de maior valor é desejável e essencial uma vez que esse processo tornaria ainda mais viável a produção de biodiesel e, ao mesmo tempo, forneceria à indústria uma nova matéria-prima.

Do ponto de vista químico, existem muitas possibilidades reacionais para a molécula de glicerol (Figura 8) por rotas de oxidação, redução, halogenação e eterificação (GARCÍA *et*

al., 2011; KATRYNIOK *et al.*, 2010). Vários produtos dessas reações são de interesse comercial.

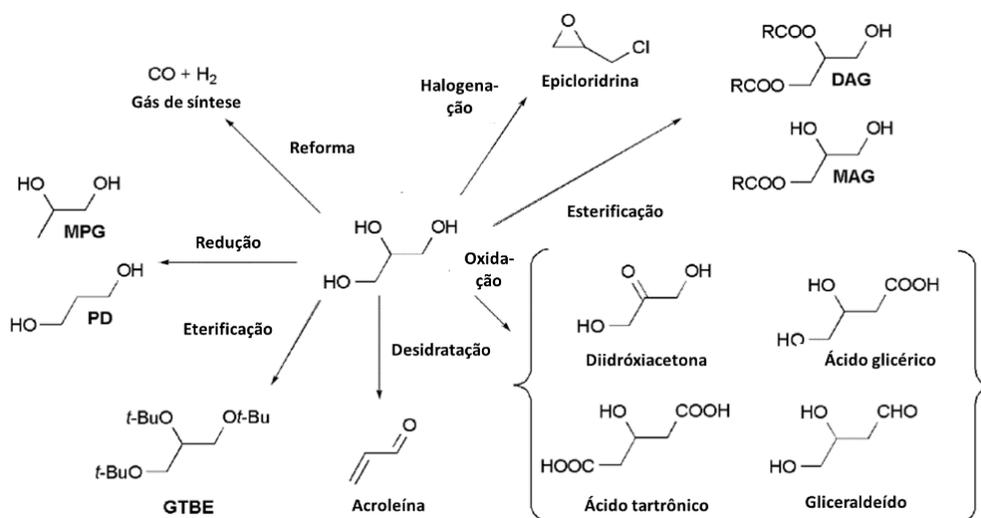


Figura 8. Produtos de interesse tecnológico produzidos a partir de reações com a molécula de glicerol (KATRYNIOK *et al.*, 2010).

Diversas pesquisas na área catalítica têm revelado um grande potencial para o estabelecimento de uma variedade de processos e produtos a partir do glicerol. Como resultado, novas oportunidades e desafios surgem para o meio acadêmico e industrial a fim de buscar catalisadores mais eficientes e melhorar as tecnologias já disponíveis para a transformação eficiente do glicerol em produtos químicos de maior valor.

Dessa forma, a síntese de catalisadores projetados para tais reações é de grande importância estratégica, principalmente se o país for um grande produtor de biodiesel como o Brasil.

2.4 Fotocatálise e reações do tipo Fenton aplicados à degradação de contaminantes orgânicos

O desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento de efluentes aquosos a fim de se cumprir regulamentações ambientais e encontrar novas alternativas economicamente viáveis tem sido um tópico de considerável interesse de pesquisa nas últimas décadas. Dentro

desse contexto, um conjunto de tecnologias denominadas Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm despertado grande interesse acadêmico e industrial. Todos os POAs são caracterizados pela geração de radicais hidroxila, altamente reativos e não seletivos, capazes de oxidar contaminantes orgânicos em moléculas menores e menos poluentes, podendo, até mesmo, levar à completa mineralização (CO_2 , H_2O e sais inorgânicos) (BRITTO; RANGEL, 2008).

Devido ao curto tempo de vida dos radicais hidroxila, os POAs baseiam-se na sua geração *in situ* através de diferentes métodos, tais como a utilização de agentes oxidantes (H_2O_2 , O_3), irradiação (tal como luz ultravioleta) e catalisadores (HUANG; DONG; TANG, 1993).

Dentre as técnicas de tratamento disponíveis, a oxidação fotocatalítica tem sido amplamente utilizada para a remoção de poluentes aquosos. Como vantagens associadas à fotocatalise pode-se citar: a utilização de luz UV-A de baixa energia, uso de catalisadores que podem ser reutilizáveis, não requer a adição de quaisquer outros oxidantes fortes e, em alguns casos, também é possível a utilização da luz solar.

Uma reação fotocatalítica é baseada na irradiação de um semicondutor, tal como o dióxido de titânio (TiO_2), por luz que tenha energia igual ou maior que a sua energia de *band gap*, definida como a energia entre a banda de valência e a banda de condução do semicondutor. Após a irradiação do semicondutor com luz de energia adequada, elétrons são promovidos da banda de valência para a banda de condução gerando buracos (h^+) com potenciais positivos suficientes para produzirem radicais hidroxila a partir de moléculas de água adsorvidas no catalisador (NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, 1998).

Atualmente, vários estudos têm focado no desenvolvimento de novos materiais que sejam capazes de superar os resultados obtidos com TiO_2 , um dos semicondutores nanoestruturados mais amplamente utilizados.

TiO₂ é considerado como um fotocatalisador de referência devido às suas características físicas e químicas tais como elevada área superficial, fotoestabilidade, não toxicidade, além da sua disponibilidade comercial. Entretanto, alguns outros semicondutores como, por exemplo, o Nb₂O₅, apresentam propriedades semelhantes. Nb₂O₅ atua sob irradiação de luz UV assim como o TiO₂. No entanto, a literatura descreve o fato de que a taxa de recombinação dos pares foto-gerados elétron - buraco no TiO₂ é muito alta, o que reduz grandemente a eficiência fotocatalítica e limita a aplicação industrial do TiO₂ (YAN, J. *et al.*, 2014).

Apesar disso, TiO₂ tem a capacidade de formar hidrocolóides com alta estabilidade em água, o que favorece a atividade catalítica. Por outro lado, esta estabilidade desfavorece a separação do fotocatalisador da água, dificultando a sua recuperação e reutilização, o que é extremamente importante tanto do ponto de vista ambiental como econômico (PRADO, A. G. S. *et al.*, 2008). Como Nb₂O₅ não apresenta este inconveniente, a sua utilização como fotocatalisador pode ser uma nova alternativa para a degradação de contaminantes.

O trabalho de Prado *et al.* pode ser mencionado como um exemplo da efetiva reciclabilidade do óxido de nióbio. Os autores reportaram melhor atividade catalítica do Nb₂O₅ em relação ao TiO₂ e ZnO na degradação de índigo carmim após 10 ciclos reacionais, confirmando a fácil recuperação e estabilidade do Nb₂O₅ em fotocatalise (PRADO, A. G. S. *et al.*, 2008).

A atividade fotocatalítica de nanopartículas de Nb₂O₅ foi avaliada por Zhao *et al.* (ZHAO, Y.; ELEY; *et al.*, 2012) na degradação de azul de metileno. Neste trabalho, os autores sintetizaram nanoesferas e nanobastões e observaram que os últimos apresentaram maior fotoatividade que as nanoesferas. Esse resultado foi atribuído ao crescimento preferencial que ocorreu nos nanobastões com exposição do plano cristalino (100). Os autores verificaram que a exposição desse plano resultou em maior quantidade de sítios

ácidos de Lewis, os quais contribuem para maior adsorção do corante no catalisador através da interação da parte nucleofílica do azul de metileno com esse tipo de sítio ácido.

Lopes *et al.* (LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014) estudaram a atividade de nanopartículas de Nb₂O₅ com morfologia esférica e de nanobastões na fotodegradação do corante rodamina B e do pesticida atrazina. Os autores não observaram diferenças significativas na atividade em função da morfologia. Valores de aproximadamente 50 % de degradação sob radiação UV foram alcançados para o corante rodamina B e atrazina, após 4 h e 30 minutos, respectivamente.

Vale ressaltar que os fotocatalisadores têm demonstrado alta eficácia na degradação de substâncias orgânicas nocivas e, portanto, podem ser uma abordagem interessante para o tratamento de água e efluentes (AHMED *et al.*, 2011). Diante do exposto, decidiu-se avaliar o potencial catalítico dos materiais sintetizados neste trabalho na fotodegradação de compostos orgânicos utilizando azul de metileno como molécula modelo.

Diante da possibilidade de utilização de diferentes contaminantes para condução de testes fotocatalíticos, corantes devem receber especial atenção, pois podem apresentar efeitos tóxicos. Além disso, eles impedem a penetração de luz na água contaminada e subsequentemente dificultam a fotossíntese nesses ambientes (PRADO, A. G. S. *et al.*, 2008).

Outro método de decomposição química de contaminantes orgânicos corresponde aos sistemas do tipo Fenton. O sistema Fenton clássico baseia-se na geração do radical hidroxila a partir da decomposição do H₂O₂ catalisada por íons Fe²⁺ em meio ácido (Equação 1):



Apesar da elevada eficiência apresentada por esse sistema para a degradação de contaminantes orgânicos, algumas desvantagens estão associadas à sua aplicação em grande

escala. Pode-se citar, por exemplo, a necessidade de ajuste do pH do meio, uma vez que a faixa de trabalho ideal está situada entre os valores de 3,0 e 4,0. A posterior neutralização do efluente para descarte (pH entre 6,0 e 9,0) culmina na formação de grande quantidade lodo ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) e acrescenta mais uma variável ao processo que seria a necessidade de disposição adequada da lama gerada. Além disso, a reação ocorre em meio homogêneo, não sendo possível reutilizar o catalisador empregado (COSTA *et al.*, 2006).

Diante das dificuldades apresentadas, várias modificações no sistema Fenton clássico tem sido investigadas, e os sistemas resultantes são usualmente denominados como “tipo Fenton”.

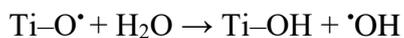
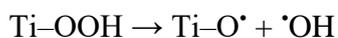
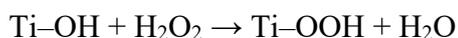
Novas alternativas para substituição do ferro vem sendo pesquisadas, uma vez que outros metais também apresentam capacidade de ativar o H_2O_2 para produzir radicais hidroxila em água (BOKARE; CHOI, 2014). Essa abordagem apresenta diversas vantagens em relação ao sistema Fenton clássico, tais como a capacidade operar em pH neutro, não ocorrer a formação de lodo e a possibilidade de reutilização do catalisador já que grande parte desses novos sistemas são heterogêneos.

Elementos tais como cromo, cério, cobre, cobalto, manganês rutênio, etc possuem múltiplos estados redox e apresentam a habilidade de ativar o H_2O_2 (NIDHEESH, 2015).

Entretanto, dependendo da natureza da superfície do catalisador, vários tipos de espécies podem ser geradas (OH^\cdot , OH^\cdot , $\text{O}_2^{\cdot-}$, O_2^{2-}), devido ao tipo de clivagem da ligação que pode ocorrer no peróxido de hidrogênio. Uma clivagem homolítica da ligação O-O resulta na formação do radical $^\cdot\text{OH}$, enquanto que a clivagem heterolítica resulta na ruptura da ligação O-H, levando à formação de espécies peroxo ou espécies oxometálicas (ZIOLEK, MARIA; SOBCZAK, 2017).

Alguns trabalhos também reportam que os radicais hidroxila podem ser gerados por interação direta de espécies metal-hidroxila com H_2O_2 . Jorda *et al.* propuseram o seguinte

esquema para a interação da superfície do dióxido de titânio com o peróxido de hidrogênio (JORDA *et al.*, 1998) :



Apesar dos radicais hidroxila serem espécies químicas muito reativas, espécies metal-peroxo e metal-oxo também têm demonstrado ser intermediários ativos na oxidação de compostos orgânicos (ZIOLEK, MARIA, 2004).

Portanto, o conhecimento das características do catalisador responsáveis pela formação das espécies de oxigênio mais ativas como um resultado da interação com H_2O_2 é de fundamental importância para a escolha do catalisador a ser empregado.

Como reportado por Ziolk *et al.*, o nióbio é difícil de ser reduzido e, portanto, é um bom candidato para promover a oxidação através da formação do complexo metal-peroxo (ZIOLEK, MARIA; SOBCZAK, 2017).

Um dos primeiros resultados destacados na literatura referente ao tratamento do óxido de nióbio amorfo com H_2O_2 é a alteração da cor do sólido de branco para amarelo, sendo esta última devido à formação de espécies peroxo. No estudo de Ziolk *et al.*, a aplicação de técnicas tais como espectroscopia Raman, EPR e FTIR permitiram confirmar a formação de espécies superoxo ($\text{O}_2^{\bullet-}$) e peroxo (O_2^{2-}), as quais foram precedidas pela formação de HO_2^- como resultado da interação do NbOH com H_2O_2 , levando finalmente aos radicais $\bullet\text{OH}$. Além disso, o estudo da influência do pH demonstrou que em meio básico as espécies peroxo são dominantes, enquanto que em condições ácidas as espécies superoxo são mais estáveis (ZIOLEK, MARIA *et al.*, 2015).

Apesar do reconhecido potencial do nióbio, a literatura apresenta poucos estudos relacionados à interação do Nb_2O_5 com H_2O_2 e a consequente aplicação das espécies geradas na oxidação de compostos orgânicos.

Diante disso, o potencial dos catalisadores baseados no Filter Cake, sintetizados via rota hidrotermal, foi também avaliado em reações do tipo Fenton, uma vez que esse sistema se constitui em uma tecnologia promissora para o tratamento de efluentes aquosos.

3. OBJETIVOS

O **objetivo geral** consistiu na síntese de catalisadores baseados em nióbio, via rota hidrotermal, para aplicação catalítica em diferentes meios reacionais devido à reconhecida versatilidade apresentada pelos materiais contendo o referido metal.

Como **objetivos específicos** dessa tese pode-se citar o desenvolvimento de catalisadores baseados no Filter Cake e no Fosfato de Nióbio via síntese hidrotermal utilizando ácido oxálico e peróxido de hidrogênio como agentes modificadores de estrutura. Os materiais obtidos foram caracterizados utilizando diferentes técnicas físico-químicas e aplicados na conversão de moléculas constituintes da biomassa, tais como carboidratos e glicerol visando a obtenção de produtos petroquímicos de interesse.

O desempenho dos catalisadores sólidos na conversão de carboidratos foi verificado através do estudo da conversão e rendimento das reações em batelada visando a obtenção de 5-HMF, sendo tal produto considerado uma molécula plataforma pela possibilidade de produção de inúmeros derivados de interesse da indústria de química fina. Objetivou-se nesse estudo, a otimização das condições reacionais em meio aquoso, tais como a escolha apropriada da temperatura, tempo, concentração de açúcar e catalisador. Também se avaliou a possibilidade de utilização dos catalisadores em reações subsequentes através de testes de reuso.

Posteriormente, o desempenho catalítico dos materiais baseados no Fosfato de Nióbio também foi avaliado em reações em batelada de conversão do glicerol, produzido como subproduto da indústria de biodiesel. Objetivou-se avaliar a potencialidade dos materiais, devido à sua ação ácida, na transformação de tal composto em produtos de alto valor agregado. A influência dos principais parâmetros reacionais foi avaliada.

Objetivou-se ainda demonstrar a versatilidade dos materiais sintetizados a partir do Filter Cake através de sua utilização em reações do tipo Fenton e também como

fotocatalisadores para a oxidação de contaminantes orgânicos utilizando o azul de metileno como molécula modelo. O processo de degradação foi acompanhado através da espectroscopia UV-visível e análises de carbono orgânico total para avaliar a porcentagem de mineralização do corante.

4. ESTUDO DOS CATALISADORES OBTIDOS A PARTIR DO FILTER CAKE

Esta seção reporta a metodologia de síntese, caracterização e resultados catalíticos para os materiais baseados no Filter Cake, um precursor de nióbio economicamente mais viável por ser obtido em uma etapa anterior ao processo de purificação para a obtenção do óxido de nióbio comercial (HY-340). Os catalisadores foram empregados na reação de desidratação de frutose em meio aquoso visando a produção de 5-hidróximetilfurfural (5-HMF). A partir das condições otimizadas, avaliou-se também o desempenho dos materiais na presença de DMSO como solvente.

Os resultados dessa seção culminaram na seguinte publicação (apresentada no apêndice 9.1): *Enhanced catalytic activity for fructose conversion on nanostructured niobium oxide after hydrothermal treatment: Effect of morphology and porous structure*, (N.T. do Prado et al.) **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 422 (2016) 23–34.

4.1 Parte Experimental

4.1.1 Síntese dos Catalisadores

A síntese dos catalisadores avaliados nesse trabalho foi realizada através do método hidrotérmico utilizando autoclave de aço inox BERGHOF® BR-100 contendo copo de teflon e agitação magnética ajustada para 300 rpm. Como material precursor utilizou-se o Filter Cake cedido pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração). O Filter Cake contém basicamente a mesma composição do HY-340 ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), porém apresenta um maior teor de umidade e impurezas, tais como silício, já que é obtido em uma etapa anterior ao processo de purificação para a obtenção do HY-340. Tal precursor foi submetido aos tratamentos descritos a seguir na presença de ácido oxálico ou peróxido de hidrogênio.

4.1.1.1 Tratamento com Ácido oxálico

1 g de Filter Cake foi disperso em 40 mL de solução aquosa de ácido oxálico ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$). A suspensão foi colocada na célula hidrotérmica e a temperatura ajustada para $220 \text{ }^\circ\text{C}$ e pressão autógena (aproximadamente 10 bar). Os tempos do tratamento hidrotérmico estudados foram de 4 h e 12 h. Os materiais foram identificados como AO4h e AO12h. Como produto final, obteve-se sólidos brancos, os quais foram lavados com água destilada até $\text{pH} = 7$, centrifugados e secos em estufa à $70 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas. Esse método de síntese foi adaptado de trabalhos reportados na literatura (MURAYAMA *et al.*, 2014).

4.1.1.2 Tratamento com H_2O_2

Outra rota de síntese hidrotérmica também foi avaliada, porém utilizando o método de oxidação por peróxido (*oxidant peroxo method* – OPM) (CAMARGO; DANCINI, 2013). Para essa síntese, 1 g do material precursor foi disperso em 40 mL de água. A esta dispersão foi adicionado peróxido de hidrogênio (Synth, 50 % v/v) em uma relação molar 10:1 $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Nb}$, resultando em uma coloração amarela, a qual é um indicativo da formação do complexo nióbio-peroxo (ZIOLEK, MARIA *et al.*, 2015). O tratamento hidrotérmico foi realizado na temperatura de $150 \text{ }^\circ\text{C}$ com pressão autógena e os tempos avaliados foram de 4 e 12 h. Os materiais foram identificados como PH4h e PH12h. Ao final, obteve-se sólidos que foram lavados com água destilada até $\text{pH} = 7$, centrifugados e secos em estufa à $70 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas.

Para fins comparativos, o Filter Cake foi submetido ao tratamento hidrotérmico apenas na presença de água por 4 horas, em temperatura de $220 \text{ }^\circ\text{C}$ e pressão autógena (aproximadamente 10 bar). O sólido obtido foi denominado FC hidrot.

4.1.2 Caracterização dos catalisadores

A composição do Filter Cake foi verificada através da técnica de fluorescência de raios X por energia dispersiva, pelo método do pó em um equipamento EDX-800 Shimadzu em atmosfera de ar e colimador de 10 mm. A análise foi realizada no Laboratório de Ensaio de Combustíveis-UFMG.

Os catalisadores foram analisados por difratometria de raios X em um equipamento Shimadzu, Modelo XRD-7000 X-RAY DIFFRACTOMETER, munido de tubo de cobre, corrente de 30 mA e tensão de 30 kV. A velocidade de varredura utilizada foi de $4^\circ \Theta \text{ min}^{-1}$ e empregou-se uma variação angular de 10 a 90° .

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG utilizando o Microscópio Eletrônico de Transmissão Tecnai G2-20 - SuperTwin FEI - 200 kV. Gotas da dispersão das amostras em água mili-Q foram adicionadas sobre uma grade de cobre de 200 Mesh do tipo *Holey Carbon*.

As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando-se o equipamento Shimadzu-TGA50H. Cerca de 3,0 mg das amostras foi aquecida continuamente em uma faixa de temperatura de 25 a 700°C , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de ar e fluxo de 50 mL min^{-1} para os catalisadores baseados no Filter Cake e 100 mL min^{-1} para os catalisadores baseados no Fosfato de Níóbio.

As análises na região do infravermelho foram realizadas através do espectrofotômetro Perkin Elmer FTIR RXI, em uma faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram preparadas em forma de pastilhas com KBr.

Medidas de espalhamento Raman foram realizadas em um equipamento Bruker-Senterra, usando laser de 532 nm com potência de 2 mW, abertura do laser de $50 \mu\text{m}$ e objetiva de 50x de magnificação, com tempo de integração igual a 10 s e 15 co-adições.

As propriedades porosas dos materiais foram avaliadas através da técnica de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K usando-se o equipamento Autosorb iQ2 Quantachrome. As amostras foram degaseificadas por 12 horas, a 100 °C e submetidas a um ciclo com 50 pontos, sendo 30 de adsorção e 20 de dessorção. A área superficial específica foi calculada utilizando o método BET (BrunauerEmmett-Teller) na região de baixa pressão relativa. A distribuição do tamanho de poros foi calculada a partir da isoterma usando o modelo BJH (Barrett-Joyner-Halenda) ou a Teoria Funcional de Densidade (DFT).

As propriedades de acidez dos catalisadores foram caracterizadas pelo método de Dessorção a Temperatura Programada (TPD) usando NH₃ como molécula sonda. Utilizou-se o equipamento Quantachrome ChemBET-3000 contendo detector TCD com corrente de 150 mA e atenuação de 32. Aproximadamente 0,2 g de catalisador foi tratado a 100 °C por 60 min em fluxo de contínuo de hélio (80 mL min⁻¹) e a adsorção de NH₃ foi realizada em seguida a 50 °C. Os perfis de TPD-NH₃ foram obtidos em uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

A identificação dos sítios ácidos das amostras foi realizada por adsorção de piridina seguido pela espectroscopia na região do infravermelho. Aproximadamente 10 mg de amostra foi tratada a 100 °C por 2h sob fluxo de N_{2(g)} a 80 – 100 mL min⁻¹. Em seguida, a adsorção de piridina foi realizada na temperatura de 55 °C por 1 h. Realizou-se então, a remoção da piridina fisissorvida através do aquecimento dos catalisadores a 100 °C por 1 h. As amostras foram preparadas na forma de pastilhas de KBr e analisadas através da espectroscopia infravermelho na região de 1800 – 1400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 16 varreduras.

4.1.3 Testes Catalíticos

4.1.3.1 Reações de desidratação de frutose em meio aquoso

As reações de desidratação de frutose foram conduzidas em batelada utilizando um reator de vidro de 15 mL com tampa de rosca em aço inox sob pressão autógena e agitação magnética constante (500 rpm). Em uma típica reação, 10 mL de solução aquosa do açúcar (20, 40 ou 60 g L⁻¹) foi colocada em contato com a quantidade apropriada de catalisador (0,1 ou 0,2 g). O tempo zero foi adotado como sendo aquele em que a temperatura atingiu o valor adequado (35 °C, 70 °C, 120 °C, 130 °C ou 140 °C). Finalizado o tempo de reação, o reator era rapidamente submerso em um banho de água e gelo. Após o resfriamento, a amostra era centrifugada e o líquido sobrenadante foi analisado por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) e cromatografia líquida de alta performance (HPLC), como descrito a seguir. As condições reacionais empregadas foram escolhidas baseando-se em outros trabalhos da literatura (CARLINI *et al.*, 1999), onde as mesmas possibilitaram a obtenção de resultados expressivos de conversão e seletividade.

A reutilização dos catalisadores foi avaliada após a separação desses do meio reacional através de centrifugação. Os sólidos obtidos foram lavados com água, e secos a 100 °C por 3 h. Em seguida, o catalisador foi novamente testado sob as mesmas condições experimentais usadas no sistema catalítico original.

4.1.3.2 Caracterização dos produtos obtidos através das reações de desidratação de carboidratos

A concentração de frutose remanescente foi determinada utilizando curva de calibração através de cromatografia líquida de alta eficiência com detector de índice de refração Waters 410 e coluna Supelco Nucleosil 100 NH₂ 5 µm (25 cm × 4.6 mm). Acetonitrila:água (60:40) foi empregada como fase móvel em um fluxo de 1,0 mL min⁻¹.

Os produtos obtidos foram analisados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas usando o equipamento Agilent, coluna HP-5MS (5% polymethylphenylsiloxane), 30 m x 250 μm x 0.25 μm . O perfil de temperatura utilizado para aquecimento do forno teve como temperatura inicial 40 °C com permanência de 1 minuto sendo a mesma elevada, posteriormente, para 90 °C em uma taxa de 3 °C min^{-1} , sendo essa temperatura mantida por 10 minutos. A concentração de 5-HMF e ácido levulínico foi determinada através de curva de calibração com injeção dos padrões, apresentadas no apêndice 9.3.

4.1.3.3 Reações de desidratação de frutose em DMSO

Para as reações realizadas na presença de dimetilsulfóxido (DMSO) como solvente, utilizou-se o mesmo procedimento experimental descrito na seção 4.1.3, empregando as condições reacionais otimizadas. A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foi utilizada para avaliar a conversão de frutose e caracterizar os produtos. 300 μL do produto de reação e 200 μL de DMSO- d_6 contendo ácido gálico como padrão interno (1,50 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) foram transferidos para um tubo de RMN de 5 mm para a análise. Os experimentos de RMN ^1H e ^{13}C foram realizados no equipamento Bruker Avance DRX400 (9,4 Tesla). Os espectros foram processados e analisados utilizando o software TopSpin 1.3.

4.2 Resultados e Discussões

4.2.1 Caracterização dos catalisadores

A Tabela 1 apresenta o resultado da análise por fluorescência de raios X do Filter Cake, confirmando a presença majoritária de nióbio e também demonstrando a presença de outros elementos considerados impurezas tais como Ca e Si, como já era esperado, uma vez

que o Filter Cake é obtido em uma etapa anterior ao processo de purificação para obtenção do HY-340 (óxido de nióbio comercial).

Tabela 1. Resultados semi-quantitativos (%) da composição química do Filter Cake e valores de desvio padrão obtidos através da técnica de fluorescência de raios X por energia dispersiva.

Analito	Filter Cake
Nb	94,2
Si	5,5
Ca	0,26

A Figura 9 apresenta os padrões de difração de raios X tanto das amostras submetidas ao tratamento hidrotérmico como também do precursor Filter Cake.

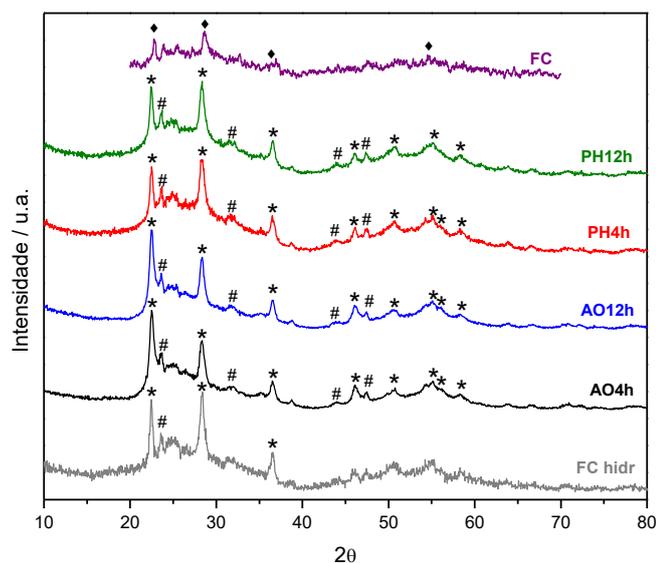


Figura 9. Padrões de difração de raios X dos catalisadores sintetizados (* = Nb_2O_5 (JCPDS - ICDD arquivo 27-1312); # = $Nb_3O_7(OH)$ (JCPDS - ICDD arquivo 31-928) ◆ = Nb_2O_5 (JCPDS - ICDD arquivo 7-61)). (AO4h e AO12h: Filter Cake tratado hidrotérmicamente na presença de Ácido Oxálico por 4 ou 12 h, respectivamente. PH4h e PH12h: Filter Cake tratado hidrotérmicamente na presença de Peróxido de Hidrogênio por 4 ou 12 h, respectivamente. FC hidr : Filter Cake tratado hidrotérmicamente apenas na presença de água).

As fases foram identificadas utilizando a base de dados Powder Diffraction File (PDF) (JCPDS, Joint Committee on Powder Diffraction Standards) e revelam que os padrões se assemelham ao sistema monoclinico do Nb_2O_5 reportado por Tamura *et al.* (TAMURA, 1972) e também ao sistema ortorrômbico do óxido hidróxido de nióbio ($Nb_3O_7(OH)$) de acordo com

Izumi *et al.* (IZUMI; KODAMA, 1978). A reflexão característica em $2\theta = 22,54^\circ$ para o catalisador AO4h corresponde ao sistema hkl (0 4 0). O aumento da cristalinidade observada após o tratamento pode ser justificado pelo fato de que na síntese empregando o processo hidrotérmico é considerado que ocorra a dissolução-cristalização, a qual possibilita um rearranjo dos poliedros de nióbio (MURAYAMA *et al.*, 2014).

Os materiais foram analisados por termogravimetria sob atmosfera de ar e os dados estão apresentados na Figura 10.

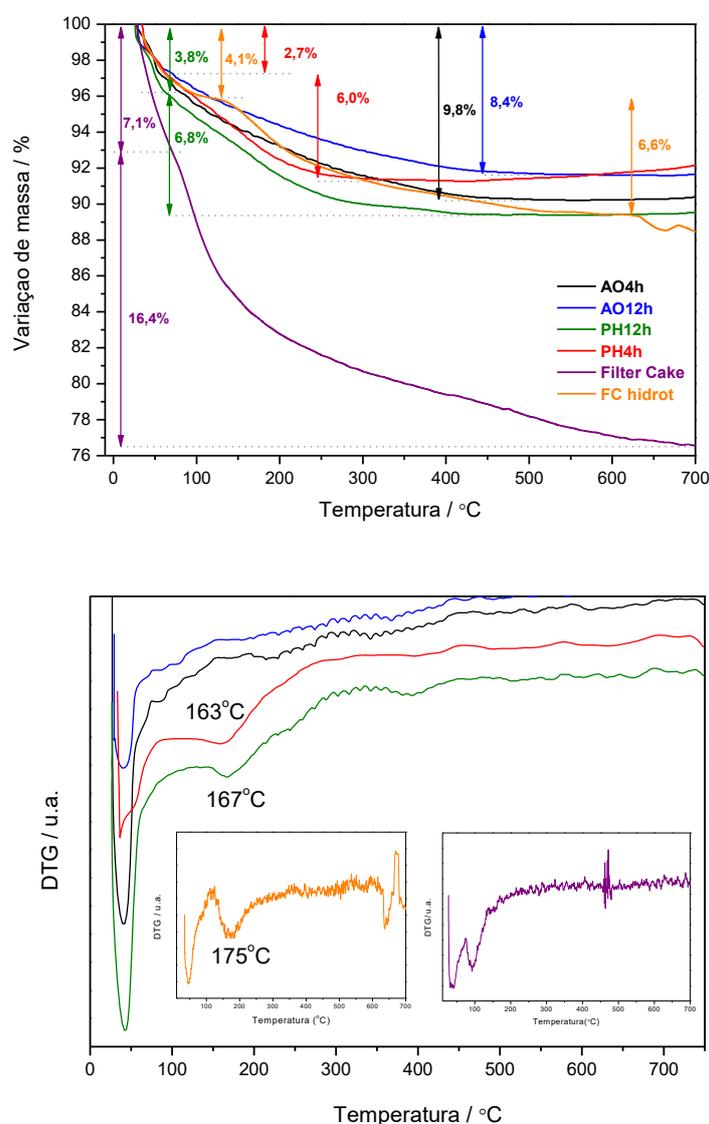


Figura 10. Análise termogravimétrica em atmosfera de ar para os catalisadores baseados em nióbio. (AO4h e AO12h: Filter Cake tratado hidrotérmicamente na presença de Ácido Oxálico por 4 ou 12 h, respectivamente. PH4h e PH12h: Filter Cake tratado hidrotérmicamente na presença de Peróxido de Hidrogênio por 4 ou 12 h, respectivamente).

As análises por termogravimetria permitiram observar um evento de perda de massa comum para todos os catalisadores em uma faixa de temperatura de até 100 °C, aproximadamente. Esse resultado pode ser atribuído à perda de água adsorvida.

Para os catalisadores tratados na presença de ácido oxálico, nenhum evento de perda de massa foi observado devido à decomposição de matéria orgânica, demonstrando que todo ácido oxálico foi hidrolisado durante o processo.

Já os materiais tratados com peróxido de hidrogênio apresentaram um segundo evento de perda de massa em uma temperatura de aproximadamente 170 °C, conforme pode ser observado nas curvas de DTG. Esse evento deve estar associado à decomposição dos grupos peroxo, conforme relatado por Passoni *et al.* (PASSONI *et al.*, 2000). Esse resultado é interessante, uma vez que diversos autores mostram que o grupo peroxo é altamente ativo em diversos tipos de reações catalíticas (BAYOT *et al.*, 2006; BAYOT; DEVILLERS, 2006; PRADO, N. T. *et al.*, 2010). Além da decomposição do grupo peroxo, esse segundo evento de perda de massa também pode ser relacionado à perda de moléculas de água aprisionadas nos espaços interlamelares (que interagem através de ligações de hidrogênio com os oxigênios ou moléculas de água estruturais do óxido de nióbio) conforme sugerido na literatura (ANTUNES; FOLGUERAS-DOMINGUEZ; MOURA, 1993). Tal afirmação decorre do fato desse evento também ter sido observado em uma temperatura próxima para o catalisador FC hidrotérmico.

O fato desse segundo evento não ter sido observado para os catalisadores AO4h e AO12h pode ser melhor entendido considerando o mecanismo de atuação do ácido oxálico proposto na literatura para óxido de tungstênio (LI *et al.*, 2011).

Segundo Li *et al.*, as ligações de hidrogênio entre moléculas de água interlamelar e estrutural são destruídas na presença de ácido oxálico. Uma vez que em água esse ácido origina o íon $C_2O_4^{2-}$, ligações de hidrogênio com quatro moléculas de água interlamelares

podem ser formadas, como esquematizado na Figura 11, resultando em um processo de desidratação do óxido em questão. Esse mecanismo de desidratação proposto é coincidente com os resultados experimentais de análise termogravimétrica, uma vez que uma menor perda de massa foi observada para os materiais tratados com ácido oxálico.

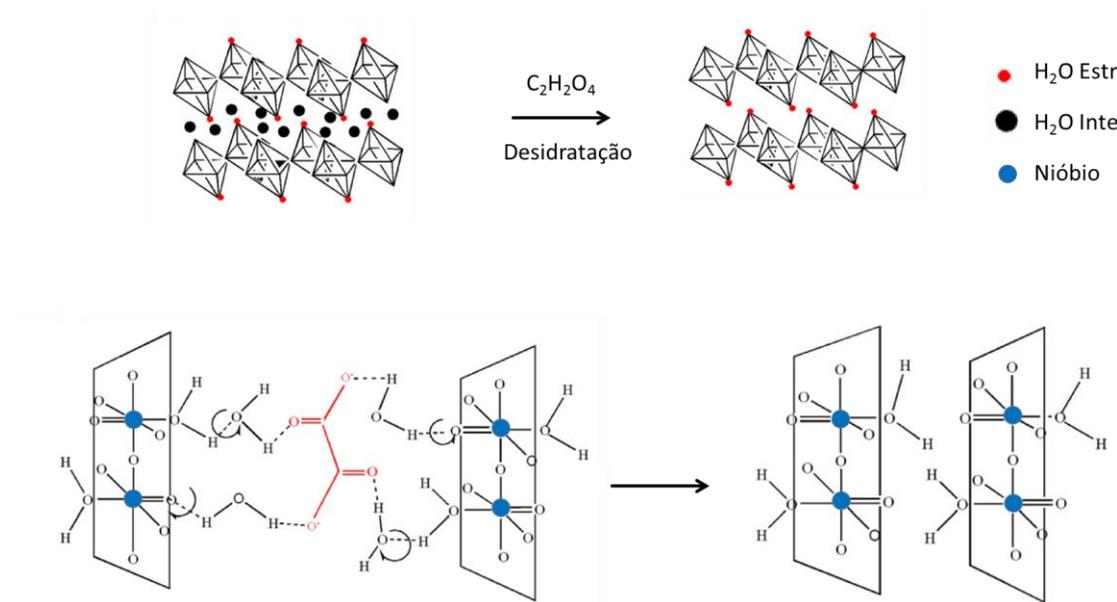


Figura 11. Esquema do papel do ácido oxálico no processo de desidratação do catalisador. Adaptado de Li (LI *et al.*, 2011).

Esse mecanismo proposto para a atuação do ácido oxálico permite estabelecer relações com a morfologia apresentada pelos catalisadores AO4h e AO12h.

As Figuras 12 e 13 apresentam as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos óxidos de nióbio sintetizados sob condições hidrotérmicas e também do precursor Filter Cake. Os espectros obtidos através da análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) confirmaram a presença de Nióbio e Oxigênio, como esperado.

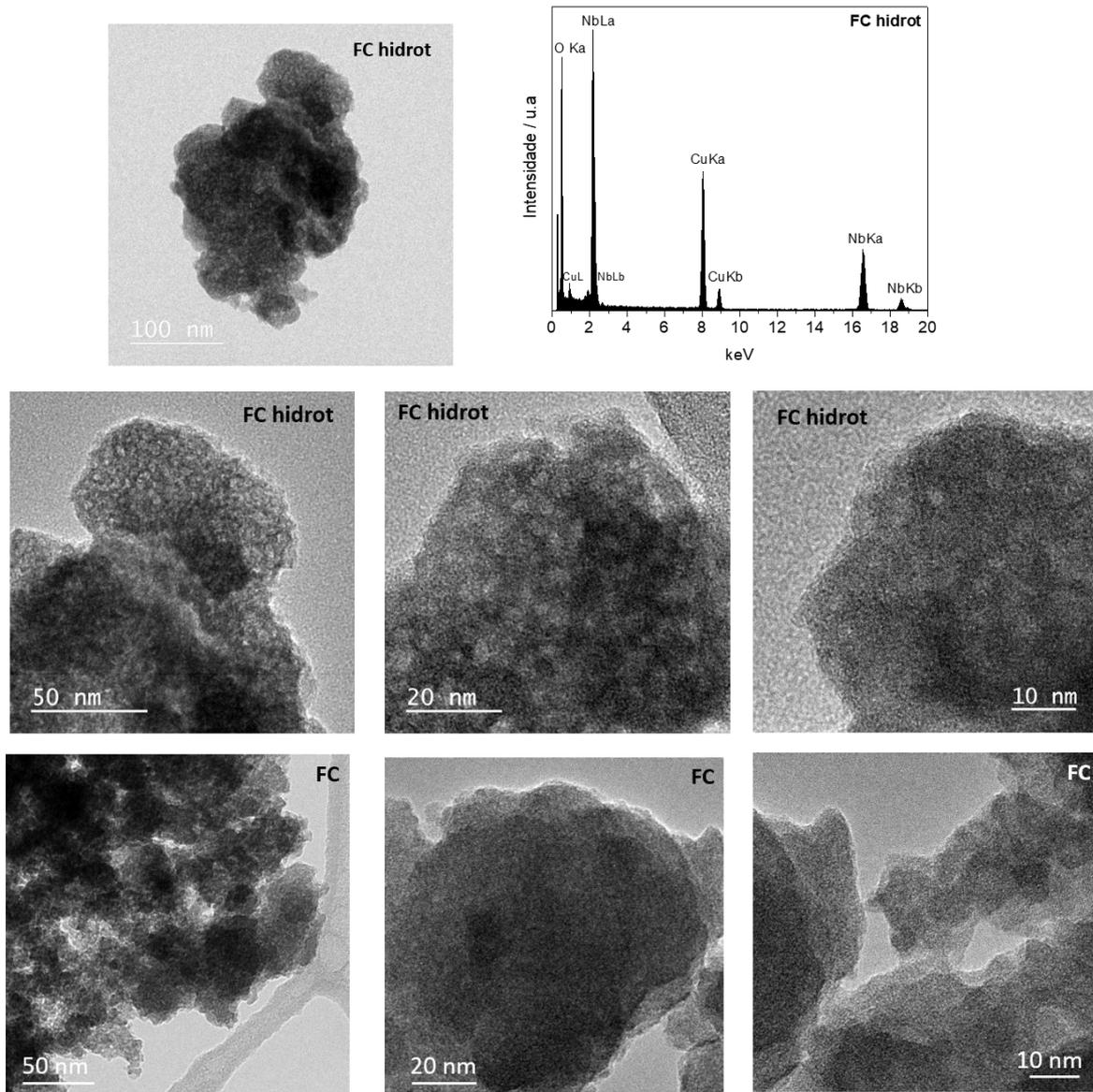


Figura 12. *Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras Filter Cake (FC) e FC hidrot.*

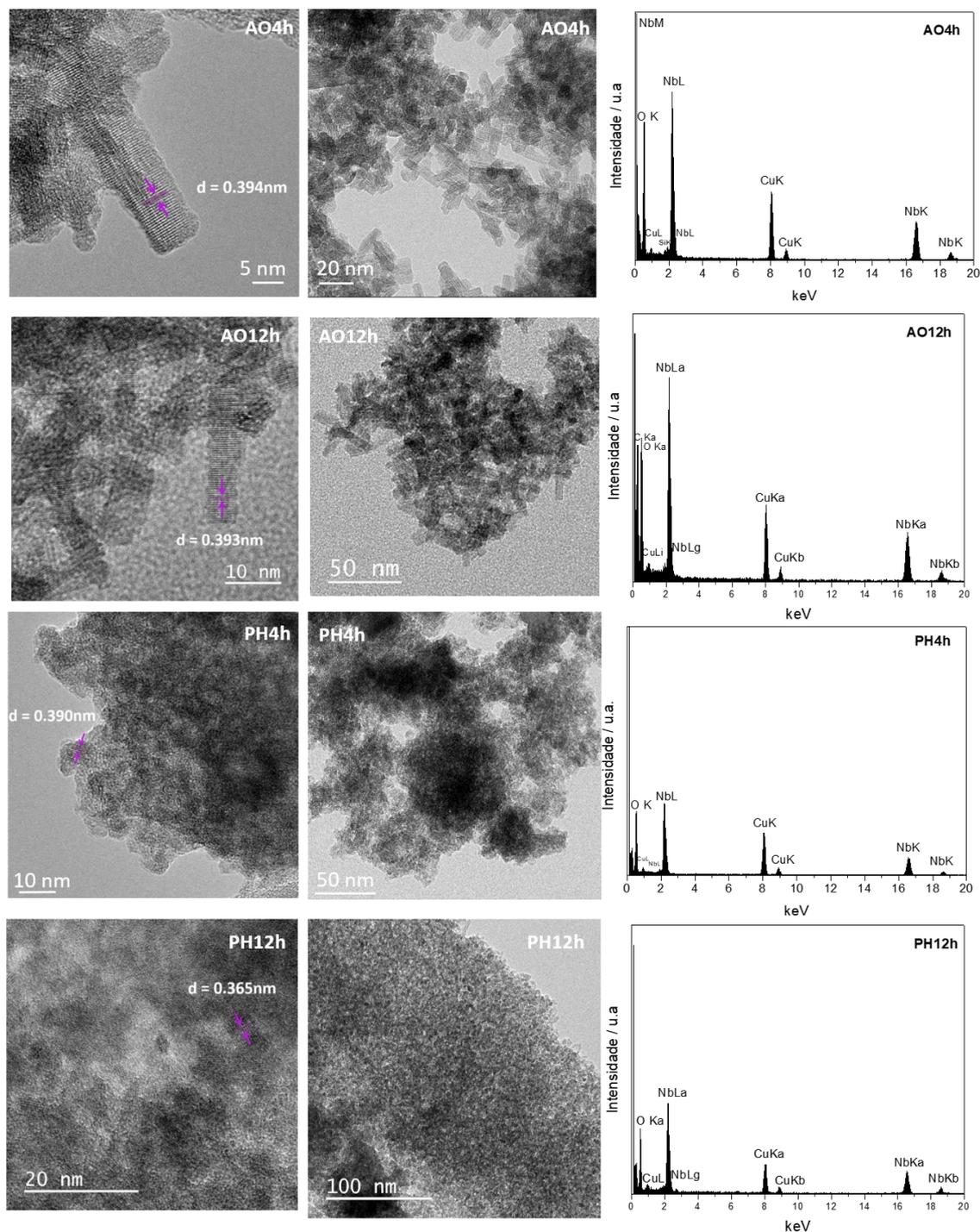


Figura 13. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras AO4h, AO12h, PH4h, PH12h.

Tais imagens demonstram que a utilização do ácido oxálico influencia nas características morfológicas e na dimensão das partículas de modo que a sua utilização proporcionou a obtenção de nanobastões, cuja distribuição de tamanho de partícula para o catalisador AO4h apresentou um diâmetro médio de 6 nm (Figura 14).

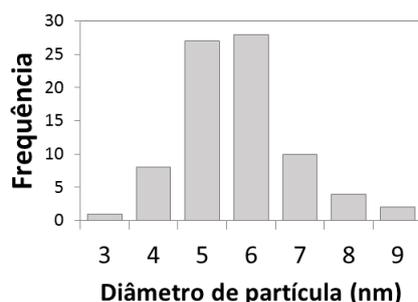


Figura 14. Distribuição de tamanho de partícula para o catalisador AO4h.

O espaçamento interplanar de 0,394 nm para o catalisador AO4h corresponde ao plano (040) relacionado à fase Nb₂O₅, referente à reflexão de intensidade máxima em $2\theta = 22,54^\circ$ observado na análise de DRX (TAMURA, 1972).

Uma morfologia semelhante vem sendo descrita para óxidos de tungstênio e titânio sintetizados também em condições hidrotérmicas na presença de ácido oxálico (PATIL *et al.*, 2014),(WANG, M. *et al.*, 2014). A utilização de ácido oxálico justifica-se pela sua propriedade coordenante, que segundo Truong *et al.*,(TRUONG *et al.*, 2012) auxilia no controle da nucleação e morfologia.

Dessa forma, esses estudos sugerem que a presença do ácido oxálico evitaria também a formação de cadeias desordenadas devido à sua possibilidade de quelação aos poliedros do metal através dos átomos de oxigênio, ou seja, os dois grupos carboxila do ácido oxálico auxiliariam na prevenção da policondensação desordenada ao se ligarem ao centro metálico (Figura 15). Entretanto, o fato do mecanismo de crescimento possibilitar a obtenção de nanobastões não é ainda bem esclarecido (TRUONG *et al.*, 2012).

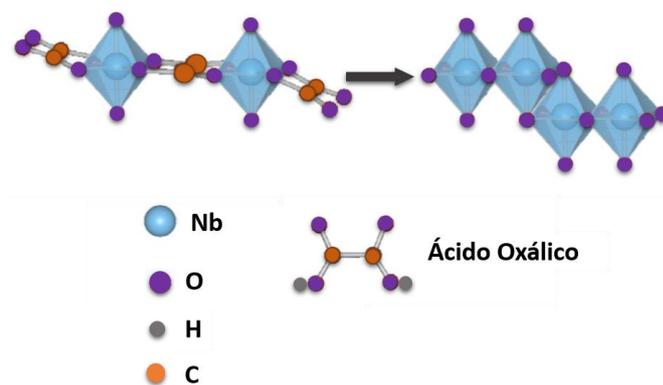


Figura 15. Esquema do possível mecanismo de atuação do ácido oxálico. Adaptado de TRUONG *et al.* (TRUONG *et al.*, 2012).

A Figura 13 demonstra também que os catalisadores PH4h e PH12h apresentam aglomerados de nanopartículas esféricas contendo regiões cristalinas, sendo essa a mesma morfologia observada por Leite *et al.* (LEITE *et al.*, 2006) utilizando um procedimento de síntese similar. A utilização do H₂O₂ em combinação com o tratamento hidrotérmico possui como vantagem a obtenção de nanomateriais cristalinos em condições brandas de reação além de ser considerado um método limpo, devido à ausência de qualquer subproduto potencialmente tóxico ou de contaminantes que poderiam interferir nos testes catalíticos. Os resultados obtidos via microscopia eletrônica de transmissão mostram que o precursor Filter Cake teve sua morfologia profundamente modificada pelos tratamentos com H₂O₂ ou ácido oxálico. A modificação, realizada em condições hidrotérmicas brandas, poderá afetar de maneira significativa suas propriedades catalíticas, uma vez que algumas reações são sensíveis ao tipo de morfologia e defeitos gerados na superfície dos catalisadores.

É importante mencionar que a maioria dos estudos da literatura utiliza condições reacionais mais drásticas e diferentes precursores para a obtenção de nanomateriais baseados em Nb₂O₅. Por exemplo, Lu *et al.* (WEI; LUO; WEI, 2009) obteve nanobastões através do tratamento hidrotérmico de pó de Nb metálico durante três dias em uma autoclave. Dessa

forma, a obtenção de nanopartículas de Nb₂O₅ da ordem de 6 nm usando Filter Cake na presença de ácido oxálico em condições reacionais brandas não é reportada na literatura.

O Espectro Raman dos catalisadores é apresentado na Figura 16 e a sua importância reside no fato de essa técnica ser bastante sensível à estrutura e à ordem de ligação dos óxidos metálicos, especialmente na região correspondente aos modos de estiramento metal-oxigênio (JEHNG, JIH-MIRN; WACHS, 1991).

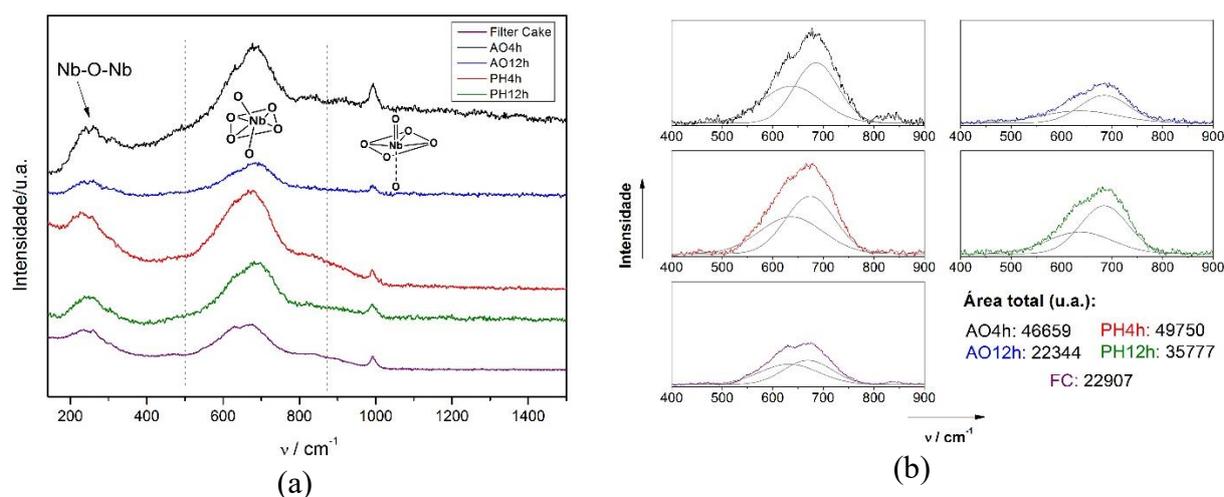


Figura 16. (a) Espectros Raman dos catalisadores Filter Cake, AO4h, AO12h, PH4h e PH12h. (b) Deconvolução das bandas na região de 500-800 cm⁻¹.

A maioria dos compostos baseados em óxido de nióbio possui estruturas octaédricas de NbO₆ que apresentam distorções, de modo que as bandas observadas na região de 500-800 cm⁻¹ correspondem aos estiramentos dessas estruturas NbO₆ ligeiramente distorcidas. Observa-se ainda nos espectros, a presença de bandas na região de 200-300 cm⁻¹, às quais são atribuídas aos modos de deformação angular de Nb-O-Nb. A presença de bandas em uma região de maior frequência está relacionada à uma maior ordem de ligação nióbio-oxigênio. Dessa forma, a banda observada na região de 900-1200 cm⁻¹ é atribuída ao modo de estiramento simétrico dos sítios Nb=O superficiais. (LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014; PITTMAN; BELL, 1993; WACHS *et al.*, 1996).

Além disso, o tratamento hidrotérmico parece gerar mais estruturas NbO_6 distorcidas como pode ser visto através do aumento da área relativa da banda na região de $500\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ (Figura 16b). Esse aumento no número de octaedros distorcidos pode afetar as propriedades catalíticas do material pela geração de defeitos no catalisador visto que a catálise é favorecida pela presença de defeitos superficiais (ZHAO, Y.; ZHOU; *et al.*, 2012).

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 bem como os perfis de distribuição do tamanho de poros obtidos pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) são apresentados na Figura 17.

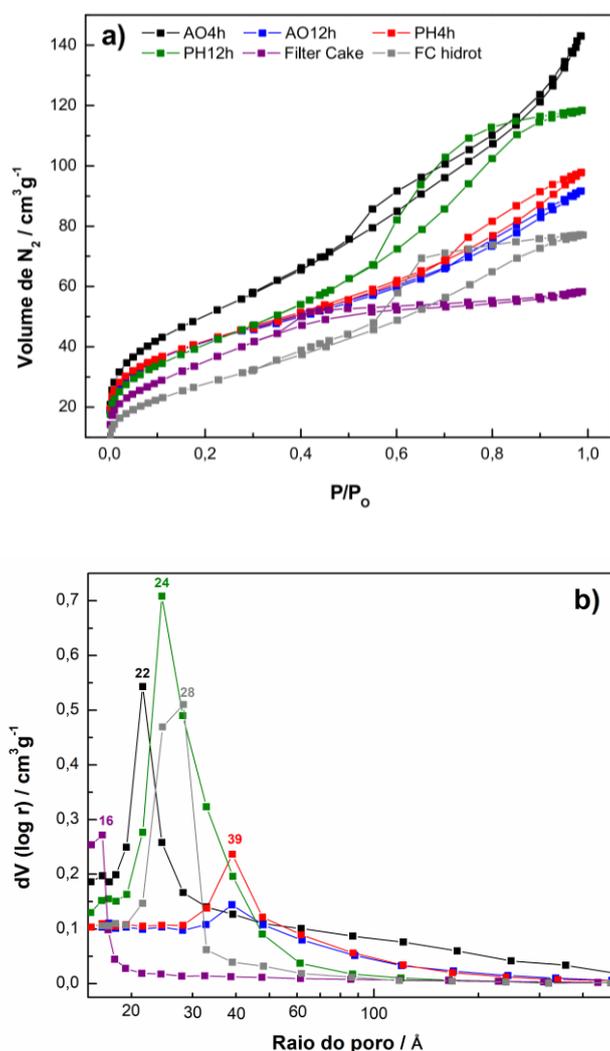


Figura 17. (a) Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e (b) a respectiva distribuição de tamanho de poros dos catalisadores.

O tratamento hidrotérmico promoveu uma forte alteração na estrutura porosa dos materiais. Como resultado, os novos catalisadores apresentaram maior área superficial específica que o precursor Filter Cake (Tabela 2), sendo que o catalisador AO4h foi o que apresentou maior incremento.

O valor da constante C indica o grau de interação (química ou física) entre o adsorvente (amostra) e o adsorbato (gás). Quando se usa o nitrogênio como adsorbato verifica-se, para a maioria dos sólidos que o seu valor situa-se entre 50 e 250. Desse modo, os valores obtidos para os catalisadores sintetizados neste trabalho estão dentro desta faixa (ROUQUEROL *et al.*, 2014).

As isotermas dos materiais PH12h e FC hidrot podem ser classificadas como do tipo IV de acordo com a classificação IUPAC, a qual é atribuída à adsorção em multicamada de sólidos mesoporosos (ROUQUEROL *et al.*, 2014). Ressalta-se que o composto PH12h apresenta uma histerese que pode ser classificada como do tipo H2b, muito comum para óxidos inorgânicos porosos, sendo atribuída a efeitos de conectividade entre os poros (KRUK; JARONIEC, 2001).

A isoterma referente ao catalisador AO4h não exibiu um limite de adsorção em alta pressão relativa. Além disso, sua histerese se assemelha ao modelo H3 proposto pela IUPAC, a qual é causada pela existência de agregados não rígidos de partículas do tipo prato (*plate-like particles*) as quais originam poros em formatos de cunhas, cones ou placas paralelas. Esse resultado relaciona-se àquele obtido através da MET, cujo material apresentou partículas em formato de nanobastões/paralelepípedos (THOMMES, 2010).

O material Filter Cake *in natura* apresentou uma isoterma classificada como mista do Tipo I e II. Já as isotermas dos catalisadores PH4h e AO12h podem ser classificadas como do tipo II, atribuídas à adsorção em materiais não porosos ou macroporosos (KRUK; JARONIEC, 2001).

Diante dos resultados discutidos observa-se que as isotermas e o perfil de distribuição de tamanho de poros confirmam a forte mudança na porosidade após o tratamento com ácido oxálico ou H₂O₂. O tratamento com H₂O₂ apresentou uma modificação mais severa, gerando poros com raio entre 18 e 48 Å. Esse tamanho de poro pode facilitar a difusão de moléculas maiores aos sítios ativos, o que poderia favorecer o processo catalítico.

Tabela 2: Número de sítios ácidos, área superficial específica, volume total de poros dos catalisadores e constante C.

Catalisador	Número de sítios ácidos ($\mu\text{mol g}^{-1}$) ^a	Área BET (m^2g^{-1})	Volume total de poros (cm^3g^{-1})	Constante C
FC	18	126	0,09	70
FC hidrot	-	101	0,12	64
AO4h	58	182	0,22	91
AO12h	31	151	0,14	121
PH4h	51	151	0,15	133
PH12h	49	148	0,18	83

^a Número de sítios ácidos determinado por TPD-NH₃ a partir de um padrão zeólita beta com número de sítios igual a 472 $\mu\text{mol g}^{-1}$ (AMADOR, 2000).

Além disso, os resultados obtidos para o material FC hidrot comprovam que os agentes modificadores escolhidos influenciam decisivamente nas propriedades porosas. As diferenças no tipo de histerese bem como nos perfis de distribuição de tamanho de poros podem ser atribuídas às diferentes morfologias induzidas pelo processo de crescimento das partículas durante a síntese hidrotérmica, conforme pôde ser observado pelas análises de MET. O valor de área específica para os compostos de nióbio aqui reportados, bem como a característica mesoporosa indicada para alguns dos catalisadores são propriedades bastante desejáveis para o bom desempenho em algumas reações catalíticas.

Além disso, é sabido que a acidez dos materiais é de fundamental importância para o estudo de conversão de açúcares em 5-HMF uma vez que coexistência de diferentes tipos e quantidades de sítios ácidos nos catalisadores influenciam diretamente tanto na produção de 5-HMF como também na sua posterior conversão a subprodutos (THERESA *et al.*,

2016). Dessa forma, os materiais foram caracterizados por dessorção a temperatura programada de amônia (TPD-NH₃)(Figura 18).

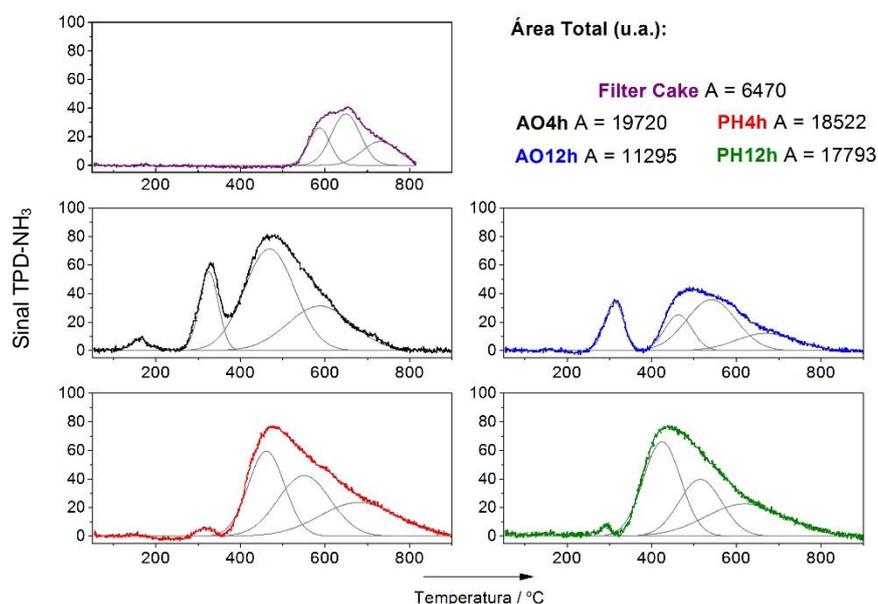


Figura 18. Perfis de TPD-NH₃ para o precursor Filter Cake e os catalisadores sintetizados hidrotêrmicamente.

O experimento de TPD-NH₃ foi realizado com o objetivo de avaliar a mudança de acidez após o tratamento hidrotérmico através da força dos sítios ácidos e da acidez total. A força dos sítios ácidos pode ser determinada pela temperatura na qual a amônia dessorve. Baseado nessa temperatura de dessorção, os sítios ácidos podem ser classificados como fracos (100 – 200 °C), moderados (200 – 400 °C) e fortes (> 400 °C) (YADAV; MURKUTE, 2004).

A partir dos perfis de TPD-NH₃ (Figura 18) e da Tabela 2, nota-se que o tratamento hidrotérmico proporcionou um aumento da acidez, de modo que o catalisador AO4h possui a maior área integrada sob a curva, indicando maior dessorção de amônia e maior acidez tanto em relação aos outros catalisadores como também em relação ao precursor Filter Cake. A mudança na acidez dos catalisadores após o tratamento hidrotérmico pode ser atribuída à uma modificação da superfície do catalisador e também ao aumento de área BET devido ao

arranjo das partículas, conferindo maiores irregularidades em comparação ao material não tratado hidrotermicamente.

Observa-se ainda que os materiais tratados hidrotermicamente com ácido oxálico possuem sítios de força moderada a forte e que o maior tempo de tratamento (12 h) diminui o número de sítios ácidos em relação ao material tratado por apenas 4 h. Esse fato relaciona-se à diminuição da área específica conforme constatado pela técnica de adsorção / dessorção de N₂.

Já os catalisadores tratados com H₂O₂ apresentam, praticamente, apenas sítios fortes e também um menor número de sítios ácidos em relação ao material AO4h. Além disso, a redução da área apresentada pelo pico centrado em aproximadamente 300 °C pode estar relacionada à geração dos grupos peroxo, que substitui grupos ácidos nos materiais (OLIVEIRA *et al.*, 2012). A acidez moderada indicada pelo pico na região de 200 a 400 °C pode ser atribuída aos sítios ácidos de Brønsted (TOPSOE, 1981). Dessa forma, a redução da área do referido pico está relacionada à reação dos sítios ácidos de Brønsted com o peróxido de hidrogênio para gerar os grupos oxidantes.

A acidez dos catalisadores aqui reportados foi superior ou semelhante àquela obtida por outros autores, os quais também utilizando um processo de síntese hidrotérmico, obtiveram óxido de nióbio a partir do precursor ácido nióbico (Nb₂O₅.nH₂O) (MURAYAMA *et al.*, 2014). Nesse caso, o tratamento foi conduzido em uma temperatura de 135 °C por 3 dias sendo a quantidade de Nb utilizada correspondente a 0,25 mmol. O material obtido foi então calcinado a 400 °C por 4 h em atmosfera de ar e apresentou um número de sítios ácidos de 25 μmol g⁻¹. O autor relata ainda a síntese hidrotérmica de óxido de nióbio utilizando ácido nióbico em combinação com ácido oxálico nas mesmas condições anteriores. O material obtido apresentou um número de sítios ácidos de 78 μmol g⁻¹, valor próximo ao obtido para o catalisador AO4h. Entretanto, é válido mencionar que o diferencial dos

materiais reportados neste trabalho é a utilização de um precursor mais viável economicamente.

Embora a acidez total do Filter Cake seja muito menor que das outras amostras tratadas hidrotermicamente, os sítios ácidos apresentaram maior força. O deslocamento para menores temperaturas após o tratamento pode indicar uma modificação dos sítios ácidos na superfície os quais se ligam mais fracamente com a amônia.

Ressalta-se ainda que o número total de sítios ácidos em cada material foi determinado em relação àquele apresentado pela zeólita beta, empregando-se a função Gaussiana na deconvolução do perfil de TPD-NH₃ para a determinação da área de amônia dessorvida.

A adsorção de piridina seguida da espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para identificação dos sítios ácidos nas amostras.

Sítios ácidos de Brønsted em óxidos metálicos estão associados aos grupos hidroxila que atuam como doadores de prótons enquanto que os sítios ácidos de Lewis se referem aos centros deficientes em átomos de oxigênio, atuando como aceptores de pares eletrônicos (THERESA *et al.*, 2016).

Os espectros de absorção na região do infravermelho (Figura 19) foram ajustados pelo método dos mínimos quadrados com o uso de gaussianas na deconvolução das curvas, resultando em $R^2 > 0,99$, em todos os ajustes para a obtenção dos valores de área das bandas de interesse (Tabela 3).

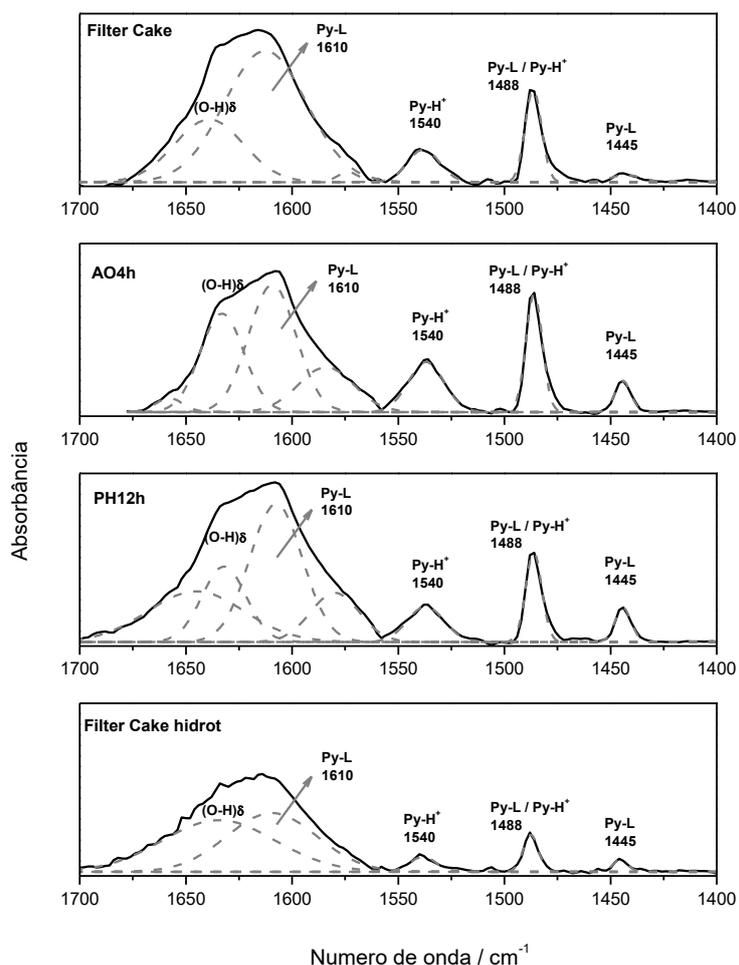


Figura 19. Espectros de infravermelho obtidos após a adsorção de piridina nos catalisadores.

Os espectros apresentados na Figura 19 contêm, em especial, quatro bandas bastante características. A primeira em 1540 cm⁻¹ é atribuída ao modo vibracional do íon piridinium (Py-H⁺, sítios de Brønsted). As bandas em 1445 cm⁻¹ e em 1610 cm⁻¹ correspondem ao modo vibracional da piridina coordenada a sítios ácidos de Lewis (Py-L). E por fim, a banda em 1488 cm⁻¹ corresponde aos modos vibracionais tanto da piridina protonada quanto da piridina coordenada (Figura 20) (BASSAN *et al.*, 2013).

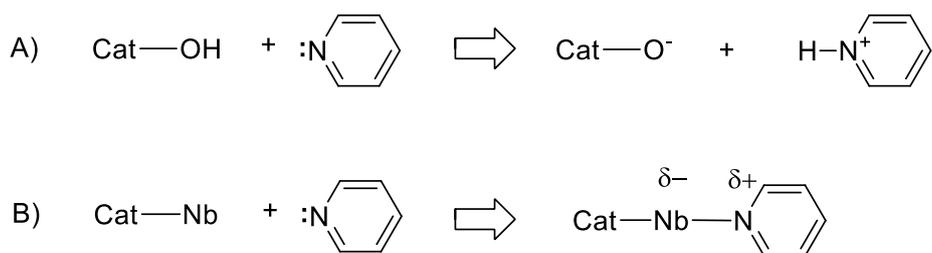


Figura 20. Representação esquemática da adsorção da piridina nos sítios ácidos de a) Brønsted e b) Lewis.

O maior valor de área das bandas em 1445 cm^{-1} e 1540 cm^{-1} (usualmente utilizadas na quantificação dos sítios ácidos) para os catalisadores AO4h e PH12h (Tabela 3) demonstra que houve um aumento da acidez após o tratamento hidrotérmico, resultado coincidente com os dados de TPD-NH₃ apresentados previamente. Por outro lado, observa-se a redução da acidez para o material FC hidrot, resultado que se correlaciona com a sua menor área específica e demonstra novamente a influência e a importância dos agentes modificadores para as propriedades do catalisador.

Tabela 3. Áreas das bandas correspondentes às vibrações da piridina coordenada e da piridina protonada.

Catalisador	Área(u.a.)	Área (u.a.)
	1445 cm^{-1}	1540 cm^{-1}
FC	0,301	1,464
AO4h	0,685	2,502
PH12h	0,755	1,799
FC hidrot.	0,249	0,549

4.2.2 Testes Catalíticos

Os catalisadores sintetizados foram avaliados na reação de desidratação de frutose objetivando a formação de 5-HMF. O desempenho de vários catalisadores heterogêneos tem sido avaliado nessa reação, entretanto, a maioria dos estudos utiliza solventes orgânicos ou líquidos iônicos como meio reacional (WANG, J. *et al.*, 2011; ZHAO, H. *et al.*, 2007).

Diante disso, decidiu-se utilizar água como solvente devido às significativas vantagens que ela oferece quando comparado aos solventes mencionados. Água é um solvente “green”, apresenta alta solubilidade para os açúcares e sua disposição no meio ambiente é geralmente, não impactante. Embora reações de desidratação em meio aquoso possam desativar a maioria dos catalisadores sólidos ácidos, materiais baseados em nióbio têm apresentado propriedades ácidas tolerantes à água, as quais proporcionam estabilidade e tem possibilitado obter bons resultados catalíticos (ARMAROLI *et al.*, 2000; HAYASHI *et al.*, 2011; OKUHARA, 2002).

A Figura 21 apresenta os estudos iniciais conduzidos na presença dos catalisadores tratados hidrotermicamente. Para fins comparativos, Filter Cake, Filter Cake tratado hidrotermicamente apenas na presença de água e ácido nióbio comercial HY-340 (CBMM) calcinado a 500 °C por 3 h também foram utilizados como controle. Como resultado mais significativo nas condições reacionais empregadas, obteve-se 71 % de conversão e um rendimento de 22 % para 5-HMF. Esse resultado é similar àquele obtido por Wang *et al.* (ZHANG, YU *et al.*, 2015), o qual avaliou a performance catalítica de uma série de catalisadores porosos de fosfato de nióbio sintetizados sob condições hidrotérmicas usando CTAB como template. O uso dos catalisadores denominados NbPO-pH2 e NbPO-pH7 nas reações de desidratação de frutose realizadas em meio aquoso a 130 °C por 60 minutos permitiu obter conversões de 58 e 68 % e rendimentos de 45 e 34 %, respectivamente.

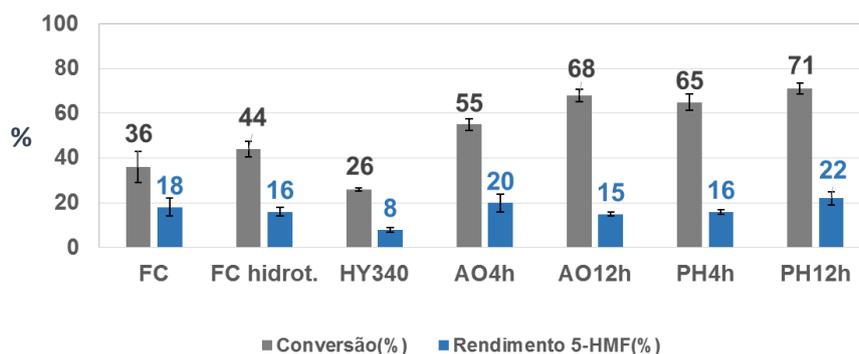


Figura 21. Reação de desidratação de frutose na presença de diferentes catalisadores. (Condições reacionais: 0,1 g de catalisador, 130 °C, 2 h, 20 g.L⁻¹ de frutose).

Catalisadores:

FC: Filter Cake in natura

FC hidrot.: Filter Cake tratado hidrotermicamente apenas na presença de água

HY340: ácido nióbbico comercial

AO4h e AO12h: Filter Cake tratado na presença de Ácido Oxálico por 4 ou 12 h, respectivamente.

PH4h e PH12h: Filter Cake tratado na presença de Peróxido de Hidrogênio por 4 ou 12 h, respectivamente.

Como esperado, em sistemas aquosos, a desidratação de frutose é geralmente não seletiva, levando a muitos subprodutos além do 5-HMF (BICKER *et al.*, 2005). Dentre os subprodutos identificados por GC-MS (Figura 22) a presença de ácido fórmico, ácido acético, 1-hidróxiopropan-2-ona, furfural (furan-2-carbaldeído), e Hexan-2,5-diona podem ser citados. Ressalta-se que embora identificados, tais produtos não foram quantificados. Portanto, o baixo rendimento observado na maioria das reações pode ser atribuído tanto à formação desses subprodutos como também à formação de huminas, como reportado na literatura (ARMAROLI *et al.*, 2000).

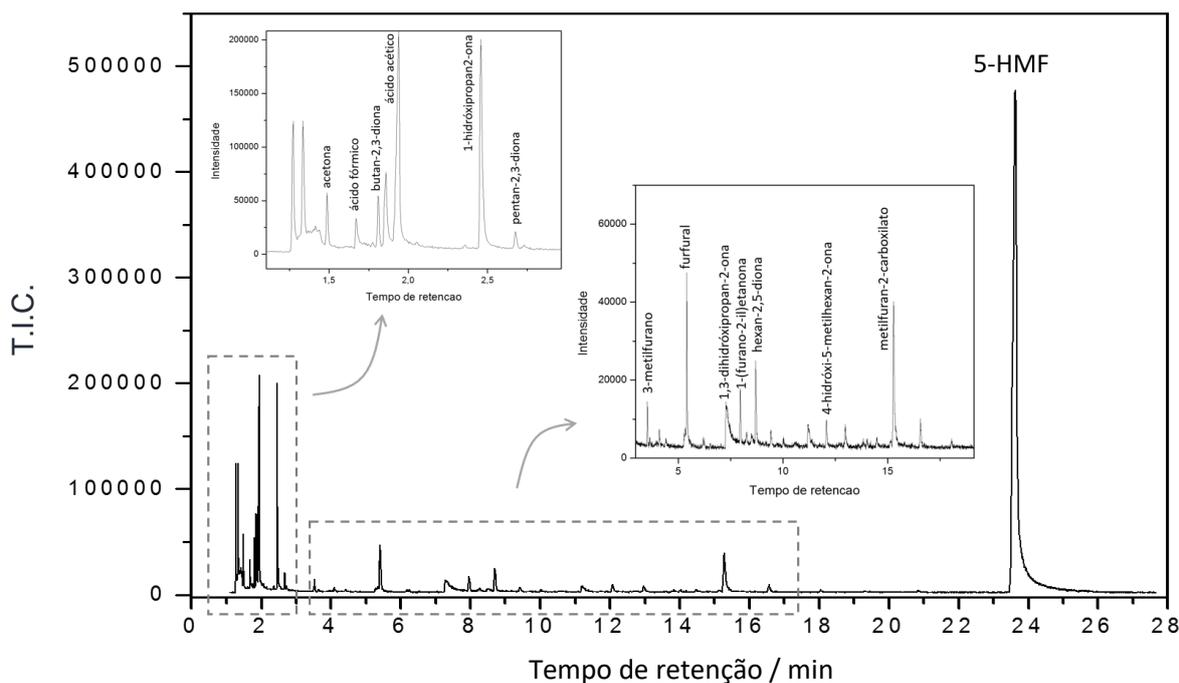


Figura 22. Exemplo de cromatograma típico obtido através da utilização do catalisador PH12h na reação de desidratação de frutose em meio aquoso (T.I.C = do inglês total ion chromatogram).

Observou-se ainda um significativo aumento na conversão ao se comparar os catalisadores utilizados como controle (FC, FC hidrotérmico, HY340) com aqueles tratados hidrotérmicamente na presença de ácido oxálico e peróxido de hidrogênio. Esse resultado demonstra que as modificações impostas pelo tratamento hidrotérmico, descritas anteriormente, exerceram influência na catálise.

Além disso, é bastante surpreendente que o catalisador AO4h apresentou o menor valor de conversão dentre aqueles tratados hidrotérmicamente, apesar do mesmo ter apresentado maior acidez e área BET. Esse resultado demonstra que outras características do catalisador desempenham igual ou maior influência sobre a reação estudada, tais como acidez, mesoporosidade e/ou defeitos gerados na superfície do material. Tsang *et al.* apontam que variações na força e no tipo de sítios ácidos são fatores-chave para se obter boa conversão e seletividade de açúcares a 5-HMF (THERESA *et al.*, 2016).

Dessa forma, não é possível associar a atividade diretamente a apenas uma dessas variáveis. Diante desses resultados iniciais juntamente com os dados de caracterização que indicaram a maior área superficial do catalisador AO4h e a presença de certa característica mesoporosa para o material PH12h, escolheu-se avaliar o efeito que alguns fatores exercem sobre a atividade catalítica utilizando esses dois materiais a fim de se obter a otimização das condições reacionais.

4.2.2.1 Influência da Concentração de Frutose

Comparando-se os dados apresentados na Figura 23 observa-se que maiores valores de conversão são obtidos ao se utilizar uma menor concentração de açúcar (20 g L^{-1}). A menor conversão obtida utilizando uma concentração de frutose de 60 g L^{-1} demonstra que o número de sítios ácidos é insuficiente nessa condição para se obter bons resultados de conversão. Além disso, observa-se também que maiores concentrações de frutose levam a valores ligeiramente menores de rendimentos para 5-HMF. Esse resultado está de acordo com trabalhos da literatura que atribuem esse fato à maior probabilidade das moléculas colidirem e gerarem produtos indesejáveis de polimerização cruzada (ROMÁN-LESHKOV; CHHEDA; DUMESIC, 2006; ROSATELLA *et al.*, 2011).

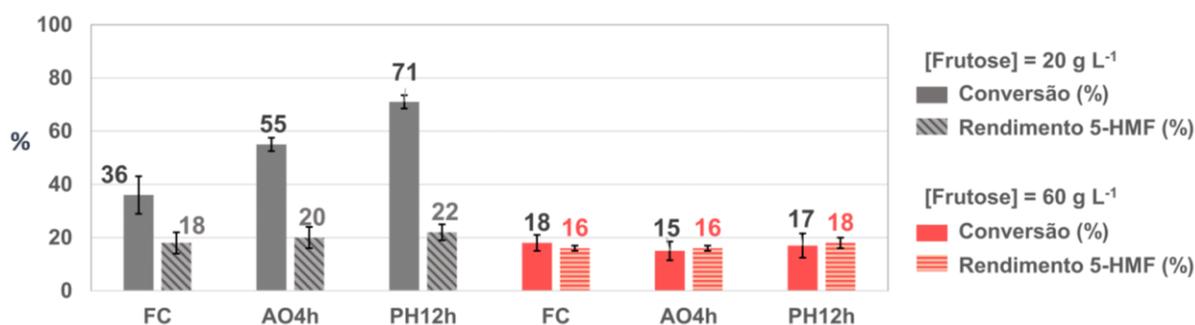


Figura 23. Influência da concentração de frutose na conversão e rendimento de 5-HMF utilizando uma temperatura de 130 °C, tempo de reação de 2 horas e 0,1 g de catalisador.

4.2.2.2 Influência da quantidade de Catalisador

O aumento da massa de catalisador exerceu maior influência na atividade dos catalisadores FC e AO4h (Figura 24). Por outro lado, houve uma redução no rendimento de 5-HMF na presença de uma maior quantidade de catalisador.

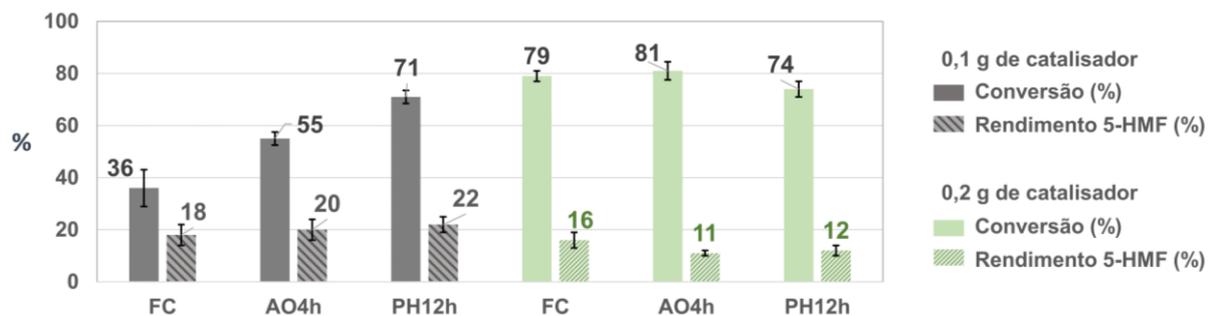


Figura 24. Influência da massa de catalisador na conversão de frutose e rendimento de 5-HMF utilizando uma temperatura de 130 °C, tempo de reação de 2 horas e 20 g L⁻¹ de frutose.

A razão para a obtenção de um maior rendimento usando uma menor massa de catalisador pode estar associada à menor disponibilidade de sítios ácidos que favorecem a reidratação do 5-HMF. Diante desse resultado, escolheu-se a massa de 0,1 g e a concentração de 20 g L⁻¹ de frutose e o catalisador PH12h para dar prosseguimento ao estudo das demais variáveis reacionais.

Ressalta-se que embora o catalisador AO4h apresente maior acidez, o mesmo não apresentou o melhor desempenho catalítico apesar dessa característica ser de extrema importância em reações como aqui estudadas. Os melhores resultados foram obtidos para o catalisador PH12h fato que pode estar relacionado à sua característica mesoporosa, o que facilitaria o acesso do substrato ao sítio ativo.

4.2.2.3 Influência da Temperatura

Os resultados de conversão de frutose e rendimento de 5-HMF em função da temperatura de reação são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Reações de desidratação da frutose em diferentes temperaturas utilizando 0,1g do catalisador PH12h e 2h de reação.

Entr.	[Frutose] g L ⁻¹	Temperatura (°C)	Conversão (%)	Rendimento 5- HMF(%)
1	20	35	2	0
2	20	70	6	0
3	20	130	71	22

Esses resultados sugerem que a temperatura de reação é um parâmetro crucial para a formação de 5-HMF. A conversão aumenta de 6 para 71 % com o aumento da temperatura de 70 °C para 130 °C e não houve formação de HMF nas temperaturas de 35 e 70 °C. Ressalta-se que a conversão de frutose não foi apreciável na ausência de catalisador, mesmo utilizando temperatura de 130 °C.

Estudos cinéticos mostram que a conversão de frutose em 5-HMF tem uma barreira de ativação de aproximadamente 140 kJ/mol, em contraste com energia de ativação associada com as indesejáveis reações paralelas (~60 kJ/mol) (MOREAU, CLAUDE; FINIELS; VANOYE, 2006). Portanto, o rendimento de 5-HMF tende a aumentar com o aumento da temperatura, mas seu valor será influenciado pela natureza do sistema reacional, visto que em sistemas aquosos a desidratação de frutose é, usualmente, não seletiva, levando à formação de muitos subprodutos. Diante dos resultados apresentados, escolheu-se 130 °C como sendo a temperatura ótima de reação.

4.2.2.4 Influência do Tempo de Reação

Observa-se, através da Figura 25 que a conversão aumenta com o tempo de reação e atinge um patamar no tempo de 2 horas.

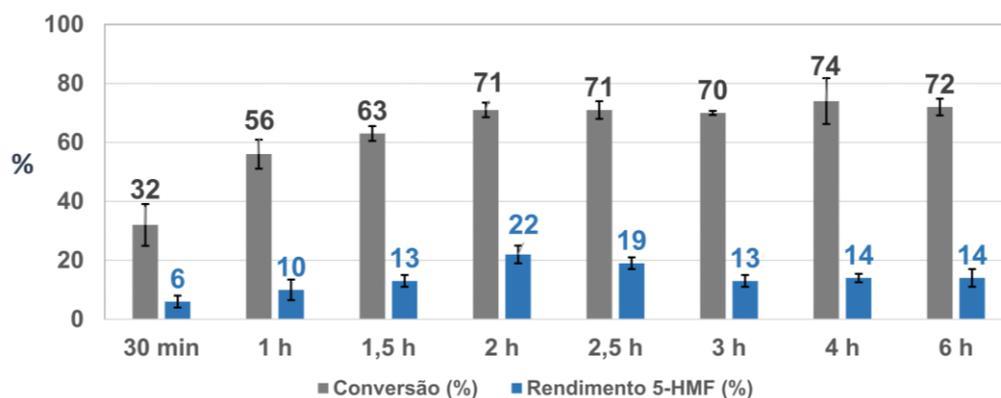


Figura 25. Influência do tempo de reação na conversão de frutose e rendimento de 5-HMF utilizando 130 °C, concentração de açúcar de 20 g L⁻¹ e 0,1 g do catalisador PH12h.

Dados da literatura vêm demonstrando que longos tempos de reação contribuem para a formação de subprodutos devido à decomposição do 5-HMF em huminas, ácido levulínico, ácido fórmico e outros produtos de condensação (ASGHARI; YOSHIDA, 2007). Isso explica, portanto, os baixos valores de rendimento obtidos para tempos de reação superiores a 3 horas.

Carlini *et al.* (CARLINI *et al.*, 1999) usando catalisadores sólidos ácidos baseados em nióbio (ácido nióbio e fosfato de nióbio) em meio aquoso e a 100 °C avaliaram a desidratação de frutose, sacarose e inulina visando a formação de 5-HMF. Os resultados obtidos apontaram que menores tempos de reação (30 minutos) proporcionam maiores seletividades para 5-HMF (> 90 %) e menor conversão de substrato (cerca de 30 %). Entretanto, o aumento do tempo reacional possibilitou o aumento da conversão de açúcar (~ 60 %) e reduziu a seletividade de 5-HMF.

Para investigar ainda mais a formação de 5-HMF, a mistura reacional foi analisada também por espectroscopia de RMN. A Figura 26 apresenta o espectro de RMN ¹H para a desidratação de frutose realizada em meio aquoso na presença do catalisador PH12h por 2 h a 130 °C. Os picos entre 3 e 4,5 ppm são atribuídos à frutose, enquanto que os sinais em 8,35 e 9,45 ppm são referentes ao ácido fórmico e 5-HMF, respectivamente (ZHANG, J.; WEITZ,

2012). O sinal do próton do grupo –COOH do ácido fórmico (H-1') apresentou pequena intensidade e alguns trabalhos atribuem esse comportamento ao fato de que o sinal do próton do ácido fórmico não é bem resolvido em uma mistura reacional ou devido ao seu desaparecimento pelo consumo em reações paralelas (DE; DUTTA; SAHA, 2011).

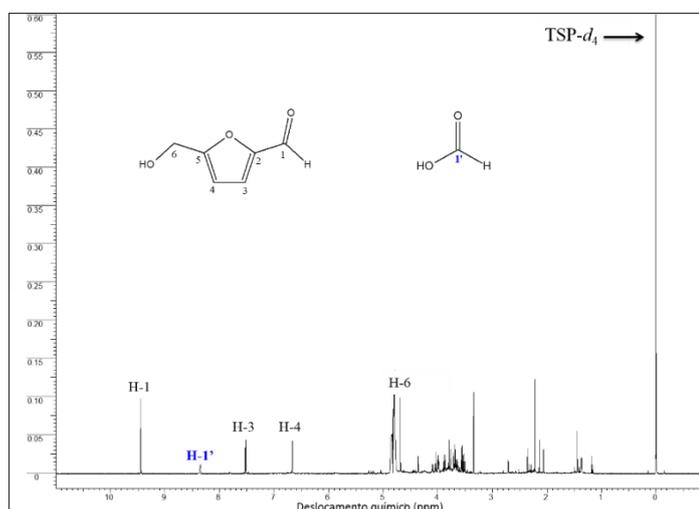


Figura 26. Espectro de RMN ^1H do produto obtido da reação de desidratação de frutose usando PH12h em meio aquoso após 2 h em 130 °C. (D_2O , 400 MHz). TSP- d_4 foi usado como padrão interno.

Também foi realizada a análise de RMN ^{13}C (Figura 27) para a reação e para o padrão de 5-HMF. Tal espectro também confirma a produção de 5-HMF com os correspondentes picos identificados como C-1 a C-6. Também é possível notar a presença de ácido fórmico como subproduto o qual pode ser explicado pela reidratação do 5-HMF. Além disso, a auto polimerização das moléculas de 5-HMF ou a polimerização de moléculas de frutose com as de 5-HMF é também possível, (QI *et al.*, 2009) particularmente devido ao fato de que o rendimento de 5-HMF não apresentou um aumento em tempos de reação mais prolongados como mostrado previamente.

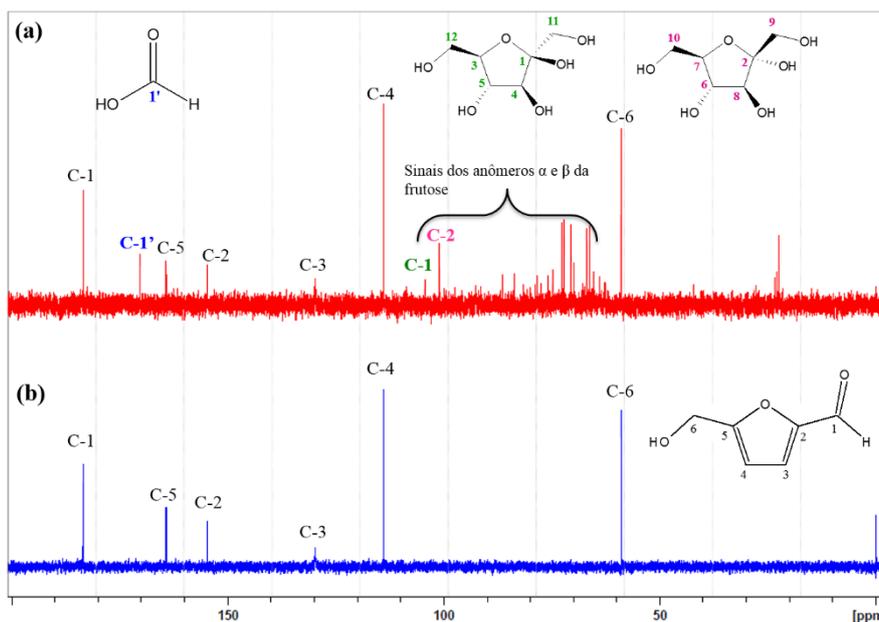


Figura 27. Espectro de RMN ^{13}C para (a) reação de desidratação de frutose e (b) para o padrão de 5-HMF como comparação (D_2O , 400 MHz).

4.2.2.5 Testes de reuso

Diante do estabelecimento das condições ótimas de reação e, tendo em vista que a estabilidade do catalisador também é um parâmetro de grande importância, a mesma foi avaliada em reações subsequentes, sendo os resultados apresentados na Figura 28.

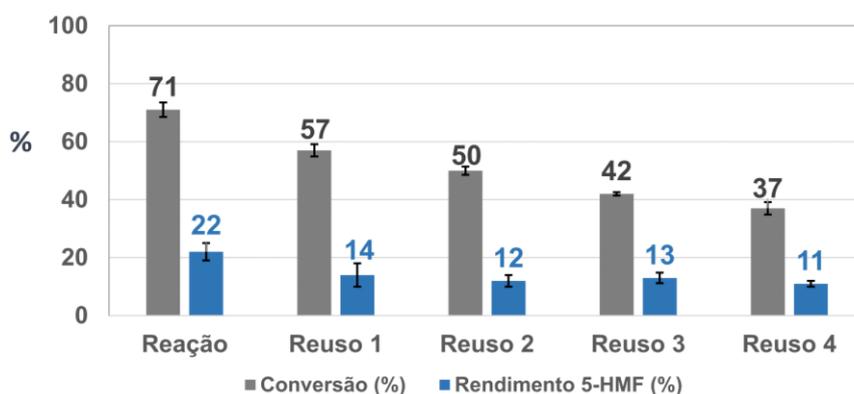


Figura 28. Conversão de frutose e rendimento de 5-HMF utilizando $130\text{ }^\circ\text{C}$, concentração de açúcar de 20 gL^{-1} , $0,1\text{ g}$ do catalisador PH12h, 2 horas de reação.

Constata-se, portanto, a desativação sucessiva do catalisador. A literatura tem apontado a adsorção de huminas sobre o catalisador como a principal causa de sua desativação (YAN, H. *et al.*, 2009).

Com o intuito de verificar a presença desses compostos, o catalisador PH12h após os 4 ciclos de reuso foi submetido à análise termogravimétrica em atmosfera de ar (Figura 29). A perda de massa apresentada pela amostra (37,5 %) foi superior em relação ao material *in natura* (10,6 %), confirmando a adsorção dos compostos mencionados anteriormente no catalisador.

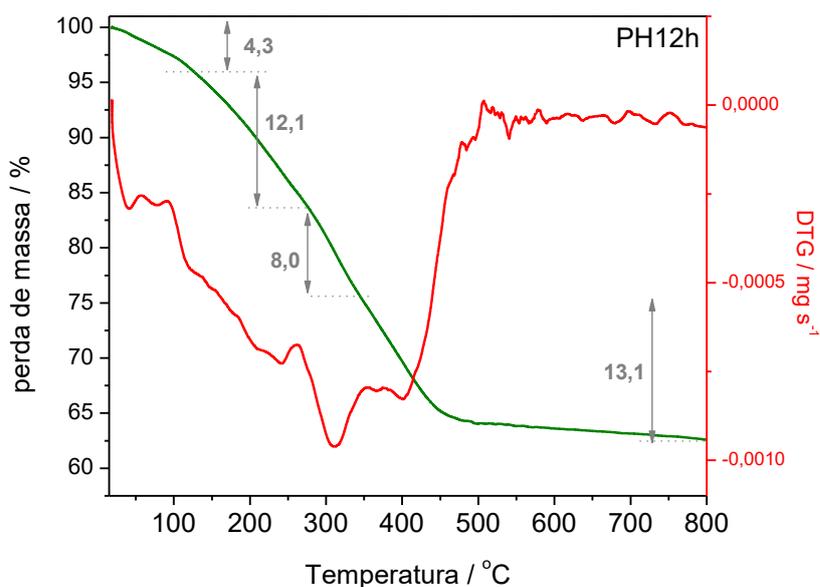


Figura 29. Perfis de TG e DTG obtidos em atmosfera de ar para o catalisador PH12h após 4 ciclos de reuso.

4.2.2.6 Reações de desidratação de frutose utilizando DMSO como solvente

Como trabalhos prévios indicaram que o solvente desempenha um papel muito importante na reação, dimetil sulfóxido (DMSO) foi utilizado como solvente nas condições reacionais otimizadas previamente objetivando avaliar seu efeito no desempenho catalítico dos materiais reportados aqui.

A Figura 30a demonstra que o desempenho catalítico dos materiais foi notavelmente afetado pelo solvente. Maiores valores de rendimento para 5-HMF são obtidos em DMSO do que quando comparado à água. A conversão de frutose foi praticamente completa na presença de todos os catalisadores testados, desde que não foi possível observar seu sinal no espectro

de ^1H RMN (Figura 30b). O rendimento para 5-HMF atingiu o valor máximo (47 %) na presença do catalisador PH12h. Claramente, os catalisadores na presença de DMSO também se constituem em um sistema efetivo para promover a desidratação de frutose à 5-HMF. Nenhum subproduto de reidratação tal como ácido levulínico e ácido fórmico foram detectados.

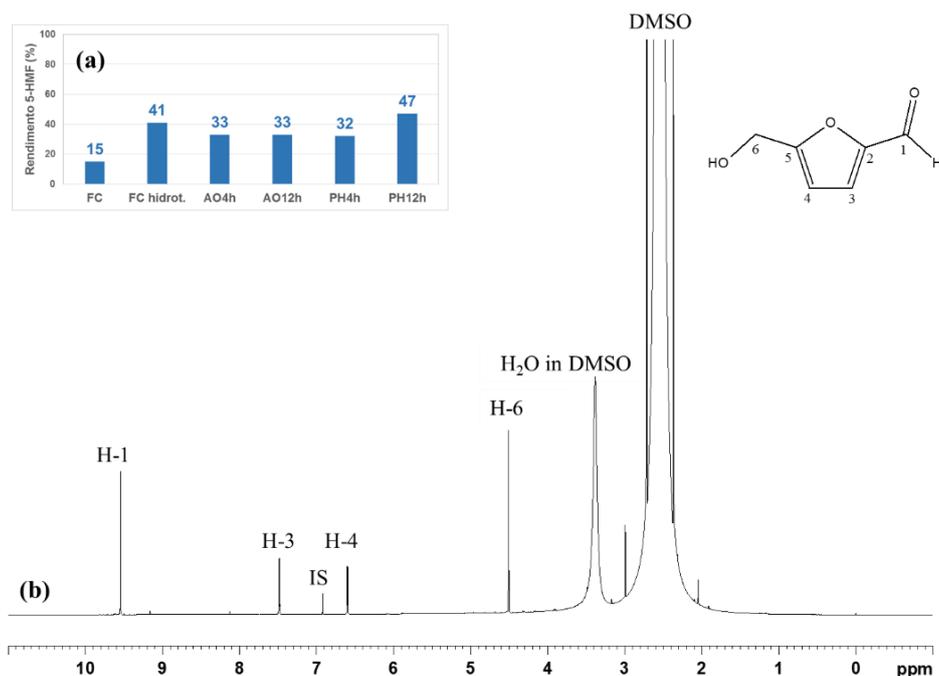


Figura 30. a) Efeito do solvente no rendimento de 5-HMF. (Condições reacionais em DMSO: 130 °C, 2h, 10 mL de frutose em uma concentração de 20 g L⁻¹, 0,1 g de catalisador). b) Espectro de RMN ^1H do produto da reação utilizando o catalisador PH12h (DMSO-d₆, 400 MHz). IS = sinal dos átomos de hidrogênio do padrão interno ácido gálico.

Embora não existam razões concretas e bem esclarecidas, alguns estudos vêm demonstrando qual seria a contribuição desses solventes para a reação de desidratação.

Trabalhos sugerem que a utilização de DMSO como solvente aumenta a velocidade de conversão de frutose e diminui a velocidade de reações paralelas indesejadas, culminando, portanto, no aumento de seletividade. Tal aspecto é atribuído à capacidade de associação do DMSO às moléculas de água que são geradas durante a desidratação, o que impede que a reação prossiga para além do 5-HMF, através da formação de ácido levulínico e ácido fórmico (MUSAU; MUNAVU, 1987).

Além disso, a maior velocidade de conversão estaria relacionada à composição do equilíbrio tautomérico. Na presença de DMSO o equilíbrio se desloca para uma maior proporção da forma furanose. Dessa forma, uma reação mais rápida poderia reduzir a quantidade de subprodutos de condensação gerados através da reação do HMF com a frutose ou com outro intermediário (DAIS, 1987).

4.3 Conclusões Parciais

Nesta seção demonstrou-se que óxidos de nióbio nanoestruturados foram hidrotermicamente sintetizados com sucesso utilizando ácido oxálico e peróxido de hidrogênio em condições reacionais amenas. A síntese hidrotérmica utilizando os agentes modificadores de estrutura mencionados desempenhou um importante papel na estrutura dos materiais, possibilitando a obtenção de nanopartículas com diferentes morfologias. Essa metodologia de síntese ainda promoveu a modificação das propriedades porosas com o aumento da área BET e possibilitou o aumento da acidez e geração de mesoporosidade, as quais exercem significativa influência no tipo de reação estudada.

Os resultados obtidos demonstram que o uso da nova classe de catalisadores descrita nesse estudo apresentou significativo potencial catalítico em reações de desidratação de frutose visando a obtenção de 5-HMF tanto em meio aquoso quanto utilizando DMSO como solvente. A utilização do catalisador PH12h forneceu rendimentos de até 22 % e 47 % sob condições reacionais otimizadas em meio aquoso e em DMSO, respectivamente.

Os caminhos reacionais para a conversão de açúcares são complexos e, portanto, pode ser difícil selecionar um único parâmetro para justificar o desempenho catalítico. Entretanto observa-se, que a coexistência de diferentes tipos, força e quantidades de sítios ácidos bem como o solvente empregado são fatores-chave para se obter boa conversão e seletividade de açúcares a 5-HMF.

5. ESTUDO DOS CATALISADORES OBTIDOS A PARTIR DO FOSFATO DE NIÓBIO

Esta seção apresenta a metodologia de síntese, caracterização e resultados catalíticos para os materiais obtidos a partir do Fosfato de Nióbio. Esses catalisadores foram empregados na reação de desidratação de frutose e glicose em meio aquoso, objetivando a formação de 5-hidróximetilfurfural. Além disso, o desempenho catalítico dos materiais também foi avaliado na conversão da glicerina loira (a qual é obtida diretamente da produção do biodiesel) para obtenção de compostos de interesse industrial.

5.1 Parte Experimental

5.1.1 Síntese dos Catalisadores

A síntese dos catalisadores estudados nessa seção foi realizada através do método hidrotérmico, utilizando como precursor o Fosfato de Nióbio (AD-5626) cedido pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração). Para tanto, empregou-se a mesma metodologia descrita na seção 4.1.1. Os materiais obtidos a partir do tratamento realizado na presença de ácido oxálico foram denominados como FOSFOX4h e FOSFOX12h, enquanto que os materiais obtidos a partir do tratamento com peróxido de hidrogênio foram identificados como FOSFPH4h e FOSFPH12h.

Para fins comparativos, o Fosfato de Nióbio foi submetido ao tratamento hidrotérmico apenas na presença de água por 4 horas, em temperatura de 220 °C e pressão autógena (aproximadamente 10 bar). O sólido obtido foi denominado FOSF hidrot.

5.1.2 Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores utilizados nessa parte do trabalho foram caracterizados pelas mesmas técnicas descritas na seção 4.1.2.

5.1.3 Testes Catalíticos

5.1.3.1 Reações de desidratação de carboidratos em meio aquoso

As reações de desidratação de frutose e glicose, bem como os testes de reuso foram conduzidos do mesmo modo como descrito na seção 4.1.3.1

5.1.3.2 Caracterização dos produtos obtidos através das reações de desidratação de carboidratos

Os resultados de conversão de açúcar e o rendimento dos produtos de reação foram determinados de acordo com o que foi descrito na seção 4.1.3.2

5.1.3.3 Reações de conversão da glicerina loira

Devido à elevada acidez, catalisadores baseados no Fosfato de Nióbio foram aplicados também em reações de conversão da glicerina loira.

Os testes catalíticos foram conduzidos em batelada, sob pressão autógena, agitação constante de 1000 rpm e na presença de peróxido de hidrogênio, com o objetivo de avaliar a influência da interação do sólido com o H₂O₂ na atividade e seletividade da reação.

5.1.3.4 Caracterização dos produtos obtidos através das reações de conversão da glicerina loira

Os produtos foram analisados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas usando o equipamento Agilent, coluna HP-5MS (5 % polymethylphenylsiloxane), 30 m x 250 µm x 0.25 µm. Para a determinação da concentração de glicerol remanescente foi

utilizada curva de calibração, sendo o perfil de temperatura para aquecimento do forno ajustado do seguinte modo: temperatura inicial 80 °C com permanência de 5 minutos sendo a mesma elevada, posteriormente, para 110 °C em uma taxa de 3 °C min⁻¹, sendo essa temperatura mantida por 10 minutos. Para a identificação dos produtos formados utilizou-se outro método de análise, no qual o perfil de temperatura para aquecimento do forno foi programado da seguinte forma: temperatura inicial 40 °C com permanência de 1 minuto sendo a mesma elevada, posteriormente, para 90 °C em uma taxa de 3 °C min⁻¹.

5.2 Resultados e Discussões

5.2.1 Caracterização dos catalisadores

De maneira geral, os difratogramas de raios X (Figura 31) apresentaram apenas duas reflexões largas na faixa 2 Θ de 15-40 ° e 40-70 ° evidenciando a característica amorfa dos materiais.

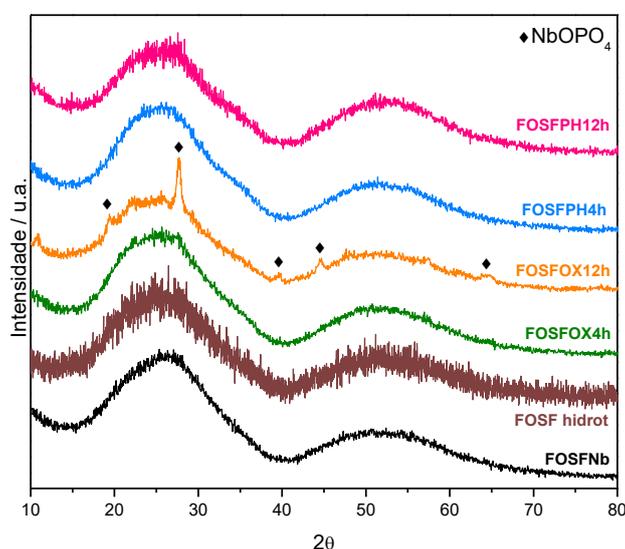


Figura 31. Difratogramas de raios X para o Fosfato de nióbio puro e os catalisadores tratados hidrotermicamente. (FOSFNb: Fosfato de Nióbio in natura; FOSF hidrot: Fosfato de Nióbio tratado hidrotermicamente na presença de água; FOSFOX4h e FOSFOX12h: Fosfato de Nióbio tratado hidrotermicamente na presença de Ácido Oxálico por 4 ou 12 h, respectivamente. FOSFPH4h e FOSFPH12h: Fosfato de Nióbio tratado hidrotermicamente na presença de Peróxido de Hidrogênio por 4 ou 12 h, respectivamente).

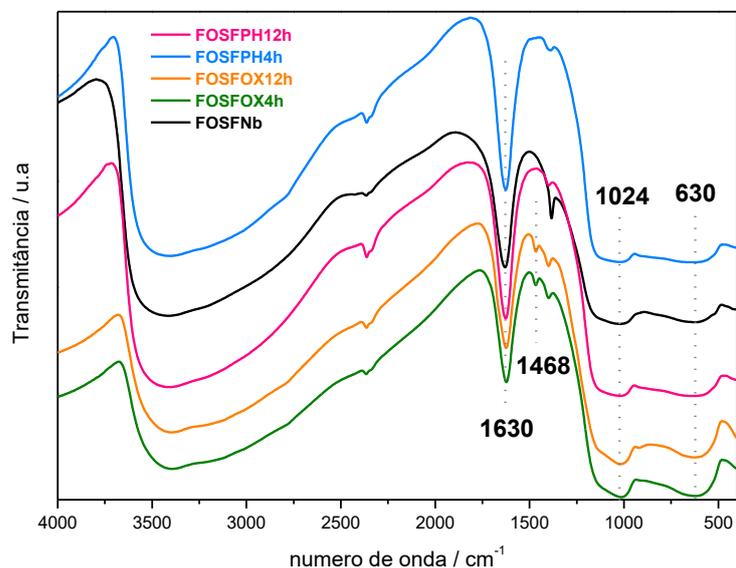
A literatura reporta que o fosfato de nióbio se torna cristalino apenas em temperaturas superiores a 800 °C (BASSAN *et al.*, 2013),(SUN *et al.*, 2007),(NOWAK; ZIOLEK, 1999). Entretanto, o material FOSFOX12h apresentou algumas reflexões que foram identificadas e comparadas com a microficha JCPDS 19-866 (Powder Diffraction File (PDF) - JCPDS, International Centre for Diffraction Data) confirmando a obtenção do NbOPO₄.

A Figura 32a apresenta os espectros na região do infravermelho dos catalisadores baseados em Fosfato de Nióbio.

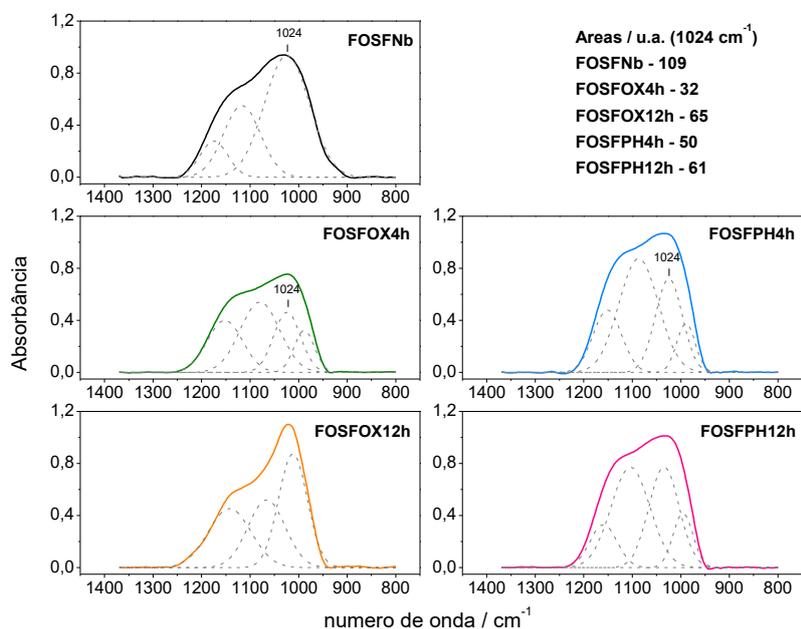
A banda larga e de forte absorção localizada na região de 3600 a 2500 cm⁻¹ refere-se aos modos de estiramento da ligação O-H dos grupos P-OH, Nb-OH e moléculas de água adsorvidas no catalisador (ZHANG, YU *et al.*, 2012). A banda em 1630 cm⁻¹ é atribuída ao modo de deformação angular de moléculas de água.

A banda localizada em 1024 cm⁻¹ refere-se à vibrações de estiramentos assimétricos de O=P=O das espécies fosfato ou polifosfato (ARMAROLI *et al.*, 2000). Outra banda também intensa localizada em 630 cm⁻¹ é atribuída aos modos de estiramento Nb-O. A banda em 1468 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento de ligações C-C e como a mesma só foi observada nos catalisadores FOSFOX4h e FOSFOX12h, pode-se considerar que sua presença refere-se ao oxalato que não foi completamente hidrolisado. A literatura descreve a possibilidade dos grupos carboxila do ácido oxálico reagirem com grupos hidroxila superficiais de óxidos metálicos para formar estruturas do tipo carboxilato, sendo tal estudo realizado com γ -Al₂O₃ (WANG, H. *et al.*, 2008). Além disso, Dobson e McQuillan (DOBSON; MCQUILLAN, 1999) apontam que a adsorção de ácidos carboxílicos na superfície de óxidos metálicos tais como TiO₂ e Al₂O₃ pode ocorrer devido a habilidade dos grupos carboxila atuarem como ligantes, formando complexos do tipo metal-carboxilato ao serem ancorados nos sítios de coordenação dos íons metálicos superficiais. Portanto, a possibilidade de que os grupos

carboxila do ácido oxálico interajam com os sítios coordenativamente insaturados de Nb^{5+} do fosfato de níbio não pode ser excluída.



(a)



(b)

Figura 32. a) Espectros na região do infravermelho para os catalisadores sintetizados e o precursor Fosfato de Níbio. b) Deconvolução das bandas na região de 800-1400 cm^{-1} .

A banda fina e de pequena intensidade localizada em aproximadamente 1385 cm^{-1} para o catalisador FOSFNb está provavelmente relacionada à vibração simétrica de O-C-O de impurezas de espécies de carbonato presentes, conforme relatado anteriormente na literatura (SUN; AUROUX; SHEN, 2006). Essa banda também foi observada para as outras quatro amostras, porém com menor intensidade e ligeiramente deslocada para 1400 cm^{-1} .

A espectroscopia na região do infravermelho também indicou uma redução do número de grupos fosfatos após o tratamento hidrotérmico. A deconvolução da banda localizada em 1024 cm^{-1} (Figura 32b) revela menores valores de área para os materiais tratados hidrotermicamente na presença de ácido oxálico e peróxido de hidrogênio. Tal resultado está diretamente relacionado à redução da acidez observada através da técnica de TPD-NH₃, conforme será descrito posteriormente.

A Figura 33a apresenta as curvas obtidas através da análise termogravimétrica sob atmosfera de ar. Essa técnica foi utilizada para determinar o grau de hidratação do fosfato de nióbio *in natura* (n) e também avaliar a estabilidade térmica dos materiais.

A curva TG do fosfato de nióbio *in natura* (FOSFNb) apresenta uma perda de massa total de 16,1 % que ocorre em dois estágios. O primeiro evento ocorre em uma temperatura de até $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ e corresponde à perda de moléculas de água adsorvidas e também à moléculas de água que estão aprisionadas nos espaços interlamelares e ligadas por pontes de hidrogênio com os oxigênios presentes nas superfícies das lamelas (ANTUNES; FOLGUERAS-DOMINGUEZ; MOURA, 1993). O segundo evento, observado em temperaturas acima de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, corresponde à perda de moléculas de água que interagem com o oxigênio dos grupos fosfato bem como à eliminação de moléculas de água reticular mais fortemente ligadas ao sólido, cujo oxigênio pertence ao poliedro de coordenação dos átomos de nióbio (ANTUNES; FOLGUERAS-DOMINGUEZ; MOURA, 1993; BRUQUE *et al.*, 1987; PEREIRA; LACHTER, 2004). O grau de hidratação (n) para o fosfato de nióbio *in natura* foi

determinado considerando-se a perda total de água apresentada pela curva TG. Dessa maneira, a fórmula estequiométrica para o FOSFNb corresponde a $\text{NbOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

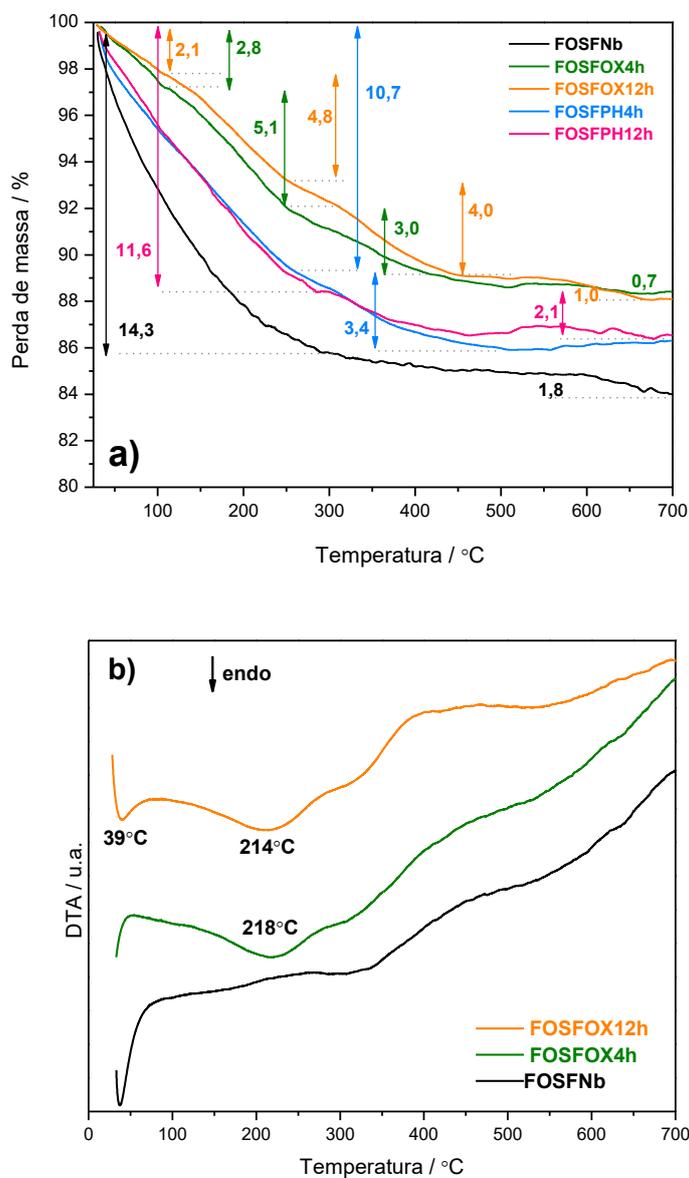


Figura 33. a) TG e b) DTA em atmosfera de ar dos catalisadores baseados em fosfato de nióbio.

Os materiais FOSFPH4h e FOSFPH12h apresentaram uma curva TG com um perfil similar ao do FOSFNb. Já as curvas obtidas para os catalisadores FOSFOX4h e FOSFOX12h apresentaram um perfil diferenciado, com quatro eventos de perda de massa. O evento endotérmico observado na curva DTA (Figura 33b) centrado em aproximadamente 214 °C / 218 °C refere-se à decomposição de moléculas de oxalato, conforme relatado na literatura

(FISCHER *et al.*, 2015). Esse dado corrobora aquele sugerido anteriormente na espectroscopia na região do infravermelho, de que o ácido oxálico não foi completamente hidrolisado. Além desse evento, também foram igualmente observados aqueles associados à perda de moléculas de água.

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio bem como a distribuição de tamanho de poros obtida utilizando a Teoria Funcional de Densidade (DFT) são apresentadas na Figura 34.

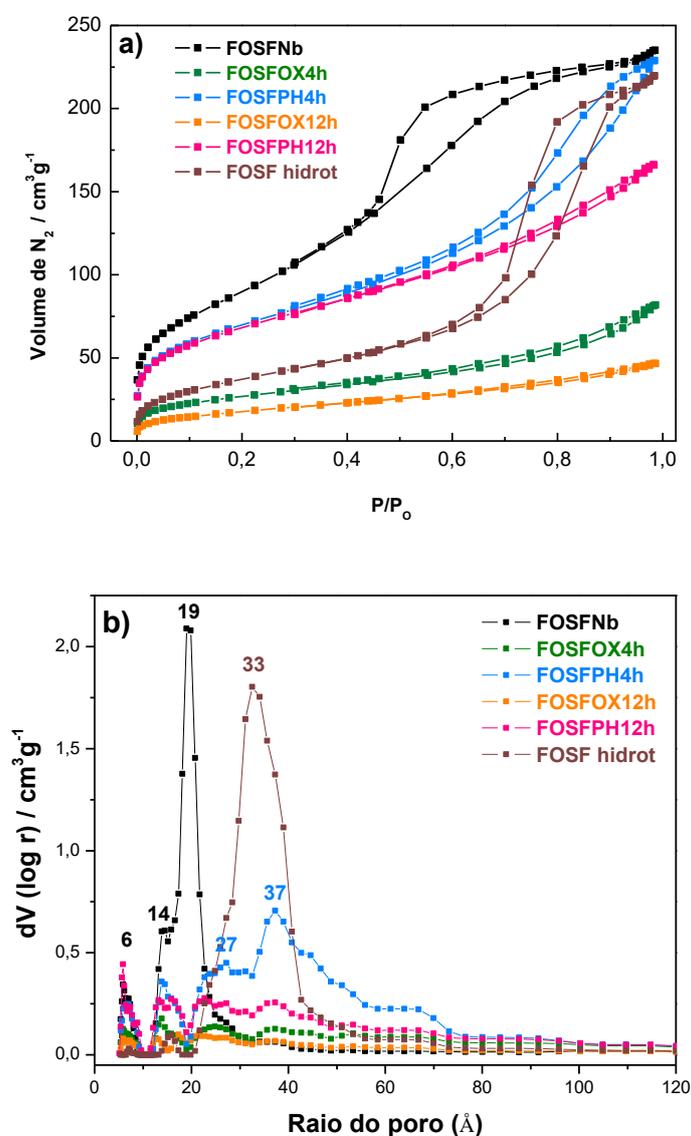


Figura 34. a) Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 e (b) a respectiva distribuição de tamanho de poro dos catalisadores.

As isotermas referentes aos catalisadores FOSFNb, FOSF hidrotérmico e FOSFP4h podem ser classificadas como sendo do tipo IV, característico de materiais mesoporosos de acordo com a classificação IUPAC. As demais isotermas podem ser classificadas como do tipo II, típica de materiais não porosos ou macroporosos.

A determinação da distribuição de poros foi realizada através da Teoria Funcional de Densidade (DFT), uma vez que o modelo BJH não possibilitou uma distribuição bem definida. O modelo DFT consiste de uma série de equações baseadas na mecânica estatística que considera os fenômenos de sorção em micro e mesoporos. O catalisador FOSFNb apresentou uma distribuição de poros estreita o que indica mesoporosidade homogênea. Os tratamentos realizados na presença de ácido oxálico ou peróxido de hidrogênio não possibilitaram uma obtenção de poros de tamanho uniforme, conforme evidenciado através das curvas de distribuição de tamanho de poros. O catalisador FOSF hidrot apresentou uma distribuição de poros alargada com um máximo de 33 Å para o valor do raio, confirmando a sua característica mesoporosa.

Diante disso, observa-se que o tratamento hidrotérmico proporcionou a obtenção de materiais com propriedades porosas diferenciadas em relação ao precursor Fosfato de Nióbio.

Comparativamente, os valores de área superficial específica (Tabela 5) foram bastante similares àqueles reportados por Zhang *et al.* (ZHANG, YU *et al.*, 2012), o qual sintetizou uma série de fosfatos de nióbio mesoporosos em solução aquosa em diferentes valores de pH (NbPO-pH2 – 290 m²g⁻¹; NbPO-pH7 – 214 m²g⁻¹; NbPO-pH10 – 35 m²g⁻¹). Entretanto, sua metodologia de síntese empregou tartarato de nióbio como precursor e CTAB como template, além da etapa adicional de um tratamento hidrotérmico por 24 horas.

Tabela 5. Valores de área superficial específica, volume total de poros dos catalisadores e acidez total obtida por TPD-NH₃.

Catalisador	Área BET (m ² g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)	Constante C	Número de sítios ácidos (μmol g ⁻¹)
FOSFNb	323	0,36	86	157
FOSFOX4h	97	0,13	93	64
FOSFOX12h	64	0,07	78	64
FOSFPH4h	253	0,35	95	80
FOSFPH12h	247	0,26	98	83
FOSF Hidrot	136	0,34	58	-

A característica mesoporosa do fosfato de nióbio é usualmente atribuída à uma estrutura lamelar, em que as camadas formadas consistem de octaedros de NbO₆ conectados por tetraedros de PO₄ como esquematizado na Figura 35 (REGUERA *et al.*, 2004).

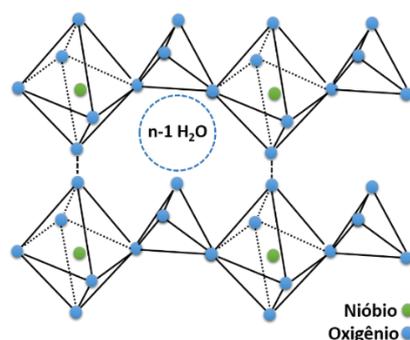


Figura 35. Esquema de um fragmento do fosfato de nióbio. Adaptado de Reguera *et al.* (REGUERA *et al.*, 2004).

As camadas individuais são eletricamente neutras e interagem através de ligações de hidrogênio, possibilitando a oclusão de moléculas neutras, tais como a água, que aumentam a distância interlamelar (REGUERA *et al.*, 2004).

A redução mais significativa da área específica e volume de poros (Tabela 5) para os materiais tratados com ácido oxálico, sugere que esse tratamento tenha sido mais agressivo em relação àquele realizado na presença de peróxido de hidrogênio. Tal comportamento pode estar relacionado ao colapso das lamelas ocasionado pela coordenação do ácido oxálico ao

nióbio, como sugerido anteriormente através dos resultados de análise térmica e espectroscopia na região do infravermelho.

A reação do peróxido de hidrogênio com o fosfato de nióbio é pouco descrita na literatura. Entretanto, alguns trabalhos relatam a mudança de parte dos grupos NbO_6 para NbO_7 , em que a formação dos grupos peroxo ocorre com a eliminação da água coordenada (Figura 36). Apesar dessa mudança, os autores observaram que a estrutura lamelar básica é preservada (MORENO-REAL *et al.*, 1998). Tal fato relaciona-se à menor redução de área específica observada para os materiais FOSFPH4h e FOSFPH12h.

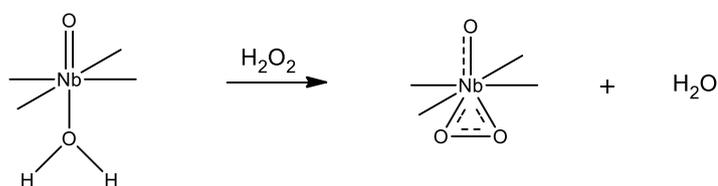


Figura 36. Representação esquemática da reação entre o peróxido de hidrogênio e o fosfato de nióbio. Adaptado de Moreno-Real *et al.* (MORENO-REAL *et al.*, 1998)

O grau de desordem das lamelas dos catalisadores tratados hidrotermicamente pode ser relacionado ao aumento de octaedros distorcidos de NbO_6 observados através dos resultados obtidos por espectroscopia Raman.

Através dos espectros apresentados na Figura 37 observa-se, para os catalisadores tratados hidrotermicamente, o aumento da intensidade da banda em 664 cm^{-1} em relação à banda localizada em 798 cm^{-1} . A primeira corresponde aos estiramentos das estruturas NbO_6 distorcidas, enquanto que a segunda é atribuída ao estiramento da ligação $\text{Nb}=\text{O}$. Dessa forma, a modificação espectral observada reflete o grau de desordem das lamelas ocasionado pela mudança no ambiente de coordenação do nióbio, causada pela reação com ácido oxálico ou peróxido de hidrogênio. A banda em aproximadamente 229 cm^{-1} relaciona-se modos de deformação angular de Nb-O-Nb . A banda em 1014 cm^{-1} refere-se aos modos de estiramento

dos tetraedros de PO_4 . Um ligeiro deslocamento dessa banda para menor valor de número de onda é observado para os materiais tratados hidrotérmicamente. Esse comportamento é atribuído à interação das moléculas de água incorporadas entre as lamelas com os grupos fosfato (MORENO-REAL *et al.*, 1998; STRANFORD; CONDRATE, 1988; WACHS *et al.*, 1996).

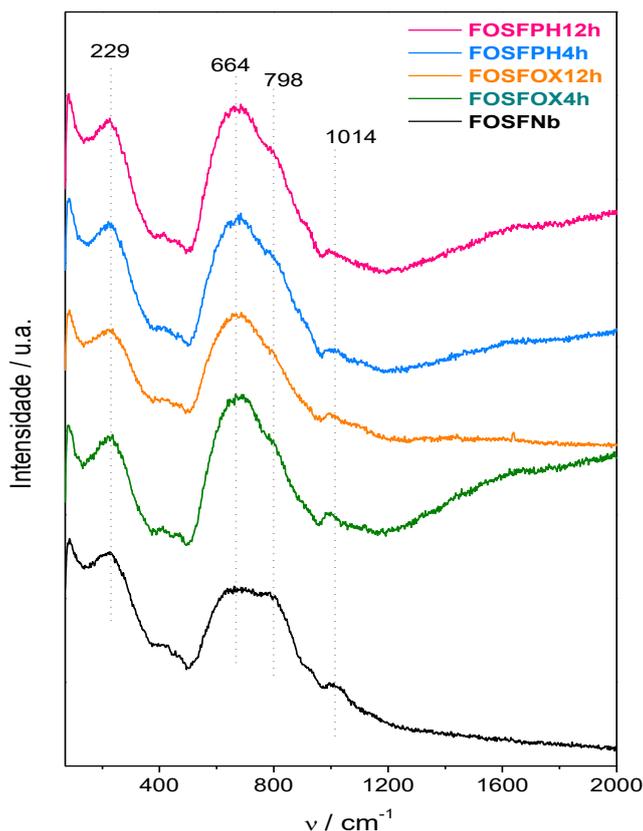


Figura 37. Espectros Raman dos catalisadores FOSFNB, FOSFOX4h, FOSFOX12h, FOSFPH4h, FOSFPH12h.

Outra propriedade bastante importante de um catalisador sólido é a acidez, especialmente quando seu desempenho é avaliado em reações como as de desidratação de açúcares. A quantidade e a força dos sítios ácidos dos catalisadores baseados no fosfato de nióbio foram estudadas por dessorção a temperatura programada de amônia (TPD- NH_3).

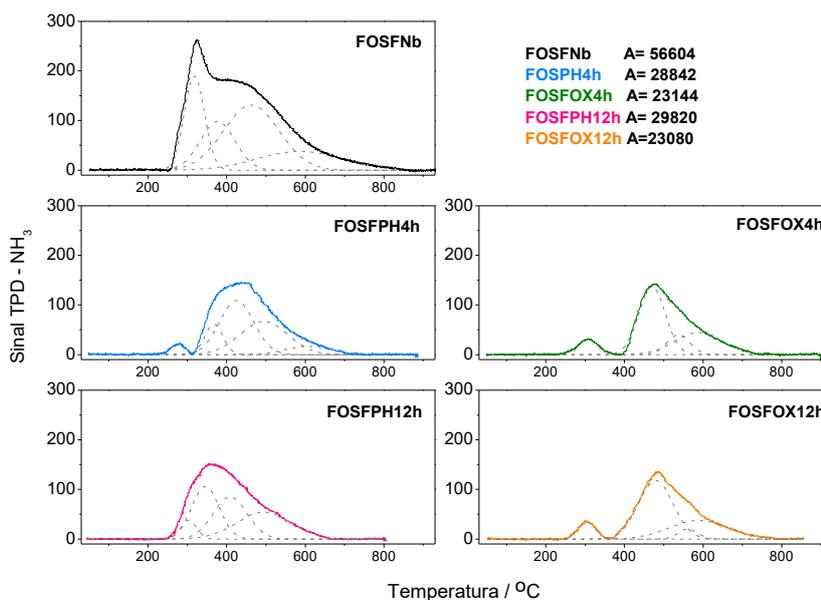


Figura 38. Perfis de TPD-NH₃ para o precursor Fosfato de Nióbio e os catalisadores sintetizados hidrotérmicamente.

A partir dos perfis de TPD apresentados na Figura 38, observa-se que as amostras apresentam largos picos de dessorção em regiões de força moderada a forte (200-600 °C), sugerindo uma distribuição não uniforme da força dos sítios. Observa-se também a redução da acidez total após o tratamento hidrotérmico (Tabela 5) e a consequente diminuição dos sítios de força moderada, situados na região de 200-400 °C. Tal fato relaciona-se à redução de área superficial específica, bem como à diminuição dos grupos fosfato conforme observado pela espectroscopia na região do infravermelho.

Como a técnica de TPD-NH₃ não distingue sítios ácidos de Brønsted e Lewis, a discussão anterior não contém informações sobre a natureza dos sítios ácidos. Dessa forma, empregou-se a adsorção de piridina seguida da análise espectroscópica na região do infravermelho para caracterizar a natureza dos sítios ácidos superficiais.

Os sítios ácidos de Lewis relacionam-se à presença de NbO₆ octaédrico e NbO₄ tetraédrico na estrutura do fosfato de nióbio, enquanto que os sítios ácidos de Brønsted

referem-se aos grupos Nb-OH e P-OH na superfície (HAYASHI *et al.*, 2011; ROCHA *et al.*, 2008; ZHANG, YU *et al.*, 2012).

Os espectros de infravermelho após a adsorção de piridina para os catalisadores FOSFNb, FOSFOX4h e FOSFPH4h (Figura 39) revelam bandas em 1540 cm^{-1} , relativas aos sítios ácidos de Brønsted e bandas em 1448 cm^{-1} que são atribuídas tanto aos sítios ácidos de Brønsted quanto aos de Lewis. Observa-se ainda a banda em 1610 cm^{-1} atribuída aos sítios de Lewis. Entretanto, a banda típica em 1450 cm^{-1} (Py-L) não foi observada. Apesar da piridina ser uma base relativamente forte, ela é mais fraca que a amônia (pK_b piridina ~ 9 ; pK_b amônia ~ 5) e, portanto, pode não interagir com alguns sítios mais fracos que reagem com a amônia (PARRY, 1963).

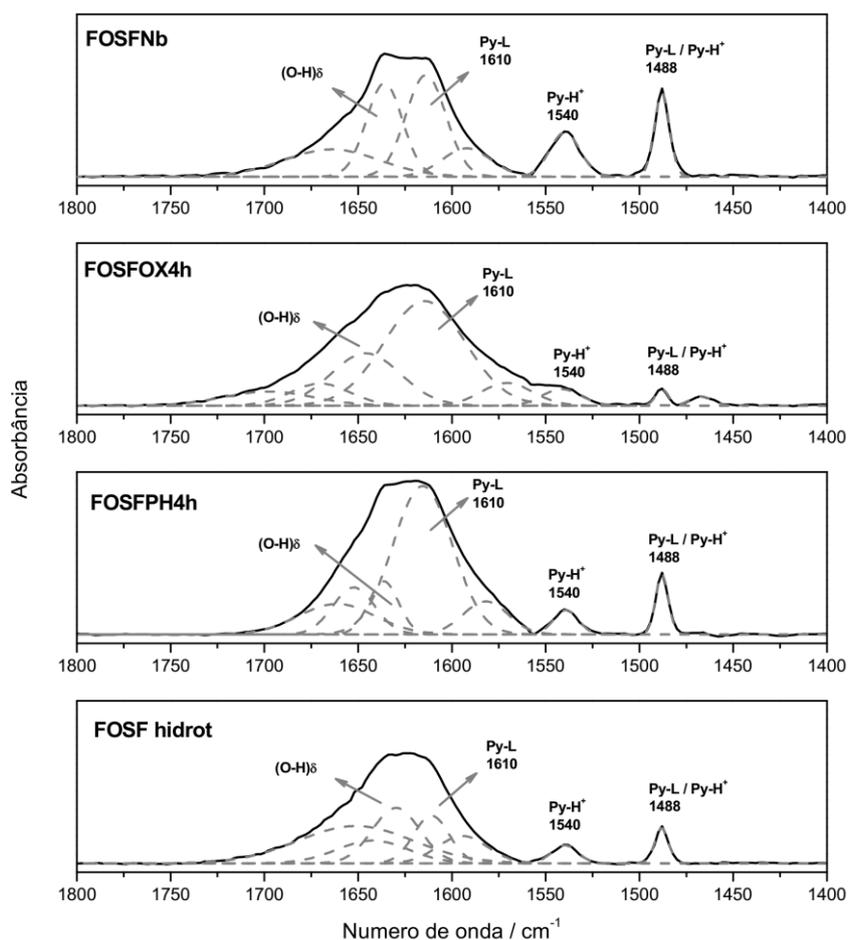


Figura 39. Espectros de infravermelho obtidos após a adsorção da piridina nos catalisadores.

Os espectros de absorção na região do infravermelho (Figura 39), foram ajustados pelo método dos mínimos quadrados com auxílio de gaussianas na deconvolução das curvas para obtenção dos valores de área da banda em 1540 cm^{-1} , a qual usualmente é utilizada na quantificação dos sítios ácidos.

Os resultados obtidos (Tabela 6) demonstram a diminuição da concentração de sítios ácidos de Brønsted após o tratamento hidrotérmico. Além disso, observa-se a redução da intensidade da banda em 1448 cm^{-1} para todos os catalisadores tratados hidrotérmicamente quando comparados ao FOSFNb, resultado que está de acordo com aqueles obtidos pela técnica de TPD-NH₃.

Tabela 6. Áreas da banda em 1540 cm^{-1} , correspondente às vibrações da piridina protonada.

Catalisador	Área (u.a.) 1540 cm^{-1}
FOSFNb	4,921
FOSFOX4h	2,325
FOSFPH4h	2,209
FOSF hidrot.	1,720

Os espectros na região do infravermelho (Figura 39) evidenciam ainda que o catalisador FOSF hidrot é o que apresenta a menor acidez, demonstrando a importância e a influência dos agentes peróxido de hidrogênio e ácido oxálico nas propriedades do catalisador.

A morfologia dos catalisadores foi avaliada através da microscopia eletrônica de transmissão (Figura 40).

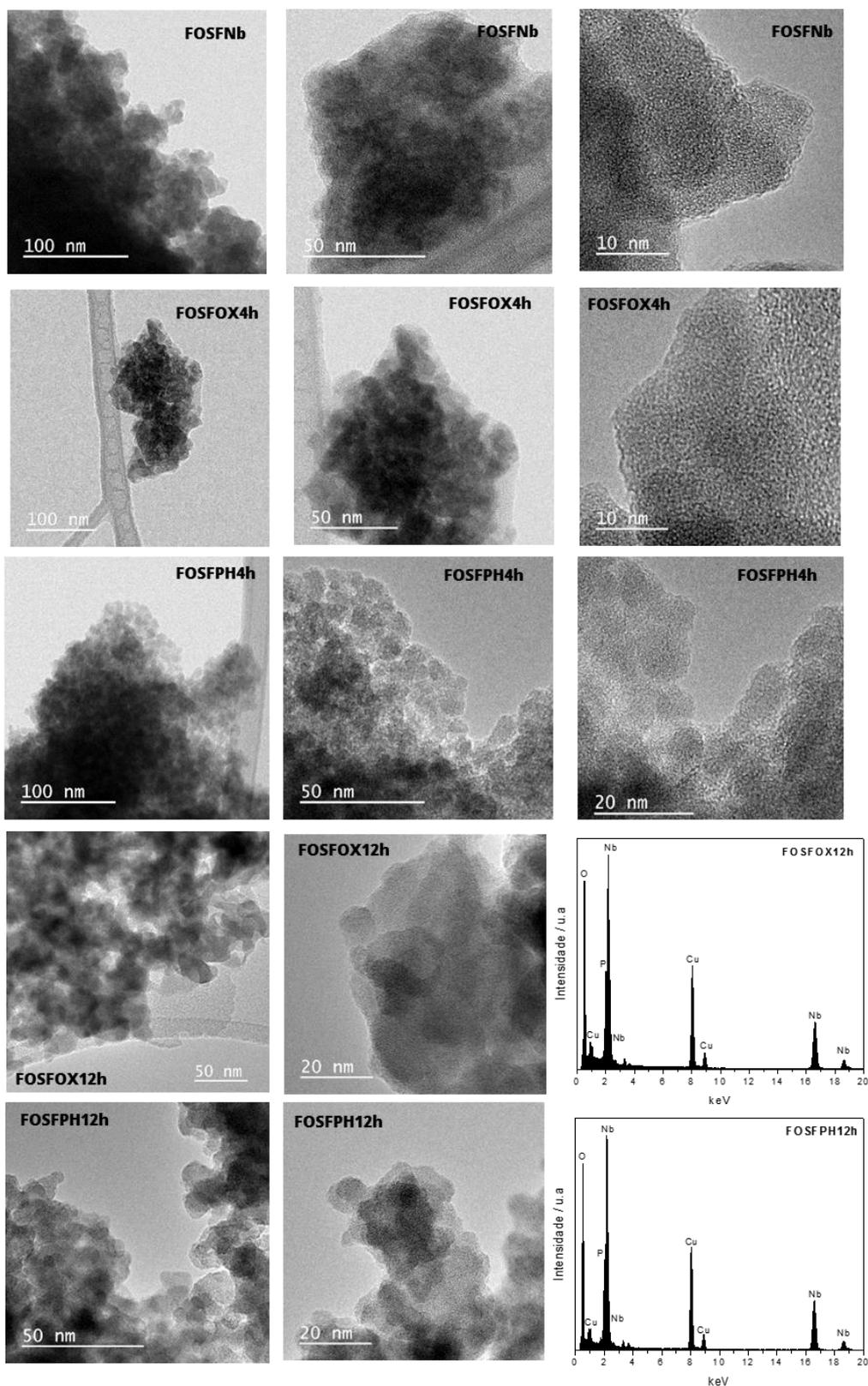


Figura 40. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos catalisadores.

As imagens obtidas corroboram os dados de DRX, e evidenciam seu caráter amorfo com uma superfície irregular. Uma diferença mais significativa na morfologia em relação ao

precursor foi observada para o catalisador FOSFP4h, que apresentou esferas aglomeradas com tamanho da ordem de 5 nm.

5.2.2 Testes Catalíticos

A desidratação de açúcares à 5-HMF utilizando catalisadores ácidos é influenciada por diversos parâmetros, incluindo a concentração de catalisador, temperatura e a concentração de açúcar. Dessa forma, os testes para otimização desses parâmetros foram conduzidos com o catalisador FOSFNb.

5.2.2.1 Influência da Temperatura

A Figura 41 apresenta o efeito da temperatura na conversão de frutose e rendimento para 5-HMF. Tais resultados estão positivamente relacionados à temperatura de reação.

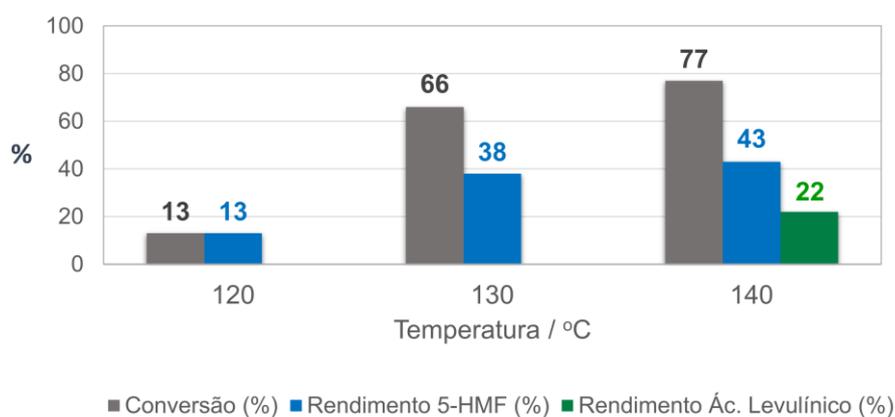


Figura 41. Reações de desidratação da frutose em diferentes temperaturas utilizando 0,2 g de FOSFNb por 2 h e 20 g L⁻¹ de frutose.

Observa-se que a conversão sofreu maior incremento com o aumento da temperatura do que o rendimento. Esse comportamento pode ser explicado pela decomposição do 5-HMF e/ou sua polimerização com moléculas de frutose gerando polímeros solúveis (huminas) durante o processo de desidratação em temperaturas mais elevadas (KARINEN; VILONEN; NIEMELÄ, 2011). Apesar disso, a temperatura de 140 °C foi escolhida para a realização dos

testes posteriores devido ao fato de que foi a única a possibilitar também a obtenção de ácido levulínico, o qual é um composto de grande interesse industrial devido às suas aplicações como material de partida para a síntese de aditivos de combustíveis, polímeros, solventes e surfactantes (KARINEN; VILONEN; NIEMELÄ, 2011). Em 2004 foi selecionado pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos como uma das 12 moléculas plataformas de grande importância no seu programa de biomassa (WERPY *et al.*, 2004).

5.2.2.2 Influência do Tempo de Reação

A Figura 42 apresenta o efeito do tempo sobre a desidratação de frutose à 140 °C utilizando FOSFNb como catalisador. Observa-se o aumento da conversão com o aumento do tempo reacional, sendo que o tempo de 3 h pode ser considerado como ótimo por proporcionar praticamente a total conversão de açúcar.

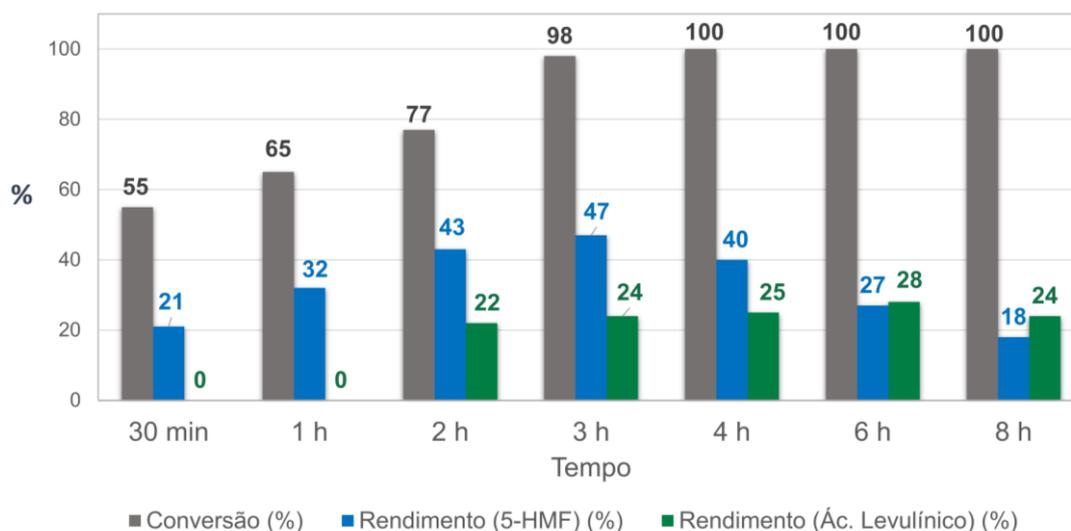


Figura 42. Influência do tempo de reação na conversão de frutose e rendimento de 5-HMF (Condições reacionais: temperatura de 140 °C, 20 g L⁻¹ de frutose e 0,2 g de catalisador FOSFNb)

Além disso, o rendimento para 5-HMF alcançou seu valor máximo (47 %) também no tempo de 3 h de reação, sendo observado o seu decaimento nos tempos seguintes devido ao fato de que reações secundárias (tais como a reidratação do 5-HMF para formar ácido levulínico) são favorecidas em períodos reacionais mais prolongados. Tal comportamento

pode ser claramente observado através dos cromatogramas apresentados na Figura 43, através dos quais pode-se constatar o aumento da quantidade de ácido levulínico e a diminuição da concentração de 5-HMF com o tempo de reação.

É válido mencionar que outros produtos também foram identificados por GC-MS tais como 1-(furan-2-il)-2-hidróxietanona, furfural (furan-2-carbaldeído), pentan-2,3-diona, 1-hidróxiopropan-2-ona, ácido acético, ácido fórmico. Entretanto os mesmos não foram quantificados por não corresponderem a produtos majoritários.

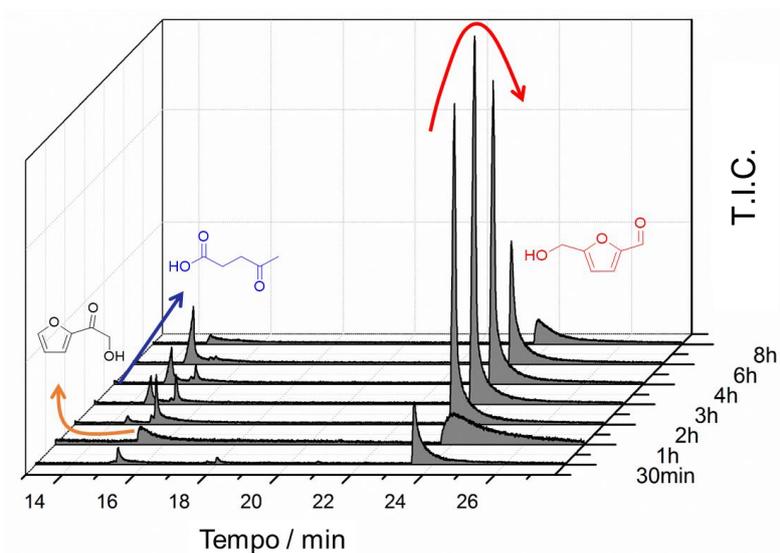


Figura 43. Cromatogramas para as reações de desidratação de frutose (20 g L^{-1}) realizadas em diferentes tempos na presença de $0,2 \text{ g}$ de catalisador FOSFNb a $140 \text{ }^\circ\text{C}$. (T.I.C. = do inglês total ion chromatogram)

Diante dos resultados obtidos o tempo de 3 h foi escolhido para o prosseguimento do estudo da influência das demais variáveis reacionais já que possibilitou um elevado rendimento de 5-HMF e a total conversão de frutose. Por exemplo, valores de até 45 % de rendimento para 5-HMF e uma conversão de frutose de 58 % foram obtidos por Wang *et al.* usando fosfato de nióbio mesoporoso (sintetizado na presença de CTAB) em condições otimizadas de reação (água como solvente, $130 \text{ }^\circ\text{C}$ e 30 minutos) (ZHANG, YU *et al.*, 2012).

5.2.2.3 Influência da Concentração de Frutose

A Figura 44 demonstra que a concentração de frutose não exerceu influência significativa sobre os resultados de conversão. Pode ser visto ainda uma redução de até 14 % no valor de rendimento para 5-HMF com o aumento da concentração de frutose. Esse comportamento também foi observado em outros trabalhos da literatura, os quais relatam que o aumento da concentração de frutose eleva a velocidade das reações de condensação, com grande formação de huminas e outros subprodutos (ROMÁN-LESHKOV; CHHEDA; DUMESIC, 2006; ROSATELLA *et al.*, 2011).

Dessa forma, optou-se pela concentração de 20 g L⁻¹ por ela ter proporcionado maior rendimento para 5-HMF (47 %) nas condições avaliadas.

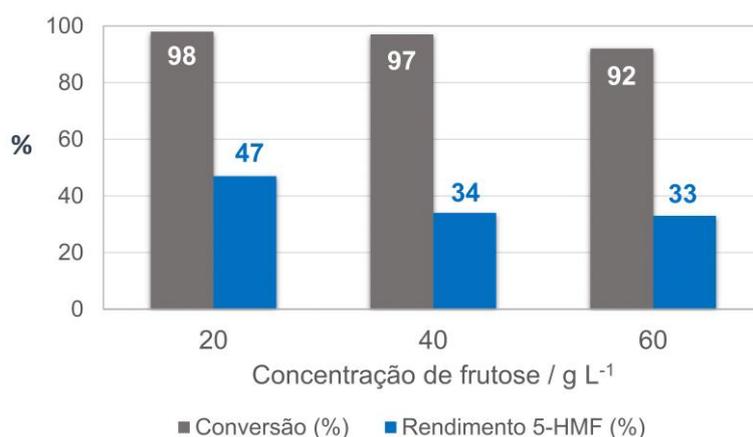


Figura 44. Influência da concentração de frutose na conversão e rendimento de 5-HMF usando 0,2 g de FOSFNb, temperatura de 140 °C e 3 h de reação.

5.2.2.4 Influência da quantidade de Catalisador

Apesar da concentração de 20 g L⁻¹ de frutose ter sido estabelecida como ótima, a influência da massa de catalisador também foi avaliada nas concentrações de 40 e 60 g L⁻¹, conforme apresentado na Figura 45.

Os resultados obtidos para o tempo de 3 h demonstram que a massa de catalisador praticamente não influenciou os resultados de conversão e rendimento quando a concentração

de açúcar utilizada foi de 20 g L⁻¹. Entretanto, para as concentrações de 40 e 60 g L⁻¹ de frutose o que se observa é que uma maior massa de catalisador possibilita a obtenção de maiores conversões, porém menores rendimentos. O aumento na conversão é atribuído ao maior número de sítios ativos e dessa forma, a maior disponibilidade dos mesmos acaba por direcionar a reação para a formação de produtos de condensação, reduzindo o rendimento para 5-HMF (LUCAS *et al.*, 2013).

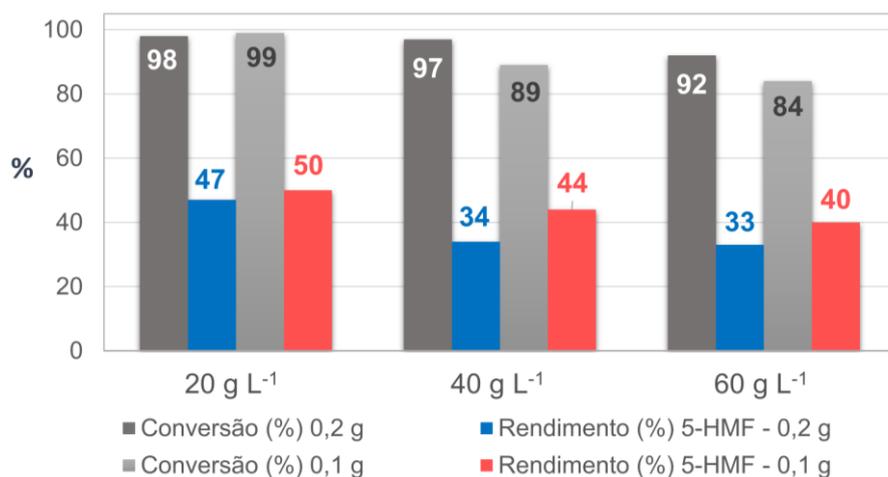


Figura 45. Influência da massa de catalisador FOSFNb na conversão de frutose e rendimento de 5-HMF (temperatura de 140 °C e tempo de 3 h de reação).

Diante disso, escolheu-se a massa de 0,1 g de catalisador como sendo adequada por proporcionar a total conversão de frutose e um valor de rendimento para 5-HMF bastante expressivo (50 %), além de utilizar uma menor massa de catalisador.

5.2.2.5 Desempenho catalítico dos materiais tratados hidrotermicamente

Diante dos resultados apresentados, os catalisadores tratados hidrotermicamente (FOSFOX4h, FOSFOX12h, FOSFPH4h, FOSFPH12h e FOSF hidrot) foram avaliados nas condições otimizadas para o FOSFNb (temperatura de 140 °C, 0,1 g de catalisador, 3 h de reação, 20 g L⁻¹ de frutose). Os resultados obtidos, apresentados na Figura 46, demonstram que embora tais condições tenham proporcionado o melhor desempenho catalítico de

FOSFNb, as mesmas não foram satisfatórias para os novos catalisadores sintetizados, visto que menores valores de conversão e rendimento foram obtidos em relação ao fosfato de nióbio *in natura*. Apesar disso, eles se mostraram ativos, possibilitando conversões e rendimentos de até 89 e 37 %, respectivamente. É válido ressaltar ainda que os catalisadores tratados hidrotermicamente não proporcionaram a formação de ácido levulínico e que outros subprodutos que não foram quantificados também foram identificados por GC-MS (1-(furan-2-il)-2-hidróxietanona, furfural (furan-2-carbaldeído), 1-hidróxipropan-2-ona, ácido acético, 2-metilfurano, 2-etil-5-metilfurano).

Ácido levulínico é formado pela reidratação de 5-HMF nos sítios ácidos. Evidentemente, o uso de sistemas catalíticos em batelada faz com que os produtos de reação estejam em contato por mais tempo com os sítios ácidos, aumentando a probabilidade de novas reações, tais como a reidratação. Os resultados obtidos nesse trabalho indicam ainda que a redução da acidez pode diminuir essas reações consecutivas ou favorecer outras que não a reidratação, o que explicaria o menor rendimento para 5-HMF e a não formação de ácido levulínico ao se utilizar os catalisadores sintetizados via rota hidrotermal, comportamento que está de acordo com outros trabalhos da literatura (STOSIC *et al.*, 2014).

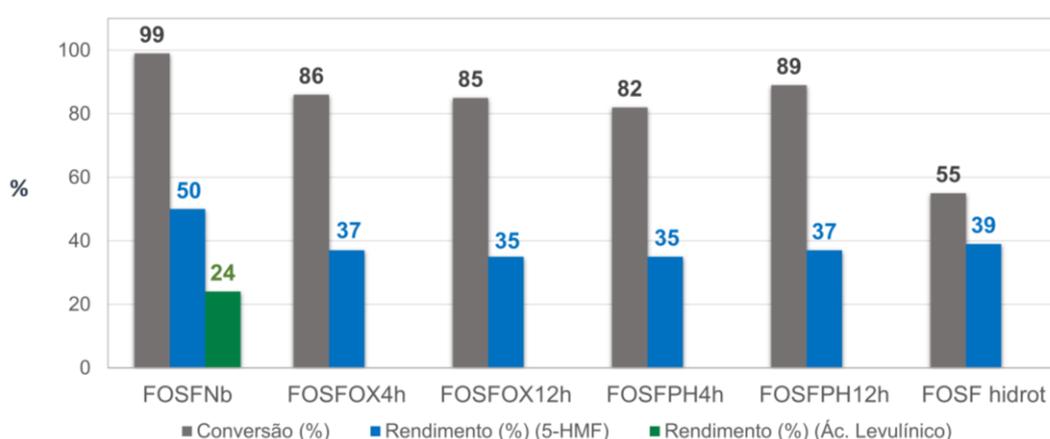


Figura 46. Desempenho dos catalisadores na reação de desidratação de frutose em condições otimizadas (temperatura de 140 °C, 0,1 g de catalisador, 3 h de reação, 20 g L⁻¹ de frutose).

Diante disso, novos estudos foram conduzidos objetivando encontrar as condições reacionais capazes de proporcionar o melhor desempenho catalítico dos materiais tratados hidrotermicamente. Como pode ser observado através da Figura 47, uma maior massa de catalisador (0,2 g) e um menor tempo de reação (2 h) proporcionou um aumento de até 20 % de conversão em relação ao FOSFNb e rendimentos para 5-HMF bastante similares. Os melhores resultados obtidos para os catalisadores tratados com peróxido de hidrogênio podem estar relacionados à sua maior acidez e área específica, as quais são características importantes nesse tipo de reação.

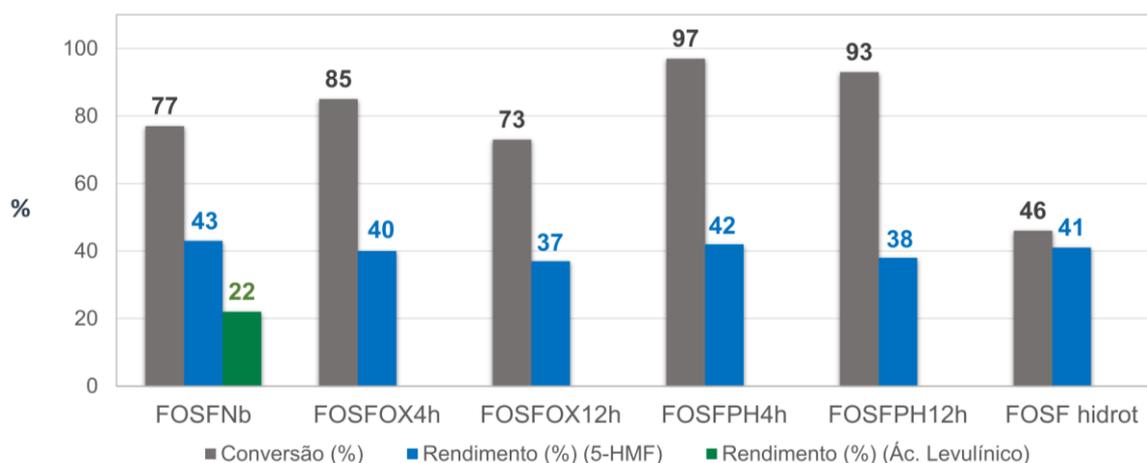


Figura 47. Desempenho dos catalisadores na reação de desidratação de frutose utilizando uma temperatura de 140 °C, 0,2 g de catalisador, 2 h de reação e 20 g L⁻¹ de açúcar.

Observa-se ainda que o catalisador FOSF hidrot foi o que apresentou a menor conversão nas duas condições avaliadas, entretanto, um rendimento para 5-HMF considerável, demonstrando ser bastante seletivo. Esse resultado pode estar atrelado à sua menor acidez, (conforme constatado através da técnica de adsorção de piridina) que não é suficiente para promover as reações subsequentes de degradação do 5-HMF, mas também não é capaz de converter todo o carboidrato disponível.

É importante mencionar que a razão entre sítios ácidos de Brønsted e Lewis bem como a força dos sítios ácidos são variáveis importantes no tipo de reação estudada. Muitos trabalhos descrevem que o bom desempenho catalítico para a produção de 5-HMF relaciona-

se à uma força ácida ótima. Entretanto, é válido ressaltar que esse parâmetro está frequentemente interconectado a outros, tais como a porosidade do catalisador, tipo de solvente empregado, interações entre catalisador-solvente-produtos, efeitos de difusão-adsorção, tempo de reação e etc., conforme vem sendo reportado na literatura (KRUGER; NIKOLAKIS; VLACHOS, 2012).

Essas considerações possibilitam um melhor entendimento sobre os resultados anteriores obtidos com o catalisador FOSFNb (Figuras 46 e 47), os quais demonstraram que o tempo de reação é um parâmetro importante. Um menor valor de conversão (77%) foi obtido em um menor tempo de reação (2 h), mesmo este catalisador possuindo a maior acidez perante os demais. Nesse caso, aspectos associados à difusão dos reagentes/produtos devem exercer grande importância sobre o desempenho catalítico, uma vez que o mesmo apresentou um menor valor de tamanho de poro, de acordo com a técnica de adsorção/dessorção de N₂.

5.2.2.6 Testes de Reuso

Um dos aspectos mais importantes dos catalisadores ácidos heterogêneos é a possibilidade de tais sistemas catalíticos serem de fácil recuperação, permitindo com que os mesmos sejam reutilizados em novos ciclos catalíticos.

A reutilização dos catalisadores FOSFNb e FOSFPH4h foi avaliada em reações subsequentes nas condições estabelecidas como ótimas para cada catalisador. Após cada reação, os catalisadores eram lavados com água, separados por centrifugação e secos a 100 °C por 3 h antes da próxima reação. Os resultados obtidos (Figura 48) demonstram a sucessiva desativação do catalisador FOSFNb, possivelmente ocasionada pela adsorção de huminas, conforme vem sendo relatado na literatura (YAN, H. *et al.*, 2009).

Por outro lado, os resultados referentes aos testes de reuso do catalisador FOSFPH4h (Figura 49) evidenciam que o tratamento hidrotérmico conferiu maior estabilidade ao

catalisador, visto que apesar de sua atividade ter sofrido uma ligeira queda entre a reação e o reuso 1, a mesma permaneceu estável até o reuso 3.

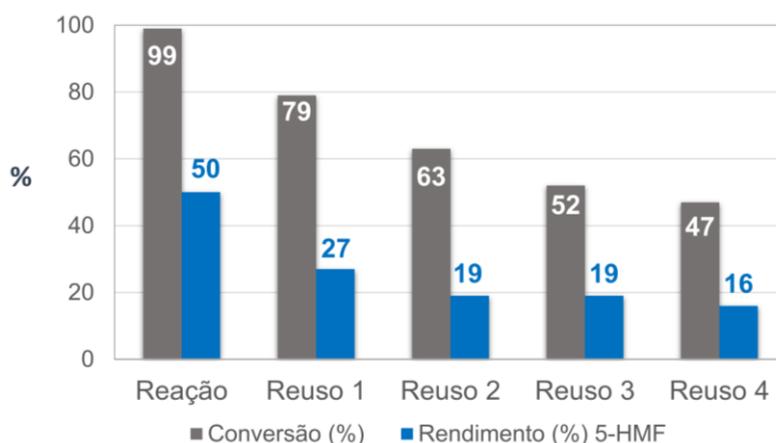


Figura 48. Testes de reuso para o catalisador FOSFNb (temperatura de 140 °C, 0,1 g de catalisador, 3 h de reação, 20 g L⁻¹ de frutose).

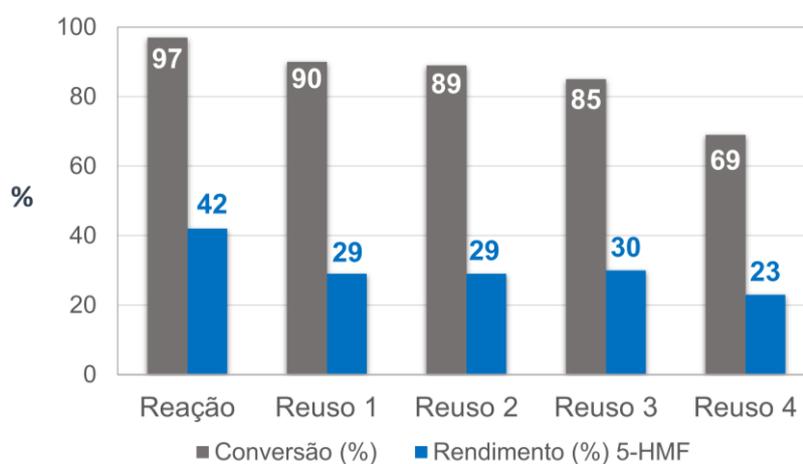


Figura 49. Testes de reuso para o catalisador FOSFPH4h (temperatura de 140 °C, 0,2 g de catalisador, 2 h de reação, 20 g L⁻¹ de frutose).

Alguns fatores que explicariam a maior estabilidade do catalisador FOSFPH4h em relação ao FOSFNb podem ser apontados.

O tamanho de poro relativo de um material bem como a dimensão da molécula de interesse são características importantes a serem consideradas na escolha de um catalisador. Uma relação mais direta do efeito do tamanho de poro foi feita por Lourvanij e Rorrer (LOURVANIJ; RORRER, 1993, 1994, 1997), os quais propuseram que poros com diâmetro

maior que 10 Å aumentaram a difusão do açúcar no catalisador enquanto que poros com diâmetros maiores que 17 Å foram necessários para facilitar a difusão de HMF para longes dos sítios ativos onde reações secundárias, tais como a formação de coque, podem ocorrer. Diante disso, o maior tamanho de poro apresentado pelo catalisador FOSFPH4h pode contribuir para a sua maior estabilidade, visto que a maior difusão do reagente e dos produtos reduziria a chance de formação de huminas.

Dessa forma, a diminuição da atividade pode ser atribuída à deposição, na superfície do catalisador, de produtos poliméricos insolúveis provenientes de reações laterais e huminas, como reportado na literatura (ARMAROLI *et al.*, 2000).

Diante disso, os catalisadores após os 4 ciclos de reuso foram submetidos à análise termogravimétrica para verificar a presença de espécies orgânicas adsorvidas (Figura 50). A perda de massa apresentada pelas amostras (40,2 % para FOSFPH4h e 42,6 % para FOSFNb) foi maior do que quando comparado ao material sem utilização (14,1 % para FOSFPH4h e 16,1 % para FOSFNb), confirmando a adsorção dos compostos mencionados anteriormente no catalisador.

Como mencionado, os perfis de TG e as curvas de DTG em função da temperatura para os catalisadores FOSFNb e FOSFPH4h após reuso evidenciam uma perda de massa ligeiramente maior para o catalisador FOSFNb, resultado esse que pode estar diretamente relacionado a uma maior quantidade adsorvida de espécies orgânicas formadas durante a reação de desidratação de frutose. Conseqüentemente, esse resultado estaria também relacionado à menor estabilidade apresentada pelo FOSFNb nos testes de reuso. A maior adsorção de espécies orgânicas nesse material correlaciona-se ainda à sua maior área específica e ao seu maior número de sítios ácidos, que favorecem as reações laterais de formação de huminas.

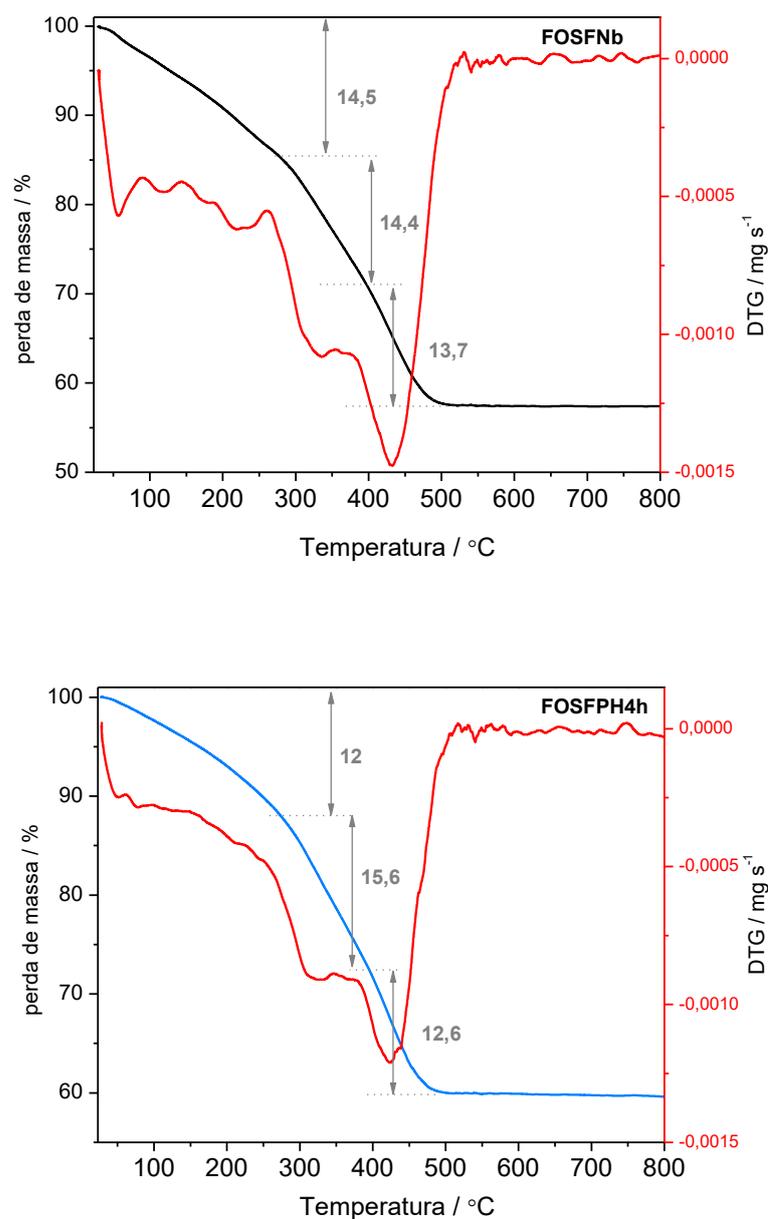


Figura 50. Perfis de TG e DTG obtidos em atmosfera de ar para os catalisadores FOSFNb e FOSFPH4h após 4 ciclos de reuso.

Outro aspecto a ser considerado refere-se ao aumento de estabilidade térmica do fosfato de nióbio ao ser tratado com peróxido de hidrogênio, comportamento observado por Moreno-Real *et al.* (MORENO-REAL *et al.*, 1998). Através de análises termogravimétricas, os autores relatam que o espaçamento interlamelar do peroxonióbio

fosfato é preservado em uma temperatura de até 220°C, enquanto que as camadas do fosfato de nióbio *in natura* começam a colapsar por volta de 120°C.

5.2.2.7 Estudo Cinético

Com a finalidade de identificar os parâmetros cinéticos (constantes de velocidade, ordem de reação e energia de ativação) perfis cinéticos em diferentes temperaturas (120, 130 e 140 °C) foram obtidos para sistemas reacionais empregando 0,2 g dos catalisadores FOSFNb e FOSFP4h, com concentração inicial do açúcar de 20 g L⁻¹ em água.

Kuster (KUSTER, 1990) e Bicker *et al.* (BICKER; HIRTH; VOGEL, 2003) reportaram previamente a desidratação de frutose como sendo uma reação cuja lei de velocidade é de primeira ordem.

Diante disso, a velocidade de reação pode ser expressa da seguinte forma:

$$k [frutose] = - \frac{d[frutose]}{dt}$$

em que [] significa a concentração molar e k é constante de velocidade para a conversão de frutose em certa temperatura. A lei de velocidade integrada, permite obter então a seguinte equação

$$\ln [frutose] = \ln[frutose]_o - kt$$

Os gráficos de ln [frutose] versus tempo de reação (t) possibilitaram a obtenção de retas com bons valores de coeficiente de correlação, corroborando o fato da reação ser de primeira ordem. Tais gráficos permitiram obter as constantes de velocidade em diferentes temperaturas (Figuras 51 e 52). Conforme esperado, maiores valores de k foram obtidos para maiores temperaturas.

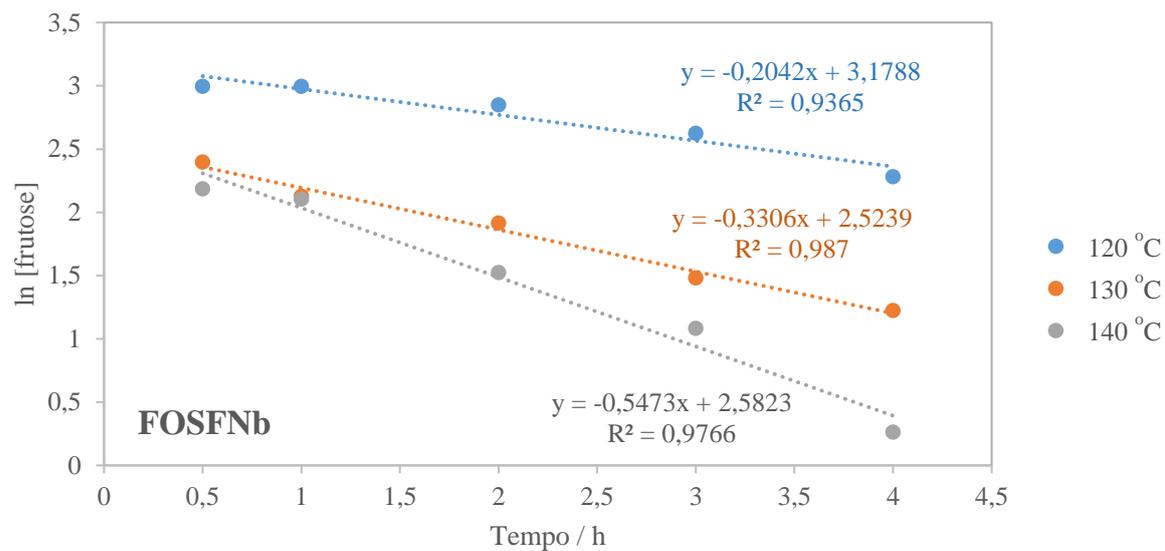


Figura 51. Perfis cinéticos da reação de conversão de frutose em 5-HMF utilizando o catalisador FOSFNb.

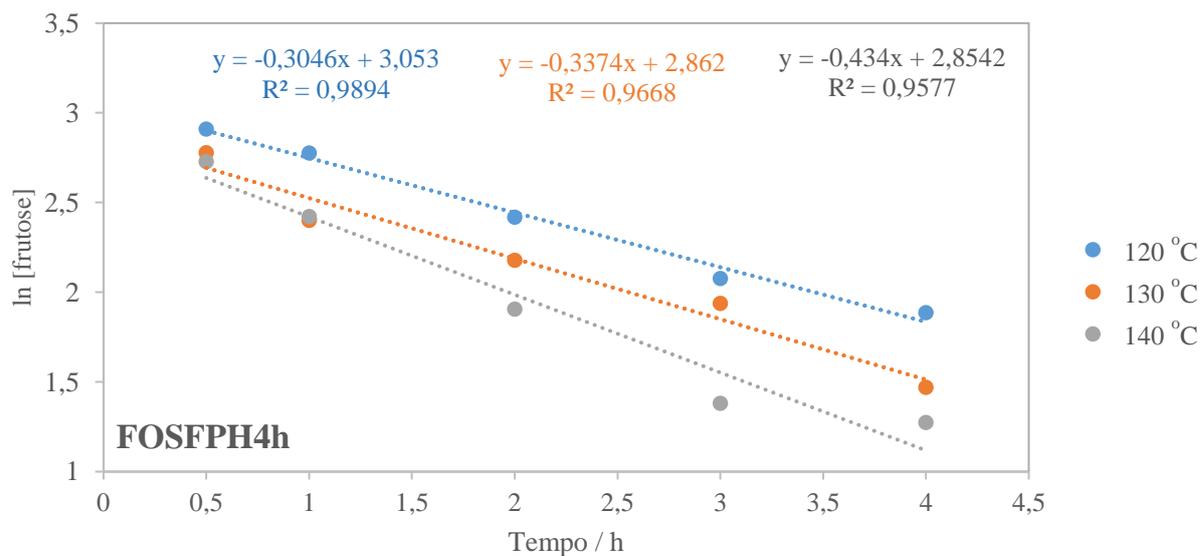


Figura 52. Perfis cinéticos da reação de conversão de frutose em 5-HMF utilizando o catalisador FOSFPH4h.

A determinação dessas constantes possibilitou a obtenção dos valores de energia de ativação requerida para conversão da frutose em 5-HMF, através da equação de Arrhenius, obtida através do gráfico de $\ln k$ versus $1/T$ (Figura 53).

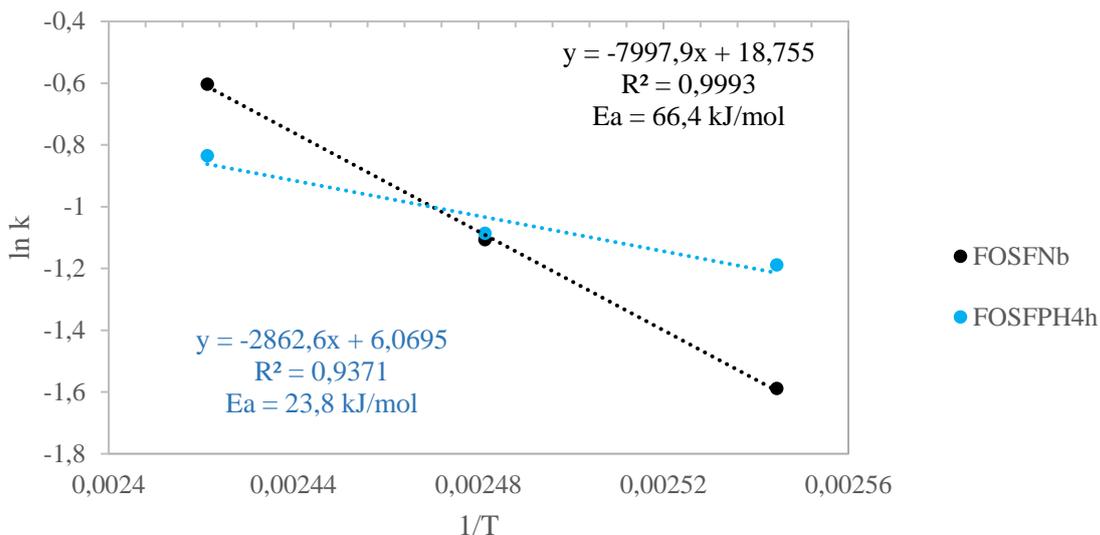


Figura 53. Determinação da energia de ativação através da equação de Arrhenius.

A energia de ativação determinada para o catalisador FOSFP4h (23,8 kJ mol⁻¹) foi menor do que aquela obtida para o material FOSFNb (66,4 kJ mol⁻¹), o que indica que o FOSFP4h alterou a rota reacional em certo grau diminuindo a energia de ativação, levando à maior velocidade de reação, resultado esse que pode ser um dos fatores relacionados ao melhor desempenho catalítico do FOSFP4h apresentado na Figura 47, em que os testes foram realizados nas mesmas condições dos estudos cinéticos.

Bicker *et al.* (BICKER; HIRTH; VOGEL, 2003) reportou uma energia de ativação de 99 kJ mol⁻¹ para a desidratação de frutose com 3 mmol L⁻¹ de ácido sulfúrico como catalisador em uma pressão de 20 MPa. Lee *et al.* (LEE; WU, 2012) reportou uma energia de ativação de 67,50 kJ mol⁻¹ utilizando nanopartículas de sílica mesoporosa bifuncionalizada.

Portanto, o valor de Ea encontrado nesse trabalho é comparável com aqueles reportados previamente na literatura.

5.2.2.8 Desidratação de glicose

O desempenho dos materiais reportados neste trabalho também foi avaliado na desidratação de glicose, visto que a mesma é o principal constituinte da biomassa.

Como pode ser visualizado através da Figura 54, menores valores de conversão e rendimento são obtidos quando se utiliza a glicose. Esse resultado já era esperado uma vez que a reatividade da glicose (aldose) é muito menor que a da frutose (cetose). Como a glicose possui uma estrutura anelar bastante estável (piranose), a mesma possui menor proporção em água da forma furanose (mais reativa) quando comparado à frutose. Dessa forma, a cinética mais lenta observada para conversão de glicose em relação à frutose suporta o mecanismo cíclico para a desidratação de frutose em 5-HMF, o qual apresenta uma via envolvendo a forma furanose como intermediário (ANTAL *et al.*, 1991).

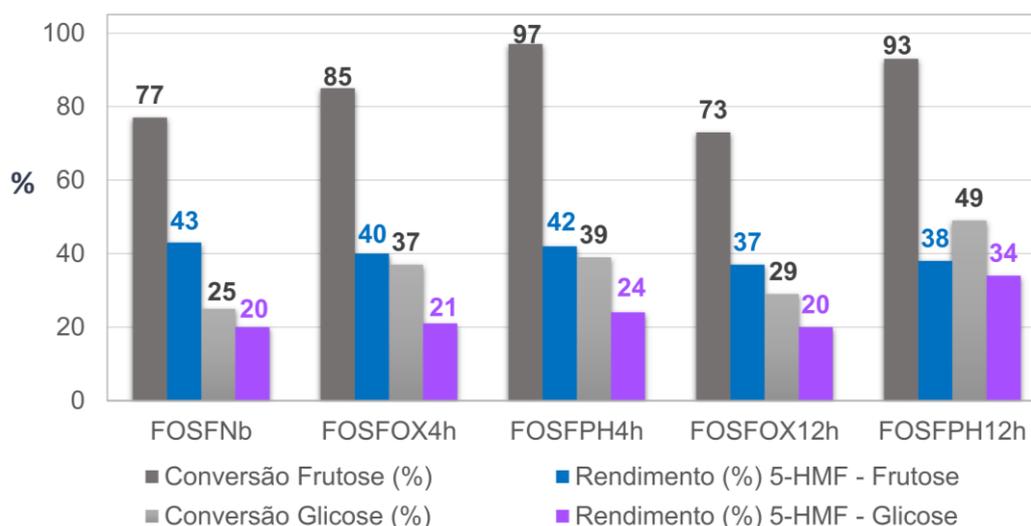


Figura 54. Desempenho catalítico dos materiais na reação de desidratação de frutose e glicose utilizando uma temperatura de 140 °C, 0,2 g de catalisador, 2 h de reação e 20 g L⁻¹ de açúcar.

Apesar disso, a necessidade de se desenvolver um catalisador capaz de converter glicose em 5-HMF permanece. O desafio encontra-se em desenvolver um material que possa seletivamente isomerizar glicose em frutose e, subsequentemente, promover a sua desidratação à 5-HMF.

Nesse contexto, materiais baseados em fosfato de nióbio têm apresentado resultados expressivos. Uma conversão de 40 % e rendimento de 38 % para 5-HMF foram obtidos a partir de uma solução 10 g L⁻¹ de glicose em água, à 140 °C por 1 h utilizando 0,5 g de

fosfato de nióbio (sintetizado sobre condições hidrotérmicas na presença de CTAB como template) (ZHANG, YU *et al.*, 2015).

Embora a comparação dos resultados obtidos neste trabalho com aqueles reportados na literatura seja um pouco difícil devido às diferentes condições reacionais empregadas, pode-se dizer que o catalisador FOSFPH12h apresentou significativo potencial na desidratação da glicose, visto que a utilização de uma concentração de açúcar duas vezes maior e uma massa de catalisador 2,5 vezes menor possibilitou obter maior conversão de glicose (49 %) e um valor de rendimento para 5-HMF (34 %) considerável.

Ressalta-se ainda que assim como sítios ácidos de Lewis foram evidenciados pela técnica de piridina-FTIR, a presença dos mesmos nos catalisadores pode ser novamente sugerida pela atividade que eles apresentaram nas reações de desidratação de glicose, já que o mecanismo proposto na literatura descreve que os dois tipos de sítios possuem participação durante a reação. Primeiramente a glicose é isomerizada à frutose em sítios de Lewis, seguida da sua desidratação em sítios ácidos de Brønsted para a formação de 5-HMF (ZHANG, YU *et al.*, 2015).

Dessa forma, o bom desempenho de catalisadores baseados em fosfato de nióbio tem sido atribuído à presença de sítios ácidos de Brønsted e Lewis em proporções adequadas, já que os dois possuem participação durante a reação.

De acordo com Ordonsky *et al.* (ORDOMSKY *et al.*, 2013), a isomerização de moléculas de glicose em moléculas de frutose nos sítios ácidos de Lewis pode ser acompanhada pela subsequente desidratação nos grupos fosfatos protonados. O grupo fosfato protonado também pode participar do processo de isomerização de glicose através da transferência de um próton entre o oxigênio do primeiro e segundo carbono (Figura 55).

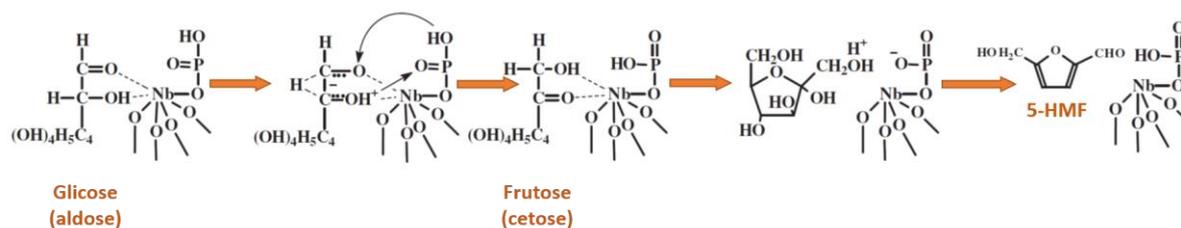


Figura 55. Esquema representativo da isomerização de glicose em frutose na presença do fosfato de nióbio. Adaptado de Ordonsky et al. (ORDOMSKY et al., 2013).

5.2.2.9 Estudos de conversão catalítica da glicerina loira

Os catalisadores FOSFNb, FOSFOX4h e FOSFP4h foram testados em reações de conversão da glicerina loira (também denominada glicerina residual bruta), a qual é obtida diretamente da produção do biodiesel, onde a fase contendo glicerina sofre um tratamento ácido para neutralizar o catalisador. De maneira geral, esta glicerina apresenta aproximadamente 80% de glicerol em sua constituição, além de metanol, água e sais dissolvidos (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

A análise termogravimétrica foi utilizada para determinar os teores de sal e água presentes, como mostrado na Figura 56.

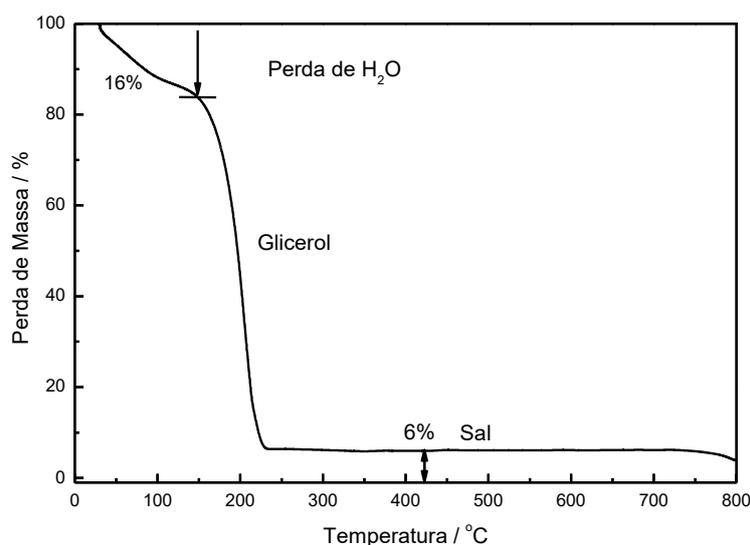


Figura 56. Análise termogravimétrica para glicerina loira.

Observa-se um teor de sal de 6 % presente na glicerina loira além de 16 % de água. O teor de glicerol presente corresponde a 78 %.

Os resultados obtidos das reações em batelada apresentados na Figura 57 demonstram que o perfil de distribuição de produtos resultante da utilização do catalisador FOSFP4h apresentou uma diferença significativa em relação ao fosfato de nióbio puro. Como pode ser observado, uma maior conversão e uma maior produção de ácido fórmico foram obtidos para o catalisador FOSFP4h. O catalisador FOSFOX4h também foi mais seletivo para ácido fórmico quando comparado ao FOSFNb e apresentou uma conversão de 66 % nas condições reacionais avaliadas.

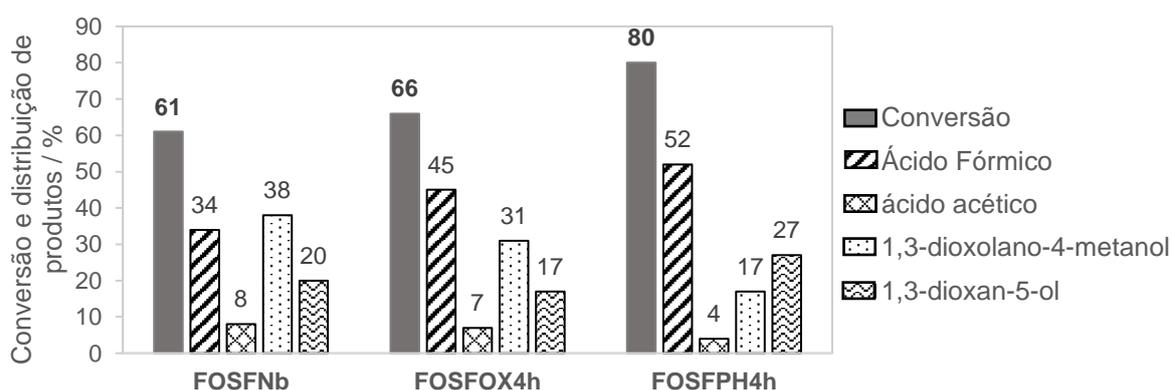


Figura 57. Valores de conversão da glicerina loira e distribuição relativa de produtos obtidos com a utilização dos catalisadores baseados em fosfato de nióbio (Condições reacionais: temperatura de 150 °C, 0,1 g de catalisador, 2 h de reação, 18 mL de glicerina loira, 5 mL de H₂O₂ 50 %).

Alguns mecanismos para a desidratação/oxidação do glicerol são propostos na literatura. Baseado nesses estudos, a primeira etapa é reportada como sendo a desidratação (Figura 58), a qual pode ocorrer de dois modos: através desidratação da hidroxila central do glicerol em sítios ácidos de Brønsted, levando ao 3-hidróxipropanal ou mediante a desidratação da hidroxila terminal em sítios ácidos de Lewis, originando 1-hidróxipropan-2-ona. O composto 3-hidróxipropanal pode levar à obtenção de formaldeído, através de uma reação retroaldólica, o qual pode reagir com o glicerol para formar os éteres cíclicos ou ser

oxidado à ácido fórmico (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009),(DELEPLANQUE *et al.*, 2010).

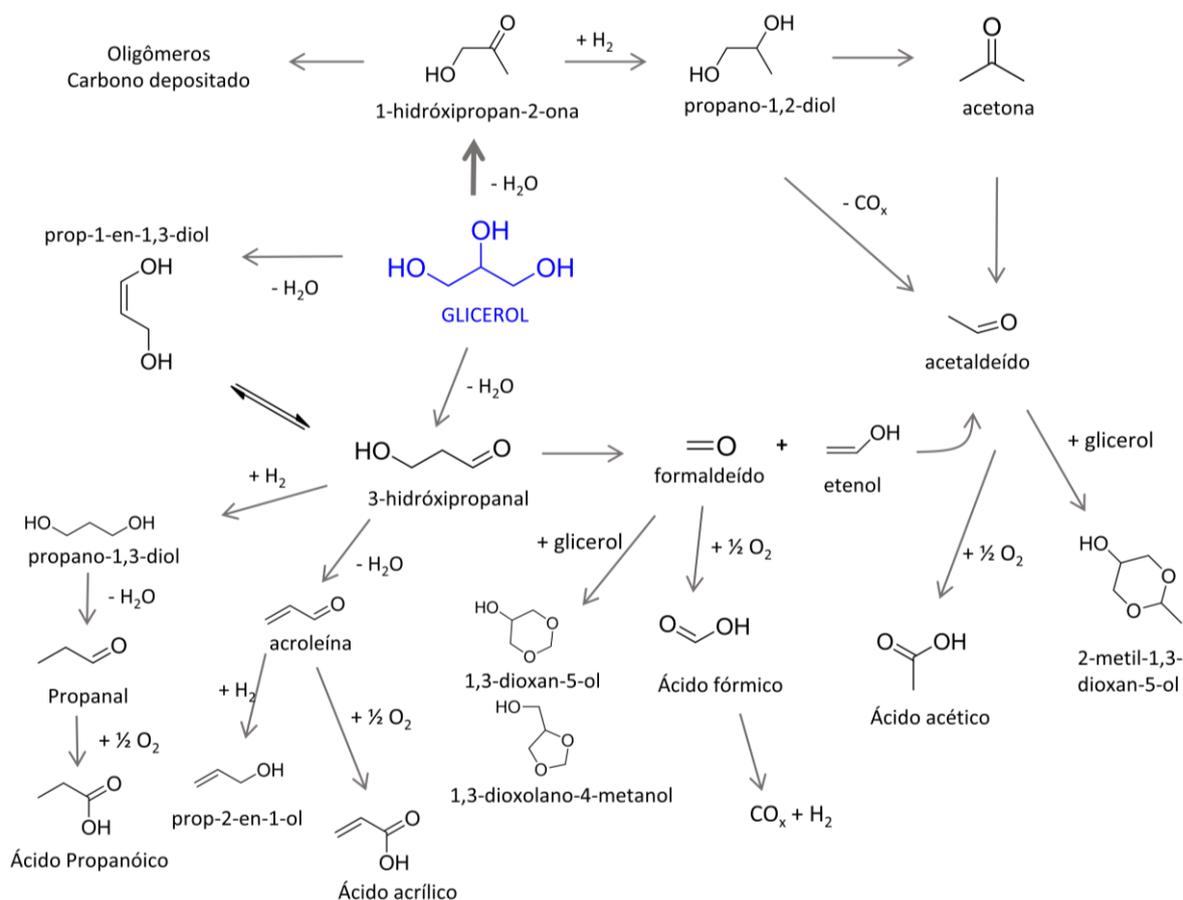


Figura 58. Produtos obtidos através da desidratação/oxidação do glicerol. Adaptado de Deleplanque *et al.* (DELEPLANQUE *et al.*, 2010).

Os produtos principais observados (ácido fórmico, ácido acético e éteres cíclicos) evidenciam que a rota de desidratação preferencial é aquela que ocorre nos sítios ácidos de Brønsted (desidratação inicial da hidroxila secundária). Esse resultado corrobora a presença majoritária dos sítios ácidos de Brønsted constatada através da técnica de adsorção de piridina.

É possível observar ainda, através da Figura 57, que o aumento da seletividade para ácido fórmico é acompanhado pela redução da quantidade de acetais (1,3-dioxolano-4-metanol e 1,3-dioxan-5-ol). Tal comportamento é justificado pelo fato de que a formação do

acetal é catalisada por ácido (Figura 59) e, portanto, a formação dos compostos 1,3-dioxan-5-ol e 1,3-dioxolan-4-metanol provavelmente é catalisada pelo ácido fórmico produzido na reação (MCMORN; ROBERTS; HUTCHINGS, 1999).

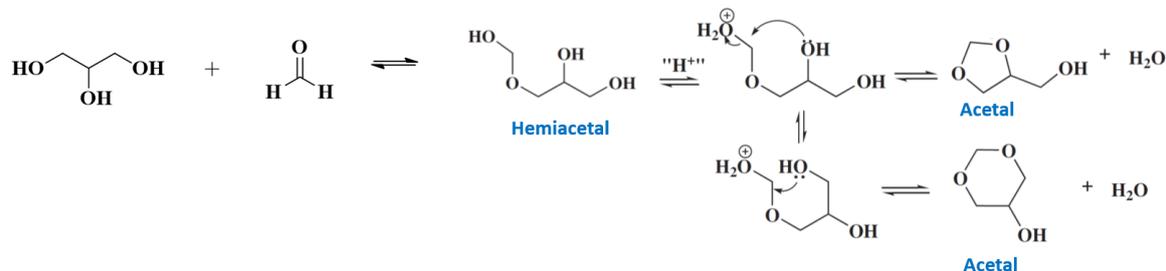


Figura 59. Esquema simplificado da formação de acetais provenientes da glicerol. Adaptado de Agirre et al. e Mota et al. (AGIRRE et al., 2011; MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

Os resultados catalíticos podem ainda ser correlacionados com os dados de adsorção/dessorção de N_2 que demonstraram que o catalisador FOSFP4h apresenta um tamanho médio de poro maior do que quando comparado ao FOSFNb. Dessa forma, essa característica pode contribuir para facilitar a difusão de ácido fórmico para longe dos sítios ativos e conseqüentemente, evitar seu consumo na formação de acetais.

A formação de ácido fórmico a partir da glicerina é bastante desejável uma vez que tal ácido é uma importante matéria prima, sendo principalmente utilizado como precursor sintético e também como produto comercial para uso nas indústrias do couro, agricultura e de corantes. Além disso, espera-se que o ácido fórmico possa vir a ser utilizado como matéria prima para produção de hidrogênio (ZHANG, YA-LEI et al., 2013).

A importância do peróxido de hidrogênio como agente oxidante na reação foi confirmada nas reações realizadas a 200 °C (Figura 60). Menores valores de conversão de glicerol e seletividade para ácido fórmico foram obtidos, provavelmente devido à decomposição do H_2O_2 nessa temperatura.

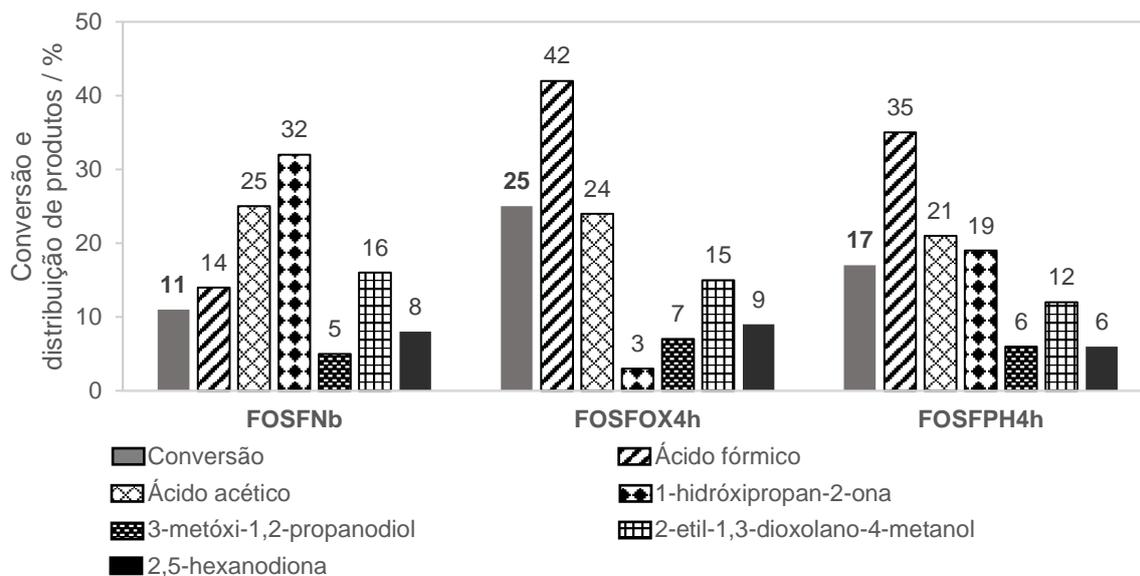


Figura 60. Influência da temperatura nos valores de conversão da glicerina loira e na distribuição relativa de produtos (Condições reacionais: temperatura de 200 °C, 0,1 g de catalisador, 2 h de reação, 18 mL de glicerina loira, 5 mL de H₂O₂ 50 %)

Os baixos valores de conversão bem como a diferente distribuição de produtos obtidos em uma temperatura mais elevada correlacionam-se também com a acidez superficial disponível diante de uma possível deposição de subprodutos de policondensação de glicerol bem como de carbono, os quais são geralmente observados em temperaturas mais elevadas, culminando, portanto, na desativação do catalisador.

Para confirmar a influência do teor de peróxido de hidrogênio sobre o desempenho catalítico do material FOSFPH4h, novas reações foram realizadas em menor temperatura (150 °C). Conforme apresentado na Figura 61, a reação na ausência de H₂O₂ e aquela realizada com uma quantidade inferior a 5 mL não apresentaram resultados satisfatórios, destacando novamente o efeito positivo do agente oxidante em questão. Destaca-se também que a reação realizada na ausência de catalisador não apresentou conversão apreciável.

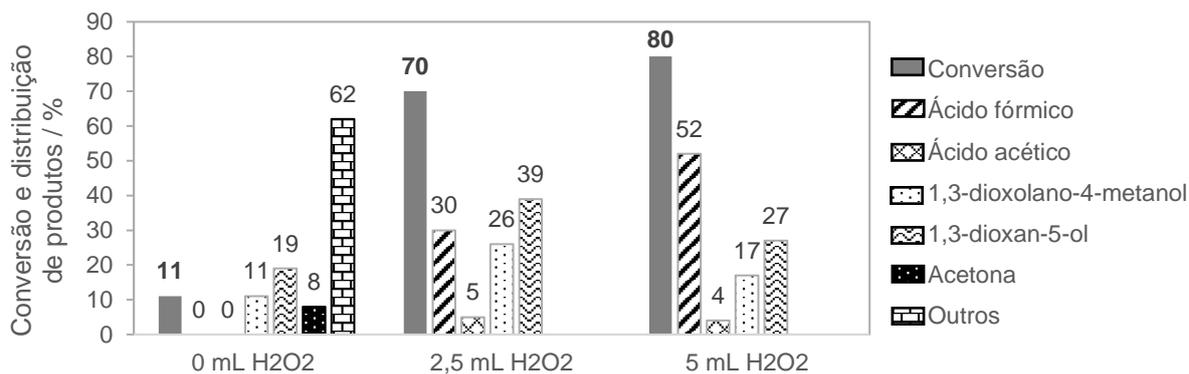


Figura 61. Influência da concentração de H₂O₂ nos valores de conversão da glicerina loira e na distribuição relativa de produtos (Condições reacionais: temperatura de 150 °C, 0,1 g de catalisador FOSFP4h, 18 mL de glicerina loira, 2 h de reação.)

Diante desses resultados sugere-se que a desidratação/oxidação do glicerol à ácido fórmico deve ocorrer por um mecanismo similar àquele de Mars van Krevelen, (MARS; VAN KREVELEN, 1954) no qual o oxigênio adicionado ao reagente é proveniente da estrutura do catalisador. Posteriormente, o catalisador em sua forma reduzida reage com o H₂O₂ adicionado para restaurar seu estado inicial (Figura 62).

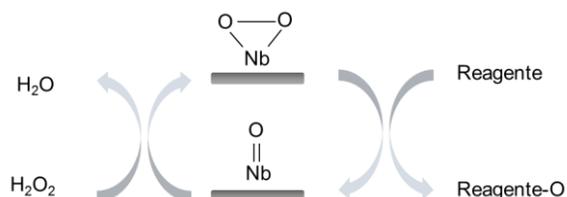


Figura 62. Representação esquemática da importância do peróxido de hidrogênio como agente oxidante. Adaptado de Oliveira et al. (OLIVEIRA et al., 2012).

Dessa forma, esses resultados demonstram que as propriedades ácidas e oxidantes atuam em sinergismo para se obter boas conversão e distribuição de produtos.

Diante disso, a temperatura de 150 °C e o catalisador FOSFP4h foram escolhidos para se avaliar a dependência da conversão do glicerol e da distribuição de produtos com o tempo reacional (Figura 63). Observou-se que a conversão atingiu um valor máximo de 86 % em 3 h de reação. Apesar disso, a quantidade máxima de ácido fórmico foi obtida em 2 horas.

Prolongando o tempo de reação para 6 horas nota-se um decréscimo considerável dos produtos identificados. Tal comportamento pode estar relacionado ao fato de que longos tempos reacionais favorecem a ocorrência de reações subsequentes que possibilitam a formação de produtos poliméricos bem como a formação de coque e também produtos gasosos (tais como CO₂) conforme reportado na literatura (SAMAD *et al.*, 2017).

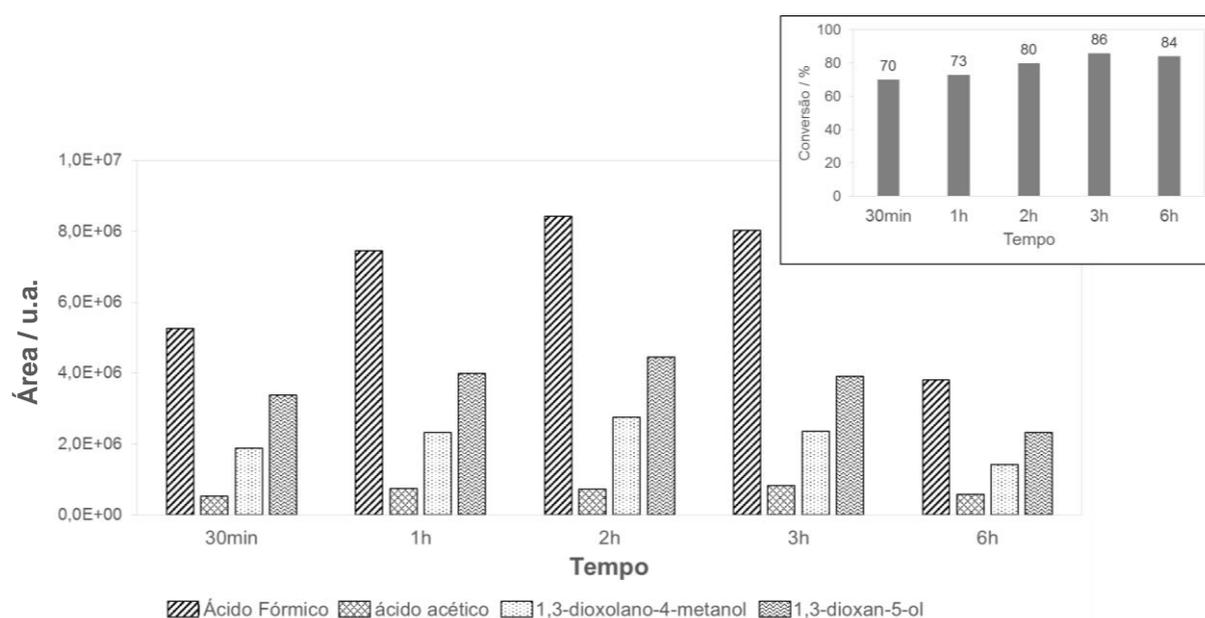


Figura 63. Influência do tempo nos valores de conversão da glicerina loira e na distribuição relativa de produtos (Condições reacionais: temperatura de 150 °C, 0,1 g de catalisador FOSFPH4h, 18 mL de glicerina loira, 5 mL de H₂O₂ 50 %).

Portanto, os parâmetros reacionais que possibilitaram o melhor desempenho catalítico foram: temperatura de 150 °C, 2 h de reação, 5 mL de H₂O₂ 50 % e 0,1g do catalisador FOSFPH4h.

5.3 Conclusões Parciais

Uma nova classe de catalisadores baseados no fosfato de nióbio foi sintetizada. O tratamento hidrotérmico realizado na presença de ácido oxálico e peróxido de hidrogênio influenciou de maneira significativa as propriedades porosas e acidez dos materiais. A técnica

de piridina-FTIR indicou a presença de sítios ácidos de Brønsted e Lewis, e a presença dos sítios ácidos de Lewis foi novamente sugerida nas reações de desidratação de glicose pelo fato dos catalisadores terem se mostrado ativos.

Os catalisadores apresentaram elevada atividade na desidratação de frutose em meio aquoso. Em condições ótimas de reação, o catalisador FOSFNb apresentou 99 % de conversão e 50 % de rendimento para 5-HMF. Através da utilização do catalisador FOSFP4h, rendimentos de 42 % para 5-HMF e 97 % de conversão foram obtidos. Além disso, esse último de mostrou mais estável em relação ao fosfato de nióbio puro, podendo ser reutilizado por até 3 vezes com apenas uma pequena redução na sua atividade catalítica.

Estudos de conversão da glicerina loira utilizando os catalisadores baseados em fosfato de nióbio possibilitaram a obtenção de resultados expressivos (conversão de até 80 % utilizando o catalisador FOSFP4h sob parâmetros de reação otimizados). Nas condições reacionais empregadas, foi possível perceber que o tratamento hidrotérmico com a consequente modificação das propriedades porosas influenciou de maneira significativa na distribuição dos produtos obtidos, favorecendo a obtenção de uma maior quantidade de ácido fórmico em comparação ao fosfato de nióbio *in natura*.

Como esperado, a temperatura e o tempo de reação demonstraram exercer influência significativa sobre a conversão e distribuição de produtos obtidos. Elevadas temperaturas desfavorecem a produção de ácido fórmico e também a conversão de glicerol, comportamento atribuído à decomposição do H_2O_2 nessas condições e à deposição de subprodutos poliméricos na superfície do catalisador.

Observou-se ainda que tempos reacionais prolongados proporcionam uma alta conversão de glicerol mas reduzem a quantidade de produtos de interesse por possibilitar a exposição mais prolongada dos mesmos aos sítios ativos, favorecendo a ocorrência de reações secundárias.

Esses resultados demonstram que as propriedades ácidas e oxidantes dos catalisadores avaliados atuam em sinergismo, e que o peróxido de hidrogênio apresenta significativa importância para a produção de ácido fórmico.

6. ESTUDO DOS CATALISADORES OBTIDOS A PARTIR DO FILTER CAKE EM REAÇÕES DO TIPO FENTON E FOTOCATÁLISE

A disponibilidade e as comprovadas propriedades catalíticas do óxido de nióbio justificam o grande interesse em se estudar o comportamento catalítico desse material em diferentes processos.

Diante disso, essa seção reporta os dados de atividade dos materiais Filter Cake (FC), AO4h e PH12h na decomposição de azul de metileno (AM) em solução aquosa, o qual é utilizado como molécula modelo em diversos estudos. Para esse propósito, os processos Fenton heterogêneo e Fotocatálise foram empregados devido ao fato de serem algumas das tecnologias mais utilizadas para a degradação de contaminantes.

Os resultados dessa seção culminaram na seguinte publicação (apresentada no apêndice 9.2): “*Nanostructured niobium oxide synthesized by a new route using hydrothermal treatment: High efficiency in oxidation reactions*”(N.T. do Prado, L.C.A. Oliveira) **Applied Catalysis B: Environmental** 205 (2017) 481–488.

6.1 Parte Experimental

6.1.1 Síntese dos Catalisadores

Os catalisadores empregados nessa parte do trabalho foram os mesmos reportados na seção 4. Portanto, a metodologia de síntese refere-se àquela descrita na seção 4.1.1.

6.1.2 Caracterização dos Catalisadores

Além das técnicas de caracterização descritas na seção 4.1.2, caracterizações adicionais foram realizadas nessa parte do trabalho. Difrátogramas de raios-X foram coletados utilizando uma menor velocidade de varredura (1° min^{-1}) no equipamento

Shimadzu Modelo XRD-7000 X-RAY DIFFRACTOMETER equipado com tubo de cobre, corrente de 30 mA e tensão de 30 kV. Essa nova condição de análise foi adotada visando obter um difratograma com melhor resolução para o cálculo do tamanho de cristalito através da equação de Scherrer.

Espectros de reflectância difusa dos catalisadores foram obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu 2600 na região do ultravioleta-visível (200 – 800 nm). Sulfato de Bário (BaSO_4) em pó foi utilizado como referência (100 % de transmissão) e os dados de reflectância absoluta foram tratados utilizando equação Kubelka–Munk.

6.1.3 Fotocatálise e reações do tipo Fenton

Devido à característica semicondutora do Nb_2O_5 , a atividade fotocatalítica dos materiais baseados no Filter Cake foi avaliada na reação da degradação do corante azul de metileno (AM) sob radiação de luz ultravioleta (UV). Para tanto, 10 mg de catalisador foi adicionado a 10 mL de solução aquosa de AM (20 mg L^{-1}). Antes da irradiação, o catalisador foi disperso utilizando agitação magnética na ausência de luz por 60 minutos para se estabelecer o equilíbrio de adsorção-dessorção entre o fotocatalisador e o AM. Posteriormente, a suspensão foi irradiada com luz UV. Foram avaliados os tempos de 30, 60, 120, 180, 240 e 300 min. Após centrifugação para separar as partículas do fotocatalisador, o sobrenadante foi analisado em 664 nm utilizando um espectrofotômetro UV-2600 Shimadzu.

Nos sistemas do tipo Fenton, a oxidação do corante azul de metileno (50 mg L^{-1}) foi realizada na presença de 0,1 mL de H_2O_2 (Synth, 50% v/v), com um volume total de 10 mL e 10 mg de catalisador durante 5, 10, 30, 45, 60 e 120 minutos. Assim como nos testes fotocatalíticos, as conversões foram monitoradas através de medidas UV-Vis em 664 nm.

O teor de Carbono Orgânico Total (TOC) foi realizado em um equipamento Shimadzu TOC-V_{CPH}, com o objetivo de se avaliar a mineralização do AM.

6.2 Resultados e Discussões

6.2.1 Caracterização dos Catalisadores

Medidas de reflectância difusa UV-vis foram usadas para investigar a estrutura eletrônica dos catalisadores FC, AO4h e PH12h, a qual é de significativa importância para a fotocatalise.

Os espectros obtidos (Figura 64) demonstram que os materiais absorvem na região do ultravioleta. Observou-se também que o tratamento hidrotérmico proporcionou um aumento significativo na absorbância referente ao material PH12h quando comparado ao precursor FC. Esse aumento na intensidade de absorção, especialmente na faixa de 300–400 nm, é atribuído à transferência de elétron do O_2^- para Nb e indica interações do nióbio com o peróxido de hidrogênio (ZIOLEK, MARIA *et al.*, 2013), demonstrando que o tratamento realizado foi capaz de gerar os grupos peroxo, como proposto anteriormente.

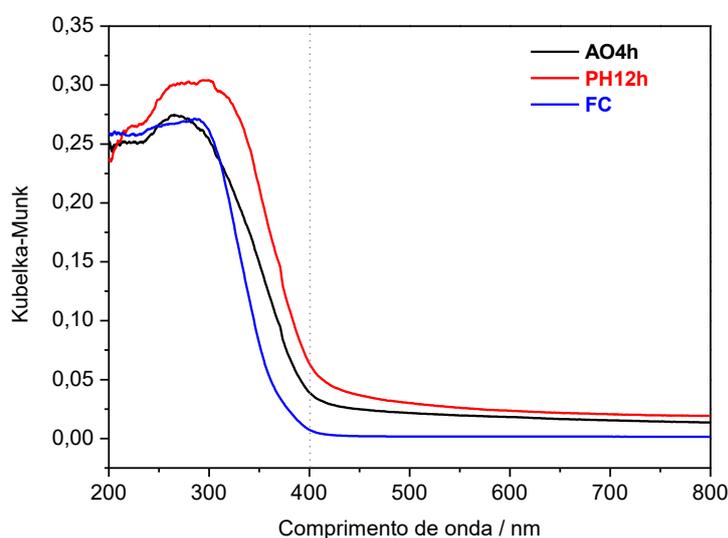


Figura 64. Espectros de UV-vis reflectância difusa dos catalisadores FC, AO4h e PH12h.

As energias de band gap para os materiais foram calculadas através da equação que considera a transição direta para o semiconductor: $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}$. Nessa equação, α , $h\nu$, A , E_g são o coeficiente de absorção, a constante de Planck, frequência da luz, constante de

proporcionalidade e a energia de band gap, respectivamente. Os valores de bad gap estimados para o FC, AO4h e PH12h são 3,6 eV, 3,3 eV e 3,2 eV, respectivamente. Como pode ser verificado, o tratamento hidrotérmico também ocasionou uma modificação na estrutura eletrônica dos materiais, fazendo com que os mesmos possuam menor valor de band gap em relação ao seu precursor.

Os padrões de difração de raios-X dos catalisadores sintetizados hidrotérmicamente obtidos em uma velocidade de 1° min^{-1} revelam uma ordem de curto alcance e um significativo aumento na cristalinidade quando comparado ao precursor FC (Figura 65). Tal comportamento foi o mesmo observado anteriormente.

A presença de cristalitos com tamanhos de aproximadamente 12 nm para FC, 11 nm para PH12h e 14 nm para AO4h foi verificada através da equação de Scherrer, utilizando a posição e a largura a meia-altura da reflexão de maior intensidade dos difratogramas. Esse pequeno tamanho de cristalito demonstra que esses materiais apresentam grande potencial catalítico, e que mesmo após o tratamento hidrotérmico, não houve um aumento significativo no tamanho dos materiais.

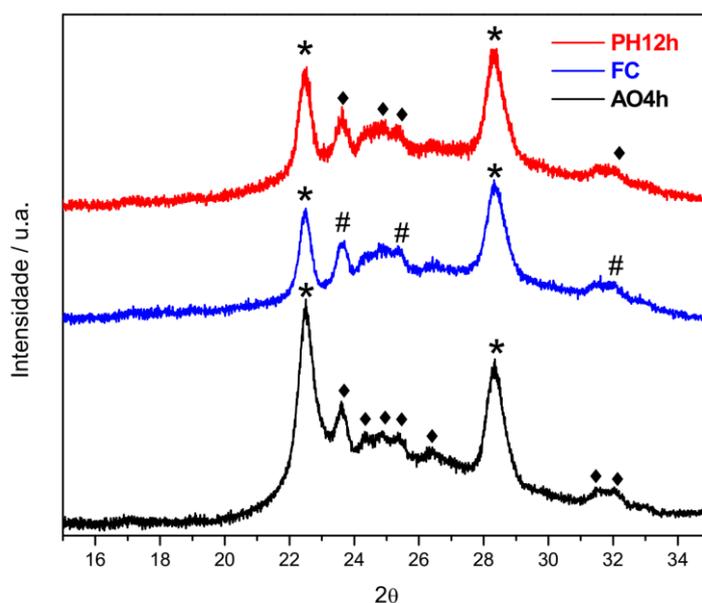


Figura 65. Difratograma de raios X obtidos em uma velocidade de 1° min^{-1} para os catalisadores (* = Nb_2O_5 (JCPDS - ICDD arquivo 27-1312); ♦ = Nb_2O_5 (JCPDS - ICDD arquivo 30-872) # = Nb_2O_5 (JCPDS - ICDD arquivo 19-862)).

6.2.2 Testes Catalíticos : Fotocatálise e reações do tipo Fenton

Como mencionado anteriormente, decidiu-se avaliar a atividade dos materiais baseados no Filter Cake na decomposição de azul de metileno (AM) em solução aquosa através dos processos Fenton heterogêneo e Fotocatálise por serem algumas das tecnologias mais utilizadas para a degradação de contaminantes (MANSUR *et al.*, 2014).

A versatilidade dos materiais pode ser avaliada de acordo com: (i) a sua capacidade de ativar H_2O_2 para gerar o radical $\bullet OH$ ou a formação de grupos peroxo superficiais. Ambos podem atuar como espécies fortemente oxidantes (COELHO *et al.*, 2014; FERRAZ *et al.*, 2007; NOGUEIRA, F. G. E. *et al.*, 2009); (ii) a sua atividade para produzir o radical $\bullet OH$ pelo processo fotocatalítico sob luz UV, uma vez que os materiais têm propriedades semicondutoras.

Os valores de band gap relatados anteriormente estão relacionadas com os resultados obtidos através dos testes fotocatalíticos.

Como pode ser visto na Figura 66 (a), a remoção de azul de metileno por fotocatalise utilizando radiação de luz UV atingiu 86, 82 e 68 % na presença de AO4h, PH12h e FC, respectivamente, após 5 h. Esse resultado também está associado ao aumento de área superficial específica proporcionado pelo tratamento hidrotérmico.

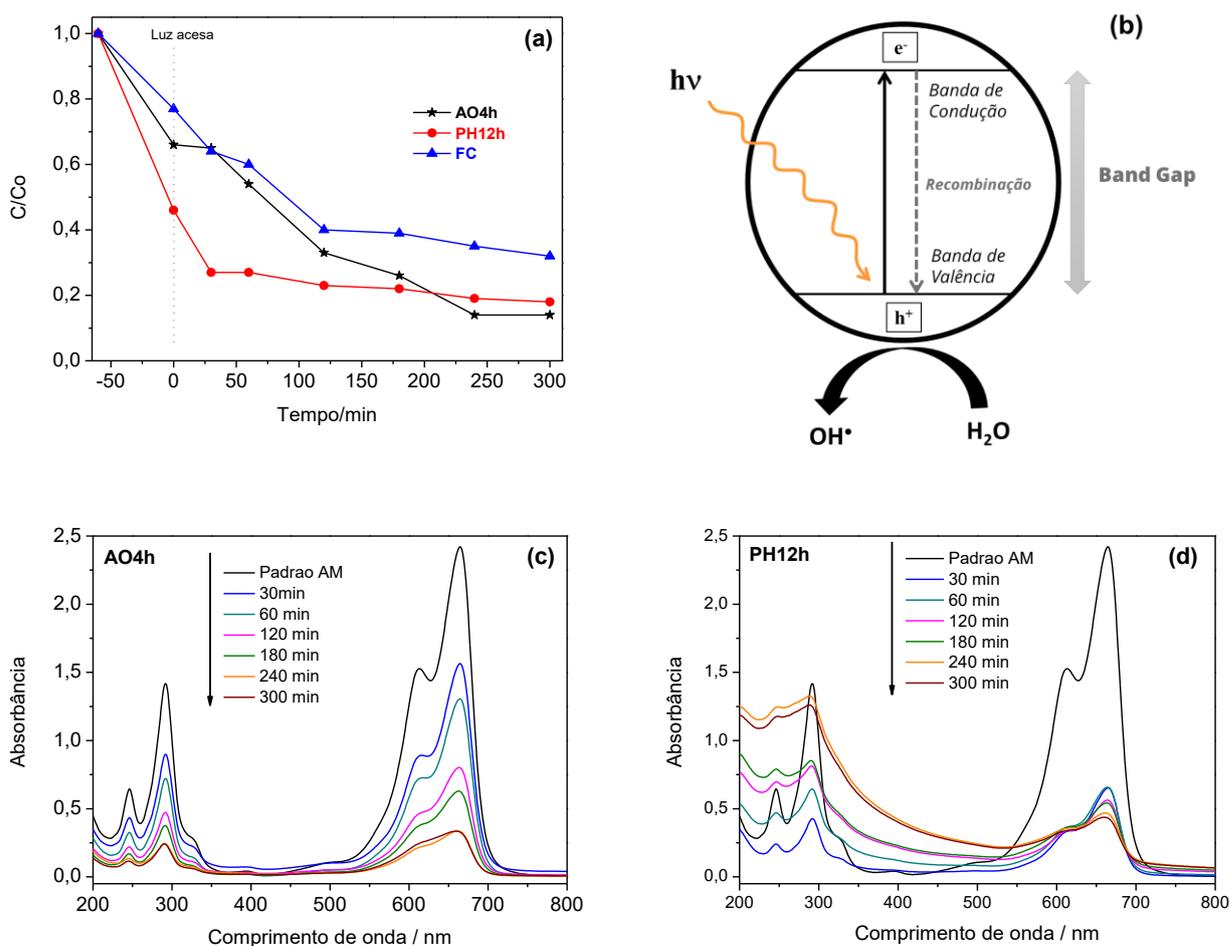


Figura 66. (a) Fotodegradação de azul de metileno em solução aquosa em função do tempo de exposição à radiação UV utilizando os catalisadores FC, AO4h e PH12h. (b) Representação esquemática do par elétron-buraco. (c) Curvas de absorção no Uv/vis do azul de metileno versus o tempo de irradiação UV para AO4h e (d) PH12h.

Nanobastões ou nanoesferas de Nb_2O_5 sintetizados nesse trabalho apresentam uma banda de absorção larga entre 200 e 350 nm. Nesse sentido, quando os catalisadores são irradiados com luz UV com energia maior que o band gap, os elétrons (e^-) são fotoinduzidos para a banda de condução, gerando buracos (h^+) nas bandas de valência. Os buracos podem ser utilizados para produzir radicais hidroxila (Figura 66(b)). Além disso, defeitos intrínsecos na estrutura cristalina foram criados no semiconductor uma vez que eles são favorecidos pela síntese das nanopartículas sob a condição hidrotérmica. Eles podem agir como estados de energia intermediários para os elétrons, inibindo ou retardando os rápidos processos de

recombinação, melhorando assim a separação dos pares elétron-buraco (Equações 1 a 4) (MANSUR *et al.*, 2014).



Embora a espectroscopia UV-visível não forneça informações sobre os intermediários da reação de degradação de AM, ela possibilita a observação da transformação estrutural do AM durante a reação. Como apresentado nas Figuras 66(c) e 66(d), a banda na região visível observada em 664 nm é correlacionada com os grupos cromóforos do corante. Portanto, a diminuição em sua intensidade reflete a descoloração da solução e conseqüentemente a concentração de AM em solução. Além disso, as bandas na região do ultravioleta são atribuídas às estruturas do tipo benzeno, de modo que a diminuição da absorção dessas bandas, à medida que a reação prossegue, indica que os anéis de benzeno e naftaleno foram degradados a outros compostos e, eventualmente, CO₂ e água.

Além disso, o grau de adsorção dos materiais foi avaliado na ausência de luz. Os catalisadores sintetizados via rota hidrotermal exibiram uma maior afinidade pelas moléculas do corante do que o precursor. Esse comportamento pode estar relacionado aos grupos ácidos dos materiais AO4h e PH12h, discutidos previamente. Como reportado na literatura, as espécies de corantes são imobilizadas pelos sítios ácidos. A parte nucleofílica do azul de metileno, tais como os pares de elétrons isolados nos átomos de nitrogênio e enxofre podem adsorver nos sítios ácidos de Lewis (Nb⁵⁺) antes da irradiação (Figura 67). Dessa forma, os elétrons fotoinduzidos e os buracos podem atacar as moléculas (ZHAO, Y.; ELEY; *et al.*, 2012).

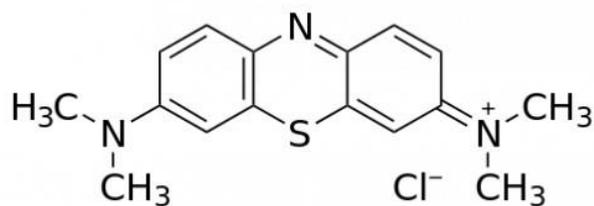


Figura 67. Estrutura da molécula do corante Azul de Metileno.

Uma comparação da conversão de AM versus tempo para os catalisadores FC, AO4h e PH12h na presença de H_2O_2 (na ausência de luz) é mostrada na Figura 68(a). Esses resultados demonstram a notável eficiência dos catalisadores tratados hidrotermicamente para a degradação do AM através de reações do tipo Fenton.

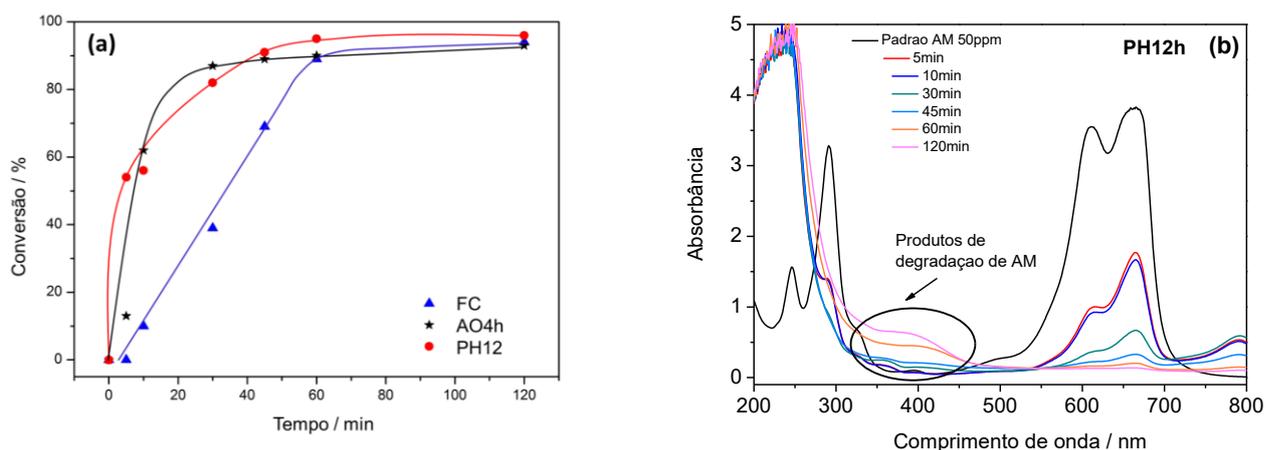
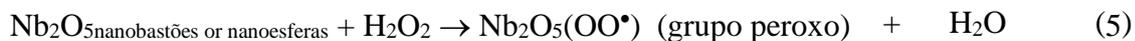


Figura 68. (a) Cinética de degradação de azul de metileno (50 mg L^{-1}) na presença de H_2O_2 utilizando os catalisadores FC, AO4h e PH12h e (b) os respectivos espectros na região UV/visível para as reações do tipo Fenton utilizando o catalisador PH12h.

Como pode ser visto na evolução temporal dos espectros de UV-vis para PH12h (Figura 68(b)), a banda em 664 nm (correspondente à absorção do monômero) é praticamente extinguida após 45 minutos. A intensa absorção em aproximadamente 400 nm, pode ser relacionada aos novos compostos gerados a partir da oxidação do AM. Esse resultado indica que a molécula de AM pode formar fragmentos após a reação com os radicais $\bullet OH$

produzidos pelo processo tipo Fenton e/ou por oxidação pelos grupos peroxo na superfície. As equações 5-6 ilustram as reações mencionadas acima.



A Figura 68(a) também mostra que quando se considera o mesmo período de tempo (30 minutos), os materiais sintetizados hidrotermicamente permitiram a obtenção de quase o dobro da conversão que foi obtida utilizando o precursor FC.

Conforme apresentado anteriormente, o desaparecimento de AM foi monitorado através da espectroscopia UV-visível. Embora a descoloração da solução e, conseqüentemente, a diminuição na concentração de AM tenha sido observada, medidas de carbono orgânico total (TOC) foram também realizadas para determinar o teor de carbono presente em solução após o processo catalítico.

Esse dado é importante uma vez que subprodutos orgânicos incolores podem ser formados durante a reação além dos produtos de completa degradação de AM (como CO₂). As medidas de TOC foram efetuadas para as reações realizadas com o catalisador AO4h nos maiores tempos de reação (120 minutos para Fenton e 300 minutos para fotocatalise).

Os resultados demonstram que a fotocatalise promoveu uma maior mineralização do azul de metileno (aproximadamente 83 %) em relação ao processo Fenton (72 % de mineralização).

É interessante comentar que os resultados de remoção de TOC apresentados acima foram melhores que aqueles reportados por alguns autores (SANDOVAL; HERNÁNDEZ-VENTURA; KLIMOVA, 2017; YANG *et al.*, 2016), atestando que os materiais descritos

nesse estudo são bons catalisadores para a oxidação de importantes poluentes orgânicos tais como o azul de metileno.

6.3 Conclusões Parciais

No contexto catalítico, os materiais nanoestruturados baseados em Nb₂O₅ demonstraram ser catalisadores efetivos em reações do tipo Fenton e ativos na fotocatalise sob radiação UV na degradação do corante azul de metileno. O melhor resultado para as reações do tipo Fenton indicaram a remoção de 87 % de AM em apenas 30 minutos utilizando o catalisador AO4h e uma concentração de corante de 50 ppm. Os testes fotocatalíticos utilizando a irradiação de luz UV proporcionaram uma remoção de até 86 % de AM após 5 horas utilizando o catalisador AO4h.

Diante disso, os resultados descritos aqui demonstram que o método de síntese empregado fornece uma rota fácil e de baixo custo para a obtenção de nanocatalisadores estáveis baseados no óxido de nióbio.

7. CONCLUSÃO GERAL

Nesta tese demonstrou-se que materiais baseados no óxido de nióbio e no fosfato de nióbio sintetizados via rota hidrotérmica se constituem em catalisadores heterogêneos altamente ativos para diferentes tipos de sistemas reacionais.

A utilização de diferentes agentes modificadores de estrutura acarretou modificações morfológicas, porosas e de acidez em comparação ao precursor utilizado. Essas novas características possibilitaram elevados rendimentos em reações de desidratação de açúcares. O desenvolvimento de novos catalisadores para tal reação, que sejam eficientes em meio aquoso é um campo que oferece grande potencial para o desenvolvimento tanto da catálise como também da química verde. Dentre as diferentes moléculas plataformas que podem ser obtidas durante o processo, 5-HMF destaca-se por ser utilizado como ponto de partida para a síntese de precursores farmacêuticos, polímeros, solventes, combustíveis e outros produtos de interesse petroquímico.

Ressalta-se ainda que uma combinação adequada das propriedades ácidas e oxidantes nos catalisadores baseados no fosfato de nióbio foi responsável pela obtenção de ácido fórmico em reações de conversão do glicerol. Dessa forma, demonstrou-se que produtos de alto valor agregado podem ser obtidos a partir de moléculas provenientes de fonte renovável (biomassa). Essa abordagem apresenta grande importância do ponto de vista econômico e ambiental por apresentar novas alternativas que contribuam para um desenvolvimento mais sustentável da sociedade.

Na última parte do trabalho foi observado que os catalisadores baseados no óxido de nióbio também se mostraram bastante eficientes na oxidação de contaminantes orgânicos através da fotocatálise ou utilizando sistemas reacionais do tipo Fenton. A importância da degradação de tais compostos, presentes principalmente em efluentes industriais, está

associada à elevada toxidez e grande impacto ambiental que esses compostos podem causar ao ecossistema exposto à esse tipo de contaminante.

Diante disso, pode-se considerar que os catalisadores reportados nessa tese são materiais eficientes e versáteis, que possibilitam a produção de compostos de interesse industrial a partir de substratos renováveis bem como contribuem para a decomposição de poluentes orgânicos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGIRRE, I. *et al.* Glycerol acetals, kinetic study of the reaction between glycerol and formaldehyde. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, n. 8, p. 3636–3642, 2011.
- AHMED, S. *et al.* Advances in heterogeneous photocatalytic degradation of phenols and dyes in wastewater: A review. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 215, p. 3–29, 2011.
- ALONSO, D. M.; BOND, J. Q.; DUMESIC, J. A. Catalytic conversion of biomass to biofuels. *Green Chemistry*, v. 12, p. 1493–1513, 2010.
- AMADOR, S. R. *Estudio del sistema Pt/zeolita + alúmina en las reacciones de reformación de gasolinas*. 2000. 152 f. Universidad Autónoma Metropolitana, 2000.
- ANTAL, M. J. *et al.* Mechanism of formation of 2-furaldehyde from d-xylose. *Carbohydrate Research*, v. 217, p. 71–85, 1991.
- ANTAL, M. J.; MOK, W. S. L.; RICHARDS, G. N. Mechanism of formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde from D-fructose and sucrose. *Carbohydrate Research*, v. 199, p. 91–109, 1990.
- ANTUNES, A. C.; FOLGUERAS-DOMINGUEZ, S.; MOURA, L. F. DE. Síntese do oxifosfato de nióbio(V) hidratado $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a partir do hexaniobato de potássio $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. *Química Nova*, v. 16, p. 521–528, 1993.
- ARMAROLI, T. *et al.* Acid sites characterization of niobium phosphate catalysts and their activity in fructose dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 151, p. 233–243, 2000.
- ASGHARI, F. S.; YOSHIDA, H. Kinetics of the decomposition of fructose catalyzed by hydrochloric acid in subcritical water: Formation of 5-hydroxymethylfurfural, levulinic, and formic acids. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 46, p. 7703–7710, 2007.
- BASSAN, I. A. L. *et al.* Esterification of fatty acids with alcohols over niobium phosphate. *Fuel Processing Technology*, v. 106, p. 619–624, 2013.
- BAYOT, D. *et al.* Spectroscopic and structural characterizations of water-soluble peroxo complexes of niobium(V) with N-containing heterocyclic ligands. *Inorganica Chimica Acta*, v. 359, n. 5, p. 1390–1394, 2006.
- BAYOT, D.; DEVILLERS, M. Peroxo complexes of niobium(V) and tantalum(V). *Coordination Chemistry Reviews*, v. 250, p. 2610–2626, 2006.
- BICKER, M. *et al.* Dehydration of D-fructose to hydroxymethylfurfural in sub- and supercritical fluids. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 36, n. 2, p. 118–126, 2005.
- BICKER, M.; HIRTH, J.; VOGEL, H. Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in sub- and supercritical acetone. *Green Chemistry*, v. 5, p. 280–284, 2003.
- BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H_2O_2 in advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 275, p. 121–135, 2014.
- BRAYNER, R.; BOZON-VERDURAZ, F. Niobium pentoxide prepared by soft chemical routes: morphology, structure, defects and quantum size effect. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 5, n. 7, p. 1457–1466, 2003.
- BRITTO, J. M.; RANGEL, M. DO C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. *Química Nova*, v. 31, p. 114–122, 2008.
- BRUQUE, S. *et al.* Characterization of the interlayer water in niobyl phosphate hydrates by IR and NMR spectroscopies. *Inorganic Chemistry*, v. 26, n. 6, p. 847–850, 1987.
- BYRAPPA, K.; ADSCHIRI, T. Hydrothermal technology for nanotechnology. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, v. 53, n. 2, p. 117–166, 2007.
- CAMARGO, E. R.; DANCINI, M. G. The oxidant peroxo method (OPM) as a new alternative for the synthesis of lead-based and bismuth-based oxides. *Journal of Materials Research*, v. 29, p. 131–138, 2013.
- CARLINI, C. *et al.* Selective saccharides dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde by heterogeneous niobium catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 183, n. 2, p. 295–302, 1999.

CBMM. *Usos e usuários finais de nióbio*. Disponível em: <<http://www.cbmm.com.br/pt/Paginas/Uses-EndUsers-Niobium.aspx>>. Acesso em: 5 abr. 2017.

CHHEDA, J. N.; DUMESIC, J. A. An overview of dehydration, aldol-condensation and hydrogenation processes for production of liquid alkanes from biomass-derived carbohydrates. *Catalysis Today*, v. 123, n. 1–4, p. 59–70, 2007.

CHHEDA, J. N.; HUBER, G. W.; DUMESIC, J. A. Liquid-Phase Catalytic Processing of Biomass-Derived Oxygenated Hydrocarbons to Fuels and Chemicals. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 46, n. 38, p. 7164–7183, 2007.

COELHO, J. V. *et al.* Effect of iron precursor on the Fenton-like activity of Fe₂O₃ / mesoporous silica catalysts prepared under mild conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 144, p. 792–799, 2014.

COSTA, R. C. C. *et al.* Novel active heterogeneous Fenton system based on Fe_{3-x}M_xO₄ (Fe, Co, Mn, Ni): The role of M²⁺ species on the reactivity towards H₂O₂ reactions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 129, p. 171–178, 2006.

CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; CONNOR, C. J. O. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. *Chemical Reviews*, v. 104, p. 3893–3946, 2004.

CVELBAR, U. *et al.* A Method for the Rapid Synthesis of Large Quantities of Metal Oxide Nanowires at Low Temperatures. *Advanced Materials*, v. 29, p. 2138–2142, 2005.

DAHLEN, S. R. *Insights into Heterogeneous Catalysts for the HMF Synthesis from Biomass*. 2012. 135 f. Technischen Universität Berlin, 2012.

DAIS, P. Intramolecular hydrogen-bonding and solvation contributions to the relative stability of the furanose form of d-fructose in dimethyl sulfoxide. *Carbohydrate Research*, v. 169, p. 159–169, 1987.

DE, S.; DUTTA, S.; SAHA, B. Microwave assisted conversion of carbohydrates and biopolymers to 5-hydroxymethylfurfural with aluminium chloride catalyst in water. *Green Chemistry*, v. 13, p. 2859–2868, 2011.

DE ALMEIDA, R. M. *et al.* Cellulose conversion to isosorbide in molten salt hydrate media. *ChemSusChem*, v. 3, p. 325–328, 2010.

DE LIMA, J. M. G. *Relatório Técnico 20 – Perfil da Mineração do Nióbio*, Ministério de Minas e Energia, 2010.

DELEPLANQUE, J. *et al.* Production of acrolein and acrylic acid through dehydration and oxydehydration of glycerol with mixed oxide catalysts. *Catalysis Today*, v. 157, n. 1–4, p. 351–358, 2010.

DOBSON, K.; MCQUILLAN, A. In situ infrared spectroscopic analysis of the adsorption of aliphatic carboxylic acids to TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, and Ta₂O₅ from aqueous solutions. *Spectrochimica Acta Part A*, v. 55, p. 1395–1405, 1999.

FAN, W. *et al.* Niobic Acid Nanosheets Synthesized by a Simple Hydrothermal Method as Efficient Brønsted Acid Catalysts. *Chemistry of Materials*, v. 25, p. 3277–3287, 2013.

FENG, S.; XU, R. New Materials in Hydrothermal Synthesis. *Accounts of chemical research*, v. 34, p. 239–247, 2001.

FERRAZ, W. *et al.* Effect of organic acid to enhance the oxidative power of the fenton-like system: Computational and empirical evidences. *Catalysis Communications*, v. 8, p. 131–134, 2007.

FISCHER, F. *et al.* Synthesis, structure determination, and formation of a theobromine:oxalic acid 2:1 cocrystal. *CrystEngComm*, v. 17, n. 4, p. 824–829, 2015.

GARCÍA, V. *et al.* Challenges in biobutanol production: How to improve the efficiency? *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, p. 964–980, 2011.

HAWORTH, W. N.; JONES, W. G. M. The conversion of sucrose into furan compounds. Part I. 5-Hydroxymethylfurfuraldehyde and some derivatives. *Journal of the Chemical Society*, p. 667–670, 1944.

HAYASHI, S. *et al.* Nb₂O₅.nH₂O as a Heterogeneous Catalyst with Water-Tolerant Lewis Acid Sites. *Journal of the American Chemical Society*, v. 133, p. 4224–4227, 2011.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced Chemical Oxidation: Its present role and potential future in

- hazardous waste treatment. *Waste Management*, v. 13, p. 361–377, 1993.
- HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chemical Reviews*, v. 106, p. 4044–4098, 2006.
- IZUMI, F.; KODAMA, H. Hydrothermal Synthesis and Characterization of Nb₃O₇(OH). *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine 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, p. 100–107, 1991.
- JEHNG, J.-M.; WACHS, I. E. The molecular structures and reactivity of supported niobium oxide catalysts. *Catalysis Today*, v. 8, n. 1, p. 37–55, 1990.
- JORDA, E. *et al.* Synthesis, Characterization, and Activity in the Epoxidation of Cyclohexene with Aqueous H₂O₂ of Catalysts Prepared by Reaction of TiF₄ with Silica. *Journal of Catalysis*, v. 107, p. 93–107, 1998.
- KARINEN, R.; VILONEN, K.; NIEMELÄ, M. Biorefining: Heterogeneously catalyzed reactions of carbohydrates for the production of furfural and hydroxymethylfurfural. *ChemSusChem*, v. 4, n. 8, p. 1002–1016, 2011.
- KATRYNIOK, B. *et al.* Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol. *Green Chemistry*, v. 12, p. 2079–2098, 2010.
- KRUGER, J. S.; NIKOLAKIS, V.; VLACHOS, D. G. Carbohydrate dehydration using porous catalysts. *Current Opinion in Chemical Engineering*, v. 1, n. 3, p. 312–320, 2012.
- KRUK, M.; JARONIEC, M. Gas Adsorption Characterization of Ordered Organic - Inorganic Nanocomposite Materials. *Chemistry of Materials*, v. 13, p. 3169–3183, 2001.
- KUSTER, B. F. M. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF). A Review Focussing on its Manufacture. *Starch*, v. 42, n. 8, p. 314–321, 1990.
- LEE, Y.; WU, K. C. W. Conversion and kinetics study of fructose-to-5-hydroxymethylfurfural (HMF) using sulfonic and ionic liquid groups bi-functionalized mesoporous silica nanoparticles as recyclable solid catalysts in DMSO systems. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 14, p. 13914–13917, 2012.
- LEITE, E. R. *et al.* Synthesis of niobia nanocrystals with controlled morphology. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, p. 18088–18090, 2006.
- LI, L. *et al.* Oxalic acid mediated synthesis of WO₃.H₂O nanoplates and self-assembled nanoflowers under mild conditions. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 184, n. 7, p. 1661–1665, 2011.
- LOPES, O. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Synthesis of Nb₂O₅ nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: A mechanistic study. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 144, p. 800–808, 2014.
- LOURVANIJ, K.; RORRER, G. L. Dehydration of glucose to organic acids in microporous pillared clay catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 109, n. 1, p. 147–165, 1994.
- LOURVANIJ, K.; RORRER, G. L. Reaction Rates for the Partial Dehydration of Glucose to Organic Acids in Solid-Acid, Molecular-Sieving Catalyst Powders. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, v. 69, p. 35–44, 1997.
- LOURVANIJ, K.; RORRER, G. L. Reactions of Aqueous Glucose Solutions over Solid-Acid Y-Zeolite Catalyst at 110–160 °C. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 32, p. 11–19, 1993.
- LUCAS, N. *et al.* Dehydration of fructose to 5-hydroxymethyl furfural over ordered AISBA-15 catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 181, p. 38–46, 2013.
- MANSUR, A. A. P. *et al.* “Green” colloidal ZnS quantum dots / chitosan nano-photocatalysts for advanced oxidation processes: Study of the photodegradation of organic dye pollutants. *Applied Catalysis B, Environmental*, v. 158–159, p. 269–279, 2014.
- MARS, P.; VAN KREVELEN, D. W. Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts. *Chemical Engineering Science*, v. 3, p. 41–59, 1954.
- MCMORN, P.; ROBERTS, G.; HUTCHINGS, G. Oxidation of glycerol with hydrogen peroxide using silicalite and aluminophosphate catalysts. *Catalysis Letters*, v. 63, p. 193–197, 1999.

- MOREAU, C. *et al.* Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over H-mordenites. *Applied Catalysis A: General*, v. 145, p. 211–224, 1996.
- MOREAU, C.; FINIELS, A.; VANOYE, L. Dehydration of fructose and sucrose into 5-hydroxymethylfurfural in the presence of 1-H-3-methyl imidazolium chloride acting both as solvent and catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 253, p. 165–169, 2006.
- MORENO-REAL, L. *et al.* A Peroxonio niobium Phosphate Derived from NbOPO₄·3H₂O. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 137, p. 289–294, 1998.
- MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A. DA; GONÇALVES, V. L. C. Glicerquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de 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. 4250–4257, 2014.
- MUSAU, R. M.; MUNAVU, R. M. The preparation of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde (HMF) from d-fructose in the presence of DMSO. *Biomass*, v. 13, n. 1, p. 67–74, 1987.
- NIDHEESH, P. V. Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution : a review. *RSC Advances*, v. 5, p. 40552–40577, 2015.
- NOGUEIRA, F. G. E. *et al.* Reactive adsorption of methylene blue on montmorillonite via an ESI-MS study. *Applied Clay Science*, v. 43, n. 2, p. 190–195, 2009.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, v. 21, p. 69–72, 1998.
- NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium Compounds : Preparation , Characterization , and Application in Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews*, v. 99, p. 3603–3624, 1999.
- OKUHARA, T. Water-Tolerant Solid Acid Catalysts. *Chemical Reviews*, v. 102, p. 3641–3666, 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.
- ORDOMSKY, V. V. *et al.* Glucose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural over phosphate catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 300, p. 37–46, 2013.
- 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.
- PASSONI, L. C. *et al.* Niobium peroxo compounds as catalysts for liquid-phase oxidation with hydrogen peroxide. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 153, p. 103–108, 2000.
- PATIL, V. B. *et al.* Oxalic acid induced hydrothermal synthesis of single crystalline tungsten oxide nanorods. *J. Alloys Compd.*, v. 590, p. 283–288, 2014.
- PEREIRA, C. C. M.; LACHTER, E. R. Alkylation of toluene and anisole with 1-octen-3-ol over niobium catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 266, n. 1, p. 67–72, 2004.
- PETRUS, L.; NOORDERMEER, M. A. Biomass to biofuels, a chemical perspective. *Green Chemistry*, v. 8, p. 861–867, 2006.
- PINTO, A. C. *et al.* Biodiesel : An Overview. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 16, p. 1313–1330, 2005.
- PITTMAN, R. M.; BELL, A. T. Raman Studies of the Structure of Nb₂O₅/TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 97, p. 12178–12185, 1993.
- PRADO, A. G. S. *et al.* Nb₂O₅ as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 82, p. 219–224, 2008.
- PRADO, N. T. *et al.* Modified niobia as a new catalyst for selective production of dimethoxymethane from methanol. *Energy and Fuels*, v. 24, n. 9, p. 4793–4796, 2010.
- QI, X. *et al.* Efficient process for conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural with ionic liquids. *Green Chemistry*, v. 11, p. 1327–1331, 2009.

- REGUERA, F. M. *et al.* The use of niobium based catalysts for liquid fuel production. *Materials Research*, v. 7, n. 2, p. 343–348, 2004.
- REIS, M. C. *et al.* Synthesis, characterization and catalytic activity of meso-niobium phosphate in the oxidation of benzyl alcohols. *Catalysis Today*, v. 192, n. 1, p. 117–122, 2012.
- RISTIĆ, M.; POPOVIĆ, S.; MUSIĆ, S. Sol-gel synthesis and characterization of Nb₂O₅ powders. *Materials Letters*, v. 58, n. 21, p. 2658–2663, 2004.
- ROCHA, A. S. *et al.* Comparative performance of niobium phosphates in liquid phase anisole benzylation with benzyl alcohol. *Catalysis Communications*, v. 9, n. 10, p. 1959–1965, 2008.
- ROMÁN-LESHKOV, Y. *et al.* Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates. *Nature*, v. 447, n. 7147, p. 982–985, 2007.
- ROMÁN-LESHKOV, Y.; CHHEDA, J. N.; DUMESIC, J. A. Phase modifiers promote efficient production of hydroxymethylfurfural from fructose. *Science*, v. 312, p. 1933–1937, 2006.
- ROSATELLA, A. A. *et al.* 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications. *Green Chemistry*, v. 13, p. 754–793, 2011.
- ROUQUEROL, F. *et al.* *Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications*. Second ed. Elsevier, 2014.
- SAMAD, W. Z. *et al.* Fluorine-doped tin oxide catalyst for glycerol conversion to methanol in sub-critical water. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 120, p. 366–378, 2017.
- SANDOVAL, A.; HERNÁNDEZ-VENTURA, C.; KLIMOVA, T. E. Titanate nanotubes for removal of methylene blue dye by combined adsorption and photocatalysis. *Fuel*, v. 198, p. 22–30, 2017.
- SHAW, P. E.; TATUM, J. H.; BERRY, R. E. Acid-catalyzed degradation of D-fructose. *Carbohydrate Research*, v. 5, p. 266–273, 1967.
- SIANKEVICH, S. *et al.* A novel platinum nanocatalyst for the oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural into 2,5-Furandicarboxylic acid under mild conditions. *Journal of Catalysis*, v. 315, p. 67–74, 2014.
- STOSIC, D. *et al.* Tuning the acidity of niobia: Characterization and catalytic activity of Nb₂O₅ e MeO₂ (Me = Ti , Zr , Ce) mesoporous mixed oxides. *Materials Chemistry and Physics*, v. 146, p. 337–345, 2014.
- STRANFORD, G. T.; CONDRATE, R. A. A Raman Spectral Study of Hydrated Niobium Phosphate (NbPO₅) Phases*. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 76, p. 407–411, 1988.
- SUN, Q. *et al.* Dehydration of methanol to dimethyl ether over Nb₂O₅ and NbOPO₄ catalysts: Microcalorimetric and FT-IR studies. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 275, n. 1–2, p. 183–193, 2007.
- SUN, Q.; AUROUX, A.; SHEN, J. Surface acidity of niobium phosphate and steam reforming of dimethoxymethane over CuZnO/Al₂O₃–NbP complex catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 244, n. 1, p. 1–9, 2006.
- TAMURA, S. High-Pressure Phase Research on Nb₂O₅. *J. Mater. Sci.*, v. 7, p. 298–302, 1972.
- TANABE, K. Niobic acid as an unusual acid solid material. *Materials Chemistry and Physics*, v. 17, p. 217–225, 1987.
- THERESA, H. *et al.* Niobium oxides : Correlation of acidity with structure and catalytic performance in sucrose conversion to 5-hydroxymethylfurfural. *Journal of Catalysis*, v. 338, p. 329–339, 2016.
- THOMMES, M. Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials. *Chemie Ingenieur Technik*, v. 82, n. 7, p. 1059–1073, 2010.
- TOPSOE, N. Infrared and temperature-programmed desorption study of the acidic properties of ZSM-5-type zeolites. *Journal of Catalysis*, v. 70, 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.
- TSILOMELEKIS, G. *et al.* Molecular structure, morphology and growth mechanisms and rates of 5-

hydroxymethyl furfural (HMF) derived humins. *Green Chemistry*, v. 18, p. 1983–1993, 2016.

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

VAN ZANDVOORT, I. *et al.* Structural characterization of 13 C-enriched humins and alkali-treated 13 C humins by 2D solid-state NMR. *Green Chem.*, v. 17, p. 4383–4392, 2015.

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

WANG, H. *et al.* Preparation of hydrotreating catalysts via an oxalic acid-assisted hydrothermal deposition method. *Journal of Catalysis*, v. 260, n. 1, p. 119–127, 2008.

WANG, J. *et al.* Efficient catalytic conversion of fructose into hydroxymethylfurfural by a novel carbon-based solid acid. *Green Chemistry*, v. 13, n. 10, p. 2678–2681, 2011.

WANG, K.; KIM, K. H.; BROWN, R. C. Catalytic pyrolysis of individual components of lignocellulosic biomass. *Green Chemistry*, v. 16, p. 727–735, 2014.

WANG, M. *et al.* Controlled synthesis of anatase/tungstite heterogeneous nanomaterials induced by oxalic acid. *Catalysis Communications*, v. 48, p. 60–64, 2014.

WANG, T.; NOLTE, M. W.; SHANKS, B. H. Catalytic dehydration of C6 carbohydrates for the production of hydroxymethylfurfural (HMF) as a versatile platform chemical. *Green Chemistry*, v. 16, p. 548–572, 2014.

WEI, M.; LUO, H.; WEI, K. Synthesis of Nb₂O₅ nanorods by a soft chemical process. *Journal of Nanomaterials*, v. 2009, p. 1–5, 2009.

WERPY, T. *et al.* Top value added chemicals from biomass. vol I: Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas. *U.S. Department of Energy*, 2004.

WEST, R. M.; BRADEN, D. J.; DUMESIC, J. A. Dehydration of butanol to butene over solid acid catalysts in high water environments. *Journal of Catalysis*, v. 262, p. 134–143, 2009.

WOLFROM, M. L.; SCHUETZ, R. D.; CAVALIERI, L. F. Chemical Interactions of Amino Compounds and Sugars. III. The Conversion of D-Glucose to 5-(Hydroxymethyl)-2-furaldehyde. *Journal of the American Chemical Society*, v. 70, p. 514–517, 1948.

XU, H. *et al.* Dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural by high stable ordered mesoporous zirconium phosphate. *Fuel*, v. 145, p. 234–240, 2015.

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, p. 389–394, 2004.

YAN, H. *et al.* Catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural over SO₄²⁻/ZrO₂ and SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ solid acid catalysts. *Catalysis Communications*, v. 10, n. 11, p. 1558–1563, 2009.

YAN, J. *et al.* Nb₂O₅ / TiO₂ heterojunctions : Synthesis strategy and photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 152–153, p. 280–288, 2014.

YANG, Y. *et al.* TiO₂ / graphene porous composite and its photocatalytic degradation of methylene blue. *Materials & Design*, v. 108, p. 632–639, 2016.

ZHANG, H. *et al.* Directly Hydrothermal Growth of Single Crystal Nb₃O₇(OH) Nanorod Film for High Performance Dye-Sensitized Solar Cells. *Advance Materials*, v. 24, p. 1598–1603, 2012.

ZHANG, J.; WEITZ, E. An in Situ NMR Study of the Mechanism for the Catalytic Conversion of Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural and then to Levulinic Acid Using ¹³C Labeled D-Fructose. *ACS Catalysis*, v. 2, p. 1211–1218, 2012.

ZHANG, Y. *et al.* Direct conversion of biomass-derived carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural over water-tolerant niobium-based catalysts. *Fuel*, v. 139, p. 301–307, 2015.

ZHANG, Y. *et al.* Formation of formic acid from glycerine using a hydrothermal reaction. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 88, n. 5, p. 829–833, 2013.

ZHANG, Y. *et al.* Mesoporous niobium phosphate: an excellent solid acid for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in water. *Catalysis Science & Technology*, p. 2485–2491, 2012.

- ZHAO, H. *et al.* Metal chlorides in ionic liquid solvents convert sugars to 5-hydroxymethylfurfural. *Science*, v. 316, n. 5831, p. 1597–1600, 2007.
- ZHAO, Y.; ZHOU, X.; *et al.* Nanostructured Nb₂O₅ catalysts. *Nano Reviews*, v. 3, p. 1–11, 2012.
- ZHAO, Y.; ELEY, C.; *et al.* Shape-Dependent Acidity and Photocatalytic Activity of Nb₂O₅ Nanocrystals with an Active TT (001) Surface. *Angewandte Communications*, v. 51, p. 3846–3849, 2012.
- ZHOU, Y. *et al.* Preparation and characterization of porous Nb₂O₅ nanoparticles. *Materials Research Bulletin*, v. 43, n. 6, p. 1363–1368, 2008.
- ZHU, H. *et al.* Structural evolution in a hydrothermal reaction between Nb₂O₅ and NaOH solution: From Nb₂O₅ grains to microporous Na₂Nb₂O₆·2/3 H₂O fibers and NaNbO₃ cubes. *Journal of the American Chemical Society*, v. 128, n. 7, p. 2373–2384, 2006.
- ZIOLEK, M. Catalytic liquid-phase oxidation in heterogeneous system as green chemistry goal - Advantages and disadvantages of MCM-41 used as catalyst. *Catalysis Today*, v. 90, n. 1–2, p. 145–150, 2004.
- ZIOLEK, M. Niobium-containing catalysts the state of the art. *Catalysis Today*, v. 78, p. 47–64, 2003.
- ZIOLEK, M. *et al.* Search for reactive intermediates in catalytic oxidation with hydrogen peroxide over amorphous niobium(V) and tantalum(V) oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 164, p. 288–296, 2015.
- ZIOLEK, M. *et al.* The ability of Nb₂O₅ and Ta₂O₅ to generate active oxygen in contact with hydrogen peroxide. *Catalysis Communications*, v. 37, p. 85–91, 2013.
- ZIOLEK, M.; SOBCZAK, I. The role of niobium component in heterogeneous catalysts. *Catalysis Today*, v. 285, p. 211–225, 2017.

9. APÊNDICES

9.1 Artigo Publicado - 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 422 (2016) 23–34



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Catalysis A: Chemical

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



Enhanced catalytic activity for fructose conversion on nanostructured niobium oxide after hydrothermal treatment: Effect of morphology and porous structure



Nayara T. do Prado^a, Talita E. Souza^a, Alan Rodrigues T. Machado^a, Patterson P. Souza^b, Robson S. Monteiro^c, Luiz C.A. Oliveira^{a,*}

^a Departamento de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte—MG, CEP 31270-901, Brazil

^b Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte—MG, CEP 30421-169, Brazil

^c Catalysis Consultoria Ltda., Rio de Janeiro, RJ, CEP 22793-081, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 July 2015

Received in revised form 18 January 2016

Accepted 19 January 2016

Available online 21 January 2016

Keywords:

Niobium oxide

Fructose

Dehydration

5-Hydroxymethylfurfural

ABSTRACT

This paper reports the synthesis of a new class of catalysts based on niobium using Filter Cake (FC) as precursor, which is more affordable economically than other niobium sources commonly used. FC is obtained before the necessary purification to obtain niobic acid ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), making the catalyst synthesis process less costly. Its modification by hydrothermal treatment in the presence of different agents (oxalic acid or hydrogen peroxide) allowed the obtention of nanostructured materials in the form of rods or spheres with larger BET area, crystallinity and acidity than the precursor. Their catalytic potential were evaluated in fructose dehydration reaction in aqueous media, aiming the obtention of 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF). The production of furan compounds from sugars has become a process of great interest in recent years because it is related to the search for more sustainable sources of energy, since carbohydrates are the predominant part of biomass. In optimum conditions, it was possible to obtain 22% yield of 5-HMF in aqueous medium and 47% yield of 5-HMF using DMSO as solvent.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The use of biomass for obtaining chemical derivatives and fuels has emerged as an important research area in recent years due to the fact that it is a renewable source of great abundance [1,2].

In particular, the carbohydrate class—predominant compounds in the biomass—shows considerable potential to provide important intermediates for the chemical industry. However, the economic feasibility of processes based on the use of biomass critically depends on the selectivity of the products obtained, since the carbohydrates are highly functionalized molecules and therefore, can undergo a variety of reactions [3].

Carbohydrates dehydration leads to the formation of furan compounds such as furfural and 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF), which are key intermediates for obtaining several products of petrochemical interest [4].

5-HMF is a compound consisting of a furan ring containing an aldehyde group and a hydroxymethyl group at positions 2 and 5. It

can be obtained through three dehydration reactions of carbohydrates C-6 and C-5 derived from biomass and might act as a green chemical intermediate for obtention of a wide range of compounds current from petroleum [4].

Rehydration of 5-HMF enables the obtention of levulinic acid and formic acid, which are commodity chemicals. Furthermore, the levulinic acid is the precursor of liquid fuel γ -valerolactone. The oxidation of the hydroxymethyl group allows the obtention of 2,5-diformylfuran and 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA). FDCA is particularly interesting as a polymeric replacement for terephthalic and isophthalic acids which are used to obtain polyamides, polyesters and polyurethanes [5].

5-HMF may also suffer undesirable degradation and polymerization to form insoluble polymers known as humins through reaction with itself and with other monosaccharides [6].

Therefore, an efficient production of 5-HMF requires minimization of undesirable side reactions, such as its rehydration. This influences the efficiency of the process and the generation of humins, which has been identified as the main cause of the low 5-HMF yields reported in the majority of papers present in the literature.

* Corresponding author. Fax: +55 31 34095700.

E-mail address: luizoliveira@qui.ufmg.br (L.C.A. Oliveira).

9.2 Artigo Publicado - Nanostructured niobium oxide synthesized by a new route using hydrothermal treatment: High efficiency in oxidation reactions

Applied Catalysis B: Environmental 205 (2017) 481–488



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Catalysis B: Environmental

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



Nanostructured niobium oxide synthesized by a new route using hydrothermal treatment: High efficiency in oxidation reactions



Nayara T. do Prado, Luiz C.A. Oliveira*

Departamento de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, CEP 31270-901, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:
Received 13 September 2016
Received in revised form
13 December 2016
Accepted 28 December 2016
Available online 29 December 2016

Keywords:
Niobium oxide
Photocatalysis
Hydrothermal treatment
Oxidation

ABSTRACT

Nanostructured niobium oxides were synthesized by hydrothermal treatment using an amorphous Nb₂O₅ as precursor. The modification by hydrothermal treatment in the presence of oxalic acid or hydrogen peroxide resulted in versatile catalysts with many different properties verified by several characterization techniques. XRD analysis demonstrated the crystallinity increase. Significant morphological changes were observed by TEM, being possible to observe the presence of nanorods for the material treated with oxalic acid and nanospheres for the material treated in the presence of H₂O₂. Modifications in the porous structure were also observed, as well as the increase in BET specific area. This significant difference compared to precursor resulted in catalysts with higher performance than Nb₂O₅ in decomposition of methylene blue dye (MB) by heterogeneous fenton-like reactions and photocatalysis under UV light irradiation.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In the context of heterogeneous catalysis, it is observed that systems based on niobium have played an important catalytic role in several reactions, acting as active phase, dopant and also as support. Special features such as redox property, high acidity and strong metal-support interaction has enabled these systems to present high catalytic performance in several reaction types [1].

In view of this, several niobium oxide synthesis methodologies have been described in the literature. However, significant advancements have been made in tailoring niobium nanoparticles with controlled structures and morphologies due to the superior properties of nano-sized materials. The obtention of nano-Nb₂O₅ using the sol-gel method followed by calcination or precipitation method in aqueous ammonia is widely described in the literature. However, the hydrothermal method has been presented as a good strategy to obtain metal oxide nanocrystals using milder temperatures and reaction conditions [2–5].

Recently, several studies have reported that the use of coordinating small organic molecules, such as oxalic acid, have enabled better control of nucleation and morphology in the hydrothermal synthesis of nanomaterials based on TiO₂ and WO₃ aiming their application in photocatalysis [6,7]. This same structure-directing

agent was also employed in the hydrothermal synthesis of niobium oxide, allowing the obtention of nanocrystalline materials that showed a layered-type structure [8]. Moreover, there are several studies regarding the hydrothermal synthesis of Nb₂O₅ using alkaline solutions [9], but they mainly use niobic acid and niobium oxalate as the precursors.

In this work we report the synthesis of two catalysts obtained from the hydrothermal treatment, with oxalic acid or hydrogen peroxide, of a niobium oxide precursor in order to verify its influence on the morphology and porosity of the material. The advantage of using hydrogen peroxide lies in the fact that the only degradation products are water and oxygen. Therefore, it can be considered a clean synthesis method. Furthermore, hydrogen peroxide easily associates with transition metals such as Mo(VI), V(V), Nb(V) and W(VI), yielding metal-peroxo or metal-hydroperoxo species, which have received considerable attention due to their importance in a variety of industrial processes for showing the ability to release oxygen in active form [10]. Therefore, the proven catalytic properties of niobia and its availability justify the great interest in studying the behavior of this material in different processes.

The application of semiconductors in heterogeneous photocatalysis processes constitute an important research area. Currently, several studies have focused on developing new materials that are able to outperform TiO₂, one of the most widely used nanostructured semiconductors.

* Corresponding author.
E-mail address: luizoliveira@qui.ufmg.br (L.C.A. Oliveira).

9.3 Curvas analíticas para quantificação da concentração de 5-HMF e ácido levulínico

