



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Gustavo Carvalho da Costa

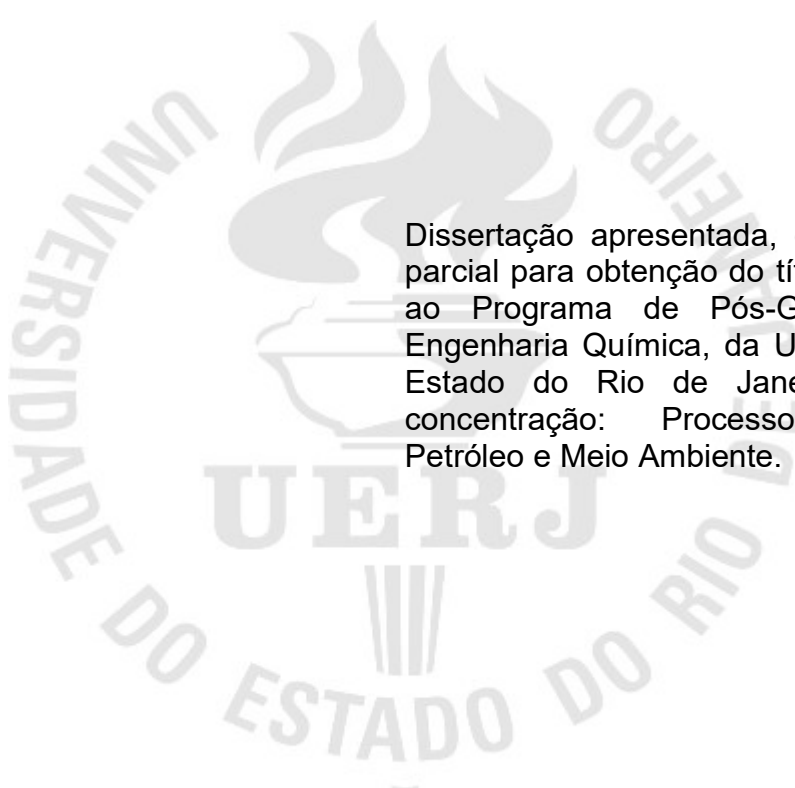
**Nióbias sulfatadas e fosfatadas como catalisadores ácidos na
esterificação de ácido acético com etanol visando o beneficiamento
de bio-óleo**

Rio de Janeiro

2021

Gustavo Carvalho da Costa

Nióbias sulfatadas e fosfatadas como catalisadores ácidos na esterificação de ácido acético com etanol visando o beneficiamento de bio-óleo



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Orientadores: Prof. Dr. Márcio Luis Lyra Paredes
Prof^a. Dr^a. Lucia Regina Raddi de Araujo
Prof^a. Dr^a. Angela Sanches Rocha

Rio de Janeiro

2021

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

C837 Costa, Gustavo Carvalho da.
Nióbias sulfatadas e fosfatadas como catalisadores ácidos na esterificação de ácido acético com etanol visando o beneficiamento de bio-óleo. – 2021.

117 f.

Orientador: Márcio Luis Lyra Paredes
Lucia Regina Raddi de Araujo
Angela Sanches Rocha

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
Instituto de Química.

1. Catalisadores – Teses. 2. Esterificação (Química) – Teses. 3. Nióbio – Teses. 4. Bio-óleo – Teses. 5. Biocombustíveis – Teses. I. Paredes, Márcio Luis Lyra. II. Araujo, Lucia Regina Raddi de. III. Rocha, Angela Sanches. IV. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. V. Título.

CDU 54-44

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Gustavo Carvalho da Costa

21/09/2021

Assinatura

Data

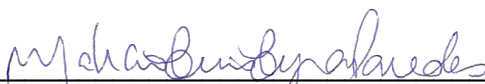
Gustavo Carvalho da Costa

Nióbias sulfatadas e fosfatadas como catalisadores ácidos na esterificação de ácido acético com etanol visando o beneficiamento de bio-óleo

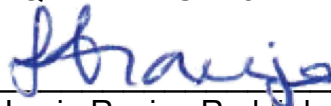
Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Aprovada em 08 de Junho de 2021.

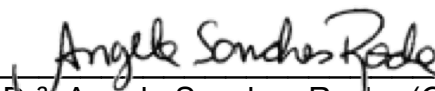
Banca examinadora:



Prof. Dr. Márcio Luis Lyra Paredes (Orientador)
Instituto de Química – UERJ



Prof^a. Dr^a. Lucia Regina Raddi de Araujo (Orientadora)
Instituto de Química – UERJ



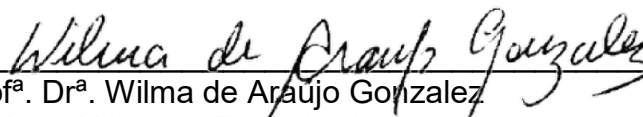
Prof^a. Dr^a. Angela Sanches Rocha (Orientadora)
Instituto de Química – UERJ



Prof^a. Dr^a. Fátima Maria Zanon Zotin
Instituto de Química - UERJ



Prof^a. Dr^a. Elizabeth Roditi Lachter
Universidade Federal do Rio de Janeiro



Prof^a. Dr^a. Wilma de Araujo Gonzalez
Instituto Militar de Engenharia

Rio de Janeiro

2021

DEDICATÓRIA

A Deus,
por estar sempre ao meu lado em todos os momentos da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, por ter me permitido chegar até aqui com saúde, por toda proteção e ter me fortalecido em cada obstáculo.

Aos meus pais, Eliane e Manoel e meu irmão Tiago, que sempre foram meus grandes amigos e me incentivaram a alcançar cada objetivo.

A minha esposa Danielle por todo seu amor, carinho, incentivo e compreensão.

A minha filha Maria Valentina, que ainda está chegando ao mundo e já me traz tantas alegrias e expectativas para ser uma pessoa melhor.

Aos professores Lucia Raddi, Angela Sanches e Márcio Paredes, muito obrigado pela oportunidade de aprendizado, por compartilharem seus conhecimentos e pelas orientações.

Professora Lucia, agradeço por toda sua dedicação e profissionalismo que foram de fundamental importância para elaboração desta dissertação. Quando estava decidindo a linha de pesquisa a seguir, conversei com você pedindo uma orientação e tive a oportunidade de entrar neste tema de trabalho.

Professora Angela, muito obrigado por acreditar em mim, pela sua paciência com os contratempos, pela sua dedicação, mostrando-se ser capaz de orientar e, acima de tudo, ser amiga.

Aos professores do PPGEQ que pude conhecer mais de perto, seja nas disciplinas lecionadas, conversas e orientações: Aderval Luna, André Luiz Hemerly, Lílian Senna, Luz Amparo, Marco Gaya, Ana Furtado, Cristiane Assumpção, Fátima Zotin e Deborah Vargas. Muito obrigado por compartilharem seus conhecimentos!

Aos secretários do PPGEQ, Marco e Renata, por serem sempre tão solícitos e profissionais sempre que precisamos de qualquer auxílio.

A CBMM pelas amostras de nióbia concedidas para essa pesquisa.

A CAPES pela bolsa concedida, a FAPERJ pela verba para compra de materiais e equipamentos e a UERJ pela estrutura.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do IQ-UERJ pela oportunidade de realizar o mestrado.

Faça o teu melhor, na condição que você tem,
enquanto você não tem condições melhores, para fazer melhor ainda!

Mario Sérgio Cortella

RESUMO

COSTA, G. C. *Nióbias sulfatadas e fosfatadas como catalisadores ácidos na esterificação de ácido acético com etanol visando o beneficiamento de bio-óleo*. 2021. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

Nas últimas décadas, vários estudos têm se desenvolvido visando à produção de combustíveis a partir de fontes renováveis. Dentre os biocombustíveis mais estudados aparece o bio-óleo, uma mistura de compostos orgânicos rica em oxigenados. O bio-óleo cru não pode ser utilizado como combustível por alguns motivos, como a sua elevada acidez proveniente da presença de ácidos carboxílicos. Para enquadramento do bio-óleo como combustível é necessária a realização de processos de beneficiamento, como por exemplo, a esterificação de ácidos carboxílicos com álcoois sobre catalisadores ácidos, com geração de ésteres, resultando na redução de sua acidez. O uso de catalisadores sólidos em substituição aos usuais ácidos minerais líquidos é ambiental e economicamente favorável. Neste trabalho, foram preparados catalisadores sólidos ácidos a base de nióbio para esterificação de ácido acético visando o beneficiamento de bio-óleo. Nióbias sulfatadas e fosfatadas foram sintetizadas por tratamento do óxido de nióbio hidratado com soluções aquosas de ácido sulfúrico e ácido fosfórico com diferentes concentrações (0,5; 1 e 2 M). Também se variou a proporção entre sólido e solução (20:300 e 20:500) e o tempo de tratamento foi mantido em 1 h. Após o tratamento, a suspensão foi filtrada e o sólido seco e calcinado a 500 °C, obtendo-se 12 catalisadores, 6 sulfatados e 6 fosfatados, além do fosfato de nióbio e da nióbia, calcinados na mesma condição. Os catalisadores foram avaliados quanto à atividade catalítica na reação modelo de esterificação do ácido acético com etanol, a 60 °C e 1 atm, e caracterizados pelas seguintes técnicas: Difração de raios-X; Espectroscopia de absorção no infravermelho de amostras diluídas em KBr e com piridina adsorvida; Dessorção termoprogramada (TPD) de amônia adsorvida, Análise textural com Fisissorção de N₂ e Análise elementar. Pela análise elementar, foi possível verificar que os íons sulfato e fosfato foram incorporados na nióbia. Pela TPD foi possível observar o aumento da acidez superficial dos sólidos após o tratamento do óxido de nióbio, devido à maior adsorção de NH₃. Com o tratamento, todos os catalisadores apresentaram maior área e menor volume e diâmetros de poros em relação à nióbia. Pelo DRX foi observado que todas as amostras sulfatadas são menos cristalinas que a nióbia pura, e nas amostras fosfatadas o tratamento causou amorfização. Com o FTIR foi confirmada a presença de espécies S=O e P=O nas amostras tratadas. Pelo DRIFTS foi verificada a presença de sítios ácidos de Lewis e de Brønsted. Os catalisadores sulfatados e fosfatados obtidos na concentração 2 M e proporção 20:300 foram testados quanto ao reuso, além da nióbia e do fosfato mássicos. A nióbia e o fosfato de nióbio apresentaram atividades semelhantes às dos respectivos catalisadores virgens, mesmo após o terceiro uso. No entanto, as nióbias funcionalizadas apresentaram diminuição severa de atividade.

Palavras-chave: Síntese de catalisadores. Esterificação. Nióbia. Bio-óleo. Sulfatação. Fosfatação.

ABSTRACT

COSTA, G. C. Sulphated and phosphated niobias as acid catalysts for esterification of acetic acid with ethanol aiming at bio-oil upgrading. 2021. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

In the last decades, several studies have been developed owing to fuels production from renewable sources. Among the most studied biofuels appears bio-oil, a mixture of organic compounds rich in oxygenates. After being produced, crude bio-oil cannot be used as a fuel for some reasons, among which can be highlighted its high acidity due to the presence of carboxylic acids. So, it is necessary to carry out beneficiation processes to fit bio-oil as a fuel, such as, the esterification of carboxylic acids with alcohols over acid catalysts, which results in esters production and acidity reduction. The replacement of the usual liquid acid catalyst with solid ones is environmentally and economically favorable. In this work, solid acid catalysts based on niobium were synthesized for esterification of acetic acid aiming at bio-oil upgrading. Sulphated and phosphated niobias were synthesized by treating hydrated niobium oxide with different sulfuric acid and phosphoric acid solutions (0.5, 1 and 2 M). The ratio between solid and solution was also varied (20: 300 and 20: 500) and the treatment time was maintained at 1h. After treatment, the suspension was filtered and the solid dried and calcined at 500 °C. Therefore, 12 catalysts were obtained, 6 of them were sulphated and 6 were phosphated, besides niobium phosphate and niobium oxide calcined at the same condition. The catalytic activities of these samples were evaluated in the model reaction of esterification of acetic acid with ethanol, at 60 °C and 1 atm. The materials were also characterized by the following techniques: X-ray diffraction; Infrared absorption spectroscopy of samples diluted in KBr and also adsorbed in pyridine; Thermoprogrammed desorption (TPD) of adsorbed ammonia, Textural analysis with N₂ physisorption and Elementary analysis. By elementary analysis, it was possible to confirm the sulphate and phosphate ions incorporation into niobium oxide. From TPD, it was possible to observe the increase in the surface acidity of the solids after the treatment of niobium oxide, due to the higher amount of NH₃ adsorption. After the treatment, all catalysts achieved higher surface areas and smaller volumes and pore diameters compared to niobium oxide. From XRD technique, it was observed that all sulphated solids are less crystalline than pure niobium oxide, and in phosphate ones the treatment caused amorphization. The FTIR confirmed the presence of S=O and P=O species on the treated samples. DRIFTS identified the presence of Lewis and Brønsted acid sites. The sulphated and phosphated catalysts obtained in the 2 M concentration and 20:300 ratio as well as bulk niobium oxide and niobium phosphate were all tested for reuse. Niobium oxide and niobium phosphate showed similar activities to those of the respective fresh catalysts, even after the third use. However, functionalized niobias showed severe decrease in activity.

Keywords: Synthesis of catalysts. Esterification. Niobium oxide. Bio-oil. Sulphating. Phosphating.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | | |
|-------------|--|----|
| Figura 1 - | Estrutura das substâncias que compõem uma parte significativa da biomassa: (A) Celulose (B) Amido (C) Hemicelulose e (D) Lignina..... | 23 |
| Figura 2 - | Principais processos de conversão da biomassa lignocelulósica..... | 26 |
| Figura 3 - | Aparência de um bio-óleo, alguns componentes comuns dele e as respectivas propriedades como combustíveis..... | 29 |
| Figura 4 - | Diagrama de fases do sistema Nióbio – Oxigênio..... | 37 |
| Figura 5 - | Representação da rede cúbica de corpo centrado do nióbio metálico..... | 38 |
| Figura 6 - | Rampa de aquecimento da mufla, para tratamento térmico dos catalisadores..... | 50 |
| Figura 7 - | Programação do tratamento térmico na mufla antes da análise de FTIR de piridina adsorvida..... | 54 |
| Figura 8 - | Sistema reacional..... | 57 |
| Figura 9 - | Difratogramas da nióbia pura e dos catalisadores sulfatados..... | 62 |
| Figura 10 - | Difratogramas da nióbia pura, do fosfato de nióbio e dos catalisadores fosfatados..... | 63 |
| Figura 11 - | Isotermas de adsorção de nitrogênio para as nióbias sulfatadas utilizando proporção 15 e para a nióbia..... | 66 |
| Figura 12 - | Isotermas de adsorção de nitrogênio para as nióbias fosfatadas utilizando proporção 15 e para a nióbia..... | 67 |
| Figura 13 - | Distribuição de volume de poros obtidos na dessorção do nitrogênio para as nióbias sulfatadas utilizando proporção 15 e para a nióbia..... | 68 |
| Figura 14 - | Distribuição de volume de poros obtidos na dessorção do nitrogênio para as nióbias fosfatadas utilizando proporção 15 e para a nióbia..... | 69 |
| Figura 15 - | Espectros de absorção na região do Infravermelho dos catalisadores sulfatados e da nióbia pura, de 1500 a 400 cm ⁻¹ .. | 70 |
| Figura 16 - | Espectros de absorção na região do Infravermelho dos | |

| | | |
|-------------|--|-----|
| | catalisadores fosfatados, do fosfato de nióbio e da nióbia pura, de 1500 a 400 cm^{-1} | 72 |
| Figura 17 - | Perfis de TPD de NH_3 de todos os catalisadores sulfatados e do Nb_2O_5 | 74 |
| Figura 18 - | Perfis de TPD de NH_3 de todos os catalisadores fosfatados, Nb_2O_5 e NbOPO_4 | 75 |
| Figura 19 - | Espectros DRIFTS de piridina adsorvida nos catalisadores estudados..... | 79 |
| Figura 20 - | Resultados de conversão do ácido acético, com o tempo, na esterificação a 60 °C, com os catalisadores sulfatados e a nióbia pura..... | 81 |
| Figura 21 - | Resultados de conversão do ácido acético, com o tempo, na esterificação a 60 °C com os catalisadores fosfatados, o fosfato de nióbio e a nióbia pura..... | 82 |
| Figura 22 - | Resultados de reuso dos catalisadores selecionados na conversão do ácido acético a 60 °C..... | 85 |
| Figura 23 - | Espectros de absorção na região do Infravermelho do $\text{SO}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 2M 15 virgem e após o segundo uso na região de 1500 a 400 cm^{-1} | 87 |
| Figura 24 - | Espectros de absorção na região do Infravermelho do $\text{PO}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 2M 15, virgem e após o segundo uso, na região de 1500 a 400 cm^{-1} | 88 |
| Figura 25 - | Célula unitária da fase monoclínica H- Nb_2O_5 | 103 |
| Figura 26 - | Célula unitária da fase monoclínica B- Nb_2O_5 | 103 |
| Figura 27 - | Célula unitária da fase monoclínica N- Nb_2O_5 | 104 |
| Figura 28 - | Célula unitária da fase tetragonal M- Nb_2O_5 | 105 |
| Figura 29 - | Célula unitária da fase tetragonal P- Nb_2O_5 | 106 |
| Figura 30 - | Célula unitária da fase monoclínica R- Nb_2O_5 | 107 |
| Figura 31 - | Célula unitária da fase ortorrômbica T- Nb_2O_5 | 108 |
| Figura 32 - | Representação de adsorção/ dessorção de amônia..... | 109 |
| Figura 33 - | Cromatograma típico do sistema reacional estudado..... | 110 |
| Figura 34 - | Espectros de absorção na região do Infravermelho de 4000 a 400 cm^{-1} para os catalisadores sulfatados e a nióbia pura..... | 111 |

Figura 35 - Espectros de absorção na região do Infravermelho de 4000 a 400 cm^{-1} para os catalisadores fosfatados, o fosfato de nióbio e a nióbia pura..... 112

LISTA DE TABELAS

| | | |
|-------------|--|----|
| Tabela 1 - | Composição semiquantitativa de bio-óleos obtidos a partir da pirólise de biomassa de cana de açúcar e mandioca..... | 30 |
| Tabela 2 - | Polimorfos de Nb ₂ O ₅ e suas redes cristalinas..... | 41 |
| Tabela 3 - | Informações sobre os 12 catalisadores sintetizados e as respectivas nomenclatura utilizadas..... | 49 |
| Tabela 4 - | Resultados de FRX em base seca (% mássica) | 58 |
| Tabela 5 - | Teores de enxofre como percentagem mássica nas amostras sulfatadas..... | 59 |
| Tabela 6 - | Resultados de análise textural dos catalisadores..... | 65 |
| Tabela 7 - | Resultados de TPD de amônia (densidade de sítios ácidos) | 73 |
| Tabela 8 - | Resultados de força ácida de sítios por TPD de amônia..... | 76 |
| Tabela 9 - | Resultados de razão sítios ácidos de Brønsted e Lewis (BAS/LAS) obtidos por DRIFTS de piridina adsorvida..... | 80 |
| Tabela 10 - | Resultados de conversão do ácido acético, após 5 h de esterificação, a 60 °C e 1% em massa de todos os catalisadores..... | 83 |
| Tabela 11 - | Resultados de reuso dos catalisadores na conversão do ácido acético a acetato de etila, a 60 °C, após 5 h de reação..... | 84 |
| Tabela 12 - | Resultados de área específica obtida pelo método BET para o catalisador sulfatado e o fosfatado virgem e após o segundo uso..... | 89 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-----------|---|
| DRX | Difratometria de Raios X |
| FRX | Fluorescência de Raios X |
| FTIR | Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier |
| TPD | Dessorção Termoprogramada |
| TPR | Redução Termoprogramada |
| DCT | Detector de Condutividade Térmica |
| DRIFTS-Py | Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Piridina adsorvida |
| CBMM | Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração |
| CETEM | Centro de Tecnologia Mineral |
| IUPAC | International Union on Pure and Applied Chemistry |
| BET | Brunauer-Emmett-Teller |
| BJH | Barret, Joyner e Halenda |
| Dp | Diâmetro de poros |
| HAc | Ácido acético |
| EtOH | Etanol |
| RCOOH | Representação genérica de uma molécula de ácido carboxílico |
| R'OH | Representação genérica de uma molécula de álcool |
| RCOO R' | Representação genérica de uma molécula de éster |

SUMÁRIO

| | | |
|-------|---|----|
| | INTRODUÇÃO | 16 |
| | OBJETIVOS | 19 |
| 1 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 20 |
| 1.1 | Biocombustíveis | 20 |
| 1.1.1 | <u>Características básicas da biomassa</u> | 22 |
| 1.1.2 | <u>Geração de combustíveis a partir da biomassa lignocelulósica</u> | 25 |
| 1.2 | Aspectos principais do bio-óleo | 28 |
| 1.3 | Nióbio e seus óxidos | 33 |
| 1.4 | Óxidos funcionalizados | 43 |
| 2 | MATERIAIS E MÉTODOS | 48 |
| 2.1 | Síntese dos catalisadores | 48 |
| 2.2 | Caracterização dos catalisadores | 50 |
| 2.2.1 | <u>Análise Elementar</u> | 51 |
| 2.2.2 | <u>Difratometria de Raios X (DRX)</u> | 51 |
| 2.2.3 | <u>Análise Textural</u> | 52 |
| 2.2.4 | <u>Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</u> | 52 |
| 2.2.5 | <u>Dessorção Termoprogramada de Amônia adsorvida (TPD de NH₃)</u> | 53 |
| 2.2.6 | <u>Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Piridina adsorvida (DRIFTS-Py)</u> | 54 |
| 2.3 | Testes catalíticos | 55 |
| 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 58 |
| 3.1 | Caracterização dos catalisadores | 58 |
| 3.1.1 | <u>Análise Elementar</u> | 58 |
| 3.1.2 | <u>Difratometria de Raios X</u> | 61 |
| 3.1.3 | <u>Análise Textural</u> | 64 |
| 3.1.4 | <u>Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</u> | 69 |
| 3.1.5 | <u>Dessorção Termoprogramada de Amônia adsorvida (TPD de NH₃)</u> | 73 |
| 3.1.6 | <u>Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Piridina</u> | |

| | | |
|-------|--|-----|
| | <u>adsorvida (DRIFTS-py)</u> | 77 |
| 3.2 | Testes catalíticos | 80 |
| 3.2.1 | <u>Esterificação do ácido acético com etanol</u> | 80 |
| 3.2.2 | <u>Testes de reuso na esterificação do ácido acético</u> | 84 |
| | CONCLUSÕES | 90 |
| | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 92 |
| | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 93 |
| | APÊNDICE A – Diferentes fases cristalinas do Pentóxido de Nióbio (Nb ₂ O ₅)..... | 102 |
| | APÊNDICE B - Sequência de etapas utilizadas no experimento de TPD de NH ₃ realizado pelo método frontal..... | 109 |
| | APÊNDICE C – Cromatograma obtido em cromatógrafo a gás equipado com detector de ionização de chama..... | 110 |
| | APÊNDICE D – Espectros de absorção na região do Infravermelho dos catalisadores sulfatados e da nióbia pura..... | 111 |
| | APÊNDICE E – Espectros de absorção na região do Infravermelho dos catalisadores fosfatados, do fosfato de nióbio e da nióbia pura. | 112 |
| | ANEXO A - Trabalho completo apresentado no 18° Congresso Brasileiro de Catálise realizado em 2015..... | 113 |
| | ANEXO B - Trabalho completo apresentado no 19° Congresso Brasileiro de Catálise realizado em 2017..... | 114 |
| | ANEXO C - Trabalho na forma de resumo expandido apresentado no 8 th Internacional Symposium on Acid-Base Catalyst realizado em 2017..... | 115 |
| | ANEXO D – Artigo científico publicado na revista Materials Chemistry and Physics em 2017..... | 116 |
| | ANEXO E - Artigo científico publicado na revista Catalysis Letters em 2020..... | 117 |

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, vários estudos e pesquisas visando à produção de combustíveis a partir de fontes renováveis têm se desenvolvido em todo o mundo. A importância da geração deste tipo de combustível está associada à diminuição da dependência dos países detentores das reservas de combustíveis fósseis e ao impacto ambiental positivo do uso de combustíveis de fontes renováveis em detrimento das fósseis.

O Brasil é um país de dimensões continentais e por isso tem uma elevada capacidade de produção agrícola, o que faz com que possa estar na vanguarda da produção de combustíveis a partir da biomassa, que aparece como uma vocação natural (PEREIRA JÚNIOR, N., 2010, p.75).

O bio-óleo é um dos produtos obtidos da biomassa, sendo que sua síntese se dá principalmente por meio da pirólise de qualquer tipo de biomassa (MOENS *et al.*, 2009). No processo denominado pirólise rápida, a biomassa é aquecida bruscamente a temperatura moderada, em torno de 500 °C, sob vazão de gás inerte, gerando gases, cinzas e uma grande parcela de líquido, chamado de bio-óleo (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000).

A composição do bio-óleo pode variar, dependendo da fonte geradora, mas é formado por uma mistura complexa de hidrocarbonetos e compostos orgânicos oxigenados contendo vários grupos funcionais, principalmente fenólicos, carbonílicos e carboxílicos, além de um elevado teor de água (>20% em massa).

O bio-óleo da pirólise rápida não pode ser utilizado diretamente como combustível, requerendo modificações para que se torne aceitável. Um dos grandes problemas é sua elevada acidez, principalmente pela presença de ácidos carboxílicos. Um dos métodos químicos utilizados para reduzir a acidez de meios ricos nestes ácidos orgânicos envolve a reação com etanol para geração de éster que, além de ter baixa acidez, apresenta melhores características de queima que o respectivo ácido carboxílico. Esta reação de esterificação ocorre em condições amenas e na presença de catalisadores ácidos, o que acarreta a necessidade de investigar este tipo de catalisador.

Os ácidos minerais (H₂SO₄, HF, H₃PO₄, etc.) são tradicionalmente usados nestes processos catalíticos homogêneos (BART *et al.*, 1994; LIU; LOTERO;

GOODWIN JR., 2006), mas sua substituição por catalisadores sólidos é ambientalmente e economicamente desejável.

Dentre os sólidos ácidos tradicionalmente mais empregados podemos destacar as resinas, as zeólitas, alguns óxidos ácidos e os óxidos sulfatados com características superácidas (SHI; LI, 2014; BEDARD; CHIANG; BHAN, 2012). O emprego do óxido de nióbio (nióbia) como catalisador ácido já está estabelecido na literatura, visto que estes materiais apresentam tanto sítios ácidos de Lewis quanto de Brønsted (DE LA CRUZ *et al.*, 2007). No entanto, as sínteses e estudos da nióbia sulfatada e fosfatada como catalisador ácido ainda são incipientes na literatura, apesar do trabalho de Fernandes *et al.* (2012) ter mostrado que estes materiais têm características bastante promissoras para esterificação.

Uma estratégia empregada para conferir ou aumentar a acidez de óxidos de metais de transição é por meio da fosfatação e sulfatação da superfície, por tratamento com diferentes agentes. Nióbias fosfatada e sulfatada foram obtidas por contato de solução $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ por 48 h com o gel seco de Nb_2O_5 , na proporção de 3 mL g^{-1} , seguida de secagem e calcinação. Estes materiais foram usados como catalisadores/suportes para craqueamento e hidrocraqueamento do cumeno, no entanto, os autores não investigaram a natureza dos sítios ácidos e nem exploraram os métodos de fosfatação nem de sulfatação para melhoria das propriedades ácidas destes materiais (SANTOS; KOVER; FARO JR, 1997).

Nos estudos encontrados na literatura, as espécies sulfato e fosfato presentes na superfície de nióbias não foram bem identificadas, desta maneira a natureza dos sítios ácidos ativos na superfície destes materiais ainda não estava bem estabelecida. A natureza dos grupos superficiais formados depende profundamente da metodologia utilizada para sua incorporação e, existe uma carência deste tipo de estudo envolvendo a nióbia, bem como a atividade destes materiais em reações de interesse.

Considerando os aspectos mencionados, esta dissertação visa a contribuir para um melhor entendimento do assunto, através da síntese de nióbias sulfatadas e fosfatadas por tratamento do óxido de nióbio hidratado com soluções aquosas de ácido sulfúrico e ácido fosfórico em diferentes concentrações e diferentes proporções entre o sólido e a solução. Para tal, os materiais obtidos foram caracterizados por diferentes técnicas físico-químicas e avaliados quanto a suas atividades na esterificação do ácido acético com etanol em condições amenas. Esta

reação foi escolhida porque o ácido acético é um composto modelo representativo do bio-óleo, e o etanol é uma matéria-prima abundante e de fonte renovável.

OBJETIVO GERAL

Neste trabalho, tem-se por objetivo geral sintetizar e caracterizar catalisadores ácidos à base de nióbia sulfatada e fosfatada para serem utilizados na reação de esterificação de ácido acético, visando ao beneficiamento de bio-óleo.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar nióbias sulfatadas e fosfatadas a partir de tratamento da nióbia na forma hidratada (ácido nióbico) com soluções de ácido sulfúrico e ácido fosfórico, respectivamente.
- Investigar como a concentração das soluções de ácidos e a proporção entre quantidades de nióbia e solução ácida influenciam as características dos catalisadores obtidos.
- Investigar a atividade dos catalisadores sulfatados e fosfatados na esterificação de ácido acético com etanol em condições amenas e comparar com a da nióbia pura, do fosfato de nióbio comercial e do teste em branco (sem o catalisador).
- Avaliar a capacidade de reuso dos melhores catalisadores sulfatados e fosfatados na esterificação do ácido acético nas mesmas condições.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os fundamentos básicos e conceitos necessários para discussão dos resultados deste trabalho e levantamento do estado da arte relacionado a ele serão descritos nesta seção.

1.1 Biocombustíveis

Um dos grandes desafios da sociedade deste século é a geração e o uso eficiente da energia. A atual matriz energética mundial é baseada, principalmente, em fontes não renováveis, tendo como principal matéria-prima o petróleo. Considerando o nível de consumo, as reservas de petróleo atuais permitem suprir a demanda mundial por somente 40 anos. Além disso, o uso das fontes de energia não renováveis emitem gases do efeito estufa, o que gera grande impacto ambiental, ocasionando mudanças climáticas globais. Com base nestes fatores, a busca de fontes de energia alternativas e renováveis é de fundamental importância para a preservação do planeta (BRIDGWATER, PEACOCKE, 2000; PEDROZA, 2011).

Diante desta situação, há uma intensa procura por novas fontes de energia que substituam o petróleo, carvão e gás, devido à ameaça de escassez, instabilidade de preços, distribuição desuniforme nas regiões e, especialmente, pelas emissões de poluentes (CO₂, metano, óxidos de nitrogênio e de enxofre) e a inserção destas novas fontes no atual contexto de desenvolvimento científico e tecnológico em que se visa uma economia sustentável baseada em recursos renováveis (SCHNEIDER, 2013). A substituição de matérias-primas petroquímicas por fontes renováveis também é motivada por se obter um melhor desempenho das indústrias químicas, gerando produtos inovadores a fim de aumentar a confiança pública e preservar a competitividade dessas indústrias. Dessa forma, o desenvolvimento de bio-produtos e a diminuição da utilização de matéria-prima de

origem fóssil trazem benefícios para os países devido às restrições legislativas (SCHNEIDER, 2013).

A biomassa está entre as fontes de energia de menor custo ao serem considerados diferentes fatores, como os energéticos, ambientais e socioeconômicos, sendo assim, trata-se de um recurso energético renovável e de grande importância. Por isso, há um crescente interesse em produtos químicos originados da conversão de biomassa no setor industrial (SCHNEIDER, 2013).

Quando a biomassa é submetida ao processo de combustão, para geração de energia, ela é chamada de biocombustível. Esta energia liberada pela queima de matéria orgânica pode ser aproveitada e utilizada pelo ser humano de diversas formas, mas, sem dúvida, o uso para mover os meios de transportes é o mais difundido e conhecido pelas pessoas.

Muitos são os biocombustíveis conhecidos e utilizados pelo ser humano, mas a madeira é o mais antigo, podendo servir como fonte de calor para aquecimento e cozimento de alimentos, desde a pré-história. O carvão vegetal também é um biocombustível bastante conhecido e utilizado, tendo uma maior capacidade de gerar energia por massa do que a madeira.

O biocombustível líquido mais empregado no Brasil é o etanol, obtido no país de forma praticamente integral a partir da cana de açúcar, por fermentação. Outros países, como os Estados Unidos, por exemplo, produzem etanol a partir do milho, sendo evidente que um problema deste tipo de combustível é a competição com a geração de alimentos (MANOCHIO *et al.*, 2017). Sob este ponto de vista, o aproveitamento de resíduos e biomassa não comestível é mais interessante.

Outros biocombustíveis líquidos como biodiesel e bio-óleo apresentam uma composição mais complexa, formados a partir da mistura de diferentes substâncias e, também, são obtidas a partir de processos químicos mais complexos, como será descrito, adiante, de forma mais detalhada.

1.1.1 Características básicas da biomassa

Biomassa é toda matéria orgânica renovável, que pode ser de origem animal ou vegetal. Pode ser obtida por meio de vários recursos renováveis, como plantas, madeira, resíduos agrícolas, excrementos, algas marinhas e até o lixo orgânico.

Desde os primórdios, nossa sociedade usa a biomassa como recurso, de modo a se beneficiar dela, sendo que relatos de seu uso aparecem desde começo da história da humanidade, quando os seres humanos utilizavam o calor da lenha queimada para produzir energia para aquecimento, proteção e cozimento de alimentos.

Devido a sua forma de obtenção, a biomassa é classificada como uma fonte de energia renovável, ou seja, é inesgotável, sendo as plantas as mais utilizadas como fonte de energia de origem vegetal. Uma vez que o Brasil possui clima favorável e grandes extensões de terras cultiváveis, o uso desta biomassa como fonte alternativa de carbono se torna de suma importância (GUIMARÃES *et al.*, 2014).

Plantas capturam energia solar e, a partir do dióxido de carbono e da água, fixam carbono na forma de açúcares, $(\text{CH}_2\text{O})_x$, e liberam oxigênio como subproduto, por isso as plantas são tão importantes para os animais, são as geradoras do oxigênio que respiramos. Cerca de 0,1 a 1,0 % da energia solar que chega à Terra é capturada pela biomassa vegetal. Este processo, chamado de fotossíntese, produz açúcares que ficam estocados nas plantas na forma de polímero, cuja estrutura depende do tipo de planta (HUBER; DUMESIC, 2006; DHEPE; SAHU, 2010).

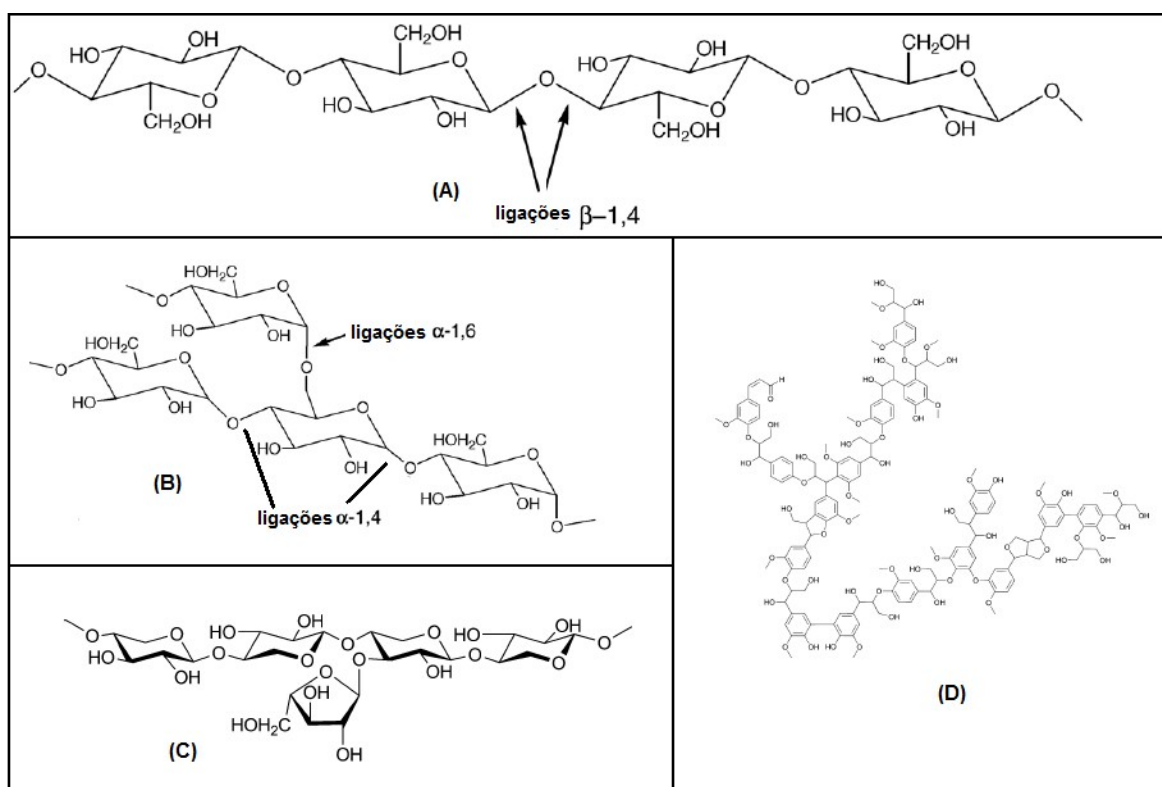
Existem três tipos básicos de polímeros armazenadores de açúcares nas plantas: o amido, a celulose e a hemicelulose. Cerca de 75 a 90 % (em massa) da biomassa é composta por esses polímeros, enquanto os 10 a 25 % restantes são compostos por uma estrutura chamada de lignina.

A celulose é um polissacarídeo formado por unidades de glicose unidas por ligações β -1,4-glicosídicas, Figura 1, apresentando massa molar na faixa de 300.000- 500.000 Da. A ligação β -1,4-glicosídica leva a um arranjo linear dos anéis piranosídicos da glicose em estrutura do tipo cadeira, permitindo uma intensa ligação de hidrogênio intramolecular entre os grupos próximos à ligação glicosídica. O resultado é uma estrutura como uma folha planar, que pode ser eficientemente

empacotada devido a forças de van der Waals ou ligações de hidrogênio, estas agora, intermoleculares. Neste arranjo, a maior parte das funções químicas da celulose não é acessível a solventes, reagentes ou enzimas. Com a hidrólise parcial da celulose pode-se obter a celobiose (dímero da glicose), a celotriose (três unidades da glicose) ou a celotetraose (quatro unidades da glicose), já com a completa hidrólise da estrutura são obtidas moléculas de glicose monoméricas (HUBER; DUMESIC, 2006).

A Figura 1 apresenta a estrutura das substâncias que compõem comumente uma parte significativa da biomassa encontrada, sendo possível identificar as estruturas moleculares da celulose (A), do Amido (B), da (C) Hemicelulose e da (D) Lignina.

Figura 1 - Estrutura das substâncias que compõem uma parte significativa da biomassa: (A) Celulose (B) Amido (C) Hemicelulose e (D) Lignina



Fonte: Modificado de HUBER; DUMESIC, 2006 e DHEPE; SAHU, 2010

Já os amidos são polissacarídeos também formados por unidades de glicose, contudo unidas por ligações α -1,4-glicosídicas e ligações α -1,6-glicosídicas (Figura 1.B). O amido tem uma estrutura ramificada e amorfa, de modo que uma fração

significativa de suas funções químicas são acessíveis, tornando este composto mais reativo que a celulose. Por este motivo, uma quantidade maior de animais é capaz de digerir amido e não são capazes de digerir a celulose, dentre os quais podemos citar o ser humano (HUBER; DUMESIC, 2006).

A hemicelulose, conforme pode ser visto na Figura 1.C, é um polímero derivado do açúcar e bastante abundante na biomassa, cerca de 20-40 % em massa, mas que aparece associado à celulose nas paredes celulares. Ela apresenta cinco diferentes açúcares como unidades de construção: com cinco átomos de carbono aparecem a xilose e a arabinose e com seis átomos de carbonos ela apresenta unidades de galactose, glicose e manose. Como é amorfa, é mais reativa do que a celulose (DHEPE; SAHU, 2010).

A lignina, por outro lado, se caracteriza por ser uma macromolécula tridimensional altamente ramificada, Figura 1.D, presente em plantas terrestres em geral também é associada à celulose na parede celular, e tem como principal função a de conferir às plantas rigidez, impermeabilidade e resistência a ataques microbiológicos e mecânicos. Tem composição química mais complexa, sendo possível verificar grupos derivados de álcoois cumarílico, coniferílico e sinapílico. Diferentes proporções destes compostos geram diferentes tipos de lignina (HUBER; DUMESIC, 2006).

A junção destes três polímeros naturais gera o material chamado de lignocelulose, e constitui uma das mais baratas e abundantes formas da biomassa. A celulose e a hemicelulose podem ser convertidas em açúcares, mas é necessário se utilizar catalisadores ou enzimas sob condições específicas, e o processo é chamado de hidrólise.

A produção mundial de biomassa é bastante elevada, porém existe muito desperdício e aproveitamento inadequado, e apenas uma certa proporção desta produção é utilizada nos setores doméstico e comercial, e uma parte é degradada por microrganismos no próprio local onde foi originada, ou seja, estragam na própria fonte (SCHNEIDER, 2013).

Se for mantido um equilíbrio entre a produção de biomassa vegetal e sua utilização, é possível atingir um nível de emissões de gases do efeito estufa bastante reduzido, devido ao consumo de dióxido de carbono durante a fotossíntese das plantas (SCHNEIDER, 2013). Assim, consegue-se fechar o ciclo do carbono, reduzindo a sua emissão para a atmosfera (JORDAN *et al.* 2010).

1.1.2 Geração de combustíveis a partir da biomassa lignocelulósica

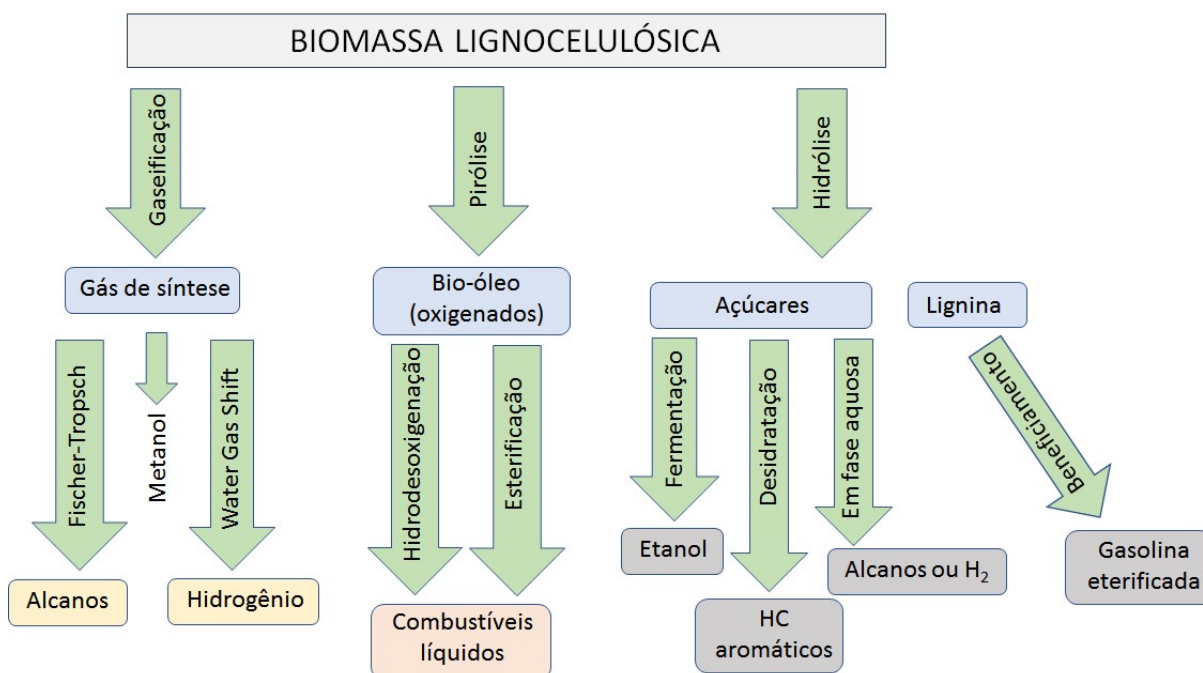
No cenário atual, o uso de biomassa para fins energéticos apresenta uma série de vantagens ambientais e econômicas, pois possibilita criar empregos, utilizando menos investimentos por posto de trabalho comparado ao setor de combustíveis não renováveis, descentralizando, assim, regionalmente a produção (JORDAN *et al.*, 2010).

A utilização da biomassa para produção de combustíveis e produtos químicos pode impulsionar a pesquisa, as atividades sociais e econômicas. O uso de fontes renováveis para obtenção de produtos químicos como bio-plásticos, bio-fertilizantes e bio-poliésteres pode diminuir a demanda por produtos de origem petroquímica (SCHNEIDER, 2013).

Os combustíveis derivados de biomassa, em geral, são menos danosos ao meio ambiente e podem ser produzidos em curto prazo. Os biocombustíveis de primeira geração (bioetanol e biodiesel) foram implementados em diferentes partes do mundo, porém, o bioetanol é produzido a partir da fermentação de açúcar ou amido e o biodiesel é produzido a partir de gorduras, que dependem, geralmente, da biomassa de alimentos. Por essa razão, novas pesquisas se concentram no desenvolvimento de biocombustíveis de segunda geração, que podem ser produzidos a partir de outras fontes de biomassa, como resíduos agrícolas, madeira, etc (VALLE *et al.*, 2010).

A biomassa pode ser convertida em diferentes compostos químicos, incluindo combustíveis a partir de diferentes processos. Dentre esses, três se destacam, a gaseificação, a pirólise e a hidrólise, sendo que a Figura 2 mostra, esquematicamente, estes processamentos da biomassa lignocelulósica e os principais produtos obtidos.

Figura 2 - Principais processos de conversão da biomassa lignocelulósica



Fonte: Modificado de HUBER; IBORRA; CORMA, 2006

A Figura 2 apresenta um esquema com os diferentes tipos de processamento de biomassa lignocelulósica por estes três tipos de tratamentos e os respectivos produtos obtidos.

O processo de gaseificação é realizado a elevadas temperaturas e, portanto, envolve grande consumo de energia. A biomassa é decomposta em atmosfera inerte e elevada temperatura, sendo convertida em gás de síntese (mistura gasosa de CO e H₂ com ou sem CO₂, chamada de *syngas*). O gás de síntese pode ser convertido em várias substâncias, dentre as quais se destaca o metanol e hidrocarbonetos de diferentes composições, por síntese de Fischer-Tropsch. Estes processos são realizados com o uso de catalisadores e condições específicas (HUBER; IBORRA; CORMA, 2006).

A hidrólise de biomassa pode ser realizada com catalisadores ácidos ou por meio de enzimas, em condições brandas, tipicamente temperaturas menores de 150 °C, na presença de água. Mas no processo catalítico, a hidrólise ácida, pode ser necessário utilizar pressões elevadas e proceder um pré-tratamento da biomassa, devido ao caráter refratário da celulose. Neste caso, os polissacarídeos são hidrolisados e liberam os monômeros de açúcares e seus isômeros e oligômeros. Dependendo da temperatura, reações consecutivas de decomposição podem

ocorrer, com formação de algumas espécies como furfural, hidroximetilfurfural (HMF), ácido levulínico, ácido fórmico e ácido acético (LANGE, 2007).

Em meio aos métodos para a conversão de biomassa em energia, a pirólise rápida, se caracteriza pela degradação térmica do combustível sólido, a qual pode ser realizada em ausência completa do agente oxidante ou em uma quantidade tal que a gaseificação não ocorra extensivamente (GÓMES; PÉREZ; BROSSARD, 2008). A pirólise rápida de biomassa para a produção otimizada da fração líquida aquosa orgânica (bio-óleo) é um processo de conversão termoquímica, ou seja, ocorre em temperaturas elevadas e envolve reações químicas (JORDAN *et al.*, 2010).

A pirólise é realizada em temperaturas moderadas, em torno de 500 °C, também na ausência de oxigênio, sendo geradas três frações, gasosa, líquida e sólida. A fase gasosa é uma mistura que inclui, em geral, CO, CO₂ e água, a líquida é o bio-óleo e a sólida é o carvão (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000).

O bio-óleo é uma mistura complexa de compostos orgânicos oxigenados, compostos aromáticos, água, carboidratos poliméricos e lignina fragmentada. Uma desvantagem do processo de pirólise é sua baixa seletividade, sua composição depende fortemente das condições nas quais o processo é realizado e da natureza da biomassa utilizada. O maior problema do bio-óleo é que ele não pode ser utilizado diretamente como combustível, requerendo processos de beneficiamento de modo a produzir combustíveis líquidos (BRIDGWATER, 2012).

Sabe-se que a tecnologia de pirólise rápida de biomassa é um método econômico e vantajoso de obter combustíveis líquidos à pressão atmosférica, podendo transformar biomassa em bio-óleo, continuamente e em grande escala. Dessa forma, a transformação de biomassa em bio-óleo apresenta algumas vantagens pois algumas moléculas do bio-óleo podem ser utilizadas como moléculas plataforma e o processo é flexível, pois podem ser utilizadas diferentes biomassas (PARK *et al.*, 2010). De acordo com Butler *et al.* (2011), este processo integrado pode ser realizado em uma biorrefinaria que apresenta vantagens no transporte, armazenamento, manipulação, flexibilidade na produção e na comercialização.

Na ausência de oxigênio, a pirólise rápida promove a decomposição térmica da biomassa e se caracteriza por altas temperaturas com baixo tempo de residência da fase gasosa, diminuindo as reações secundárias dos compostos orgânicos primários, o que aumenta a fração de bio-óleo bruto (SANTOS, 2011). Segundo

Guimarães *et al.* (2014), o bio-óleo apresenta alta densidade energética e é considerado energia limpa com baixíssimo conteúdo de compostos de enxofre e nitrogênio.

O bio-óleo pode ser produzido através de biomassa obtida do aproveitamento de resíduos industriais, que além de agregar valor ao resíduo, contribui para minimizar os impactos ambientais (JAYASINGHE; HAWBOLDT, 2012).

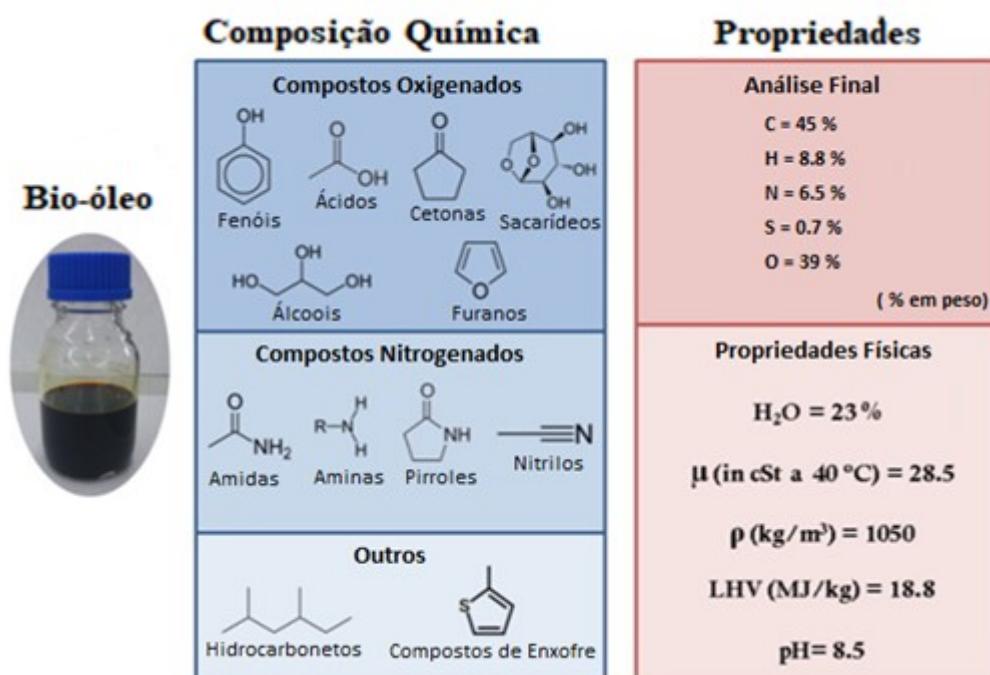
1.2 Aspectos principais do bio-óleo

Dentre os materiais obtidos a partir da biomassa, um dos que se destaca é o bio-óleo, que é um líquido escuro, viscoso e de forte cheiro de fumaça, obtido principalmente por meio da pirólise rápida de qualquer biomassa (MOENS *et al.*, 2009). Neste tipo de processamento, a biomassa é submetida a um brusco aquecimento à temperatura moderada, em torno de 500 °C, sob corrente de gás inerte, gerando gases, cinzas e um líquido, chamado de bio-óleo (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000). Estes líquidos também são termicamente instáveis e apresentam baixos valores de pH, devido à presença de ácidos.

A composição dos bio-óleos varia bastante em função do tipo de biomassa usada como matéria-prima e das condições utilizadas no processo de pirólise, como temperatura, tempo de residência, tipo de reator, etc, além da presença ou não de catalisadores. No entanto, de modo geral, eles são formados por uma mistura complexa de hidrocarbonetos e compostos orgânicos oxigenados contendo vários grupos funcionais, principalmente fenólicos, carbonílicos e carboxílicos além de água em elevada proporção (>20% em massa). Sendo assim, é comum que sejam compostos por duas fases, uma aquosa e outra orgânica, que podem permanecer na forma de emulsão com certa estabilidade cinética (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000).

Na Figura 3, é possível observar a aparência de um bio-óleo à esquerda, além de sua composição química e propriedades típicas para uso como combustível.

Figura 3 - Aparência de um bio-óleo, alguns componentes comuns dele e as respectivas propriedades como combustíveis



Fonte: Modificado de ALVAREZ *et al.*, 2016

Independentemente da biomassa original e das condições de pirólise, a presença de compostos oxigenados, como ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas, fenóis, furanos, etc., é majoritária. É exatamente a presença destes compostos oxigenados que torna difícil o armazenamento e/ou a estocagem dos bio-óleos por longos períodos, uma vez que, mesmo à temperatura ambiente, ocorrem reações indesejáveis, principalmente de polimerização, que conduzem a um aumento da viscosidade, formando-se gomas, tornando o seu manuseio e/ou processamento muito difícil (BRIDGWATER, 2012).

Na Tabela 1, apresenta-se a composição química de quatro bio-óleos obtidos a partir da pirólise de bagaço e palha de cana de açúcar e diferentes partes da mandioca, sem que seja considerada a quantidade de água.

É possível observar a grande variedade de substâncias orgânicas presentes, majoritariamente compostos oxigenados e, chama a atenção, que a quantidade de ácido acético é muito maior que a das outras substâncias e, se for levada em consideração a contribuição dos outros ácidos carboxílicos presentes, torna-se claro que os materiais têm uma acidez elevada.

Uma das alternativas viáveis, visando a tornar possível o armazenamento e uso do bio-óleo como combustível ou mesmo como aditivo de combustíveis, consiste no seu beneficiamento através de reações catalíticas, processo denominado em inglês de *upgrading* (NOKKOSMÄKI *et al.*, 2000). Vale ressaltar que a acidez elevada destes materiais líquidos também contribui para torná-los incompatíveis com os processos existentes nas refinarias de petróleo para produção de gasolina e diesel, por exemplo.

Estes líquidos têm sido beneficiados por meio de diferentes reações catalíticas para adequação (XIU; SHAHBAZI, 2012), dentre os quais se destacam: hidrotratamentos (RUDDY *et al.*, 2014; BRIDGWATER, 2012; MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006), reforma catalítica a vapor (RIOCHE; KULKARNI; MEUNIER, 2005), emulsificação (IKURA; STANCIULESCU; HOGAN, 2003), esterificação (ZHANG *et al.*, 2006), entre outros, de forma a torná-lo um combustível viável ao uso.

Tabela 1 - Composição semiquantitativa de bio-óleos obtidos a partir da pirólise de biomassa de cana de açúcar e mandioca.

| Componente Químico | Área do pico cromatográfico (%) | | | |
|------------------------|---------------------------------|-------------------------|------------------|--------------------|
| | Bagaço de cana-de-açúcar | Palha de cana-de-açúcar | Talo de mandioca | Rizoma de mandioca |
| 2-Butanona | 1,04 | 0,37 | 0,87 | 0,51 |
| Ácido Fórmico | 0,21 | 0 | 0,64 | 0 |
| Ácido Acético | 12,25 | 11,68 | 16,29 | 16,54 |
| 1-Hidroxi-2-Propanona | 7,02 | 1,77 | 7,73 | 8,63 |
| Tolueno | 0,51 | 0 | 0,3 | 0,22 |
| 3-Hidroxi-2-Butanona | 0,45 | 0,57 | 0,29 | 0,27 |
| Ácido Propanóico | 0,93 | 1,23 | 0,81 | 0,76 |
| Ciclopentanona | 0,78 | 0,42 | 0,55 | 0,46 |
| 1-Hidroxi-2-Butanona | 1,22 | 1,43 | 0,59 | 0,84 |
| 3-Hidroxipropanal | 0,45 | 0,67 | 1,48 | 1,09 |
| o-Xileno | 0,29 | 0 | 0 | 0,13 |
| 3-Furaldeído | 0 | 0,24 | 0 | 0,26 |
| Furfural | 0,21 | 4,73 | 0,37 | 2,31 |
| Ciclohexanona | 0,46 | 0,11 | 0,17 | 0,15 |
| Estireno | 0,19 | 0,22 | 0,11 | 0,06 |
| 3-Metil-Ciclopentanona | 0,44 | 0,11 | 0 | 0 |
| Ácido Butanóico | 0,33 | 0,84 | 0,75 | 0,58 |
| 3-Metil-Furano | 0 | 4,73 | 4,73 | 1,78 |

| | | | | |
|--|------|------|------|------|
| 3-Furanometanol | 1,75 | 1,03 | 0,66 | 0,74 |
| 1-(Acetiloxi)-2-Propanona | 1,28 | 3,33 | 1,21 | 1,29 |
| 2-Metil-2-Ciclopeten-1-ona | 2,17 | 0 | 1,32 | 1,49 |
| 1-(2-Furanil)-Etanona | 0 | 0,52 | 0,4 | 0,44 |
| 2-Ciclopenteno-1,4-diona | 0 | 0 | 0,23 | 0,13 |
| Ácido Pentanóico | 0,16 | 0,21 | 0 | 0 |
| Benzaldeído | 0,56 | 0,42 | 0,47 | 0,27 |
| 2,5-Hexenodiona | 0,25 | 0,48 | 0 | 0 |
| 5-Metil-2-Furanocarboxaldeído | 0,23 | 0,67 | 0,5 | 0,35 |
| 3-Metil-2-Ciclopenten-1-ona | 2,29 | 2,24 | 1,5 | 1,58 |
| Butirolactona | 1,03 | 1,05 | 0,71 | 0,54 |
| 2(5H)-Furanona | 0 | 0 | 1,36 | 1,58 |
| 5-Metil,2(5H)-Furanona | 0 | 0 | 0,44 | 0,33 |
| 3-Metil-2-Hidroxi-2-Ciclopenten-1-ona | 3,26 | 6,54 | 3,81 | 4,45 |
| 2-Metil-Benzofurano | 1,28 | 0 | 0 | 0,14 |
| Fenol | 6,47 | 5,66 | 2,44 | 2,68 |
| 2-Metoxi-Fenol | 4,47 | 1,6 | 2,78 | 4,93 |
| 2-Metil-Fenol | 2,61 | 2,12 | 1,88 | 2 |
| Maltol | 0,38 | 0 | 0,41 | 0,38 |
| 2,6-Dimetil-Fenol | 1,31 | 1,66 | 0 | 1,19 |
| 2,5-Dimetil-Fenol | 0 | 0,58 | 2,02 | 0,41 |
| Naftaleno | 0,59 | 0 | 0,2 | 0,09 |
| 5-(Hidroximetil)-2-Furanocarboxaldeído | 0 | 0 | 0,83 | 0 |
| 4-Metil-Fenol | 3,13 | 5,83 | 2,47 | 2,16 |
| 3-Metil-Fenol | 2,41 | 0 | 1,93 | 2,04 |
| 2-Metoxi-4-Metil-Fenol | 1,05 | 0,76 | 1,46 | 2,4 |
| 2-Etil-Fenol | 2,21 | 0 | 0 | 1,04 |
| 2,3-Dimetil-Fenol | 1,98 | 1,55 | 2,02 | 1,95 |
| 2,3,5-Trimetil-Fenol | 0,31 | 0,19 | 0,29 | 0,27 |
| 3-Etil-Fenol | 7,86 | 8,82 | 0,73 | 0,57 |
| 2,4-Dimetil-Fenol | 0,62 | 0,48 | 0,3 | 0,41 |
| 4-Etil-2-Metoxi-Fenol | 2,9 | 2,17 | 1,25 | 2,03 |
| 2,4,6-Trimetil-Fenol | 0,35 | 0,35 | 0,75 | 0,1 |
| 2-Metoxi-4-Vinilfenol | 4,74 | 4,74 | 1,68 | 2,85 |
| 1-Trideceno | 0,61 | 0,61 | 0,64 | 0 |
| Eugenol | 0,69 | 0,69 | 1,26 | 2,14 |
| 2-Metoxi-4-Propil-Fenol | 0,18 | 0,18 | 0,27 | 0,51 |
| 1,2-Benzenodiol | 1,76 | 1,76 | 5,73 | 2,12 |
| 2,6-Dimetoxi-Fenol | 3,16 | 3,16 | 1,78 | 3,67 |
| 2-Metoxi-4-(1-Propenil)-Fenol | 0,46 | 0,46 | 0 | 0 |

| | | | | |
|---|------|------|------|------|
| 4-Metil-1,2-Benzenodiol | 0,22 | 0,22 | 3,72 | 0,24 |
| 4-(2-Propenil)-Fenol | 0,59 | 0,59 | 0 | 0 |
| (E)-2-Metoxi-4-(1-Propenil)-Fenol | 1,96 | 1,96 | 3,33 | 6,19 |
| Vanilina | 1,14 | 1,14 | 3,09 | 2,53 |
| Hidroquinona | 1,52 | 1,52 | 1,72 | 0,98 |
| 1-(4-hidroxi-3-metoxifenil),etanona | 0 | 0 | 2,26 | 1,7 |
| 2,6-Dimetoxi-4-(2-Propenil)-Fenol | 0,81 | 0,81 | 1,12 | 2,96 |
| 4-Hidroxi-3,5-dimetoxi,benzaldeído | 0 | 0 | 0,86 | 1,01 |
| 1-(4-Hidroxi-3,5-Dimetoxifenil)-Etanona | 0,18 | 0,18 | 0,47 | 0,53 |
| Ácido n-Hexanóico | 2,27 | 2,27 | 2,03 | 0 |

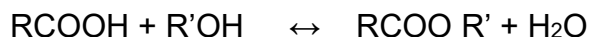
Fonte: Modificado de PATTIYA; SUKKASI; GOODWIN, 2012.

As reações de hidrogenólise (HDG) e hidrodessoxigenação (HDO) visam a reduzir o teor de compostos oxigenados do bio-óleo, sendo possível gerar uma mistura rica em hidrocarbonetos, o que é interessante, pois gera um material que pode ser usado com a tecnologia desenvolvida para os produtos do petróleo. As condições reacionais envolvem alta pressão, temperaturas moderadas e catalisadores em geral bifuncionais, tendo caráter ácido e hidrogenante. Existem muitos estudos dedicados ao hidrotreamento de bio-óleo, nos quais investiga-se, principalmente, a atividade de catalisadores já utilizados nos processos de hidrotreamento de frações de petróleo (RUDDY *et al.*, 2014; BRIDGWATER, 2012; ELLIOT, 2007; BAKER; ELLIOT, 1988; RAHZANI *et al.*, 2017; MARTÍNEZ *et al.*, 2016; SHETTY *et al.*, 2015).

Para facilitar o uso de bio-óleo como matéria-prima de refinarias tradicionais, há considerável interesse no beneficiamento de bio-óleos por meio de vias químicas que incluem a conversão de ácidos carboxílicos e compostos carbonílicos (aldeídos e cetonas) reativos em ésteres e acetais, respectivamente, utilizando álcoois de baixo custo. Além da diminuição da acidez do bio-óleo, os ésteres e acetais têm melhores propriedades de queima que os compostos originais, aumentando a qualidade do bio-óleo também como combustível (ZHANG *et al.*, 2011; TANNERU; PARAPATI; STEELE, 2014).

As reações entre ácidos carboxílicos e álcoois para produção de ésteres são chamadas de esterificação e são realizadas, usualmente, na presença de

catalisadores ácidos em condições amenas de temperatura e pressão. A seguir apresenta-se uma reação genérica de esterificação de um ácido carboxílico (RCOOH) com um álcool (R'OH) gerando éster e água:



Os ácidos minerais em meio líquido (H_2SO_4 , HF, H_3PO_4 , etc) são tradicionalmente usados nestes processos catalíticos homogêneos (BART et al. 1994; LIU; LOTERO; GOODWIN, 2006), mas sua substituição por catalisadores sólidos é ambientalmente e economicamente desejável. Muitos trabalhos têm sido realizados com o intuito do desenvolvimento deste processo em meio heterogêneo devido ao elevado poder de corrosão dos ácidos líquidos e da dificuldade de separação e reuso destes materiais em meio homogêneo, que acarreta descarte após seu emprego, gerando problemas ambientais.

Dentre os sólidos ácidos tradicionalmente mais empregados podemos destacar as resinas, as zeólitas, alguns óxidos ácidos e os óxidos sulfatados com características superácidas (SHI; LI, 2014; BEDARD; CHIANG; BHAN, 2012). Os óxidos superácidos possuem maior acidez que os óxidos que os deram origem e, em geral, apresentam elevada atividade em reações que se processam via sítios ácidos tanto de Brønsted quanto de Lewis, sendo que a zircônia sulfatada é o material mais estudado.

1.3 Nióbio e seus óxidos

O nióbio foi descoberto em 1801 pelo químico inglês Charles Hatchett e, como a amostra de minerais tinha origem na Nova Inglaterra, ele a batizou, inicialmente, como Columbium (Cb), depois de Columbia, que é outro nome da América. Em 1844, Heinrich Rose, químico alemão, anunciou sua descoberta de um novo elemento químico, que ele nomeou como nióbio, depois de Niobe, a deusa mitológica que era filha de Tântalo, sendo que este último originou o nome do tântalo, pois estes dois elementos são encontrados frequentemente juntos, associados em minerais. Posteriormente, ficou provado que o Nióbio era o

Columbium e, em 1950, a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) aceitou oficialmente o nome Nióbio (ENCYCLOPEDIA BRITANNICA, 2021).

O nióbio pode ser adicionado ao aço, conferindo-lhe características interessantes, como estabilidade e resistência. A adição deste metal ao aço diminui a dependência de endurecedores convencionais como o carbono, manganês, cromo e molibdênio, além de melhorar a soldabilidade desta liga tão utilizada pelos diversos setores da indústria (ENCYCLOPEDIA BRITANNICA, 2021).

O nióbio metálico apresenta estrutura cristalina do tipo cúbica de corpo centrado (BCC, do inglês *body-centered cubic*) e pode ser utilizado na forma pura, e por ter baixa densidade comparado com outros metais refratários (ponto de fusão 2468 °C) é bastante usado na indústria aeroespacial. No entanto, seu principal uso ainda é como aditivo em aço e superligas, utilizadas como semicondutores (ENCYCLOPEDIA BRITANNICA, 2021).

O nióbio pode formar compostos estáveis do tipo carbetos, nitretos, boretos e silicetos muito estáveis, possuindo altas energias de ligação (WILLIAMS, 1997).

Assim, o nióbio é usado na estabilização dos aços inoxidáveis para prevenir a corrosão intergranular, pois ajuda a diminuir o teor de carbono no aço. Uma pequena quantidade de nióbio, de 100 a 5000 ppm, é tipicamente necessária para a prevenção e retardamento do crescimento de grãos austeníticos, o que leva à maior resistência e tenacidade. Estes aços microligados de alta resistência são comumente usados em tubulações para transporte de petróleo e gás, na construção de prédios altos, em aços para ferramentas e peças automotivas de aço fundido resistentes ao calor (DEARDO, 2003).

O nióbio também é comumente adicionado à maioria das superligas à base de níquel para aplicação em motores de aeronaves, turbinas terrestres para geração de energia, indústrias de processamento químico e outras aplicações onde é necessária uma resistência especial à abrasão e à corrosão (KOMMEL *et al.*, 2013).

Nióbio puro e ligas à base de nióbio têm alta resistência à corrosão em diversos ambientes, o que é atribuído a uma película passivadora de óxido de nióbio na superfície. Esses materiais também apresentam altos pontos de fusão e propriedades refratárias, que podem superar as temperaturas máximas de superligas à base de níquel, sendo adequadas para aplicações espaciais, nucleares e aeronáuticas. Além disso, as ligas à base de nióbio são tipicamente caracterizadas por baixas densidades e ductilidade relativamente alta à temperatura ambiente, o

que é uma vantagem para o trabalho a frio e a fabricação de estruturas complexas. Contudo, estas ligas requerem tipicamente um revestimento protetor, tal como um siliceto, para evitar que oxidem facilmente a altas temperaturas (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016).

O nióbio também é caracterizado por sua alta afinidade e energia de ligação ao oxigênio. A solubilidade do oxigênio na matriz de nióbio, onde ocupa os sítios intersticiais octaédricos, aumenta com a temperatura (variando de 0,8% a 500 °C a 9,0%, a 1915 °C). O oxigênio em solução sólida leva a um aumento do parâmetro de rede do nióbio metálico, agindo como um endurecedor e diminui a ductilidade do metal. O oxigênio também afeta as propriedades elétricas, aumentando a resistividade do nióbio. É comumente mencionada, na literatura, a existência de uma camada natural de óxido na superfície do nióbio exposto ao oxigênio (SHAMRAI *et al.*, 2007).

Em um supercondutor, os campos eletromagnéticos têm uma profundidade de penetração de cerca de 60 nm e, portanto, a existência de uma camada de óxido na superfície é crítica. Para obter superfícies de Nb altamente puras, isto é, sem uma camada de óxido, o metal é tipicamente aquecido, acima de 2000 K, em condições de ultra-vácuo. A composição e a espessura dessa camada natural de óxido ainda não estão bem esclarecidas, mas aceita-se que ela depende dos parâmetros e técnicas de processamento do metal, orientação cristalográfica e condições ambientais, como pressão parcial de oxigênio, temperatura e tempo de exposição. Alguns autores sugerem que essa camada tenha cerca de 5–6 nm de espessura com uma composição de Nb₂O₅ quase estequiométrica, enquanto outros autores relatam espessuras tão altas quanto 25 nm e/ ou com diferentes camadas de subóxidos de nióbio. Delheusy *et al.* (2008) sugeriram um modelo de três camadas de NbO, NbO₂ e Nb₂O₅ entre o nióbio metálico e a superfície do óxido.

Um dos materiais que pode ser aplicado como revestimento óxido na área biomédica é o pentóxido de nióbio ou nióbia, pois o Nb₂O₅ exibe alta resistência à corrosão e ao desgaste, além de boa compatibilidade biológica (GROBELNY *et al.*, 2016).

A aplicação de filme de nióbia por método sol-gel sobre ligas de titânio promove a proteção de implantes na área biomédica, aumentando a resistência à corrosão e ao desgaste de peças destes materiais (GROBELNY *et al.*, 2016).

Nico e colaboradores (2016) fizeram uma breve revisão dos últimos 75 anos, e apontaram vários estudos relatando as propriedades físicas e químicas dos óxidos de nióbio. No entanto, ainda existem informações contraditórias, inconsistentes e insuficientes sobre esses óxidos metálicos, o que indica que ainda é necessário se avançar no estudo deste importante semiconductor. Estes materiais óxidos têm mostrado grande potencial em muitas aplicações tecnológicas, como capacitores eletrolíticos sólidos, catálise, dispositivos fotocromáticos, óxidos condutores, células solares sensibilizadas por corantes e outros.

Os óxidos de nióbio formam um sistema complexo, com muitas fases polimorfas, o que dá origem a estas informações contraditórias ou inconsistentes na literatura. Uma das complicações mais comuns nos óxidos de nióbio e em muitos niobatos diferentes, nos quais os octaedros de NbO_6 são as unidades estruturais básicas, diz respeito à estequiometria (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016).

No sistema de nióbio e oxigênio, o nióbio pode ser encontrado em quatro diferentes estados de carga: 0, 2+, 4+ e 5+, relacionados às fases Nb metálico, NbO, NbO_2 e Nb_2O_5 , respectivamente.

A complexidade específica do sistema composto por óxidos de nióbio está relacionada à existência de várias fases estequiométricas e não estequiométricas, algumas das quais apresentam polimorfismo, algumas são metaestáveis, e a dificuldade em sintetizar uma única fase, isto é, sem mistura de fases ou diferentes estequiometrias, se constitui um desafio à parte.

Controlar, identificar e determinar pequenas variações da estequiometria é bastante difícil neste tipo de sistema, pois algumas destas fases podem ser extremamente semelhantes. Este é provavelmente um dos grandes desafios do estudo e controle das propriedades deste sistema, cujas propriedades físico-químicas são extremamente dependentes das fases, quantidades delas e estequiometria, além das propriedades texturais, incluindo a presença de defeitos (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016).

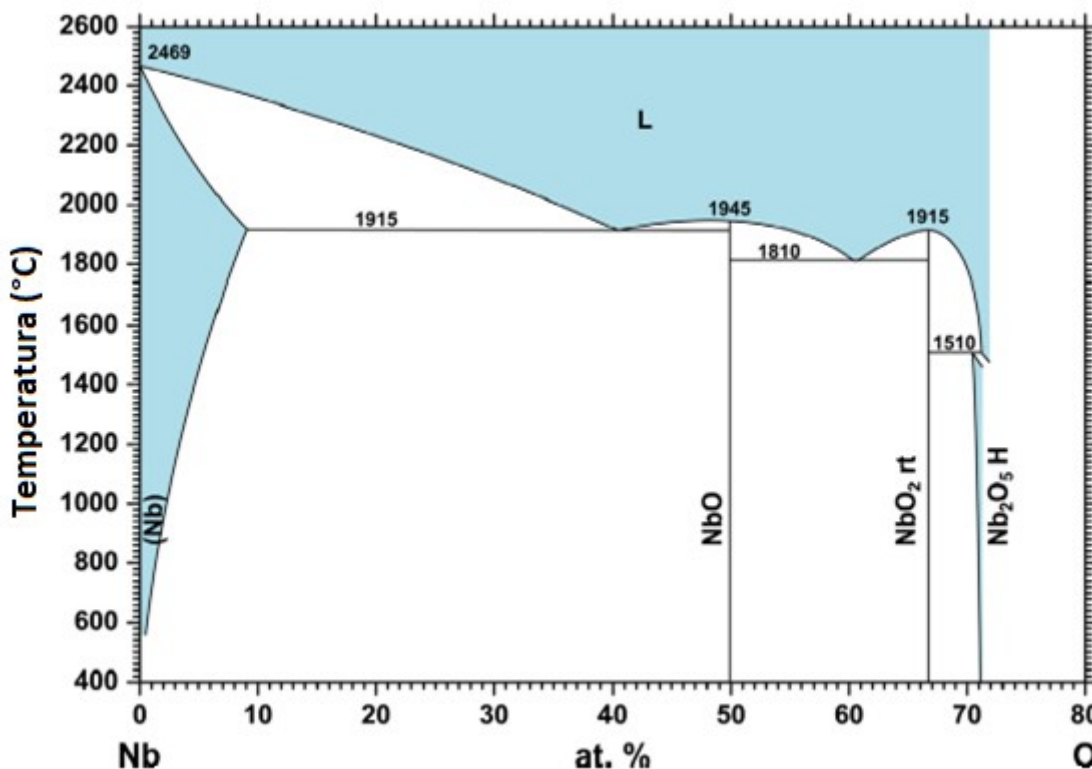
Embora os primeiros estudos em óxidos de nióbio sejam de Brauer, em 1941, e de outros autores mais tardios na década de 1960, ainda não há consenso na literatura sobre as propriedades físicas e a nomenclatura das diferentes fases dos óxidos de nióbio.

Elliot, em 1960, conseguiu estudar o sistema de fases formado por misturas de nióbio e oxigênio, e o diagrama de fases completo à pressão atmosférica (1 atm) foi elaborado por Massalski (1990), conforme mostra a Figura 4.

O diagrama apresenta a existência de quatro fases sólidas termodinamicamente estáveis do sistema de nióbio-oxigênio, Nb, NbO, NbO₂ e Nb₂O₅, sendo, neste caso, a fase hexagonal da nióbia a mais estável. As regiões em azul indicam a presença de soluções líquidas, enquanto as regiões brancas podem indicar misturas de soluções sólidas abaixo das temperaturas de eutético e fases sólidas e líquidas em equilíbrio.

No entanto, deve-se considerar que este diagrama de fases leva em consideração apenas as fases termodinamicamente mais estáveis à pressão atmosférica, não fornecendo informações sobre fases metaestáveis não estequiométricas e mesmo estequiométricas que dão origem ao polimorfismo destes óxidos.

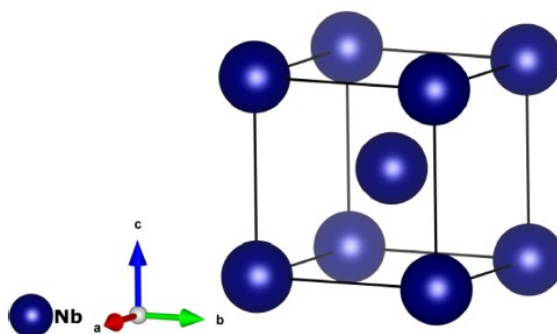
Figura 4 – Diagrama de fases do sistema Nióbio – Oxigênio



Fonte: MASSALSKI, 1990.

A estrutura cristalina do nióbio metálico, assim como a maioria dos metais, é bastante empacotada, sendo cúbica de corpo centrado, conforme ilustrado na Figura 5. É um metal refratário, bom condutor térmico, com pontos de fusão e ebulição a 2477 °C e 4744 °C, respectivamente, e densidade de 8,57 g cm⁻³, resistividade elétrica \cong 15,2 $\mu\Omega$.cm a 273 K e é um supercondutor abaixo da temperatura crítica $T_c \cong$ 9,3 K (LIDE, 2004).

Figura 5 – Representação da rede cúbica de corpo centrado do nióbio metálico



Fonte: NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016.

O pentóxido de nióbio, ou nióbia (Nb₂O₅), é a fase mais favorável para uma proporção entre nióbio e oxigênio rica em oxigênio, típica das condições ambientes, com base no diagrama apresentado e os relatos da literatura. Vale ressaltar que uma fase termodinamicamente mais favorável sob certa condição pode não ser observada por questões cinéticas, isto é, a formação da fase pode demorar um tempo tão grande para ocorrer que simplesmente ela não é facilmente observada, apesar de ser a mais estável. Neste óxido, os átomos de nióbio possuem carga formal 5+, a estrutura eletrônica do átomo metálico é [Kr] 4d⁰, que significa que todos os elétrons 4d estão ligados à banda 2p do oxigênio, justificando, assim, que este material tenha uma condutividade elétrica muito menor que a dos outros óxidos de nióbio.

O Nb₂O₅ pode ocorrer no estado amorfo ou em uma das diferentes estruturas cristalinas polimorfas. Geralmente, todos os polimorfos do Nb₂O₅ têm uma cor branca (na forma de pó) ou transparente (em monocristais). No entanto, a maioria das propriedades físicas do Nb₂O₅ dependem da sua estrutura e dos parâmetros e técnicas de síntese utilizados (SOARES *et al.*, 2011).

As características estruturais dos diferentes óxidos de nióbio podem variar significativamente de acordo com a técnica de síntese (VALENCIA-BALVÍN *et al.*, 2014; RANI *et al.*, 2014; NICO *et al.*, 2016). Este efeito é observado por Reznichenko *et al.* (2009) que compilaram vários trabalhos na literatura nos quais diferentes métodos de síntese de Nb₂O₅ levaram a diferentes polimorfos estáveis e metaestáveis, sendo possível identificar seus parâmetros estruturais e nomenclaturas.

As técnicas mais utilizadas para obter diferentes polimorfos de Nb₂O₅ envolvem a oxidação de óxidos de nióbio de menor estequiometria a elevada temperatura e na presença de oxigênio. Outros métodos envolvem decomposição em atmosfera rica em oxigênio, de sulfato ou cloreto de nióbio ou ácido nióbico, anodização do nióbio metálico, método sol-gel, condições hidrotermais, dentre outros (SCHÄFER *et al.*, 1966; NICO *et al.*, 2011; SOARES *et al.*, 2011; GRAÇA *et al.*, 2013). Geralmente, a temperatura e o material de partida usados no método de síntese são os parâmetros mais determinantes para a fase cristalina formada.

Um comportamento interessante que é observado na síntese dos óxidos de nióbio é o efeito de "memória dos sólidos", como foi referido por Schäfer *et al.* (1966). Nesse caso, a fase gerada tem um arranjo estrutural que é direcionado pela estrutura do material de partida, como ocorre no caso de outros materiais.

A complexidade, confusão e contradições em relação ao sistema de óxidos de nióbio são antigas e ainda prevalecem. Em 1966, Schäfer *et al.* publicaram um trabalho intitulado "As modificações do Pentóxido de Nióbio", onde foi afirmado que "A abundância de observações torna desejável sujeitar o material disponível (pentóxido de nióbio) a uma revisão crítica e classificação, e, assim, simultaneamente, criar uma base para futuras investigações". Nesta época, já havia relatos de muitas fases de óxidos de nióbio com diferentes nomenclaturas e houve, portanto, a necessidade de esclarecer, organizar e compilar todas as informações existentes. Alguns dos polimorfos do Nb₂O₅ foram classificados com uma sequência de letras gregas, como é comum em sistemas bem conhecidos. No entanto, na época, não havia um conhecimento bem estabelecido de todos os polimorfos, e Schäfer *et al.* (1966) decidiram usar símbolos neutros seguindo e estendendo o mesmo tipo de classificação que Brauer (1941). Assim, alguns polimorfos foram classificados com base na temperatura em que foram obtidos: TT, T, M e H (do alemão Tief–Tief, Tief, Medium e Hoch, significando baixa-baixa, baixa, média e

alta), enquanto outros polimorfos foram nomeados pela forma das partículas B, N e R (do alemão Blätter, Nadeln e Prismen, significando folhas/placas, agulhas e prismas). Enquanto Schäfer *et al.* (1966) foram capazes de combinar alguns dos polimorfos relatados por diferentes autores, houve outras modificações do pentóxido de nióbio, como o ϵ , I-high e II, que não foram capazes de se reproduzir e estudar, sugerindo a possibilidade destas fases serem metaestáveis e/ ou não estequiométricas.

A partir da avaliação da literatura atual, Nico *et al.* (2011) sugeriram que todos os polimorfos do Nb_2O_5 ainda não são bem conhecidos e estudados, o que justifica a escolha de seguir a nomenclatura sugerida e relatada por Schäfer *et al.* (1966). No entanto, existem outros autores que fazem mau uso desta nomenclatura, escolhendo a letra de acordo com a estrutura cristalina T-, H-, O- e M- Nb_2O_5 , respectivamente, representando estrutura Tetragonal, Hexagonal, Ortorrômbica e Monoclínica do Pentóxido de Nióbio, que podem ser confusas e enganosas.

O Nb_2O_5 pode existir em um estado amorfo, mas pode cristalizar em vários tipos de polimorfos com propriedades físicas diferentes, quais sejam: T(ortorrômbico), B (monoclínico), H (monoclínico), N (monoclínico), Z (monoclínico), R (monoclínico), M (tetragonal), P (tetragonal) e, também, TT (pseudo-hexagonal ou monoclínico) (SCHÄFER *et al.*, 1966; BACH, 2009; VALENCIA-BALVÍN *et al.*, 2014).

A fase cristalina TT- Nb_2O_5 pode ser considerada como uma fase menos desenvolvida do polimorfo T, que só é estabilizado por impurezas, como OH^- ou Cl^- , ou vacâncias (BACH *et al.*, 2006; VALENCIA-BALVÍN *et al.*, 2014; BRAYNER; BOZON-VERDURAZ, 2003).

Entre todos os polimorfos do Nb_2O_5 e dos óxidos de nióbio em geral, a fase monoclínica H é fácil de ser obtida, pois é a termodinamicamente mais estável a elevadas temperatura e mais comum. A partir de qualquer polimorfo Nb_2O_5 , ou um óxido estequiométrico (como NbO_2 , NbO ou mesmo o Nb metálico), o H- Nb_2O_5 é obtido por um tratamento com ar a altas temperaturas ($> 1000\text{ }^\circ\text{C}$) (SCHÄFER *et al.*, 1966; BACH, 2009). A produção da fase H também pode ser alcançada sob condições hidrotermais (SCHÄFER *et al.*, 1966).

Uma lista destes polimorfos de Nb_2O_5 com a respectiva rede cristalina é apresentada na Tabela 2 e no APÊNDICE A estão mostradas maiores informações sobre suas estruturas cristalinas.

Tabela 2 – Polimorfos de Nb₂O₅ e suas redes cristalinas

| Fase | Sistema Cristalino |
|-----------------------------------|--------------------|
| T-Nb ₂ O ₅ | Ortorrômbico |
| B-Nb ₂ O ₅ | Monoclínico |
| H-Nb ₂ O ₅ | Monoclínico |
| N-Nb ₂ O ₅ | Monoclínico |
| Z-Nb ₂ O ₅ | Monoclínico |
| R-Nb ₂ O ₅ | Monoclínico |
| M-Nb ₂ O ₅ | Tetragonal |
| P-Nb ₂ O ₅ | Tetragonal |
| TT-Nb ₂ O ₅ | Monoclínico |
| | Pseudo-hexagonal |

Fonte: Adaptado de NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016.

Com relação às propriedades físicas dos pentóxidos de nióbio, espera-se que, dependendo da fase cristalina, algumas das propriedades sejam diferentes. De fato, não apenas as propriedades físicas dependem do polimorfo, mas também a reatividade química (SCHÄFER *et al.*, 1966; BACH *et al.*, 2006; SOARES *et al.*, 2011; REZNICHENKO *et al.*, 2009; SÁ; RANGEL; SKELDON, 2006). Por causa disso, é comum encontrar uma ampla gama de valores para algumas propriedades relatadas para o Nb₂O₅. No entanto, independentemente da estrutura, o Nb₂O₅ é um semicondutor de banda larga (ou isolante, dependendo dos critérios de classificação) (KURMAEV *et al.*, 2002; SOARES *et al.*, 2011).

Filho *et al.* (1998) realizaram estudos fotoeletroquímicos e mediram o *gap* de bandas de filmes finos de óxidos de nióbio amorfo, que se mantiveram em torno de 3,4 eV, em acordo com resultados de trabalhos anteriores. Os autores também mediram um alto rendimento quântico em certos filmes de óxido de nióbio e discutiram o modelo de transferência de carga entre este material e um eletrólito. Schultze e Lohrengel (2000) reportam filmes passivos de pentóxido de nióbio com energias de banda de *gap* entre 3,4 e 5,3 eV. Brayner e Bozon-Verduraz (2003) relatam um intervalo de bandas quase constante de 3,4 eV para o pentóxido de nióbio, nas fases amorfa, TT, T e H. No entanto, os autores também relatam que, usando um método brando de rota, eles foram capazes de produzir nanopartículas

com tamanhos de cerca de 4,5 nm, muito menor que o diâmetro médio das amostras comerciais, que é de 40 nm. Eles também verificaram um aumento do *band gap* com esta redução das dimensões das partículas de nióbia, de 3,4 para 4,2 eV.

Estudos indicam que o Nb₂O₅ apresenta semicondutividade do tipo n (VALENCIA-BALVÍN *et al.*, 2014; SÁ; RANGEL; SKELDON, 2006), mas de fato este tipo de condutividade foi mais recentemente aceito como estando associado a pequenas variações na estequiometria (MARUCCO, 1974; NAITO; KAMEGASHIRA; SASAKI, 1980). No entanto, os valores relatados para a condutividade do Nb₂O₅ são amplos e inconsistentes. Para o Nb₂O₅ amorfo, Fischer *et al.* (2003) relataram condutividades elétricas de 10⁻¹¹ S/cm, enquanto Cavigliasso *et al.* (1998) relataram 10⁻¹³ - 9 x 10⁻¹³ S/cm, e Macek e Orel (1998) relataram condutividades na ordem de 10⁻¹² - 10⁻¹¹ S/cm, todas à temperatura ambiente. Em relação às amostras cristalinas de Nb₂O₅, Soares *et al.* (2011) relatam valores de condutividade, à temperatura ambiente, que variam entre 3,7 x 10⁻¹⁰ S/cm (para a fase T) e 7,6x10⁻⁷ S/cm (para a fase H). Graça *et al.* (2013) prepararam amostras policristalinas de Nb₂O₅ pelo método sol-gel e observaram condutividades que variaram de 10⁻⁶ S/cm (para a fase H) a 10⁻¹³ S/cm (para a fase T). Schäfer *et al.* (1969), por sua vez, relataram uma condutividade de 3 x 10⁻⁶ S/cm para a fase H-Nb₂O₅. Embora todos estes resultados sejam de fato inconsistentes, a fase H é frequentemente relatada como sendo mais condutora do que outros pentóxidos de nióbio estequiométricos.

Em 2009, David Bach fez uma ampla revisão da literatura do sistema de óxidos de nióbio em sua tese de doutorado, e ressaltou que muitas dúvidas sobre a síntese, estrutura e propriedades físicas dos óxidos de nióbio ainda permaneciam.

Em outro trabalho, Bach, Schneider e Gerthsen (2009) usaram Espectroscopia por Perda de Energia de Elétrons (EELS, do inglês *Electron Energy Loss Spectroscopy*) como técnica de alta resolução para análise quantitativa da razão de oxigênio/nióbio e seu estado de oxidação, que é uma importante informação, difícil de ser obtida por outra técnica.

Rani *et al.* (2014) publicaram um abrangente artigo de revisão com relação às propriedades fundamentais, algumas aplicações e, particularmente, métodos de síntese de diferentes micro e nanoestruturas de pentóxidos de nióbio, como filmes finos, nanobastões, nanofitas ou nanoesferas. Tal trabalho corrobora com o que foi mencionado anteriormente, particularmente as inconsistências na identificação dos

polimorfos Nb_2O_5 , sua ampla gama de aplicações e, também, questões de estequiometria.

Devido às propriedades notáveis do Nb_2O_5 , ele tem sido usado em uma variedade de aplicações como em catálise e como material biocompatível (CHOI *et al.*, 2007), em revestimentos eletrocromáticos (MUJAWAR *et al.*, 2007), baterias (VIET *et al.*, 2009) e células de energia solar (ZHANG *et al.*, 2012).

1.4 Óxidos funcionalizados: nióbia sulfatada e fosfatada

Uma estratégia utilizada para conferir ou aumentar a acidez de óxidos de metais de transição é por meio de funcionalização, na qual grupos ácidos são adsorvidos ou ancorados em sua superfície (ROPERO-VEGA *et al.*, 2010).

Dentre os métodos de funcionalização, os mais utilizados são a sulfatação, sulfonação e fosfatação, nos quais grupos sulfato, sulfônico e fosfato são incorporados à superfície dos sólidos utilizando precursores e metodologias específicas.

A sulfatação de óxidos dá origem a sólidos ácidos que se enquadram em uma classe de materiais de acidez mais elevada do que a do ácido sulfúrico concentrado, os chamados superácidos. Diversos óxidos sulfatados são superácidos, de modo que sua acidez é investigada por métodos específicos cuja escala vai muito além daquela de pH, de modo que é possível verificar as características superácidas destes materiais, por exemplo, com a escala de indicador de Hammet (ROPERO-VEGA *et al.*, 2010).

Um método de sulfatação largamente empregado para obtenção de óxidos sulfatados consta no tratamento do material na forma de gel, ou um óxido hidratado não calcinado, com uma solução contendo sulfato, com concentração e temperatura específicas. Por certo, as características do óxido sulfatado obtido dependem drasticamente destas condições de sulfatação, sendo que diferentes estudos encontrados na literatura indicam materiais distintos obtidos algumas vezes em condições semelhantes (ROPERO-VEGA *et al.*, 2010).

A zircônia sulfatada é o superácido mais investigado na literatura, e os resultados apontam que a sulfatação deste óxido pode ocorrer por tratamento utilizando tanto soluções de ácido sulfúrico diluídas quanto sulfato de amônio, à temperatura ambiente, enquanto outros óxidos como de estanho, por exemplo, requerem soluções mais concentradas.

O fato é que existe uma carência de estudos sistemáticos relacionando as características de óxidos sulfatados com as condições de sulfatação, abrindo um campo para investigação. Outro aspecto digno de nota é que a sulfatação também pode ser realizada por meio de impregnação, na qual a quantidade de enxofre incorporada para formação de grupos sulfato na superfície depende, diretamente, da quantidade de solução contendo sulfato utilizada na síntese.

Observações semelhantes podem ser feitas em relação aos óxidos fosfatados, de modo que o tratamento do óxido não calcinado com soluções de ácido fosfórico ou fosfato de amônio, a uma temperatura específica, pode ser utilizado para geração destes materiais, assim como na impregnação. Ademais, as propriedades dos materiais obtidos dependem destas condições de incorporação do fósforo utilizadas.

Especificamente, nióbias fosfatada e sulfatada, obtidas por um método de que os autores chamaram de adsorção, foram usadas como catalisadores para craqueamento do cumeno e como suporte da fase Ni-W sulfatada para o hidrocraqueamento do cumeno, com bons resultados quando comparada com outros óxidos de metais de transição também fosfatados ou sulfatados (SANTOS; KOVER; FARO JR, 1997). No entanto, infelizmente, os autores não investigaram a natureza dos sítios ácidos e nem exploraram os métodos de fosfatação nem de sulfatação para melhoria das propriedades ácidas destes materiais.

Nióbias sulfonadas com ácido sulfúrico fumegante e solução 30% foram estudadas na eterificação de glicerol, e seus desempenhos foram comparados com os de uma argila tratada nas mesmas condições e resinas sulfônicas Amberlyst (CELDEIRA et al., 2014). Os autores relataram que o tratamento de sulfonação tanto da argila quanto da nióbia aumentaram a acidez em relação aos materiais originais, principalmente quando utilizaram o ácido fumegante. A argila sulfonada foi o material mais ativo, mas a nióbia sulfonada também apresentou elevada atividade, inclusive maior do que as resinas sulfônicas, com elevada seletividade à mono-terc-butil-glicerol. Os autores fizeram reuso dos sólidos e verificaram que a nióbia sulfonada

sofria uma diminuição de atividade de 97,5% do glicerol convertido após 5 h de reação para 55,7%. Para investigar o motivo da desativação os autores retiraram o catalisador após uma hora de reação e prosseguiram o processo sem o sólido, verificando que a reação não continuava e concluíram que a reação não avançada de forma homogênea. No entanto, eles verificaram que a atividade era restaurada parcialmente no reuso quando o catalisador era tratado com ácido após o uso anterior, mas eles não deixaram claro o motivo.

Uma nióbia mesoporosa obtida por método sol-gel usando direcionador de estrutura foi sulfatada e fosfatada com solução metanólica 1 M de ácido sulfúrico e fosfórico, respectivamente (RAO; TRUDEAU; ANTONELLI, 2006). Infelizmente os autores não informam nem a temperatura, nem o tempo de contato nem a proporção nióbia solução neste tratamento, assim como não informam se a solução metanólica apresenta ou não água. Os materiais obtidos foram testados na benzilação do anisol e do tolueno com álcool benzólico, uma reação tipicamente realizada com catalisadores ácidos. O catalisador sulfatado foi mais ativo que o fosfatado e muito mais ativo que a nióbia mesoporosa original, resultado compatível com a elevada acidez destes materiais funcionalizados, investigada por titulação com n-butilamina. O reuso dos catalisadores funcionalizados indicaram acentuada desativação compatível com perda dos grupos por lixiviação, limitando sua reutilização.

Em outro estudo, o ácido nióbico da CBMM foi tratado com ácido sulfúrico concentrado ou com ácido fosfórico 1 M por 24 h a 70 °C, com proporções de 2 g de sólido para 50 mL de ácido, seguido de lavagem com água e secagem a 120 °C (PIETRE et al., 2010). Os sólidos obtidos apresentaram baixas áreas, 21 e 53 m² g⁻¹, quando comparadas com o ácido nióbico original, 120 m² g⁻¹, mas uma acidez muito mais elevada. Os autores identificaram bandas atribuídas a grupos sulfato e fosfato nas amostras, por FTIR, compatível com a funcionalização. Os sólidos foram avaliados na esterificação e transesterificação de ácido oleico e óleo de soja com metanol, de modo que a nióbia tratada com ácido sulfúrico foi mais ativa que a tratada com ácido fosfórico que foi mais ativa que o ácido nióbico, indicando o aumento de atividade com as duas funcionalizações. Os catalisadores foram testados quanto ao reuso na esterificação do ácido oleico e o material sulfatado sofreu uma diminuição da conversão após 5 h de 78% para 70% e o fosfatado de 40% para 30% no quinto uso. Os autores indicaram que os resultados de reuso eram satisfatórios e não investigaram o motivo deste decréscimo.

Ainda investigando métodos de sulfatação de óxidos de nióbio, destaca-se um estudo da sulfatação do ácido nióbio com solução de ácido sulfúrico 0,5 M, mas diluído com água, cujo tratamento foi realizado a 90 °C por 3 h e no final o sólido era calcinado a 500 °C (POLICANO et al., 2016). Os autores observaram que, enquanto a nióbia apresentava área de 23 m² g⁻², o sólido sulfatado tinha área de 63 m² g⁻², indicando que a área é aumentada com este tratamento. Os autores sintetizaram apenas uma nióbia sulfatada e não determinaram o teor de enxofre, mas verificaram um aumento de acidez em torno de 50 vezes com a funcionalização da nióbia. O foco do trabalho era explorar os testes catalíticos e a nióbia sulfatada foi avaliada na esterificação e transesterificação simultâneas do óleo de andiroba com etanol, sob diferentes condições reacionais, de modo que foram obtidos bons rendimentos de ésteres com diminuição de acidez do óleo. Testes de reuso não foram realizados, mas eles indicaram que seria um estudo futuro.

Com base no exposto as espécies sulfato e fosfato presentes na superfície de nióbias estão fortemente relacionadas com as condições de incorporação destes grupos. Existem muitos métodos diferentes de incorporação, que envolvem ou impregnação de soluções contendo sulfato ou fosfato e os tratamentos em que se coloca o sólido em contato com grandes quantidades destas soluções. No entanto, as condições de tratamento são muito diferentes, sobretudo a concentração destas soluções ácidas usadas, a temperatura de tratamento e o tempo de contato. Sendo assim, existe uma carência de trabalhos em que se sistematize estas condições de síntese e se use os métodos de caracterização que forneçam informações suficientes para se investigar suas propriedades físico-químicas que permitam decidir as melhores condições.

Por exemplo, a natureza dos sítios ativos ácidos na superfície destes materiais funcionalizados ainda não está bem estabelecida e, para proposição de catalisadores à base de nióbia sulfatada e fosfatada potencialmente ativos em reações de interesse, torna-se necessário o melhor entendimento de seus sítios ativos.

A zircônia sulfatada, que é óxido superácido mais estudado na literatura, já foi, por exemplo, tratada usando a teoria do funcional da densidade (DFT) para elucidar a natureza destes grupos ácidos (HOFMANN; SAUER, 2004). Por infravermelho, os autores identificaram estruturas de sulfato que se transformavam em pirossulfato na superfície da zircônia sulfatada após calcinação. Após cálculos

DFT usando o software VASP, conseguiu-se propor as estruturas mais estáveis tipo sulfato na superfície da zircônia monoclinica, com bom acordo com os dados experimentais.

De fato, existe uma quantidade muito grande de informações sobre as zircônias sulfatadas, mas nióbias sulfatadas ainda merecem investigações mais detalhadas, abrindo perspectiva para este estudo.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção, serão descritas as metodologias de síntese dos catalisadores, as técnicas utilizadas para caracterização dos mesmos e a metodologia empregada nos testes catalíticos.

2.1 Síntese dos catalisadores

Foram sintetizados 12 catalisadores funcionalizados, sendo 6 nióbias sulfatadas e 6 fosfatadas, além da nióbia pura.

O material de partida para o preparo dos catalisadores foi o óxido de nióbio hidratado, também denominado ácido nióbico (HY-340), fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), Lote AD/5283. Os catalisadores, nióbias sulfatadas e fosfatadas, foram obtidos por tratamento do óxido de nióbio hidratado com soluções aquosas de ácido sulfúrico (Vetec, 95 – 97% pureza) e ácido fosfórico (Vetec, $\geq 85\%$ pureza), respectivamente. Com o objetivo de investigar a influência da concentração da solução ácida nas propriedades das nióbias funcionalizadas obtidas, foram utilizadas soluções ácidas com diferentes concentrações: 0,5; 1 e 2 M.

As dispersões foram obtidas, inicialmente, por suspensão do ácido nióbico em solução contendo os íons sulfato ou fosfato. Os materiais foram colocados num bécher de 500 mL, misturados rapidamente de modo manual com auxílio de um bastão de vidro e em seguida a suspensão foi deixada em repouso por um período de 1 hora. Também foi investigada a proporção entre massa (g) de ácido nióbico e volume (mL) de solução ácida (20:300 e 20:500) nas propriedades dos materiais funcionalizados.

Desta forma, foram sintetizados 6 catalisadores com cada precursor ácido, gerando 6 nióbias sulfatadas e 6 nióbias fosfatadas, conforme informações contidas na Tabela 3.

Após o tratamento de sulfatação ou fosfatação nas condições especificadas, a suspensão foi filtrada sob vácuo e o sólido obtido foi submetido a um tratamento térmico, em mufla, até 500 °C utilizando-se o método estático, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em duas rampas de aquecimento.

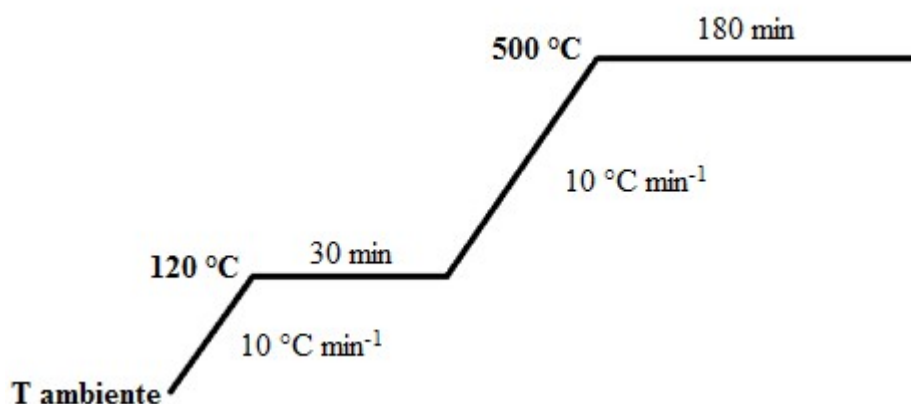
Tabela 3 – Informações sobre os 12 catalisadores sintetizados e as respectivas nomenclatura utilizadas

| Proporção (g/mL) | Catalisador | | Nomenclatura | |
|---------------------|---|---|--|--|
| | SO ₄ ²⁻ /Nb ₂ O ₅ | PO ₄ ²⁻ /Nb ₂ O ₅ | SO ₄ ²⁻ /Nb ₂ O ₅ | PO ₄ ²⁻ /Nb ₂ O ₅ |
| 20/300 | 0,5 M | 0,5 M | SO ₄ ²⁻ /Nb ₂ O ₅ 0,5M 15 | PO ₄ ²⁻ /Nb ₂ O ₅ 0,5M 15 |
| | 1 M | 1 M | SO ₄ ²⁻ /Nb ₂ O ₅ 1M 15 | PO ₄ ²⁻ /Nb ₂ O ₅ 1M 15 |
| | 2 M | 2 M | SO ₄ ²⁻ /Nb ₂ O ₅ 2M 15 | PO ₄ ²⁻ /Nb ₂ O ₅ 2M 15 |
| 20/500 | 0,5 M | 0,5 M | SO ₄ ²⁻ /Nb ₂ O ₅ 0,5M 25 | PO ₄ ²⁻ /Nb ₂ O ₅ 0,5M 25 |
| | 1 M | 1 M | SO ₄ ²⁻ /Nb ₂ O ₅ 1M 25 | PO ₄ ²⁻ /Nb ₂ O ₅ 1M 25 |
| | 2 M | 2 M | SO ₄ ²⁻ /Nb ₂ O ₅ 2M 25 | PO ₄ ²⁻ /Nb ₂ O ₅ 2M 25 |

Fonte: O autor, 2021.

Primeiramente, o material foi aquecido desde a temperatura ambiente até 120 °C, mantendo-se por 30 minutos, pois como o material está úmido, deseja-se que ocorra a secagem antes de aumentar a temperatura, pois se a água evaporar de forma brusca dentro dos poros, pode causar seu colapso. Em seguida, a temperatura foi elevada até 500 °C, sendo esta temperatura mantida por 180 minutos como se pode observar, de forma esquemática, na Figura 6.

Figura 6 - Rampa de aquecimento da mufla, para tratamento térmico dos catalisadores



Fonte: O autor, 2021

Após o tratamento térmico, verificou-se que os óxidos ácidos resultantes apresentaram a mesma coloração branca dos precursores.

Os óxidos ácidos resultantes foram denominados X/Nb₂O₅ YM Z, sendo que X representa o grupo funcional SO₄²⁻ ou PO₄²⁻, relativo ao tratamento ácido utilizado, YM representa a concentração molar da solução utilizada no tratamento (0,5 M, 1 M ou 2 M) e Z está relacionado ao volume em mL de solução ácida utilizado para 1 g de ácido nióbio (300 mL / 20 g e 500 mL / 20 g).

O óxido de nióbio puro, também denominado nióbia, foi obtido por calcinação do ácido nióbio (HY-340), nas mesmas condições dos catalisadores, isto é, por um tratamento térmico em mufla, até 500 °C, em duas rampas de aquecimento. Este material foi utilizado como referência em relação às nióbias sulfatadas e fosfatadas.

Um fosfato de nióbio mássico também foi obtido como material de referência em relação às nióbias fosfatadas, a partir da calcinação do fosfato de nióbio comercial (AD/ 5284) fornecido pela CBMM, a 500 °C, por 180 min.

2.2 Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores obtidos foram submetidos à investigação de suas propriedades físico-químicas por meio de diferentes técnicas de caracterização descritas a seguir.

2.2.1 Análise Elementar

As composições químicas das nióbias fosfatadas e sulfatadas foram determinadas com o intuito de se obter os teores de fósforo e de enxofre, respectivamente, e verificar a eficiência dos processos de síntese na incorporação destes dois elementos.

As medidas de fósforo foram realizadas por meio da técnica de espectrometria de Fluorescência de Raios X (XFR, do inglês *X-Ray Fluorescence*) no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). O equipamento utilizado foi o espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda, modelo AXIOS Max da Panalytical, dotado de tubo gerador de Raios X de Rh. O programa de análises semi-quantitativas do equipamento é o OMNIAN e as amostras foram preparadas em prensa automática VANEON, utilizando como aglomerante ácido bórico (H_3BO_3) e 0,7 g da amostra seca à 100 °C.

As determinações de enxofre foram realizadas em analisador elementar de carbono e enxofre (C/S), modelo SC 632 da LECO, localizado no CETEM. Foi utilizado padrão de referência 502-319 para calibração e controle do equipamento durante as análises.

2.2.2 Difratometria de Raios X (DRX)

A técnica de Difração de raios X é utilizada para estudo da cristalinidade. Deste modo, todas as amostras foram analisadas a fim de se verificar possíveis mudanças na estrutura cristalina, resultante do procedimento de incorporação dos íons sulfato e fosfato, em relação à nióbia pura. O fosfato de nióbio mássico comercial (CBMM, lote AD/ 5284) também foi analisado para verificar se o procedimento de calcinação leva à formação de novas fases cristalinas.

Os difratogramas foram obtidos num difratômetro de raios X Miniflex da marca Rigaku, utilizando-se radiação K_{α} do Cu, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, com voltagem 30 kV e corrente de 15 mA, localizado no DQI/IQ/UFRJ. As amostras foram calcinadas a 200 °C, por 4 horas. A varredura foi realizada partindo-se de 5° até 90°, em ângulo de

Bragg (2θ), com passos de $0,05^\circ$, sendo o tempo de contagem fixo em 2 segundos/ passo.

2.2.3 Análise Textural

A área específica, o volume e o diâmetro de poros foram calculados a partir de isotermas de adsorção/dessorção de N_2 (White Martins, 99,999% de pureza) à temperatura de $-196^\circ C$, utilizando-se uma aparelhagem volumétrica ASAP (*Accelerated Surface Area and Porosity*) modelo 2020 da Micromeritics. Antes das análises, todas as amostras foram submetidas a um pré-tratamento sob vácuo, a $400^\circ C$, até um aumento máximo de pressão correspondente a $2\ \mu m$ de Hg.

As áreas específicas foram obtidas empregando-se o método de BET (Brunauer-Emmet-Teller). A distribuição de volume e o diâmetro de poros foram obtidos a partir da isoterma de dessorção, empregando o modelo matemático proposto por Barret, Joyner e Halenda (método BJH).

2.2.4 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os catalisadores foram analisados por espectroscopia de absorção no infravermelho, na forma de pastilhas diluídas em KBr, principalmente para identificação dos grupos sulfato e fosfato nas superfícies.

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um equipamento da Nicolet, modelo Magna IR 760, localizado no DQI/IQ/UFRJ, equipado com detector DTGS de KBr, divisor de feixe de KBr, 32 scans e ganho de 4.0, na faixa de $4000-400\ cm^{-1}$.

2.2.5 Dessorção Termoprogramada de Amônia adsorvida (TPD de NH₃)

Como a amônia é uma molécula básica, é possível estudar a acidez da superfície de sólidos por meio de medidas de adsorção/dessorção desta molécula sonda. A análise de dessorção termoprogramada de amônia adsorvida, ou TPD do inglês *Thermal Programmed Desorption*, foi utilizada como medida da acidez superficial total dos catalisadores, pois permite o estudo da força e intensidade dos sítios ácidos presentes no material.

Os catalisadores foram analisados utilizando-se uma unidade TPD/TPR equipada com detector de condutividade térmica (DCT), forno com programador de aquecimento e válvulas seletoras de gases. O sinal do DCT era monitorado, constantemente, por meio do software TPRXP.

Os catalisadores foram submetidos a um pré-tratamento, *in situ*, para a retirada de possíveis impurezas adsorvidas, que consistia no aquecimento de cerca de 500 mg do material, sob corrente de gás hélio (30 mL min⁻¹), partindo-se da temperatura ambiente até a temperatura de 500 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sendo, a seguir, mantidos nessa temperatura por 30 min. Após este tratamento, os catalisadores eram resfriados até 150 °C e estavam prontos para serem submetidos à adsorção de NH₃ (mistura 3% de NH₃ em He).

O experimento foi realizado segundo o método frontal, cuja sequência de etapas encontra-se no APÊNDICE B.

A etapa de dessorção foi efetuada com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, de 150 °C até 500 °C, também sob corrente de He (30 mL min⁻¹). Quando atingida a temperatura final de programação, as amostras ainda permaneciam nesta temperatura por mais alguns minutos até que o sinal voltasse à linha base e ficasse constante, caracterizando completa dessorção.

A densidade de sítios ácidos foi determinada pela capacidade do material em quimissorver moléculas de NH₃, a 150 °C. Este valor relativo à quimissorção foi obtido pela diferença entre a quantidade total adsorvida e a quantidade adsorvida fisicamente, em μmol de amônia por massa em grama de sólido.

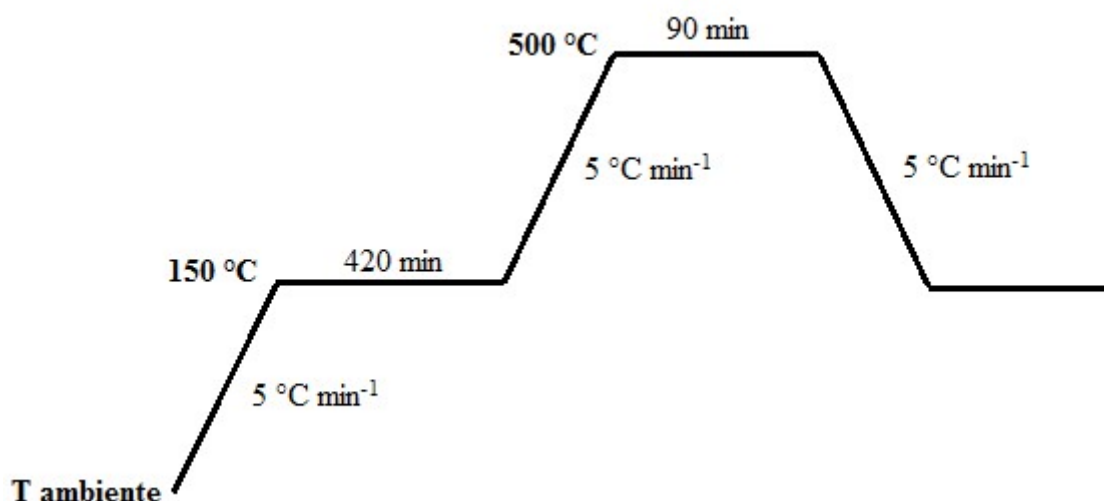
2.2.6 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Piridina adsorvida (DRIFTS-Py).

Com a finalidade de identificar a natureza dos sítios ácidos presentes nas amostras, foi utilizada a técnica de Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Infravermelho (IV) com piridina adsorvida, devido ao fato da piridina, quando ligada a sítios ácidos de Brönsted ou de Lewis, apresentar diferentes bandas de absorção no infravermelho.

Os espectros foram coletados no espectrofotômetro Perkin Elmer Spectrum 100 equipado com detector TGS, utilizando acessório de reflectância difusa Praying Mantis, da Harrick, dotado de câmara para reação *in situ* a alta temperatura e janelas de CaF₂.

A região de análise abrangeu a faixa de 4000 a 1000 cm⁻¹, sendo os espectros adquiridos com resolução de 4 cm⁻¹. Antes de ser levada à câmara, a amostra foi tratada em mufla, com uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, em três etapas como pode ser observado na Figura 7, a seguir.

Figura 7 – Programação do tratamento térmico na mufla antes da análise de FTIR de piridina adsorvida



Fonte: O autor, 2021

Posteriormente, a amostra na forma de pó foi introduzida na câmara e procedeu-se à secagem, sob vácuo, a 150 °C, quando o primeiro espectro da

amostra seca foi adquirido. Na sequência, a amostra permaneceu sob vácuo a 150 °C por 1 h e, ao final deste tempo, um novo espectro foi adquirido, para avaliar como foi o tratamento térmico. Então, o vácuo foi desligado e realizou-se a adsorção de piridina, passando-se uma corrente de He saturado com piridina, à temperatura ambiente, numa vazão de 30 mL min⁻¹, por 1 min e 40 seg, sendo que, após este tempo, o fluxo era interrompido e a piridina deixada em contato com a amostra, por 15 minutos. Após este tempo, um terceiro espectro foi adquirido, tratando-se da amostra em contato com a piridina em excesso. Para a remoção do excesso de piridina, a amostra foi tratada a 150 °C, sob vácuo, durante 1 h e, ao final deste período, o último espectro foi adquirido. Assim, quatro espectros foram obtidos para cada amostra analisada.

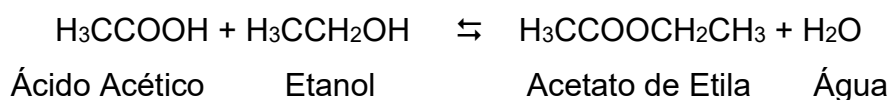
Para obtenção dos espectros apenas da piridina adsorvida, procedeu-se à subtração dos dois últimos espectros de cada amostra.

2.3 Testes catalíticos

O estudo de um sistema catalítico envolve estabelecer correlações entre as caracterizações do catalisador e seu desempenho em uma determinada reação.

Para avaliar a atividade dos catalisadores preparados, foi estudada a reação de esterificação do ácido acético (Sigma-Aldrich, ≥ 99 % pureza) com etanol (Sigma-Aldrich, ≥ 99.5 % pureza) visando a sua conversão em acetato de etila.

A seguir, apresenta-se a reação de esterificação do ácido acético com o etanol, gerando o acetato de etila:



Os testes catalíticos de esterificação do ácido acético utilizando os catalisadores sintetizados foram realizados no Laboratório de Físico-Química do IQ/UERJ, à pressão atmosférica e 60 °C, durante 5 horas.

Os testes foram realizados em triplicata, utilizando-se reator do tipo batelada, composto por balão com três saídas, cuja temperatura era controlada por banho

termostatzado, sob agitaão e refluxo. Em duas das vias laterais do reator foram acoplados septos de borracha que permitiam o manuseio do balo para se adicionar o catalisador ao meio reacional e se proceder a amostragens do meio reacional, utilizando-se uma seringa de 1 mL com filtro de 45 μm , para se separar o catalisador das alíquotas retiradas do sistema. Na saída central do balo, foi acoplado um condensador para garantir o refluxo dos vapores que evoluíam do meio reacional. Amostras foram coletadas, periodicamente, para análise do produto reacional, por meio de titulao ácido-base. Deste modo, o consumo de ácido acético era obtido por titulao com soluoes padronizadas de NaOH, utilizando-se fenolftaleína como indicador. Este procedimento  possível porque, nestas condioes brandas de temperatura e presso, no ocorrem reaoes paralelas e, portanto, o acetato de etila é o único produto orgânico gerado, confirmado por cromatografia a gás conforme a Figura 33 disponível no APÊNDICE C.

A converso do ácido acético foi obtida por meio da Equao 1:

$$X \% = \frac{C_{\text{HAc}}^0 - C_{\text{HAc}}^t}{C_{\text{HAc}}^0} \times 100 \quad (1)$$

Onde X % representa a converso percentual, C_{HAc}^0 a concentrao molar (mol/L) de ácido acético no início da reao e C_{HAc}^t a concentrao molar (mol/L) de ácido acético em um determinado tempo de reao.

As reaoes foram realizadas utilizando-se excesso de etanol, representado por uma razo molar 3:1 de etanol:ácido acético e 1 % em massa de catalisador seco previamente em estufa a 120 $^\circ\text{C}$, por uma noite. Também se realizou um experimento em branco, sem o uso de catalisador, nas mesmas condioes experimentais.

Na Figura 8 é apresentada uma foto do sistema experimental utilizado.

Figura 8 – Sistema reacional



Fonte: O autor, 2021

Também foram feitos testes de reuso das nióbias sulfatada e fosfatada que apresentaram as maiores conversões e, ainda, da nióbia pura e do fosfato de nióbio puro, nas mesmas condições reacionais utilizadas com os catalisadores novos. Entre os usos, os catalisadores eram lavados com etanol e secos a 120 °C, por uma noite.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos e as respectivas discussões serão apresentados em duas partes, primeiro as propriedades físico-químicas obtidas por meio das medidas de caracterização e, depois, os testes catalíticos, de modo a facilitar a correlação entre características e desempenhos catalíticos dos materiais.

3.1 Caracterização dos catalisadores

3.1.1 Análise Elementar

A determinação da composição química das amostras de nióbias fosfatadas, visando à obtenção dos teores de fósforo, foi realizada através da técnica de FRX. Os resultados semiquantitativos estão apresentados na Tabela 4 e são expressos em %mássica em base seca, calculados como óxidos normalizados, tendo sido descontada a parcela de perda por calcinação (PPC).

Tabela 4 – Resultados de FRX em base seca (% mássica)

| Catalisador | % P₂O₅ | % Nb₂O₅ | Outros* |
|---|-------------------------------------|--------------------------------------|----------------|
| PO ₄ ²⁻ /Nb ₂ O ₅ 0,5M 15 | 9,12 | 90,57 | 0,30 |
| PO ₄ ²⁻ /Nb ₂ O ₅ 0,5M 25 | 9,33 | 89,74 | 0,92 |
| PO ₄ ²⁻ /Nb ₂ O ₅ 1M 15 | 11,36 | 88,33 | 0,30 |
| PO ₄ ²⁻ /Nb ₂ O ₅ 1M 25 | 12,10 | 87,68 | 0,22 |
| PO ₄ ²⁻ /Nb ₂ O ₅ 2M 15 | 15,43 | 84,24 | 0,33 |
| PO ₄ ²⁻ /Nb ₂ O ₅ 2M 25 | 16,61 | 82,63 | 0,76 |

*MgO, Al₂O₃, SiO₂, CaO, Ta₂O₅.

Fonte: O autor, 2021.

O valor de PPC das amostras foi obtido em equipamento LECO TGA-701, aquecendo-se as amostras, a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, de 25 a $107\text{ }^{\circ}\text{C}$, e, depois, a $40\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, de 107 a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. O ensaio é finalizado após 3 pesagens sequenciais idênticas.

A presença de fósforo (P) nos materiais sintetizados é confirmada pelos resultados da Tabela 4, mostrando que a metodologia de preparo, embora bem simples, foi efetiva na incorporação deste elemento à nióbia.

Pode-se observar, pelos resultados, à medida que se aumentou a concentração molar de solução ácida utilizada, promoveu-se uma maior incorporação de fósforo, pois os teores deste elemento aumentam. A influência da proporção entre massa de ácido nióbico e volume de solução de ácido fosfórico na incorporação de fósforo é menos acentuada, sendo que nas amostras obtidas com a solução mais diluída não houve diferença, mas para as soluções de concentrações 1 e 2 M, o uso de uma maior proporção de solução em relação ao ácido nióbico durante o tratamento causou um pequeno aumento na incorporação.

Na Tabela 5 estão apresentados os teores de enxofre (S) nas amostras de nióbias sulfatadas, obtidas utilizando o LECO, na forma de percentagem mássica de enxofre elementar e enxofre como sulfato.

Tabela 5 - Teores de enxofre como percentagem mássica nas amostras sulfatadas

| Catalisador | % S | % SO₄ |
|---|------------|-------------------------|
| SO ₄ ²⁻ /Nb ₂ O ₅ 0,5M 15 | 0,08 | 0,20 |
| SO ₄ ²⁻ /Nb ₂ O ₅ 0,5M 25 | 0,09 | 0,23 |
| SO ₄ ²⁻ /Nb ₂ O ₅ 1M 15 | 0,08 | 0,20 |
| SO ₄ ²⁻ /Nb ₂ O ₅ 1M 25 | 0,09 | 0,23 |
| SO ₄ ²⁻ /Nb ₂ O ₅ 2M 15 | 0,08 | 0,20 |
| SO ₄ ²⁻ /Nb ₂ O ₅ 2M 25 | 0,08 | 0,20 |

Fonte: O autor, 2021.

A incorporação de enxofre na nióbia, a partir do método utilizado, é confirmada pelos dados apresentados na Tabela 5, porém em proporção muito pequena se comparada às amostras fosfatadas. Além disso, pode-se observar que a quantidade de enxofre incorporado foi praticamente a mesma em todos os catalisadores, mostrando que os usos de solução mais concentrada ou de um

volume maior de solução ácida em relação à massa de sólido (500 mL para 20 g de Nióbia) não foram suficientes para aumentar a incorporação de enxofre à nióbia.

Este resultado pode indicar um baixo valor da constante de equilíbrio de adsorção do ácido sulfúrico na superfície da nióbia, à temperatura ambiente, tendo-se, então, um baixo valor na concentração máxima de adsorção (valor de equilíbrio), independente da concentração inicial da solução, já que a constante de adsorção é função somente da temperatura. Portanto, neste caso, devido ao menor valor da constante de equilíbrio de adsorção, a incorporação de enxofre foi limitada, ao se utilizar este método de incorporação. Uma outra possibilidade é que o tempo de contato entre a solução ácida e o nióbio (1 h), não tenha sido suficiente para incorporar uma maior quantidade de enxofre, devido a uma cinética lenta de adsorção.

Comparando os resultados obtidos neste trabalho com os obtidos por Rao, Trudeau e Antonelli (2006) para nióbias mesoporosas sulfatada e fosfatada, nota-se que o material sulfatado dos autores tinha um teor em torno de 2% de enxofre, ou seja, uma ordem de grandeza maior que o do presente trabalho. No entanto, o procedimento de incorporação utilizado pelos autores envolvia o tratamento de sulfatação com solução 1 M de H_2SO_4 em metanol, enquanto, neste trabalho, foram usadas soluções aquosas, o que indica que sulfato em soluções de metanol devem ter uma adsorção e/ou ancoragem mais favorável na nióbia do que em soluções aquosas.

Por outro lado, a nióbia fosfatada mesoporosa obtida pelos autores nas mesmas condições, mas com ácido fosfórico, continha 1,15 % de fósforo, valor muito menor que o obtido neste trabalho, indicando que, provavelmente, soluções aquosas favorecem a adsorção e/ou ancoragem de grupos fosfato na superfície da nióbia.

Este comportamento abre a perspectiva para investigação do solvente usado no tratamento de sulfatação da nióbia, cabendo ressaltar as inúmeras vantagens do uso de água em relação ao metanol, que tem elevada toxicidade e, por ser muito volátil, dificultando sua manipulação.

Em outro estudo, ao realizarem a sulfatação da nióbia com solução aquosa 1 M de H_2SO_4 , por 48 h, Santos, Kover e Faro Jr (1997) obtiveram uma nióbia sulfatada contendo 3% em massa de enxofre e, nas mesmas condições, usando solução de ácido fosfórico, chegaram a uma nióbia fosfatada com 8,6% em massa de fósforo (SANTOS; KOVER; FARO JR, 1997). Sendo assim, estes dados indicam

que a cinética de incorporação de sulfato em solução aquosa pode ser lenta, de modo que o estado de equilíbrio com uma maior incorporação se dá apenas em tempos mais elevados do que no caso do fosfato.

Pietre *et al.* (2010) conseguiram obter uma nióbia sulfatada contendo 15,4% de enxofre tratando o ácido nióbico com ácido sulfúrico concentrado, por 24 h, a 70 °C, mas este tratamento severo causou um decréscimo acentuado de área específica. No entanto, em outro trabalho do mesmo grupo, foi verificado que o ácido nióbico calcinado a 200 °C e tratado com ácido sulfúrico 4 mol/L, nas mesmas condições, seguido de calcinação a 300 e 500 °C, levou a materiais cujos teores de enxofre estavam abaixo do limite de detecção da técnica, indicando uma incorporação desprezível de sulfato (PIETRE, 2006).

Estes resultados indicam que a incorporação de enxofre pela nióbia é fortemente dependente das condições experimentais utilizadas. Os autores realizaram o mesmo tratamento no ácido nióbico com solução 1 M de ácido fosfórico, gerando uma nióbia fosfatada com 2,6% de fósforo, indicando que a incorporação de fosfato, a 70 °C, foi menos eficiente do que à temperatura ambiente, como a realizada no presente estudo (PIETRE *et al.*, 2010).

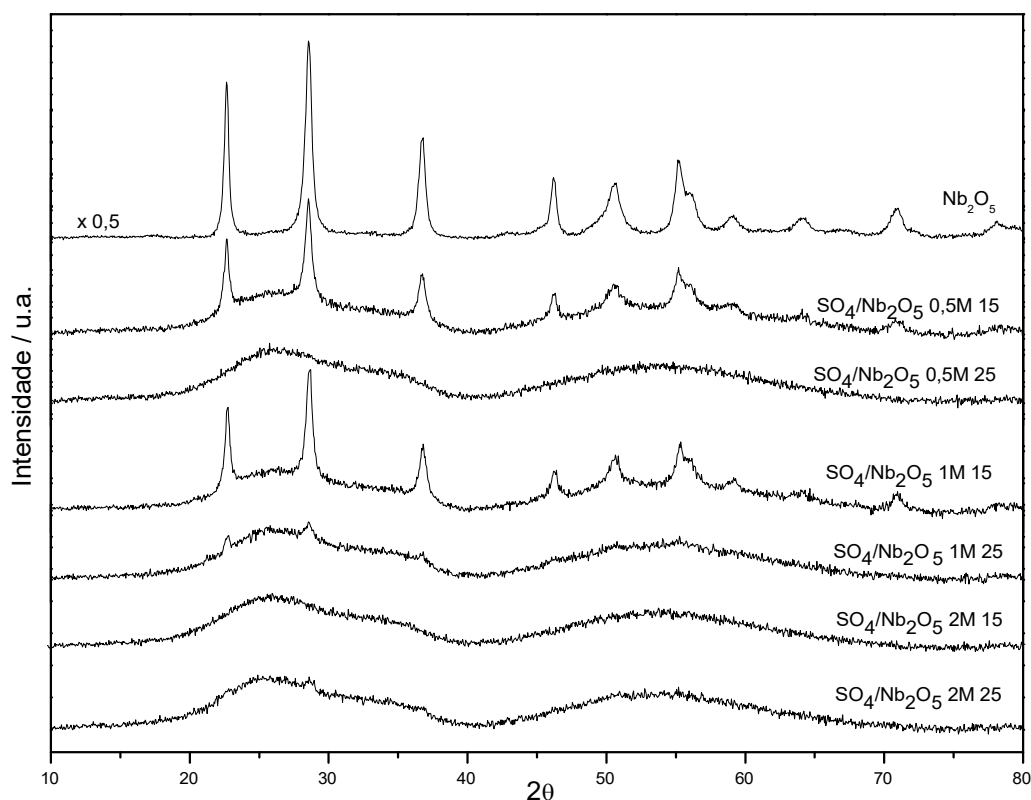
Desde modo, pode-se concluir que o procedimento utilizando soluções ácidas aquosas foi muito eficiente para adsorção de fósforo, mas a incorporação de sulfato foi limitada, sendo possível modificar o tratamento efetuado para aumentar o teor de enxofre, com base nos dados obtidos neste trabalho e nos da literatura.

3.1.2 Difratometria de Raios X

Todas as amostras foram analisadas por DRX, com o objetivo de estudar a cristalinidade da nióbia e dos materiais tratados. Os resultados dos difratogramas da nióbia pura e das nióbias sulfatadas estão apresentados na Figura 9.

Para a nióbia pura, observa-se os picos de difração comumente atribuídos à fase pseudo-hexagonal da nióbia, chamada fase TT, que é, no entanto, indistinguível da fase ortorrômbica, denominada fase T. A estrutura da fase TT nunca foi determinada, enquanto que a fase T foi completamente caracterizada (KATO, TAMURA, 1975; SILVA *et al.*, 2020; SILVA *et al.*, 2021).

Figura 9 – Difratogramas da nióbia pura e dos catalisadores sulfatados

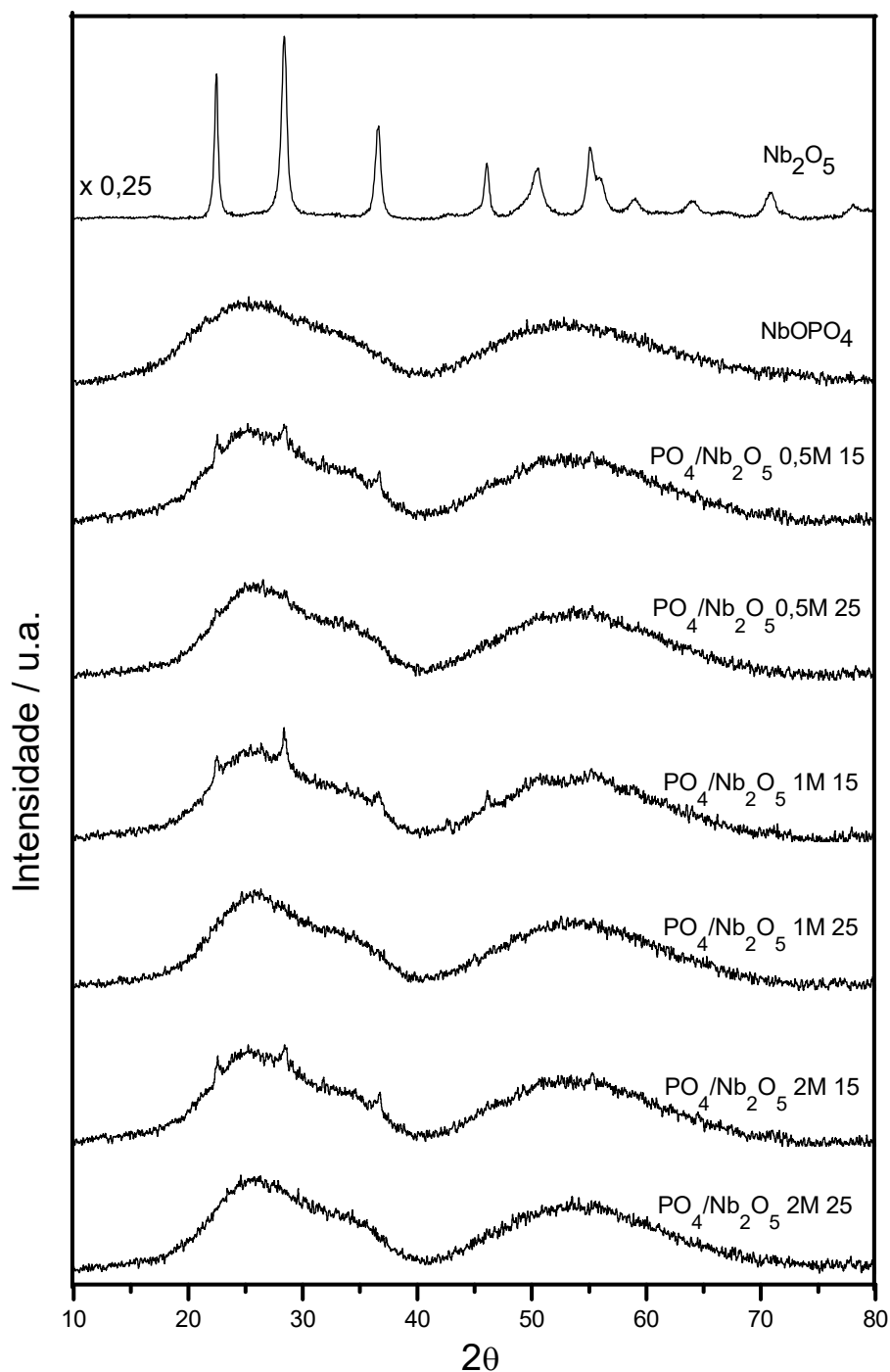


Fonte: O autor, 2021.

Observa-se que todas as nióbias sulfatadas são menos cristalinas que a nióbia pura, uma vez que, mesmo nas amostras que apresentam picos de difração, estes são de menor intensidade que na nióbia pura. Verifica-se também que ao se aumentar a proporção entre sólido e solução ácida usada no tratamento de sulfatação, favorece-se a formação de materiais amorfos, pois todos os sólidos obtidos com proporção 25, SO_4/Nb_2O_5 xM 25, são amorfos. O mesmo foi observado quando se utilizou a solução mais concentrada 2M, SO_4/Nb_2O_5 2M x. Este resultado sugere que o tratamento com ácido sulfúrico causou um retardamento da cristalização da nióbia, pois a 500 °C as nióbias sulfatadas não sofrem cristalização na mesma extensão que a nióbia pura.

A Figura 10 apresenta os difratogramas da nióbia pura, do fosfato de nióbio e das nióbias fosfatadas. Ao contrário da nióbia pura, o fosfato de nióbio é amorfo e, assim como aconteceu com as nióbias sulfatadas, o tratamento com solução de ácido fosfórico também causou amorfização.

Figura 10 – Difratomogramas da nióbia pura, do fosfato de nióbio e dos catalisadores fosfatados



Fonte: O autor, 2021.

Segundo Arata (1996), este comportamento é observado para diferentes óxidos e é atribuído ao fato de o tratamento ácido retardar a cristalização do óxido.

Santos, Kover e Faro Jr (1997) estudaram diferentes óxidos (TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , ZrO_2-SnO_2) aditivados com sulfato (via adsorção em solução de H_2SO_4 0,5 M,

por 3 h) e Nb_2O_5 incorporado com sulfato e fosfato (via adsorção em solução 1 M dos respectivos ácidos, por 48 h). Eles concluíram que as amostras aditivadas foram, geralmente, muito menos cristalinas que os óxidos puros e, no caso do $\text{ZrO}_2\text{-SnO}_2$ sulfatado e do Nb_2O_5 sulfatado ou fosfatado, foram obtidas amostras totalmente amorfas. Sendo assim, a incorporação de sulfato ou fosfato nas amostras estudadas nestes trabalhos também perturbou a cristalização das fases cristalinas de óxido durante a calcinação, o que pode ter ocasionado a formação de pequenos cristalitos ou de sólidos realmente amorfos, com áreas de superfície maiores do que os correspondentes óxidos não aditivados.

3.1.3 Análise Textural

A Tabela 6 apresenta os valores obtidos na análise textural dos materiais a partir da técnica de adsorção/dessorção de nitrogênio.

A nióbia apresenta uma área menor que o fosfato de nióbio e os valores obtidos estão em acordo com os valores apresentados na literatura para estes materiais comerciais calcinados a 500 °C (SANTOS; KOVER; FARO JR, 1997; PIETRE *et al.*, 2020; SILVA *et al.*, 2021; DE LA CRUZ *et al.*, 2017; DE LA CRUZ *et al.*, 2007; ROCHA *et al.*, 2012; ROCHA *et al.*, 2008).

Pode-se observar que as incorporações tanto do fósforo quanto do enxofre promoveram o aumento de área em todos os catalisadores em relação à nióbia pura. Este resultado é compatível com os resultados observados na literatura para diferentes óxidos, como a zircônia e estanha, por exemplo, além da própria nióbia (EL-SHARKAWY; AL-SHIHRY, 2010; ALHASSAN *et al.*, 2014; FERNANDES *et al.*, 2012; CELDEIRA, 2014).

Porém, aumentando-se a concentração das soluções, tanto de ácido sulfúrico quanto de ácido fosfórico (de 0,5 M até 2 M), observa-se a diminuição gradual da área específica causada, provavelmente, pelo preenchimento parcial dos poros do suporte (nióbia) pelos íons sulfato e fosfato ou pela dissolução e reprecipitação da própria nióbia. Este fenômeno de dissolução e reprecipitação é favorável termodinamicamente por estar associado à diminuição de área e, portanto, da energia livre de superfície, de forma semelhante ao *annealing*.

Vale apontar que as amostras $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 0,5M 15 e $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 1M 15, apesar de apresentarem maior cristalinidade que o $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 2M 15, têm maior área que este material. Este aspecto está em desacordo com o que ocorre com a maioria dos óxidos, pois materiais mais cristalinos têm uma estrutura mais compacta e com isso apresentam uma área menor. No entanto, materiais como as zeólitas são altamente cristalinos e apresentam elevadas áreas, o que pode sugerir que estas nióbias sulfatadas com ácido mais diluído podem apresentar uma estrutura de poros organizada que faz com que a área seja elevada, mas o material tenha boa cristalinidade. Cabe se investigar por meio de técnicas adicionais se existe ou não esta estrutura porosa mais organizada.

Tabela 6 – Resultados de análise textural dos catalisadores

| Amostra | Área ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) | V_p ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) | D_p (nm) |
|--|---|--|------------------------------|
| Nb_2O_5 | 57 | 0,14 | 10 |
| NbOPO_4 | 95 | 0,23 | 10 |
| $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 0,5M 15 | 92 | 0,15 | 7 |
| $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 0,5M 25 | 93 | 0,14 | 6 |
| $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 1M 15 | 72 | 0,14 | 8 |
| $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 1M 25 | 78 | 0,14 | 7 |
| $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 2M 15 | 60 | 0,11 | 7 |
| $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 2M 25 | 51 | 0,10 | 8 |
| $\text{PO}_4^{2-}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 0,5M 15 | 92 | 0,11 | 5 |
| $\text{PO}_4^{2-}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 0,5M 25 | 89 | 0,13 | 6 |
| $\text{PO}_4^{2-}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 1M 15 | 83 | 0,13 | 6 |
| $\text{PO}_4^{2-}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 1M 25 | 79 | 0,13 | 7 |
| $\text{PO}_4^{2-}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 2M 15 | 70 | 0,11 | 6 |
| $\text{PO}_4^{2-}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 2M 25 | 66 | 0,11 | 6 |

Área = Área específica obtida pelo método BET; V_p = volume de poros (método BJH); D_p = diâmetro médio de poros (método BJH)

Fonte: O autor, 2021.

Outra informação importante é que, variando-se a proporção entre volume de solução ácida e ácido nióbico, não se observa modificação significativa de área

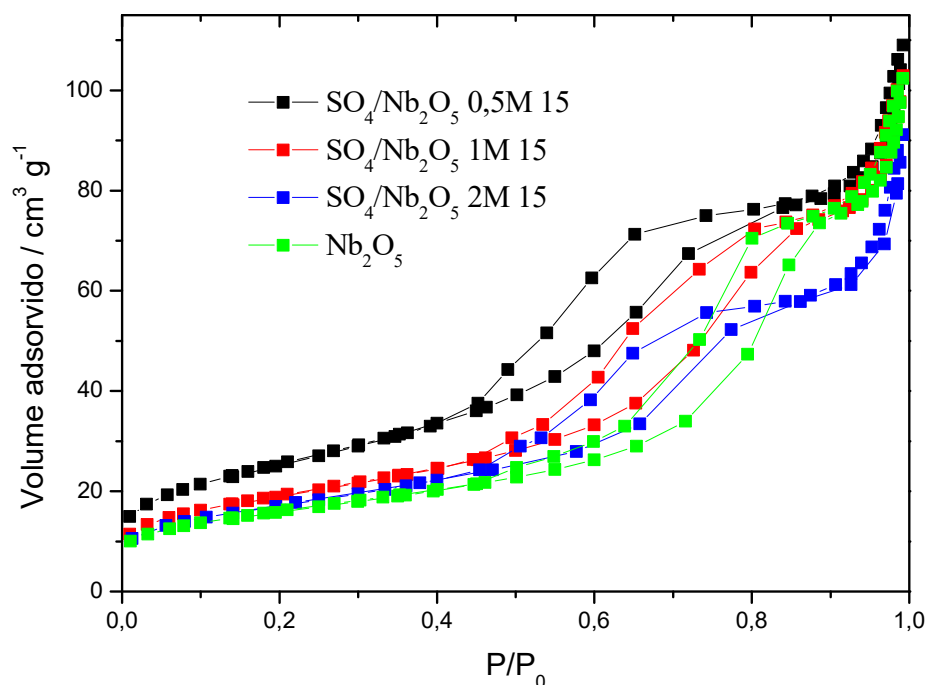
específica, a não ser no caso da $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 2M que, ao se aumentar a quantidade de solução ácida, observa-se uma diminuição de área.

Por outro lado, não se nota variação significativa nos valores dos volumes de poro em relação à nióbia pura, mas o diâmetro médio de poros diminui com o tratamento ácido.

Como, independente da proporção de sólido e solução, os resultados de área específica dos catalisadores foram semelhantes, realizou-se a análise complementar de adsorção de nitrogênio apenas nos catalisadores obtidos com menores quantidades de solução ácida, isto é, 15. As isotermas obtidas para as amostras sulfatadas e a nióbia estão apresentadas na Figura 11.

Observa-se a presença de um *loop* de histerese para todas as amostras, típicas de isotermas do tipo IV, conforme classificação da IUPAC, indicando a presença de mesoporos nas amostras estudadas, inclusive na nióbia pura. O formato destes *loops* ou laços de histerese está relacionado ao formato dos poros.

Figura 11 – Isotermas de adsorção de nitrogênio para as nióbias sulfatadas utilizando proporção 15 e para a nióbia



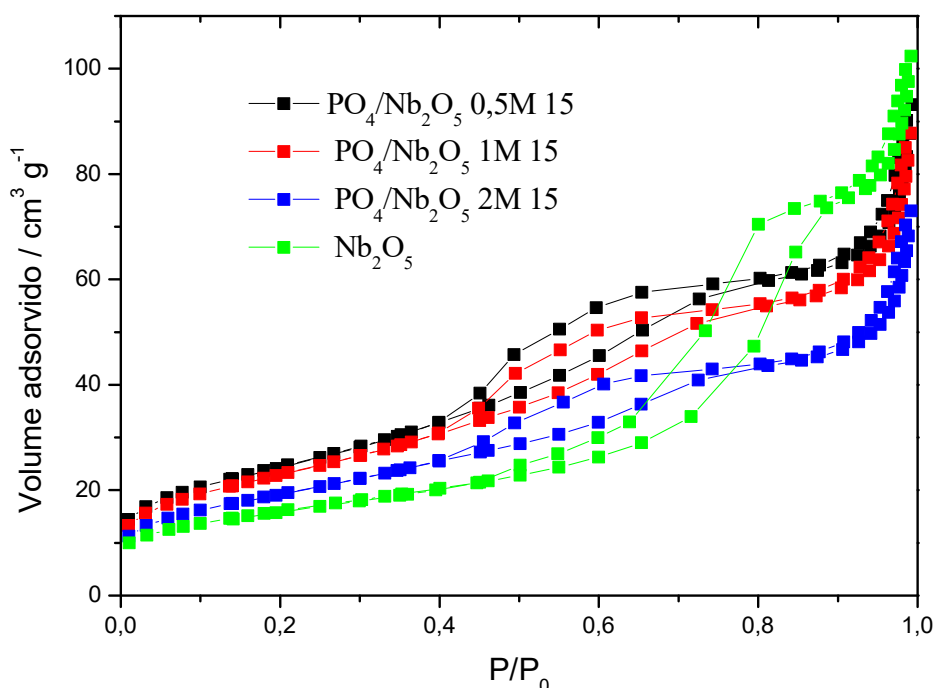
Fonte: O autor, 2021.

O formato da histerese da nióbia é muito próxima do tipo H1, em que o ramo da adsorção é aproximadamente paralelo ao da dessorção, sendo em geral

associados a poros cilíndricos ou materiais formados por partículas esféricas com diâmetros uniformes. Por outro lado, as amostras sulfatadas apresentam uma histerese que não representa bem nenhum dos tipos classificados pela IUPAC, que pode ser interpretado como uma mistura de tipos de poros, indicando que a estrutura de poros é muito diferente da presente na nióbia pura.

As isotermas de adsorção das nióbias fosfatadas estão apresentadas na Figura 12. Assim como verificado para as amostras anteriores, observa-se um loop de histerese em todas as amostras fosfatadas, indicando mesoporosidade. Os formatos das isotermas das amostras fosfatadas são bastante diferentes em relação à nióbia pura, indicando que a incorporação de fosfato alterou significativamente a porosidade da nióbia. A forma do loop de histerese destas amostras também sugere a presença de poros de diferentes formatos.

Figura 12 – Isotermas de adsorção de nitrogênio para as nióbias fosfatadas utilizando proporção 15 e para a nióbia

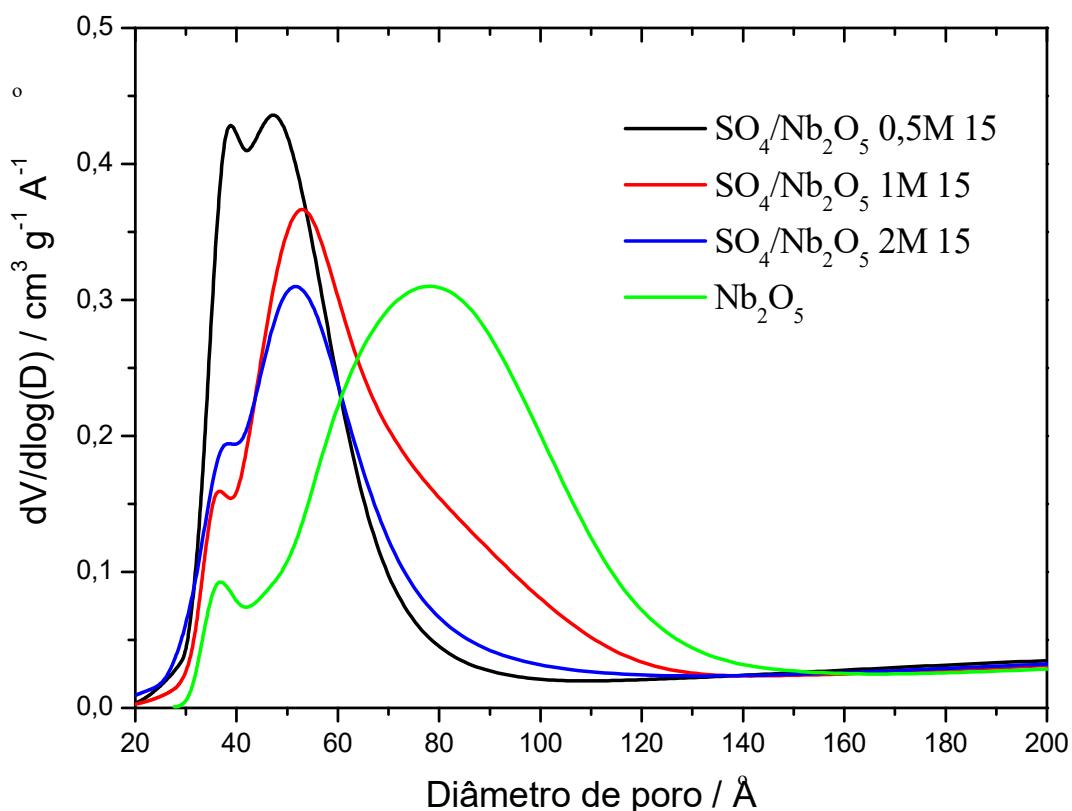


Fonte: O autor, 2021.

No entanto, verifica-se, que o formato da isoterma da nióbia pura é bem distinto das isotermas das nióbias fosfatadas, indicando uma possível alteração da estrutura de poros com a fosfatação.

A Figura 13 apresenta a distribuição de volume de poros das amostras sulfatadas e da nióbia. A nióbia pura apresenta uma distribuição bimodal, com um pequeno máximo em torno de 35 Å e outro largo com máximo em 80 Å. As amostras sulfatadas também apresentam distribuição bimodal, mas com mesoporos mais estreitos que a nióbia pura, com os máximos em torno de 35 e 50 Å.

Figura 13 – Distribuição de volume de poros obtidos na dessorção do nitrogênio para as nióbias sulfatadas utilizando proporção 15 e para a nióbia

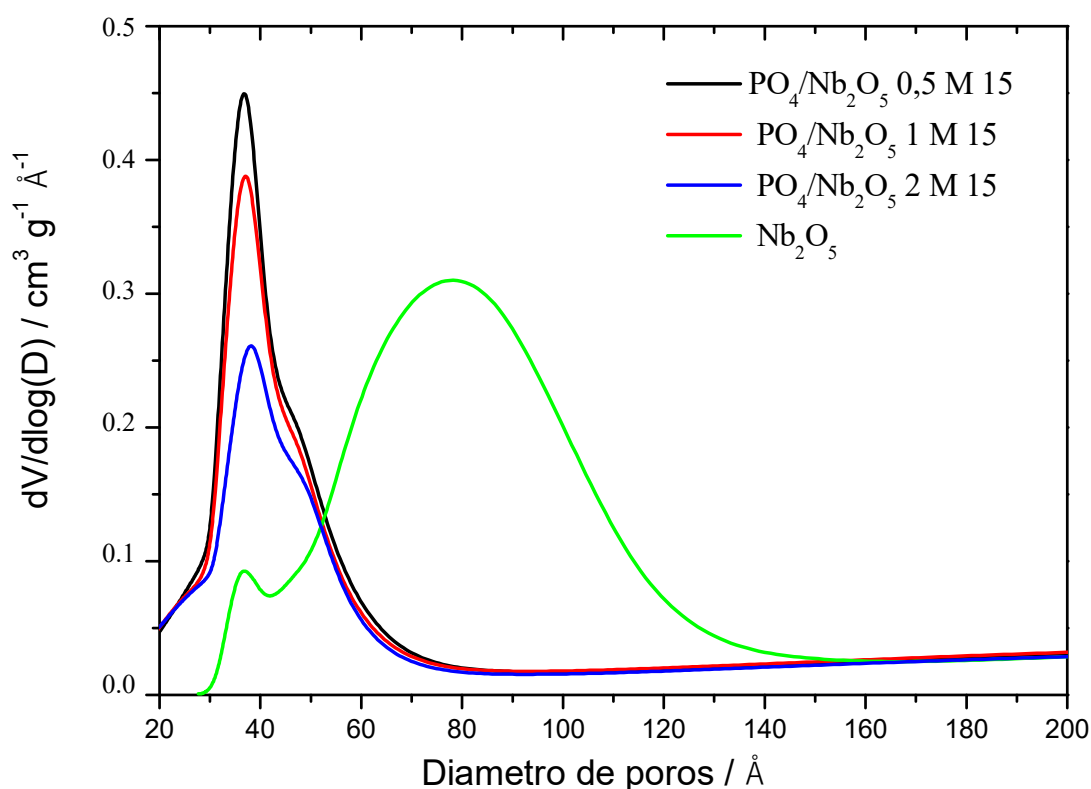


Fonte: O autor, 2021.

A distribuição de poros das amostras fosfatadas está mostrada na Figura 14, sendo possível verificar que estas amostras apresentam uma distribuição de volume de poros bastante estreita, em torno de 35 Å, e um ombro em torno de 50 Å.

Estes resultados indicam que tanto a sulfatação quanto a fosfatação geraram poros mais regulares em relação à nióbia pura, com diâmetros de poros semelhantes devido à distribuição mais estreita de mesoporos.

Figura 14 – Distribuição de volume de poros obtidos na dessorção do nitrogênio para as nióbias fosfatadas utilizando proporção 15 e para a nióbia



Fonte: O autor, 2021.

3.1.4 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

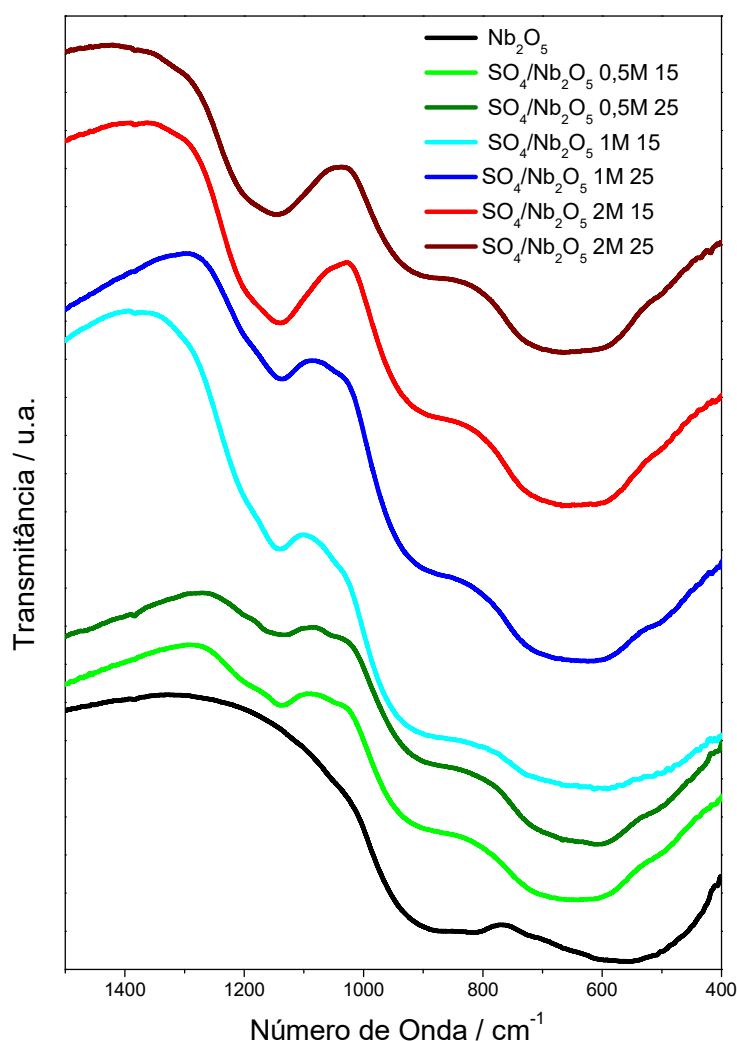
A Figura 15 apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho da nióbia pura e das nióbias sulfatadas obtidos na forma de pastilhas de KBr na região de interesse, de 1500 a 400 cm^{-1} . Os espectros completos podem ser encontrados na Figura 34 disponível no APÊNDICE D.

Fazendo uma análise comparativa dos espectros, é possível confirmar que com o procedimento de sulfatação houve a incorporação de enxofre na forma de espécies do tipo sulfato, pois na região entre 1000 e 1400 cm^{-1} , é possível observar

uma banda com máximo de absorção em 1140 cm^{-1} no espectro das amostras sulfatadas, sendo que esta banda não está presente no espectro da nióbia pura.

Segundo Pietre *et al.* (2010), nesta região aparecem as vibrações de ligações S-O e S=O, por isso é possível confirmar a existência de espécies contendo enxofre nas amostras sulfatadas.

Figura 15 – Espectros de absorção na região do Infravermelho dos catalisadores sulfatados e da nióbia pura, de 1500 a 400 cm^{-1}



Fonte: O autor, 2021.

Além das bandas atribuídas aos grupos sulfato é também possível observar as bandas presentes na nióbia pura.

Estes espectros de FTIR são compatíveis com a presença de grupos HSO_4^- superficiais ligados à nióbia, e estão em acordo com resultados teóricos obtidos

através da teoria do funcional da densidade (DFT) por um grupo colaborador (ROCHA *et al.*, 2017). Nestes cálculos, considerou-se uma *slab* da nióbia com estrutura ortorrômbica, muito próxima da TT-Nb₂O₅ verificada por nossos resultados de DRX, cuja superfície era parcialmente hidroxilada, ou seja, existiam algumas hidroxilas superficiais. Este procedimento foi realizado porque sabe-se que a nióbia apresenta sítios de Brønsted, mesmo calcinada a 500 °C. Então grupos HSO₄⁻ foram adicionados a esta superfície e o cálculo permitiu otimização da estrutura, indicando que estes grupos ficavam ligados à superfície por meio de um átomo de oxigênio, caracterizando um sulfato monodentado, mas também se ligava a um átomo de hidrogênio de uma hidroxila superficial, a uma distância de cerca de 1,56 Å. A banda de absorção no infravermelho mais intensa obtida por meio dos cálculos teóricos, em 1125 cm⁻¹, está em acordo com um máximo de absorção no espectro obtido, em 1138 cm⁻¹, indicando que os grupos sulfato presentes na superfície destas nióbias sulfatadas sejam, pelo menos em parte, devido a estas espécies HSO₄⁻.

A Figura 16 apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho da nióbia pura, das nióbias fosfatadas e do fosfato de nióbio na região de 1500 a 400 cm⁻¹. Os espectros completos podem ser encontrados na Figura 35 disponível no APÊNDICE E.

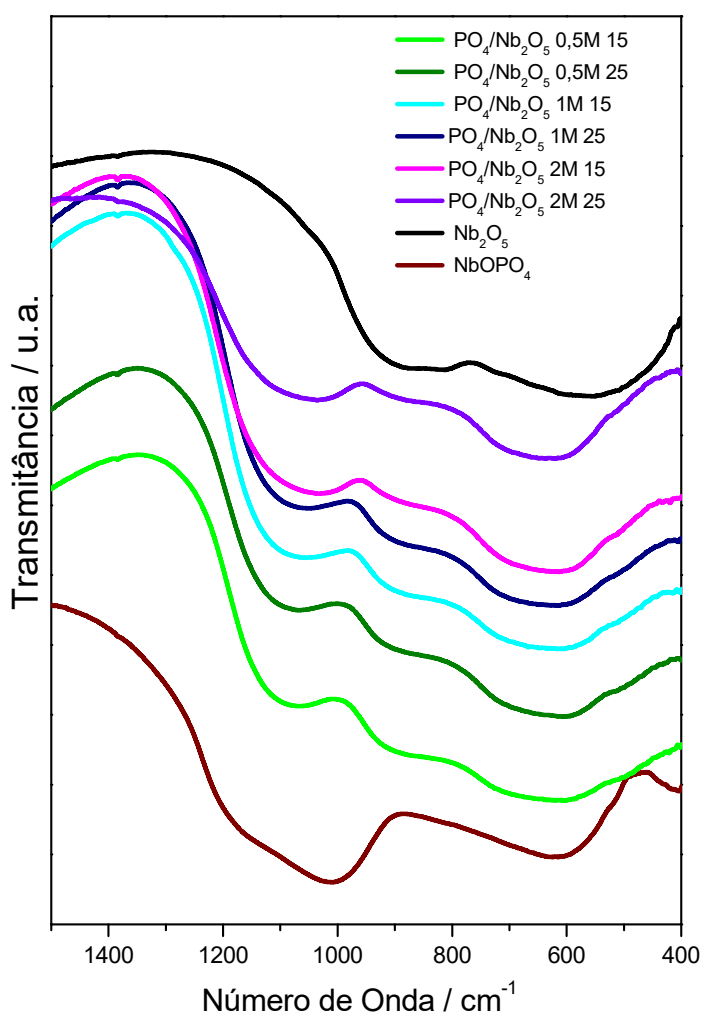
Fazendo uma análise comparativa dos espectros, é possível confirmar que, com o procedimento de fosfatação, houve a incorporação de fósforo na forma de espécies do tipo fosfato. Na região entre 960 e 1100 cm⁻¹, é possível observar uma banda larga, com máximo de absorção em torno de 1060 cm⁻¹, nos espectros das amostras fosfatadas, sendo que esta banda não está presente no espectro da nióbia pura.

Segundo Pietre *et al.* (2010), nesta região aparecem as vibrações de ligações P-O e P=O, por isso é possível confirmar a existência de espécies contendo fósforo nas amostras fosfatadas. O fosfato de nióbia apresenta bandas atribuídas ao estiramento simétrico e antissimétrico de grupos P-O em cerca de 1020 e 1200 cm⁻¹, em acordo com resultados da literatura (DE LA CRUZ *et al.*, 2010).

Assim como verificado com as amostras sulfatadas, os espectros das amostras fosfatadas estão em acordo com a existência de grupos H₂PO₄ propostos por meio de cálculos teóricos através da teoria do funcional da densidade (DFT) realizados em colaboração (ROCHA *et al.*, 2019). Segundo as otimizações de estrutura realizadas considerando grupos superficiais fosfatos na superfície de

nióbias parcialmente hidroxiladas, espécies H_2PO_4 monodentadas ficam ligadas a um átomo de oxigênio, mas também se forma uma ligação hidrogênio com uma hidroxila das vizinhanças, com distância de ligação de 1,394 Å. A larga banda que aparece em 1060 cm^{-1} nos espectros experimentais está em acordo com os resultados teóricos obtidos por este grupo de colaboradores, devido a uma banda em 1057 cm^{-1} nos espectros simulados destas espécies fosfato monodentadas.

Figura 16 – Espectros de absorção na região do Infravermelho dos catalisadores fosfatados, do fosfato de nióbio e da nióbia pura, de 1500 a 400 cm^{-1}



Fonte: O autor, 2021.

3.1.5 Dessorção Termoprogramada de Amônia adsorvida (TPD de NH₃)

Todos os catalisadores foram analisados por TPD de amônia adsorvida para estudo de acidez. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 7.

Observa-se que os tratamentos de sulfatação e de fosfatação aumentaram muito a acidez da nióbia, pois as nióbias sulfatadas e fosfatadas apresentam uma densidade de sítios ácidos muito maiores que a nióbia pura.

Outra observação importante é que, de modo geral, as nióbias sulfatadas apresentam uma maior densidade de sítios ácidos que as nióbias fosfatadas. Aumentando-se a concentração das soluções ácidas de 0,5 M para 1 M observa-se um aumento da densidade de sítios ácidos, mas ao se aumentar a concentração para 2 M, a acidez diminui, demonstrando que este parâmetro passa por um máximo de densidade em concentrações iguais a 1 M para ambas as soluções.

Tabela 7 – Resultados de TPD de Amônia (densidade de sítios ácidos)

| Catalisador | NH₃ quimissorvido (mmol/g_{cat}) |
|--|--|
| Nb ₂ O ₅ | 82 |
| SO ₄ ⁻ /Nb ₂ O ₅ 0,5M 15 | 196 |
| SO ₄ /Nb ₂ O ₅ 0,5M 25 | 212 |
| SO ₄ /Nb ₂ O ₅ 1M 15 | 209 |
| SO ₄ /Nb ₂ O ₅ 1M 25 | 213 |
| SO ₄ /Nb ₂ O ₅ 2M 15 | 190 |
| SO ₄ /Nb ₂ O ₅ 2M 25 | 158 |
| PO ₄ /Nb ₂ O ₅ 0,5M 15 | 126 |
| PO ₄ /Nb ₂ O ₅ 0,5M 25 | 178 |
| PO ₄ /Nb ₂ O ₅ 1M 15 | 140 |
| PO ₄ /Nb ₂ O ₅ 1M 25 | 177 |
| PO ₄ /Nb ₂ O ₅ 2M 15 | 112 |
| PO ₄ /Nb ₂ O ₅ 2M 25 | 149 |
| NbOPO ₄ | 126 |

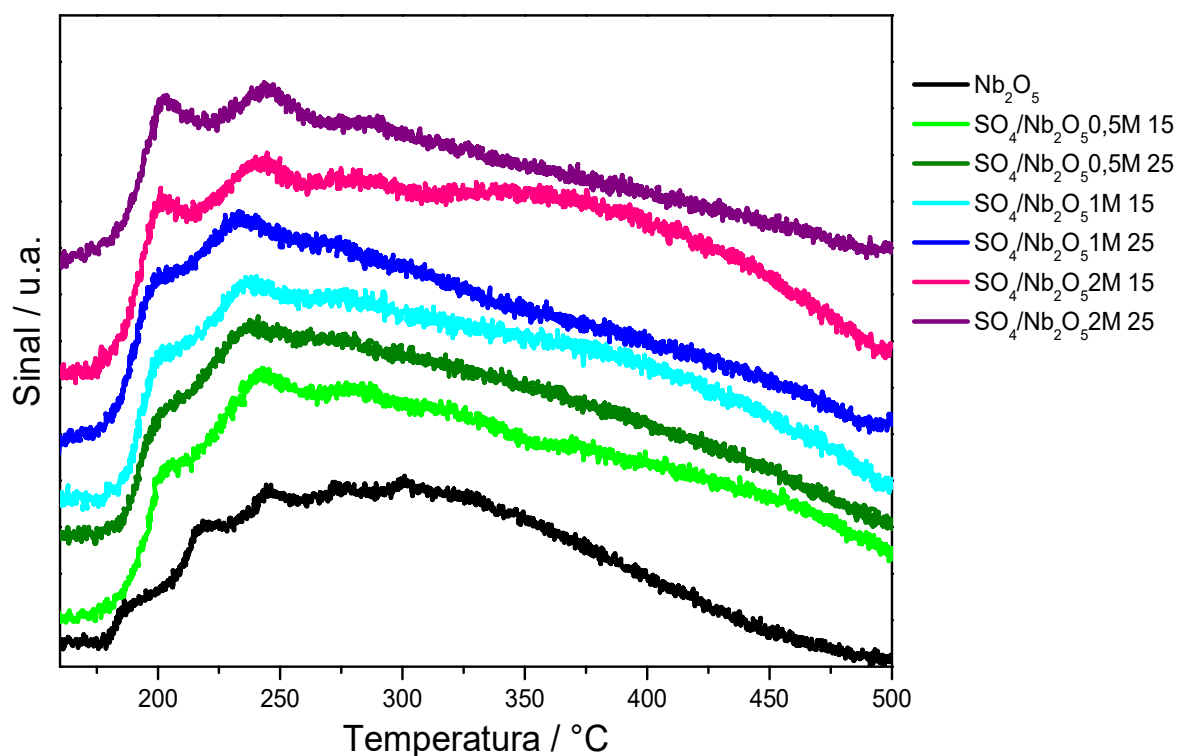
Em relação à proporção entre sólido e solução ácida, verificou-se que o aumento da quantidade de solução causa um aumento da densidade de sítios ácidos, com exceção da amostra $\text{SO}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 2M, em que ao se aumentar a proporção de 15 para 25 gerou-se um decréscimo de acidez.

Na Figura 17, estão apresentados os perfis de TPD de amônia dos catalisadores de nióbias sulfatadas e da nióbia pura.

Para analisar os perfis de dessorção de amônia é importante considerar que, quanto menor a temperatura de dessorção, mais fraco é o sítio ácido. Alguns autores consideram que amônia adsorvida em sítios fracos dessorvem até $300\text{ }^\circ\text{C}$ e acima desta temperatura tem-se resposta relativa a sítios fortes (HUANG *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2015).

Os perfis das amostras são semelhantes entre si, mas, nitidamente, apenas para a nióbia pura o sinal volta para a linha base antes de $500\text{ }^\circ\text{C}$, o que indica que esta amostra tem menos sítios ácidos fortes que as amostras sulfatadas.

Figura 17 – Perfis de TPD de NH_3 de todos os catalisadores sulfatados e do Nb_2O_5



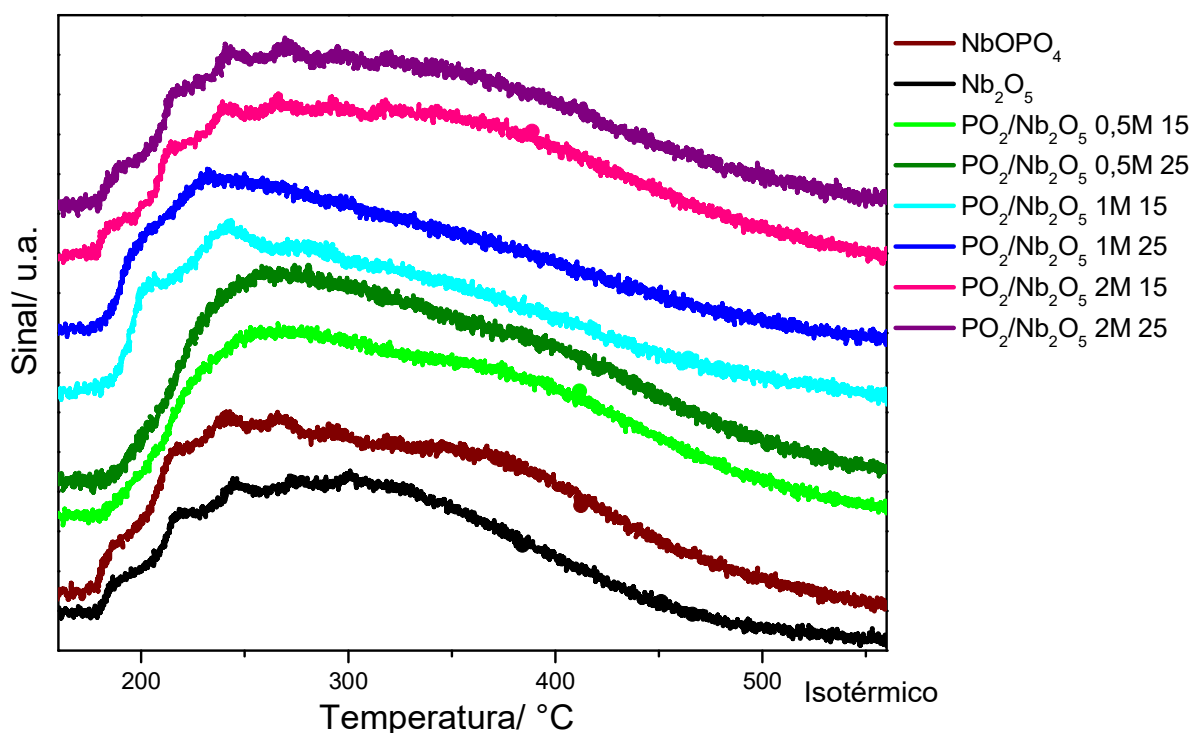
Fonte: O autor, 2021.

Nas amostras sulfatadas é possível distinguir dois máximos de dessorção em torno de 200 e 242 °C e um terceiro menos nítido em 290 °C, todos relativos a sítios ácido fracos. Os sinais caem de forma menos pronunciada com o aumento de temperatura para as três amostras sintetizadas usando uma menor proporção de solução em relação ao ácido nióbio, amostras 15, indicando que, nesta condição, obtém-se sólidos com maior densidade de sítios ácidos fortes.

Na Figura 18, estão apresentados os perfis de TPD de amônia dos catalisadores de nióbias fosfatadas, da nióbia pura e do fosfato de nióbio.

Os perfis da nióbia e do fosfato de nióbio são semelhantes, sendo que o sinal do experimento realizado com o fosfato cai apenas a uma temperatura mais elevada, indicando que este material apresenta uma maior densidade de sítios ácidos fortes que a nióbia.

Figura 18 – Perfis de TPD de NH₃ de todos os catalisadores fosfatados, Nb₂O₅ e NbOPO₄



Fonte: O autor, 2021.

Por outro lado, as nióbias fosfatadas apresentam perfis bastante distintos entre si, dependendo da concentração de solução de ácido fosfórico utilizada. Os sólidos obtidos com solução mais diluída, 0,5 M, apresentam perfis semelhantes

com dois máximos pouco definidos, um em aproximadamente 260 °C e outro em 400 °C, o primeiro indicando a presença de sítios ácidos mais fracos e o outro de sítios fortes. Já as amostras obtidas com solução 1 M de H₃PO₄ apresentam três máximos de dessorção em torno de 200, 240 e 280 °C e os sinais caem de forma mais acentuada com o aumento de temperatura indicando que estas amostras apresentam uma maior densidade de sítios fracos e uma menor densidade de sítios fortes que os sólidos obtidos com solução mais diluída. E por último, as duas amostras obtidas com as soluções ácidas mais concentradas, 2 M, apresentam perfis semelhantes entre si, apresentando uma distribuição de sítios ácidos desde aqueles com fraca força, dessorção em torno de 180 °C, até sítios muito fortes com amônia sendo dessorvida até 500 °C.

Todos os perfis de TPD foram analisados de modo a se estimar a quantidade relativa de moléculas adsorvidas em sítios de diferentes forças ácidas, dependendo da temperatura de dessorção de amônia. A amônia dessorvida até 250 °C foi classificada como sendo relativa aos sítios fracos, de 250 a 450 °C aos sítios de força intermediária e de 450 a 550 °C aos sítios fortes, utilizando um critério semelhante ao usado por Fernandes et al. (2012). Os resultados obtidos por meio de integração nestas faixas de temperatura estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Resultados de distribuição da força ácida de sítios por TPD de Amônia

| Catalisador | Fração de sítios ácidos (%) | | |
|---|-----------------------------|----------------|--------|
| | Fracos | Intermediários | Fortes |
| Nb ₂ O ₅ | 20,6 | 65,7 | 13,7 |
| SO ₄ /Nb ₂ O ₅ 0,5M 15 | 21,4 | 57,3 | 21,3 |
| SO ₄ /Nb ₂ O ₅ 0,5M 25 | 24,8 | 59,8 | 15,4 |
| SO ₄ /Nb ₂ O ₅ 1M 15 | 23,2 | 56,8 | 20,0 |
| SO ₄ /Nb ₂ O ₅ 1M 25 | 28,3 | 52,2 | 19,5 |
| SO ₄ /Nb ₂ O ₅ 2M 15 | 24,0 | 54,2 | 21,8 |
| SO ₄ /Nb ₂ O ₅ 2M 25 | 28,4 | 50,9 | 20,7 |
| PO ₄ /Nb ₂ O ₅ 0,5M 15 | 16,3 | 58,4 | 25,3 |
| PO ₄ /Nb ₂ O ₅ 0,5M 25 | 15,1 | 59,0 | 25,9 |
| PO ₄ /Nb ₂ O ₅ 1M 15 | 23,8 | 57,0 | 19,2 |

| | | | |
|---|------|------|------|
| PO ₄ /Nb ₂ O ₅ 1M 25 | 22,8 | 58,4 | 18,8 |
| PO ₄ /Nb ₂ O ₅ 2M 15 | 16,2 | 55,4 | 28,4 |
| PO ₄ /Nb ₂ O ₅ 2M 25 | 17,4 | 55,9 | 26,7 |
| NbOPO ₄ | 20,7 | 56,3 | 23,0 |

Fonte: O autor, 2021.

Verifica-se que todos os materiais têm uma predominância de sítios ácidos de força intermediária, com totais acima de 50% dos sítios, em todos os casos. A nióbia pura apresenta a menor fração de sítios ácidos fortes dentre todos os materiais e, de modo geral, os catalisadores sulfatados apresentam uma maior fração de sítios fracos que os fosfatados. No entanto, em relação às condições de tratamento, tanto de sulfatação quanto de fosfatação, não foi possível encontrar uma correlação clara entre as variações empregadas e a distribuição de força ácida.

3.1.6 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Piridina adsorvida (DRIFTS-py).

A piridina tem sido a molécula sonda mais utilizada para o estudo de acidez de materiais sólidos, sobretudo de catalisadores. Esta molécula sonda interage de diferentes formas com centros ácidos de Lewis (LAS, do inglês *Lewis Acid Site*) e Brönsted (BAS, do inglês *Brönsted Acid Site*), sendo que com este último verifica-se a formação do íon piridínio (ROCHA *et al.*, 2008; ROCHA *et al.*, 2006)

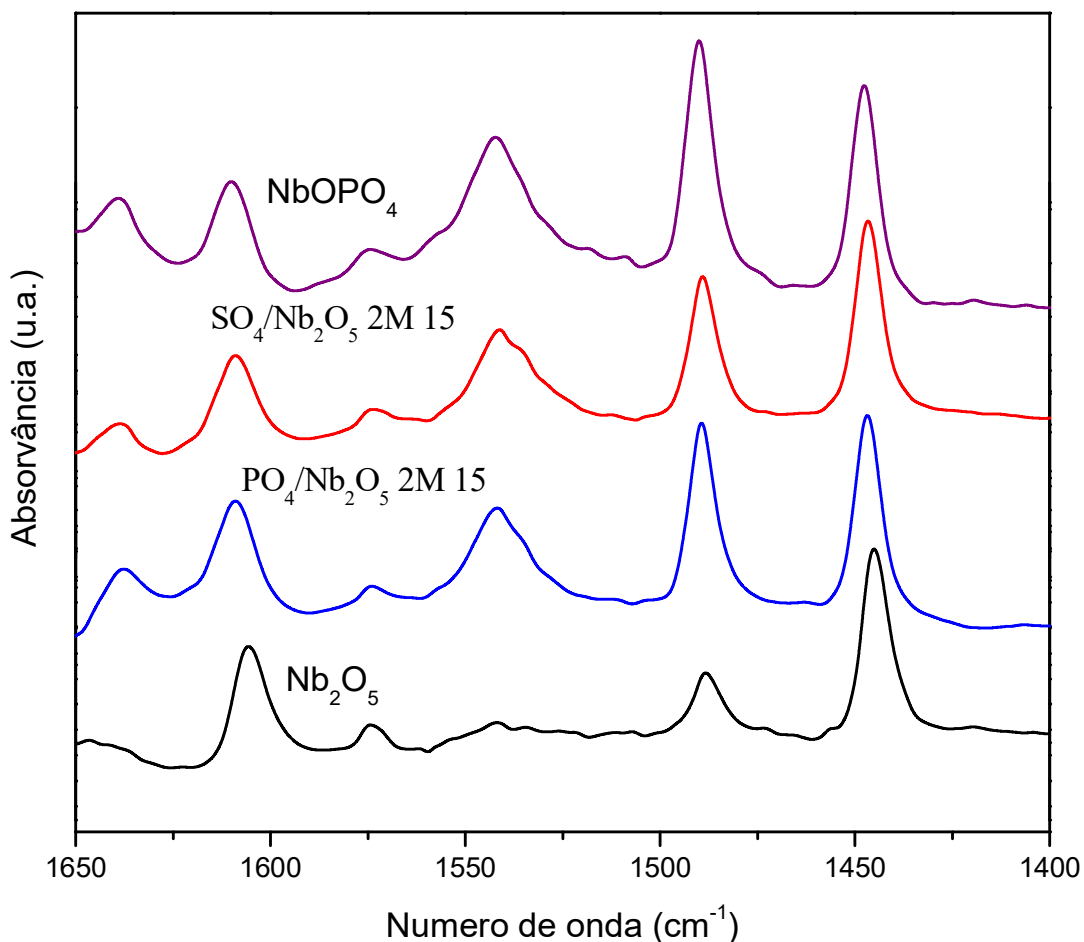
As bandas que aparecem em torno de 1450 cm⁻¹ são atribuídas ao modo vibracional ν_{19b} (CN) relativas à piridina adsorvida em centros ácidos de Lewis, enquanto a mesma banda aparece em torno de 1540 cm⁻¹ no íon piridínio. Por outro lado, a banda típica do modo ν_{19a} (CN) aparece em torno de 1490 cm⁻¹, independentemente da natureza do sítio ácido, sendo, portanto, relativa ao somatório dos centros de Brönsted e de Lewis. O modo ν_{8a} (CC) aparece na faixa de 1600 a 1625 cm⁻¹ para LAS e 1638 cm⁻¹ para BAS. Já bandas atribuídas ao modo ν_{8b} (CC) surgem em 1575 cm⁻¹ para LAS e entre 1610 e 1620 cm⁻¹ para BAS (ROCHA *et al.*, 2008; ROCHA *et al.*, 2006).

Deste modo, a técnica de espectroscopia por reflectância difusa no infravermelho médio com transformada de Fourier (DRIFTS) com adsorção de piridina foi utilizada para identificar os sítios ácidos de Brønsted e de Lewis presentes em apenas quatro amostras, devido à impossibilidade de realização da análise em todos os catalisadores. Selecionou-se, então, amostras representativas, sendo elas a nióbia pura, o fosfato de nióbio, uma nióbia sulfatada e uma nióbia fosfatada.

Na Figura 19, são apresentados os espectros de infravermelho, na faixa de 1650 a 1400 cm^{-1} , para as amostras $\text{SO}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 2M 150, $\text{PO}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 2M 150, Nb_2O_5 e NbOPO_4 , após tratamento térmico, sob vácuo, a 150 °C, das amostras com piridina adsorvida.

Para todas as amostras estudadas, observa-se a presença de bandas em torno de 1541 cm^{-1} , típicas de piridina adsorvida em sítios ácidos de Brønsted (BAS, do inglês *Brønsted Acid Site*), a 1445-1448 cm^{-1} , correspondente à piridina coordenada aos sítios ácidos de Lewis (LAS, do inglês *Lewis Acid Site*), e a 1490 cm^{-1} , correspondente à adsorção em sítios de Brønsted e de Lewis.

Figura 19 – Espectros DRIFTS de piridina adsorvida nos catalisadores estudados



Fonte: O autor, 2021.

Os espectros foram normalizados de modo que a banda em torno de 1445 cm⁻¹, atribuída a sítios ácidos de Lewis, tivessem mesma intensidade. No entanto, apesar de não ser possível obter as quantidades de sítios ácidos por massa de sólido, pois as análises foram realizadas em modo DRIFTS, calculou-se a razão entre as quantidades de BAS e LAS. Os cálculos foram realizados considerando as áreas das bandas em torno de 1540 e 1445 cm⁻¹ de cada espectro, relativas à piridina adsorvida nos BAS e LAS, respectivamente. Os resultados de áreas obtidos por integração das referidas bandas e a razão BAS/LAS estão apresentados na Tabela 9.

Deste modo é possível concluir que tanto o catalisador fosfatado quanto o sulfatado apresentam uma quantidade muito maior de sítios ácidos de Brønsted em relação ao de Lewis do que a nióbia, devido à elevada razão BAS/LAS para estes materiais funcionalizados. Este resultado era esperado, pois foram formados grupos

hidrogenofosfato e hidrogenossulfato na superfície da nióbia com os tratamentos ácidos, como desejado. Também vale a pena ressaltar a grande quantidade de sítios de Brønsted no fosfato de nióbio, resultado que está em acordo com a literatura.

Tabela 9 – Resultados de razão sítios ácidos de Brønsted e Lewis (BAS/LAS) obtidos por DRIFTS de piridina adsorvida

| Catalisador | Área BAS | Área LAS | BAS/LAS |
|---|-----------------|-----------------|----------------|
| Nb ₂ O ₅ | 0,603 | 1,853 | 0,33 |
| SO ₄ /Nb ₂ O ₅ 2M 15 | 2,508 | 1,983 | 1,26 |
| PO ₄ /Nb ₂ O ₅ 2M 15 | 1,160 | 1,356 | 0,86 |
| NbOPO ₄ | 1,456 | 1,059 | 1,37 |

Fonte: O autor, 2021.

3.2 Testes catalíticos

3.2.1 Esterificação do ácido acético com etanol

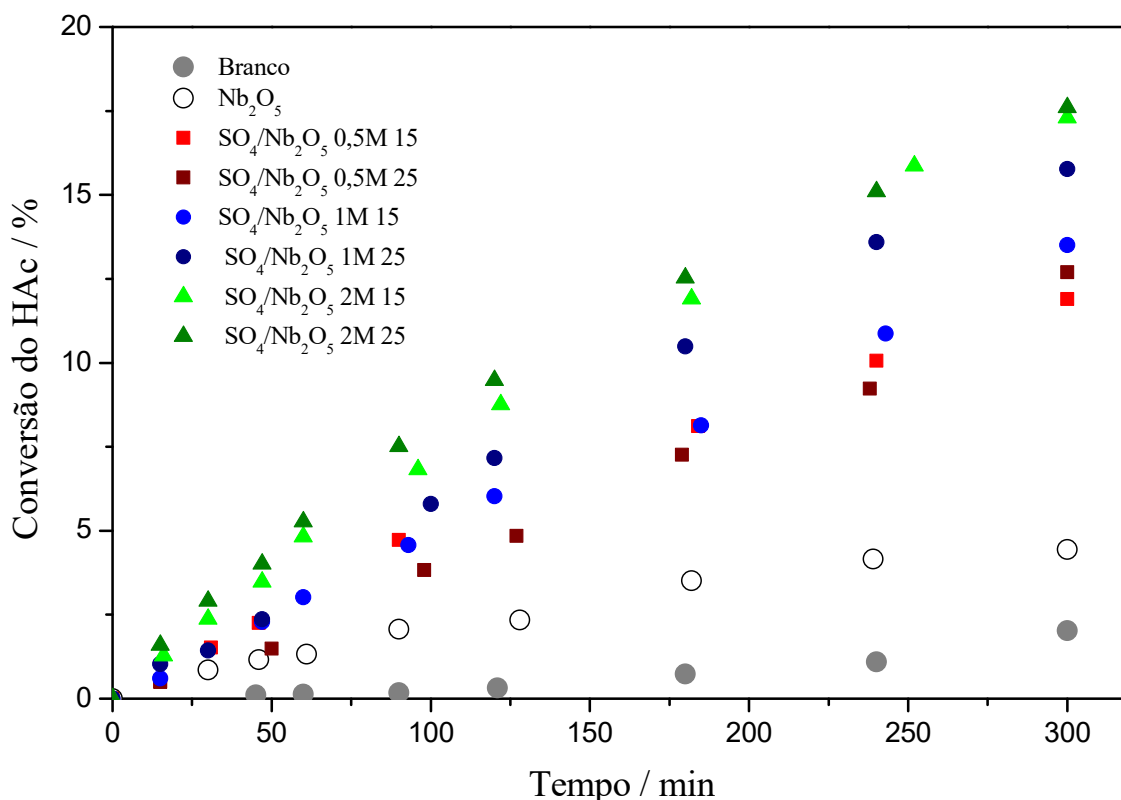
Todos os catalisadores sintetizados foram avaliados na esterificação do ácido acético com etanol. Os resultados correspondentes a média dos valores obtidos nos testes em triplicata de esterificação do ácido acético utilizando a nióbia e os catalisadores sulfatados estão apresentados na Figura 20, além do teste em branco sem catalisador. Optou-se por trabalhar com valores de conversão baixos, valores próximos dos esperados para reator diferencial, para se evitar efeitos de nivelamento, e, assim, ser possível verificar melhor as diferenças entre os desempenhos dos catalisadores. Quando as condições reacionais em reatores de batelada levam a conversões muito elevadas no início da reação, próximas da conversão de equilíbrio torna-se mais difícil comparar o desempenho de catalisadores diferentes, pois eles acabam por apresentar conversões elevadas e próximas, e a este efeito chama-se de nivelamento. Numa etapa seguinte, torna-se

interessante estudar as condições reacionais para aumentar os valores de conversão final, de modo a se alcançar a conversão de equilíbrio rapidamente, o que é industrialmente interessante.

Em relação aos resultados da Figura 20, observa-se que a reação ocorre mesmo na ausência de catalisador, mas a conversão é muito maior na presença dos sólidos testados. Neste conjunto de catalisadores, a nióbia é o menos ativo, indicando que o tratamento de sulfatação aumenta muito a atividade da nióbia. Estes resultados estão em concordância com os resultados de caracterização, pois a sulfatação aumentou a área específica e a acidez da nióbia.

Outra observação importante é que o aumento da concentração da solução de ácido sulfúrico gerou materiais mais ativos, mas a proporção sólido:solução usada no tratamento afetou pouco a atividade dos materiais obtidos.

Figura 20 – Resultados de conversão do ácido acético, com o tempo, na esterificação a 60 °C, com os catalisadores sulfatados e a nióbia pura

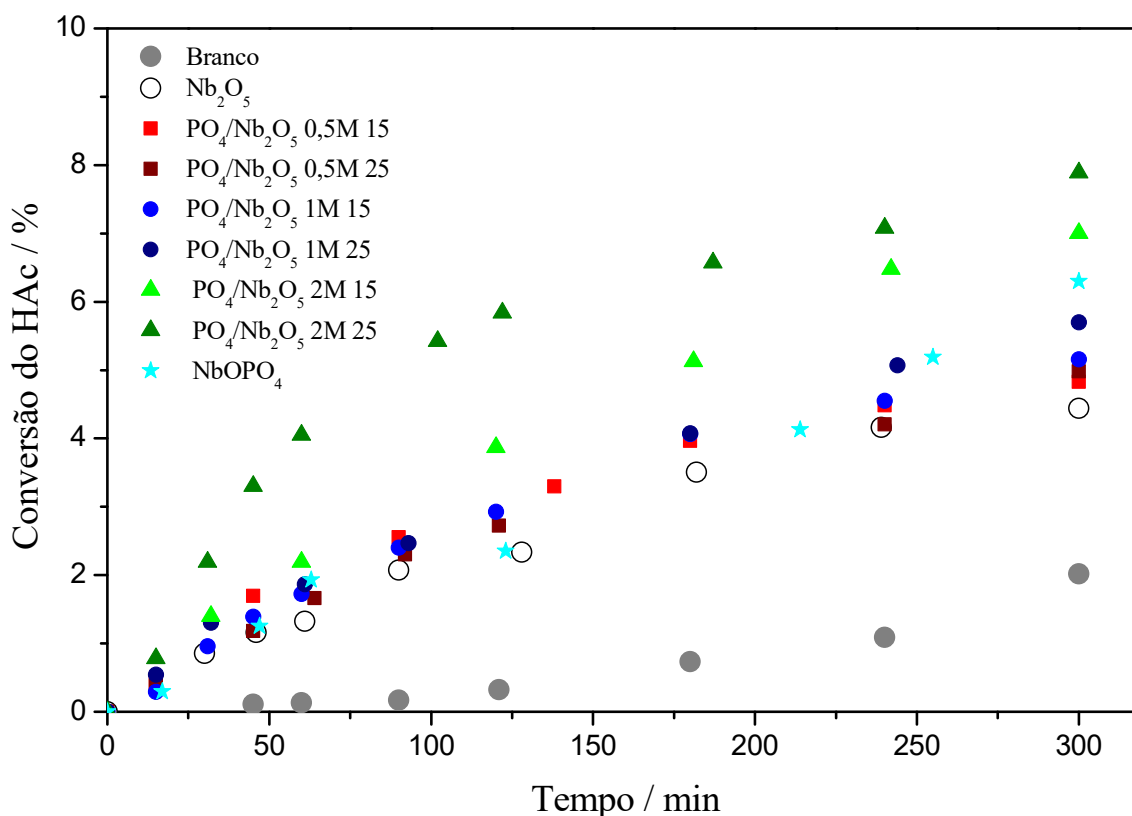


Fonte: O autor, 2021.

Os resultados correspondentes a média dos valores obtidos nos testes em triplicata de atividade com o tempo das nióbias fosfatadas e do fosfato de nióbio

estão apresentados na Figura 21. Estes catalisadores são menos ativos do que os sulfatados, sendo que as atividades são muito próximas da atividade da nióbia pura. Assim como ocorreu com os sólidos sulfatados, aumentando-se a concentração da solução de ácido fosfórico usado na síntese, materiais mais ativos foram gerados. Estes resultados estão em acordo com o obtido para o fosfato de nióbio que apresenta atividade apenas moderada.

Figura 21 – Resultados de conversão do ácido acético, com o tempo, na esterificação a 60 °C com os catalisadores fosfatados, o fosfato de nióbio e a nióbia pura



Fonte: O autor, 2021.

Todos os valores de conversão após 5 h de reação de esterificação estão resumidos na Tabela 10, tornando mais fácil a comparação entre os sólidos. Fica evidente que as nióbias sulfatadas são muito mais ativas que a nióbia pura, o fosfato de nióbio e as nióbias fosfatadas.

Outra observação que fica mais clara ao analisar as conversões finais de todos os materiais é que os óxidos funcionalizados obtidos com uma maior

proporção de solução ácida para sólido (25) são mais ativos do que com uma proporção menor (15) Esta diferença aumenta quando se aumenta a concentração do ácido fosfórico, enquanto para o ácido sulfúrico a diferença é maior no caso da solução 1M. No entanto, para estes materiais investigados, este aumento de atividade ao se aumentar a quantidade de solução ácida no tratamento é pequeno, e portanto pode-se considerar que não representou um ganho tão grande a ponto de se considerar o uso de uma maior quantidade de reagentes, nestas proporções. A identificação das razões para este aumento também não é simples, mas este resultado aponta no sentido de que este parâmetro influencia nas características do catalisador obtido e merece investigação sistemática ao se sintetizar óxidos funcionalizados por tratamento com soluções ácidas, provavelmente usando-se um planejamento de experimentos.

Tabela 10 – Resultados de conversão do ácido acético, após 5 h de esterificação, a 60 °C e 1 % em massa de todos os catalisadores

| Catalisador | Conversão de HAc (%) |
|--|-----------------------------|
| ---- | 2,0 |
| Nb ₂ O ₅ | 4,4 |
| SO ₄ ⁻ /Nb ₂ O ₅ 0,5M 15 | 11,9 |
| SO ₄ /Nb ₂ O ₅ 0,5M 25 | 12,7 |
| SO ₄ /Nb ₂ O ₅ 1M 15 | 13,5 |
| SO ₄ /Nb ₂ O ₅ 1M 25 | 15,8 |
| SO ₄ /Nb ₂ O ₅ 2M 15 | 17,3 |
| SO ₄ /Nb ₂ O ₅ 2M 25 | 17,6 |
| PO ₄ /Nb ₂ O ₅ 0,5M 15 | 4,8 |
| PO ₄ /Nb ₂ O ₅ 0,5M 25 | 5,0 |
| PO ₄ /Nb ₂ O ₅ 1M 15 | 5,2 |
| PO ₄ /Nb ₂ O ₅ 1M 25 | 5,7 |
| PO ₄ /Nb ₂ O ₅ 2M 15 | 7,0 |
| PO ₄ /Nb ₂ O ₅ 2M 25 | 7,9 |
| NbOPO ₄ | 6,3 |

3.2.2 Testes de reuso na esterificação do ácido acético

Apenas a nióbia sulfatada e a fosfatada mais ativas quando se variou a concentração, mas usando-se a menor quantidade de solução, bem como o fosfato de nióbio e a nióbia pura foram submetidas ao reuso, nas mesmas condições reacionais, para verificar se ocorria desativação dos catalisadores. Escolheu-se os catalisadores mais ativos com uma menor proporção entre quantidades de solução e catalisador porque, como as diferenças de atividade foram pequenas, o uso de menor quantidade de reagentes na síntese de catalisadores é um fator econômica e ambientalmente favorável. Os resultados estão resumidos na Tabela 11 e, também, representados, graficamente, na Figura 22.

Tabela 11 – Resultados de reuso dos catalisadores na conversão do ácido acético a acetato de etila, a 60 °C, após 5 h de reação

| Catalisador | Conversão de HAc (%) | | |
|---|-----------------------------|--------|--------|
| | 1º Uso | 2º Uso | 3º Uso |
| Nb ₂ O ₅ | 4,4 | 4,0 | 3,8 |
| SO ₄ /Nb ₂ O ₅ 2M 15 | 17,3 | 9,3 | 5,2 |
| PO ₄ /Nb ₂ O ₅ 2M 15 | 7,0 | 5,9 | 5,0 |
| NbOPO ₄ | 6,3 | 6,2 | 6,0 |

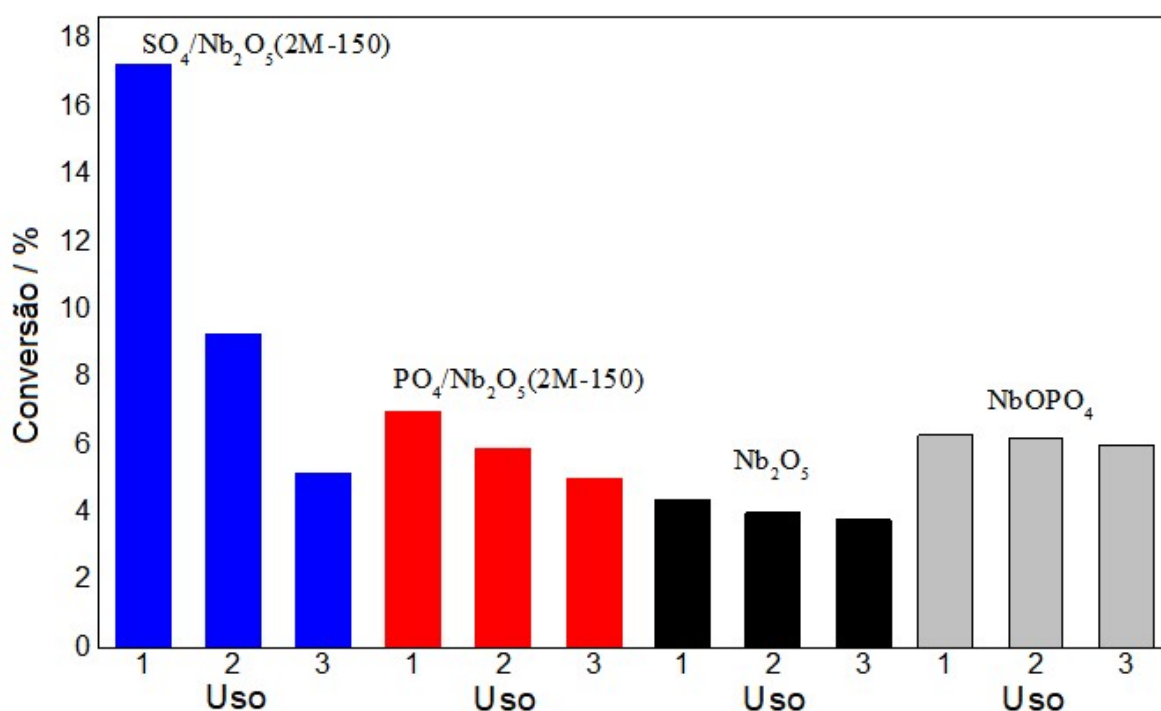
Fonte: O autor, 2021.

Observa-se, que tanto a nióbia quanto o fosfato de nióbio, apesar de converterem menos ácido acético que o catalisador sulfatado, apresentam atividades semelhantes às dos respectivos catalisadores virgens, mesmo após o terceiro uso.

Por outro lado, a nióbia sulfatada apresenta uma diminuição severa de atividade, convertendo apenas um terço do valor obtido com o catalisador novo, compatível com desativação. A nióbia fosfatada também sofre desativação, mas menos acentuada que o sólido sulfatado.

Dentre as possibilidades para este comportamento, um dos mais prováveis é a perda de grupos sulfato e fosfato por lixiviação, como observado para outros materiais (WANG *et al.*, 2020; LI; GONZALEZ, 1998). No entanto, não foi possível realizar análises químicas destes materiais pós-reação para verificar se houve diminuição dos teores de enxofre e fósforo após o uso e regeneração, o que confirmaria este processo de perda dos grupos sulfato e fosfato.

Figura 22 – Resultados de reuso dos catalisadores selecionados na conversão do ácido acético a 60 °C



Fonte: O autor, 2021.

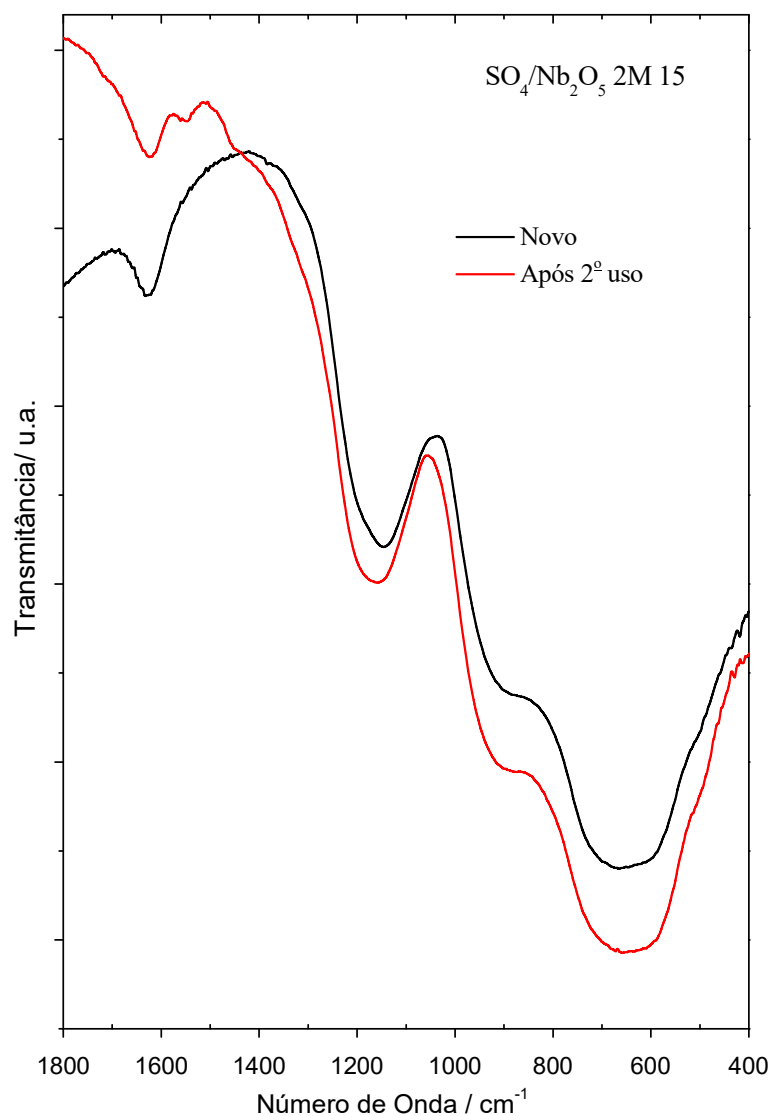
Outros mecanismos de desativação também são observados nestes tipos de catalisadores funcionalizados, além da perda dos grupos sulfato, como diminuição de acidez pela modificação da espécie sulfato superficial - como a formação de éster sulfato em reações de esterificação, perda de cristalinidade, diminuição de volume de poros, deposição de compostos carbonáceos como o coque (SHI; LI, 2014; SARAVANAN; TYAGI; BAJAJ, 2014; KIMA; GOODWIN JR; GALLOWAY, 2000).

No entanto, realizou-se análises por FTIR do catalisador SO₄/Nb₂O₅ 2M 15, original e após o segundo uso, e os espectros estão apresentados na Figura 23, na

região de interesse. Verifica-se uma banda em 1147 cm^{-1} típica de grupos sulfato, indicando que, mesmo que tenha ocorrido lixiviação, ainda existe uma quantidade significativa de enxofre na superfície do catalisador usado. No entanto, como este experimento foi realizado com as amostras na forma de KBr, não é possível obter resultados quantitativos.

No espectro da amostra usada, chama a atenção a presença de uma banda em 1548 cm^{-1} (SNELL; SHANKS, 2013), que não está presente no espectro da amostra virgem. Esta banda pode ser atribuída à presença de acetato, o que pode indicar que o ácido acético fica fortemente adsorvido na superfície do catalisador, na forma desprotonada. Esta forte adsorção do reagente pode ser responsável, parcialmente, pela desativação deste catalisador. Para verificar esta proposta, seria interessante realizar procedimentos diferentes de pré-tratamento antes do reuso, uma vez que, neste trabalho, os catalisadores utilizados foram apenas lavados com etanol e submetidos à secagem a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$.

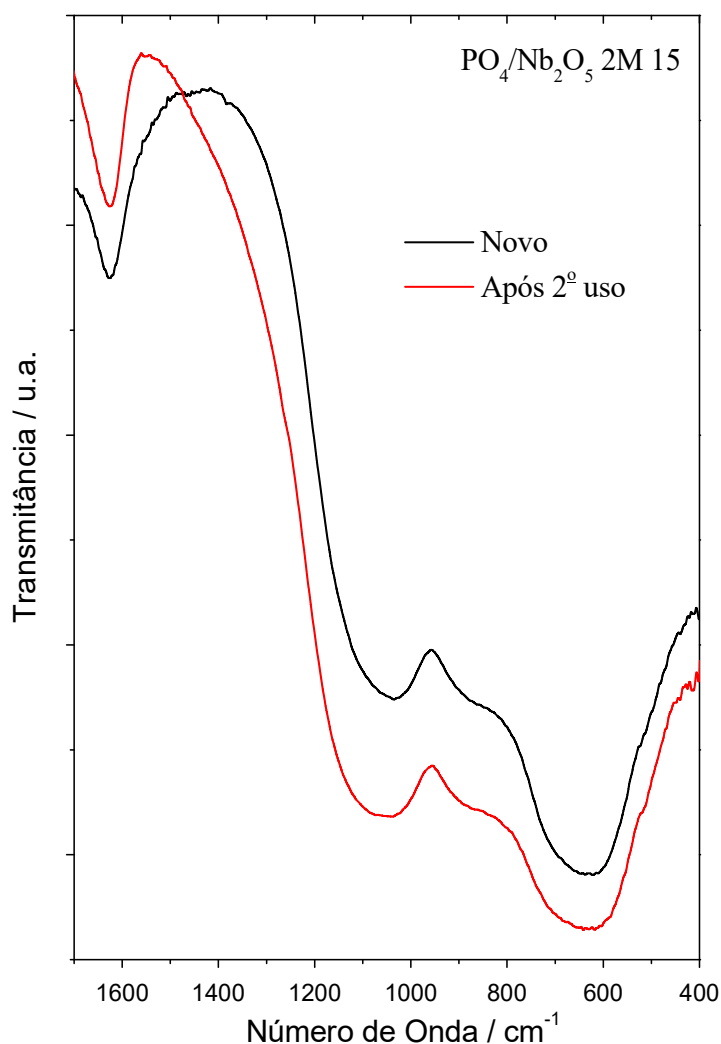
Figura 23 – Espectros de absorção na região do Infravermelho do $\text{SO}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 2M 15 virgem e após o segundo uso na região de 1500 a 400 cm^{-1}



Fonte: O autor, 2021.

Na Figura 24, é possível identificar que os espectros da amostra fosfatada $\text{PO}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 2M 15 virgem e após o segundo uso, na região de 1500 a 400 cm^{-1} , são muito semelhantes. Assim como se verificou com a amostra sulfatada, após o segundo uso ainda é possível observar uma banda intensa em torno de 1080 cm^{-1} , indicando a presença de grupos fosfatos, mesmo depois do segundo uso. Mas para afirmar que não ocorreu lixiviação alguma, seria essencial realizar a análise química para quantificação de fósforo. Mas, por meio deste resultado, é possível se afirmar que a amostra usada apresenta grupos fosfato em sua superfície, assim como na amostra original.

Figura 24 – Espectros de absorção na região do Infravermelho do $\text{PO}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 2M 15, virgem e após o segundo uso, na região de 1500 a 400 cm^{-1}



Fonte: O autor, 2021.

Estes catalisadores usados foram também submetidos à análise textural por adsorção/dessorção de nitrogênio e os resultados estão apresentados na Tabela 12. Nota-se que a nióbia sulfatada apresenta o mesmo valor de área específica que o sólido recém-sintetizado, mas, no caso da nióbia fosfatada, verificou-se uma redução de aproximadamente 20% após o segundo uso. Este resultado indica que a textura do sólido sulfatado foi mantida após as reações, nas condições utilizadas, mas, no caso do fosfatado, o meio reacional afeta a estrutura porosa do catalisador. É provável que o sólido seja parcialmente dissolvido e reprecipitado nos poros, causando diminuição da área.

Tabela 12 – Resultados de área específica obtida pelo método BET para o catalisador sulfatado e o fosfatado virgem e após o segundo uso

| Amostra | Área (m ² g ⁻¹) | |
|---|--|-------------|
| | Novo | Após 2° Uso |
| SO ₄ ²⁻ /Nb ₂ O ₅ 2M 15 | 60 | 56 |
| PO ₄ ²⁻ /Nb ₂ O ₅ 2M 15 | 70 | 54 |

Fonte: O autor, 2021.

Sendo assim, tendo em vista a impossibilidade de análise química dos catalisadores usados para estudo da desativação, é possível concluir que tanto a nióbia sulfatada quanto a fosfatada mantêm, pelo menos, parte de seus grupos funcionais e que os resultados apontam no sentido de que a nióbia sulfatada desativa, pelo menos em parte, devido à forte adsorção do ácido acético (indicada por IV) e a nióbia fosfatada por diminuição de área específica.

CONCLUSÕES

Foram sintetizadas, com sucesso, nióbias fosfatadas e sulfatadas de forma sistemática, por meio de tratamento com soluções ácidas com diferentes concentrações, pela primeira vez na literatura aberta.

Estes materiais apresentaram maior área e acidez que a nióbia original, indicando potencial para uso como catalisadores ácidos.

A incorporação de fósforo é mais favorável que a de enxofre nas condições empregadas, mas a pequena adsorção de enxofre já foi suficiente para gerar materiais com boas características para uso como catalisadores ácidos heterogêneos. Estes resultados indicam que o campo da síntese de nióbias sulfatadas ainda pode ser mais investigado para tentar aumentar a incorporação do enxofre em condições distintas.

As nióbias sulfatadas são muito mais ativas na esterificação do ácido acético com etanol do que as nióbias fosfatadas, que o fosfato de nióbio e que a nióbia pura. Estes resultados estão em acordo com os dados obtidos na caracterização destes materiais, pois a sulfatação aumentou tanto a área específica quanto a acidez em relação à nióbia mássica.

O aumento da concentração da solução de ácidos fosfórico e sulfúrico de 0,5 M a 2 M, usados na síntese, geraram materiais mais ativos para a reação estudada.

Os sólidos obtidos com uma maior proporção de solução ácida para sólido (25) são mais ativos do que com uma proporção menor (15). Esta diferença aumenta quando se eleva a concentração do ácido fosfórico, enquanto para o ácido sulfúrico a diferença é maior no caso da solução 1 M.

Em relação ao reuso, tanto a nióbia quanto o fosfato de nióbio, apesar de menos ativos, apresentaram atividades semelhantes as dos respectivos catalisadores virgens, mesmo após o terceiro uso. Por outro lado, as nióbias sulfatada e fosfatada apresentaram uma diminuição severa de atividade, compatível com desativação.

Nas análises por FTIR do catalisador $\text{SO}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 2M 15, original e após o segundo uso, verificou-se uma banda em 1147 cm^{-1} típica de grupos sulfato, indicando que, mesmo que tenha ocorrido lixiviação, ainda existe uma quantidade

significativa de enxofre na superfície do catalisador usado. Por outro lado, somente no espectro da amostra usada detectou-se a presença de acetato, indicando que o ácido acético ficou fortemente adsorvido na superfície do catalisador, podendo ser responsável, parcialmente, pela desativação deste catalisador.

Os espectros da amostra fosfatada $\text{PO}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 2M 15, virgem e após o segundo uso, foram muito semelhantes. Mesmo após o segundo uso, ainda foi possível observar uma banda intensa em torno de 1080 cm^{-1} , indicando a presença de grupos fosfatos, assim como na amostra original.

Os catalisadores usados foram também submetidos à análise textural por adsorção/dessorção de nitrogênio. A nióbia sulfatada apresentou o mesmo valor de área específica que o sólido recém-sintetizado, mas na nióbia fosfatada, verificou-se uma redução de aproximadamente 20% da área após o segundo uso. Esta observação indica que a textura do sólido sulfatado foi mantida após as reações, nas condições utilizadas, mas, no caso do fosfatado, o meio reacional afetou a estrutura porosa do catalisador.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Testar as nióbias sulfatadas e fosfatadas mais ativas em diferentes temperaturas, proporções de álcool:ácido acético e percentagens de catalisadores para estudo cinético e verificação da influência destes parâmetros reacionais na conversão do ácido acético.

- Investigar outras condições de síntese do catalisador para tentar se obter nióbias sulfatadas com maiores teores de enxofre e que sejam mais resistentes à desativação nas condições reacionais empregadas.

- Sintetizar nióbias fosfatadas e sulfatadas a partir de outras fontes de fosfato e sulfato, a fim de obter materiais com um melhor desempenho catalítico na reação de interesse.

- Realizar experimentos em diferentes condições de incorporação de grupos sulfatos a nióbia, variando-se a concentração da solução e o tempo de contato, a fim de investigar o motivo da incorporação de enxofre ter sido pequena na condição deste trabalho.

- Realizar os testes catalíticos com bio-óleo usando diferentes catalisadores e condições reacionais e desenvolver uma metodologia de análise química adequada para acompanhamento desta reação catalítica.

REFERÊNCIAS

- ALHASSAN, F. H.; RASHID, U.; AL-QUBAISI, M. S.; RASEDEE, A.; TAUFIQ-YAP, Y. H. The effect of sulfate contents on the surface properties of iron–manganese doped sulfated zirconia catalysts. *Powder Technology*, v. 253, p. 809-813, 2014.
- ALVAREZ, J.; LOPEZ, G.; AMUTIO, M.; ARTETXE, M.; BARBARIAS, I.; ARREGI, A.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Characterization of the bio-oil obtained by fast pyrolysis of sewage sludge in a conical spouted bed reactor. *Fuel Processing Technology*, v. 149, p. 169-175, 2016.
- ANDERSON, J. S.; BROWNE, J. M.; CHEETHAM, A. K.; VON DREELE, R.; HUTCHISON J. L.; LINCOLN, F. J.; BEVAN, D. J. M.; STRAEHLE, J. Point defects and extended defects in niobium oxides. *Nature*, v. 243, p. 81-83, 1973.
- ARATA, K. Preparation of superacids by metal oxides for reactions of butanes and pentanes. *Applied Catalysis A: General*, v. 146, p. 3-32, 1996.
- B. FILHO, D. A.; FRANCO, D. W.; A. FILHO, P. P.; ALVES, O. L. Niobia films: surface morphology, surface analysis, photoelectrochemical properties and crystallization process. *Journal of Materials Science*, v. 33, n.10, p.2607-2616, 1998.
- BACH, D. *EEL. Investigations of stoichiometric niobium oxides and niobium-based capacitors*. 2009. 210 f. Dissertation (Doktors der Naturwissenschaften) - Fakultät für Physik, Universität Karlsruhe, Karlsruhe, 2009.
- BACH, D.; SCHNEIDER, R.; GERTHSEN, D. EELS of niobium and stoichiometric niobium-oxide phases - part II: quantification. *Microscopy and Microanalysis*, v.15, p. 524-538, 2009.
- BACH, D.; STÖRMER, H.; SCHNEIDER, R.; GERTHSEN, D.; VERBEECK, J. EELS investigations of different niobium oxide phases. *Microscopy and Microanalysis*, v. 12, p. 416-423, 2006.
- BAKER, E. G.; ELLIOTT, D. C. Catalytic hydrotreating of biomass-derived oils. *Pyrolysis Oils from Biomass*, v. 376, p. 228-240, 1988.
- BART, H. J.; REIDETSCHLAGER, J.; SCHATKA, K.; LEHMANN, A. Kinetics of esterification of levulinic acid with n-butanol by homogeneous catalysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. v. 33, n. 1, p. 21-25, 1994.
- BEDARD, J.; CHIANG, H.; BHAN, A. Kinetics and mechanism of acetic acid esterification with ethanol on zeolites. *Journal of Catalysis*, v. 290, p. 210-219, 2012.
- BRAUER, G. Die oxyde des niobs. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, v. 248, n.1, p. 1-31, 1941.
- 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, p.1457-1466, 2003.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, v. 38, p. 68-94, 2012.

BRIDGWATER, A. V.; PEACOCKE, G. V. C. Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 4, p. 1-73, 2000.

BUTLER, E.; DEVLIN, G.; MEIER, D.; MCDONNELL, K. A review of recent laboratory research and commercial developments in fast pyrolysis and upgrading. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, n. 8, p. 4171-4186, 2011.

CAVIGLIASSO, G.E.; ESPLANDIU, M. J.; MACAGNO, V. A. Influence of the forming electrolyte on the electrical properties of tantalum and niobium oxide films: an EIS comparative study. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 28, n.11, p. 1213-1219, 1998.

CELDEIRA, P. A.; GONÇALVES, M.; FIGUEIREDO, F. C. A.; DAL BOSCO, S. M.; MANDELLI, D.; CARVALHO W. A. Sulfonated niobia and pillared clay as catalysts in etherification reaction of glycerol. *Applied Catalysis A: General*, v. 478, p. 98-106, 2014.

CHOI, J.; LIM, J. H.; LEE, J.; KIM, K. J. Porous niobium oxide films prepared by anodization–annealing–anodization. *Nanotechnology*, v. 18, n. 5, p. 1-6, 2007.

DE LA CRUZ, M. H. C.; ABDEL-REHIM, M. A.; ROCHA, A. S. ; SILVA, J. F. C.; FARO JR, A. C.; LACHTER, E. R. Liquid phase alkylation of anisole by benzyl alcohol catalyzed on alumina-supported niobia. *Catalysis Communications*, v. 8, p. 1650-1654, 2007.

DE LA CRUZ, M. H. C.; ROCHA, A. S.; SILVA, J. F. C.; SAN GIL, R. A. S.; LACHTER, E. R. Catalytic activity of niobium phosphate in the benzylation of anisole with styrene, benzyl alcohol and benzyl chloride. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, v. 122, p. 1081-1094, 2017.

DE LA CRUZ, M. H. C.; ROCHA, A. S.; LACHTER, FORRESTER, A. M. S.; REIS, M. C.; SAN GIL R. A. S.; CALDARELLI, S.; FARIAS, A. D.; GONZALEZ, W. A. Investigation of the catalytic activity of niobium phosphates for liquid phase alkylation of anisole with benzyl chloride. *Applied Catalysis A: General*, v. 386, p. 60-64, 2010.

DEARDO, A. J. Niobium in modern steels. *International Materials Reviews*, v. 48, n. 6, p. 371-402, 2003.

DELHEUSY, M.; STIERLE, A.; KASPER, N.; KURTA, R. P.; VLAD, A.; DOSCH, H.; ANTOINE, C.; RESTA, A.; LUNDGREN, E.; ANDERSEN, J. X-ray investigation of subsurface interstitial oxygen at Nb/oxide interfaces. *Applied Physics Letters*, v. 92, n. 10, 101911, 2008.

DHEPE, P. L.; SAHU, R. A solid-acid-based process for the conversion of hemicelluloses. *Green Chemistry*, v. 12, p. 2153-2156, 2010.

ELLIOT, D.C. Historical developments in hydroprocessing bio-oils. *Energy & Fuels*, v. 21, p. 1792-1815, 2007.

ELLIOTT, R. P. Columbium–oxygen system. *Transactions of American Society for Metals*, v. 52, p. 990-1014, 1960.

EL-SHARKAWY, E. A.; AL-SHIHRY, S. Friedel–Crafts acylation of toluene using superacid catalysts in a solvent-free médium. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, v. 141, n. 3, p. 259-267, 2010.

ENCYCLOPEDIA BRITANNICA. *Niobium chemical element*. Disponível em: <<https://www.britannica.com/science/niobium>>. Acesso em: 24 jan. 2021.

FERNANDES, D. R.; ROCHA, A. S.; MAI, E. F.; MOTA, C. J. A.; SILVA, V. T. Levulinic acid esterification with ethanol to ethyl levulinate production over solid acid catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 425-426, p. 199-204, 2012.

FISCHER, V.; STORMER, H.; GERTHSEN, D.; STENZEL, M.; ZILLGEN, H.; IVERS-TIFFEE, E. Niobium as new material for electrolyte capacitors with nanoscale dielectric oxide layers. *Proceedings of the 7th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials*, Nagoya, Japan, v. 3, p. 1134-1137, 2003.

GÓMES, E. O.; PÉREZ, J. M. M.; BROSSARD, L. E. Pirólise rápida de materiais lignocelulósicos para a obtenção de bio-óleo. *Biomassa para energia*, c. 11, p. 353-418, 2008.

GRAÇA, M. P. F.; MEIRELES, A.; NICO, C.; VALENTE, M. A. Nb₂O₅ nanosize powders prepared by sol–gel – structure, morphology and dielectric properties. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 553, p. 177-182, 2013.

GROBELNY, M.; KALISZ, M.; MAZUR, M.; WOJCIESZAK, D.; KACZMAREK, D.; DOMARADZKI, J.; ŚWINIARSKI, M.; MAZUR, P. Functional Nb₂O₅ film and Nb₂O₅+CuO, Nb₂O₅+Graphene, Nb₂O₅+CuO+Graphene composite films to modify the properties of Ti₆Al₄V titanium alloy. *Thin Solid Films*, v. 616, p. 64-72, 2016.

GRUEHN, R. Eine weitere neue modifikation des niobpentoxids. *Journal of the Less-common Metals*, v. 11, n. 2, p.119-126, 1966.

GUIMARÃES, C. O.; MENDONÇA, G. R.; MALONCY, M. L.; BATISTA, M. S. Obtenção de bio-óleo a partir da casca de arroz. *Revista da Universidade Vale do Rio Verde, Três Corações*, v. 12, n. 2, p. 159-166, 2014.

HOFMANN, A.; SAUER, J. Surface Structure of Hydroxylated and Sulfated Zirconia. A Periodic Density-Functional Study. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, n. 38, p. 14652-14662, 2004.

HUANG, H.; MENG, X.; CHEN, C.; ZHANG, M.; MENG, Z.; LI, C.; CUI, Q. Effect of Phosphorus addition on the performance of hierarchical ZSM-11 catalysts in methanol to propene reaction. *Catalysis Letters*, v. 146, n.11, p. 2357-2363, 2016.

HUBER, G. W.; DUMESIC, J. A. An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery. *Catalysis Today*, v. 111, p. 119-132, 2006.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chemical Reviews*, v. 106, n. 9, p. 4044-4098, 2006.

IKURA, M., STANCIULESCU, M., HOGAN, E. Emulsification of pyrolysis derived bio-oil in diesel fuel. *Biomass Bioenergy*, v. 24, n.3, p. 221-232, 2003.

JAYASINGHE, P.; HAWBOLDT, K. A review of bio-oils from waste biomass: Focus on fish processing waste. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, p. 798-821, 2012.

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

JORDAN, R. A.; CORTEZ, L. A. B.; PEREZ, J. M. M.; MESA, H. R. M.; ROCHA, J. D. Operacionalização de uma planta de pirólise rápida de biomassa com reator de leito fluidizado. *Engenharia na Agricultura*, vol. 18, n. 6, p. 472-479, 2010.

KATO, V. K.; TAMURA, S. Die Kristallstruktur von T-Nb₂O₅. *Acta crystallographica B*, v. 31, p. 673-677, 1975.

KIMA, S. Y.; GOODWIN JR, J. G.; GALLOWAY, D. n-Butane isomerization on sulfated zirconia: active site heterogeneity and deactivation. *Catalysis Today*, v. 63, p. 21-32, 2000.

KOMMEL, L.; KIMMARI, E.; SAARNA, M.; VILJUS, M. Processing and properties of bulk ultrafine-grained pure niobium. *Journal of Materials Science*, v. 48, 4723-4729, 2013.

KURMAEV, E. Z.; MOEWES, A.; BUREEV, O. G.; NEKRASOV, I. A.; CHERKASHENKO V. M.; KOROTIN, M. A.; EDERER, D. L. Electronic structure of niobium oxides. *Journal of Alloys and Compounds*, v.347, n.1, p.213-218, 2002.

LANGE, J. P. Lignocellulose conversion: an introduction to chemistry, process and economics. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 1, n.1, p. 39-48, 2007.

LI, B.; GONZALEZ, R. D. An in situ DRIFTS study of the deactivation and regeneration of sulfated zirconia. *Catalysis Today*, v. 46, 55-67, 1998.

LI, H.; SONG, H.; CHEN, L.; XIA, C. Designed SO₄²⁻/Fe₂O₃-SiO₂ solid acids for polyoxymethylene dimethyl ethers synthesis: The acid sites control and reaction pathways. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 165, p. 466-476, 2015.

LIDE, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 85th ed. CRC Press, 2004.

LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN JR., J. G. A comparison of the esterification of acetic acid with methanol using heterogeneous versus homogeneous acid catalysis. *Journal of Catalysis*, v. 242, n. 2, p. 278-286, 2006.

MACEK, M.; OREL, B. Electrochromism of sol-gel derived niobium oxide films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 54, p.121-130, 1998.

MANOCHIO, C.; ANDRADE, B. R.; RODRIGUEZ, R. P.; MORAES, B. S. Ethanol from biomass: A comparative overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 80, p. 743-755, 2017.

MARTÍNEZ, N.; GARCÍA, R.; FIERRO, J. L. G.; WHEELER, C.; AUSTIN, R. N.; GALLAGHER, J. R.; MILLER, J. T.; KRAUSE, T. R.; ESCALONA, N.; SEPÚLVEDA, C. Effect of Cu addition as a promoter on Re/SiO₂ catalysts in the hydrodeoxygenation of 2-methoxyphenol as a model bio-oil compound. *Fuel*, v. 186, p. 112-121, 2016.

MARUCCO, J. F. Thermodynamic study of the system NbO₂-Nb₂O₅ at high temperature. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 10, n. 3, p. 211-218, 1974.

MASSALSKI, T. B. Binary alloy phase diagrams. *International ASM*. 2nd ed. Ohio, EUA: Materials Park, 1990.

MOENS, L.; BLACK, S. K.; MYERS, M. D.; CZERNIK, S. Study of the Neutralization and Stabilization of a Mixed Hardwood Bio-Oil. *Energy & Fuels*, v. 23, n. 5, p. 2695-2699, 2009.

MOHAN, D., PITTMAN, C. U., STEELE, P. H. Pyrolysis of Wood / Biomass for Bio-Oil: A Critical Review. *Energy Fuels*, v. 20, p. 848-889, 2006.

MROWEC, S. On the defect structure in nonstoichiometric metal oxides. *Ceramurgia International*, v. 4, p. 47-58, 1978.

MUJAWAR, S.H.; INAMDAR, A.I.; BETTY, C.A.; GANESAN, V.; PATIL, P. S. Effect of post annealing treatment on electrochromic properties of spray deposited niobium oxide thin films. *Electrochimica Acta*, v. 52, p. 4899-4906, 2007.

NAITO, K.; KAMEGASHIRA, N.; SASAKI, N. Phase equilibria in the system between NbO₂ and Nb₂O₅ at high temperatures. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 35, p. 305-311, 1980.

NICO, C.; SOARES, M. R. N.; RODRIGUES, J.; MATOS, M.; MONTEIRO, R.; GRAÇA, M. P. F.; VALENTE, M. A.; COSTA, F. M.; MONTEIRO, T. Sintered NbO powders for electronic device applications. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, n. 11, p. 4879-4886, 2011.

NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P. F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. *Progress in Materials Science*, v. 80, p. 1-37, 2016.

NOKKOSMÄKI, M. I.; KUOPPALA, E. T.; LEPPÄMÄKI, E. A.; KRAUSE, A. O. I. Catalytic conversion of biomass pyrolysis vapours with zinc oxide. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 55, n. 1, p. 119-131, 2000.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium compounds: preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis. *Chemical Reviews*, v. 99, n. 12, p. 3603-3624, 1999.

PARK, H. J.; HEO, H. S.; PARK, Y. K.; YIM, J. H.; JEON J. K.; PARK, J.; RYU, C.; KIM, S. S. Clean bio-oil production from fast pyrolysis of sewage sludge: Effects of reaction conditions and metal oxide catalysts. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 1, p. S83-S85, 2010.

PATTIYA, A.; SUKKASI, S.; GOODWIN, V. Fast pyrolysis of sugarcane and cassava residues in a free-fall reactor. *Energy*, v. 44, n. 1, p. 1067-1077, 2012.

PEDROZA, M. M. *Bio-Óleo e Biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo*. 2011. 236 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

PEREIRA JÚNIOR, N. *Biorrefinarias - Rota bioquímica*. In: BRASIL. Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. *Química Verde no Brasil: 2010-2030*. ed. rev. e atual. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010. p. 19-76.

PIETRE, M. K. *Produção de biodiesel usando catalisadores homogêneos e heterogêneos ácidos e básicos*. 2006. 101f. Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacases, 2006.

PIETRE, M. K.; ALMEIDA, L. C. P.; LANDERS, R.; VINHAS, R. C. G.; LUNA, F. J. H_3PO_4 and H_2SO_4 treated niobic acid as heterogeneous catalyst for methyl ester production. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, v. 99, n. 2, p. 269-280, 2010.

POLICANO, M. D.; RIVALDI, J. D.; CASTRO, H. F.; CARNEIRO, L. M. Simultaneous esterification and transesterification of andiroba oil using niobium oxide-sulfate as catalyst. *International Journal of Engineering Research & Science (IJOER)* v. 2, n. 10, p. 175-185, 2016.

RAHZANI, B.; SAIDI, M.; RAHIMPOUR, H. R.; PORTAS, B. C.; RAHIMPOUR, M. R. Experimental investigation of upgrading of lignin-derived bio-oil component anisole catalyzed by carbon nanotube-supported molybdenum. *Royal Society of Chemistry Advances*, v. 7, n. 17, p. 10545-10556, 2017.

RANI, R.A.; ZOOLFAKAR, A.S.; O'MULLANE, A. P.; AUSTIN, M. W., KALANTAR-ZADEH, K. Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: fundamental properties, synthesis methods and applications. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 2, p. 15683-15703, 2014.

RAO, Y.; TRUDEAU, M.; ANTONELLI, D. Sulfated and Phosphated Mesoporous Nb Oxide in the Benzylolation of Anisole and Toluene by Benzyl Alcohol. *Journal of the American Chemical Society*, v. 128, n. 43, p. 13996-13997, 2006.

REZNICHENKO, L. A.; AKHNAZAROVA, V. V.; SHILKINA, L. A.; RAZUMOVSKAYA O. N.; DUDKINA, S.I. Invar effect in n-Nb₂O₅, αht-Nb₂O₅, and L-Nb₂O₅. *Crystallography Reports*, v. 54, n. 3, p. 483-491, 2009.

RIOCHE, C. E., KULKARNI, S., MEUNIER, F. C. Steam reforming of model compounds and fast pyrolysis bio-oil on supported noble metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 61, p. 130-139, 2005.

ROCHA, A. S.; FORRESTER, A. M. S.; LACHTER, E. R.; SOUSA-AGUIAR, E. F.; FARO, A. C. Niobia-modified aluminas prepared by impregnation with niobium peroxo complexes for dimethyl ether production. *Catalysis Today*, v. 192, p. 104-111, 2012.

ROCHA, A. S.; FARO JR, A. C.; OLIVIERO, L.; LELIAS, M. A.; TRAVERT, A.; GESTEL, J. V.; MAUGE, F. Effect of the electronic properties of Mo sulfide phase on the hydrotreating activity of catalysts supported on Al₂O₃, Nb₂O₅ and Nb₂O₅/Al₂O₃. *Catalysis Letters*, v. 111, p. 27-34, 2006.

ROCHA, A. S.; FORRESTER, A. M.; DE LA CRUZ, M; LACHTER, E. Comparative performance of niobium phosphates in liquid phase anisole benzylolation with benzyl alcohol. *Catalysis Communications*, v. 9, p. 1959-1965, 2008.

ROCHA, A. S.; COSTA, G. C.; TAMIASSO-MARTINHON P.; SOUSA, C.; ROCHA, A. B. Acidity enhancement of niobia by sulfation: An experimental and DFT study. *Materials Chemistry and Physics*, v. 186, p. 138-145, 2017.

ROCHA, A. S.; COSTA, G. C.; ARAUJO, L. R. R.; MISAEL, W. A.; OLIVEIRA, R. R.; ROCHA, A. B. Insights into the Phosphate Species on Niobia Treated with H₃PO₄. *Catalysis letters*, v. 150, p. 1496-1504, 2019.

ROPERO-VEGA, J. L.; ALDANA-PÉREZ, A.; GÓMEZ, R.; NIÑO-GÓMEZ, M. E. Sulfated titania [TiO₂/SO₄²⁻]: A very active solid acid catalyst for the esterification of free fatty acids with ethanol. *Applied Catalysis A: General*, v. 379, p. 24–29, 2010.

RUDDY, D. A.; SCHAIDLE, J. A.; FERRELL III, J. R.; WANG, J.; MOENS, L.; HENSLEY, J. E. Recent advances in heterogeneous catalysts for bio-oil upgrading via ex situ catalytic fast pyrolysis: catalyst development through the study of model compounds. *Green Chemistry*, v. 16, n. 2, p. 454-490, 2014.

SÁ, A. I.; RANGEL, C. M.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E. Semiconductive properties of anodic niobium oxides. *Portugaliae Electrochimica Acta*, v.24, p.305-311, 2006.

SANTOS, A. C. B.; KOVER, W. B.; FARO JR, A. C. Transition metal oxides additivated with sulphate or phosphate as catalysts for the cracking of cumene and

supports for sulphided nickel-tungsten hydrocracking catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 153, p. 83-101, 1997.

SANTOS, K. G. *Aspectos fundamentais da pirólise de biomassa em leito de jorro: Fluidodinâmica e cinética do processo*. 2011. 261f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

SARAVANAN, K.; TYAGI, B.; BAJAJ, H. C. Catalytic activity of sulfated zirconia solid acid catalyst for esterification of myristic acid with methanol. *Indian Journal of Chemistry*, v. 53A, p. 799-805, 2014.

SCHNEIDER, J. K. *Aplicação da cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada a espectrometria de massas com analisador quadrupolar na caracterização do bio-óleo da palha de cana-de-açúcar*. 2013. 119f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, 2013.

SCHULTZE, J. W.; LOHRENGEL, M. M. Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research. *Electrochim Acta*, v. 45, p. 2499-2513, 2000.

SHAMRAI, V. F.; BLAGOVESHCHENSKI, Y. V.; GORDEEV, A. S.; MITIN, A. V.; DROBINOVA I. A. Structural states and electrical conductivity of oxidized niobium nanopowders. *Russian Metallurgy (Metally)*, v. 2007, p. 322-326, 2007.

SHETTY, M.; MURUGAPPAN, K.; PRASOMSRI, T.; GREEN, W. H.; ROMÁN-LESHKOV, Y. Reactivity and stability investigation of supported molybdenum oxide catalysts for the hydrodeoxygenation (HDO) of m-cresol. *Journal of Catalysis*, v. 331, p. 86-97, 2015.

SHI, W.; LI, J. A deactivation mechanism of sulfated titania in the esterification of acetic acid and n-butanol. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, v. 111, n.1, p. 215-233, 2014.

SILVA, N. K. G.; FERREIRA, R. A. R.; RIBAS, R. M.; MONTEIRO, R. S.; BARROZO, M. A. S.; SOARES, R. R. Gas-phase hydrodeoxygenation (HDO) of guaiacol over Pt/Al₂O₃ catalyst promoted by Nb₂O₅. *Fuel*, v. 287, 119509, p. 1-11, 2021.

SILVA, R. R. M.; OLIVEIRA, J. A.; RUOTOLO, L. A. M.; FARIA, A. L. A.; RIBEIRO, C.; NOGUEIRA, F. G. E. Unveiling the role of peroxo groups in Nb₂O₅ photocatalytic efficiency under visible light. *Materials Letters*, v.273, 127915, p. 1-4, 2020.

SNELL, R. W.; SHANKS, B. H. Insights into the Ceria-Catalyzed Ketonization Reaction for Biofuels Applications. *ACS Catalysis*, v. 3, n. 4, p. 783-789, 2013.

SOARES, M. R.N.; LEITE, S.; NICO, C.; PERES, M.; FERNANDES, A. J. S.; GRAÇA, M. P. F.; MATOS, M.; MONTEIRO, R.; MONTEIRO, T.; COSTA, F. M. Effect of processing method on physical properties of Nb₂O₅. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 31, n. 4, p. 501-506, 2011.

TAMURA S. High-pressure phase research on Nb₂O₅. *Journal of Materials Science*, v. 7, p. 298-302, 1972.

TANNERU, S. K.; PARAPATI, D. R.; STEELE, P. H. Pretreatment of bio-oil followed by upgrading via esterification to boiler fuel. *Energy*, v. 73, p. 214-220, 2014.

VALENCIA-BALVÍN, C.; PÉREZ-WALTON, S.; DALPIAN, G. M.; OSORIO-GUILLÉN, J. M. First-principles equation of state and phase stability of niobium pentoxide. *Computational Materials Science*, v. 81, p.133-140, 2014.

VALLE, B.; GAYUBO, A. G.; ALONSO, A.; AGUAYO, A. T.; BILBAO, J. Hydrothermally stable HZSM-5 zeolite catalysts for the transformation of crude bio-oil into hydrocarbons. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 100, p.318-327, 2010.

VIET, A. L.; REDDY, M. V.; JOSE, R.; CHOWDARI, B. V. R.; RAMAKRISHNA, S. Nanostructured Nb₂O₅ polymorphs by electrospinning for rechargeable lithium batteries. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, p. 664-671, 2009.

WANG, S.; PU, J.; WU, J.; LIU, H.; XU, H.; LI, X.; WANG, H. SO₄²⁻/ZrO₂ as a Solid Acid for the Esterification of Palmitic Acid with Methanol: Effects of the Calcination Time and Recycle Method. *ACS Omega*, v. 5, n. 46, p. 30139-30147, 2020.

WILLIAMS, W. S. Transition metal carbides, nitrides, and borides for electronic applications. *JOM*, v. 49, n. 3, p. 38-42, 1997.

XIU, S.; SHAHBAZI, A. Bio-oil production and upgrading research: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, p. 4406-4414, 2012.

ZHANG, H.; WANG, Y.; YANG, D.; LI, Y.; LIU, H.; LIU, P.; WOOD, B. J.; ZHAO, H. Directly hydrothermal growth of single crystal Nb₃O₇(OH) nanorod film for high performance dye-sensitized solar cells. *Advanced Materials*, v. 24, p. 1598-1603, 2012.

ZHANG, Q.; CHANG, J.; WANG, T. J.; XU, Y. Upgrading bio-oil over different solid catalysts. *Energy and Fuels*, v. 20, n. 6, p. 2717-2720, 2006.

ZHANG, Z.; WANG, Q.; TRIPATHI, P.; PITTMAN JR, C. U. Catalytic upgrading of bio-oil using 1-octene and 1-butanol over sulfonic acid resin catalysts. *Green Chemistry*, v. 13, p. 940-949, 2011.

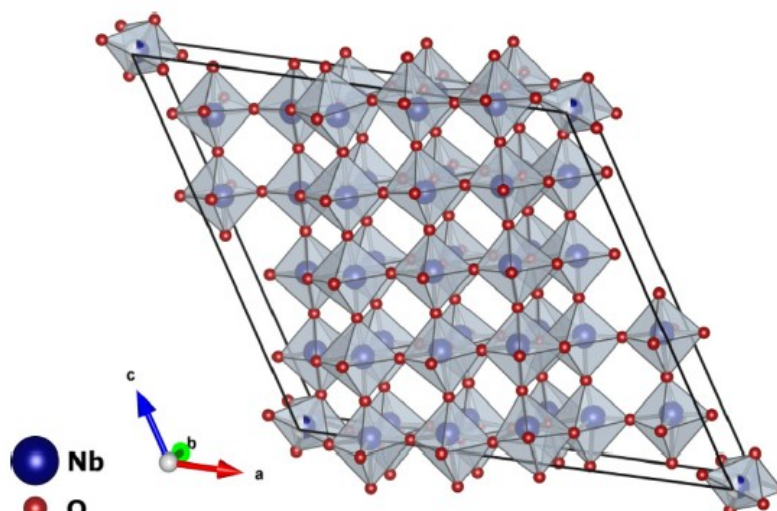
ZIBROV, I. P.; FILONENKO, V. P.; WERNER, P. E.; MARINDER, B. O.; SUNDBERG, M. A new high-pressure modification of Nb₂O₅. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 141, p. 205-211, 1998.

APÊNDICE A - Diferentes fases cristalinas do Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5)

Geralmente, as estruturas de pentóxido de nióbio são baseadas em octaedros de NbO_6 , que podem ser mais ou menos distorcidas, dependendo do tipo de ligação entre os octaedros. A maioria das estruturas dos polimorfos Nb_2O_5 são descritas pela combinação de um ou ambos os tipos de ligações entre octaedros e isso pode acontecer por meio do compartilhamento de cantos ou pelo compartilhamento de bordas destes. Particularmente, as estruturas caracterizadas por octaedros de compartilhamento de bordas perpendiculares são organizadas de tal maneira que uma cadeia em zigue-zague é produzida. Estes tipos de cadeias, ligadas em paralelo por compartilhamento de cantos, são muito comuns em muitas formas de pentóxido de nióbio e em compostos relacionados (SCHÄFER *et al.*, 1966). Essa multiplicidade de estruturas de Nb_2O_5 é justificada pelo fato de que existem várias combinações possíveis de ligações octaédricas que podem produzir uma razão O/Nb de 2,5 (SCHÄFER *et al.*, 1966). Além disso, o princípio do cisalhamento cristalográfico formado pela existência de diferentes tipos de regiões de ligação (mas preservando a coordenação de cátions), e a formação de defeitos pontuais, podem explicar a possibilidade de variações de estequiometria em relação ao Nb_2O_5 , dando origem à formação de fases não estequiométricas de óxido de nióbio (SCHÄFER *et al.*, 1966; ANDERSON *et al.*, 1973; MROWEC, 1978). Valencia-Balvín *et al.* (2014) relataram estudos sobre a estabilidade energética de vários polimorfos de Nb_2O_5 sob pressão, com uma descrição bastante abrangente e detalhada de suas estruturas cristalinas.

A fase H- Nb_2O_5 é fácil de ser obtida, pois é a termodinamicamente mais estável a elevadas temperaturas. A partir de qualquer polimorfo Nb_2O_5 , ou um óxido estequiométrico (como NbO_2 , NbO ou mesmo o Nb metálico), o H- Nb_2O_5 é obtido por um tratamento com ar a altas temperaturas ($> 1000\text{ }^\circ\text{C}$) (SCHÄFER *et al.*, 1966; BACH, 2009). A produção da fase H também pode ser alcançada sob condições hidrotermais (SCHÄFER *et al.*, 1966). A célula unitária da estrutura monoclinica do H- Nb_2O_5 , que contém 14 unidades de octaedros de NbO_6 , por unidade de célula, pode ser observada na Figura 25.

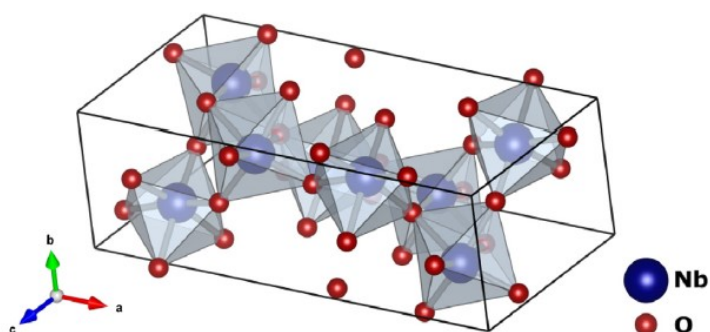
Figura 25 – Célula unitária da fase monoclínica H-Nb₂O₅



Fonte: NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016

A fase B-Nb₂O₅ pode ser produzida por tratamento do Nb₂O₅ ou NbOCl₃ a temperaturas entre 750 e 850 °C, no entanto é comum encontrar outras fases misturadas, principalmente o N e o P-Nb₂O₅. Existe relato de obtenção apenas da fase B a partir de Nb₂O₅ usando uma semente, que direciona a cristalização. O tratamento térmico do nióbio metálico ou do óxido de nióbio com baixa estequiometria (NbO ou NbO₂, por exemplo), sob ar, entre 500 e 800 °C, bem como as fases TT ou T-Nb₂O₅, podem também produzir a fase B (SCHÄFER *et al.*, 1966). A Figura 26 ilustra a célula unitária de estrutura monoclínica do B-Nb₂O₅, descrita por blocos octaédricos de NbO₆ distorcidos ligados em zigue-zague pelo compartilhamento de canto.

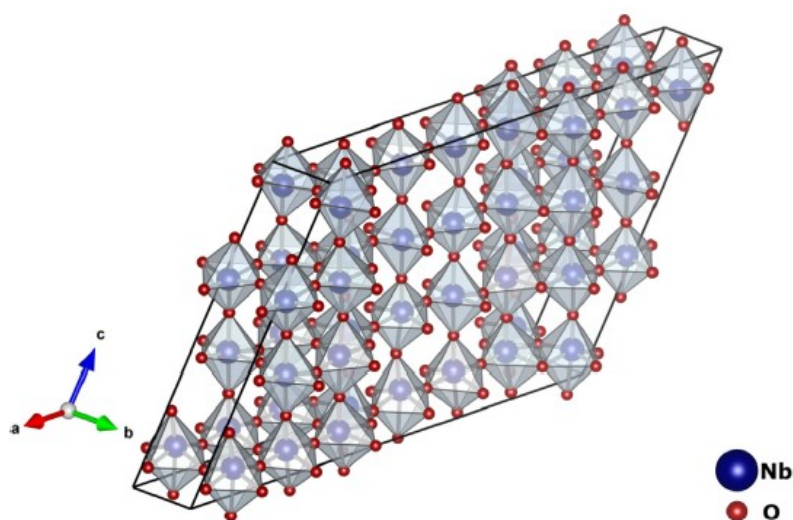
Figura 26 – Célula unitária da fase monoclínica B-Nb₂O₅



Fonte: NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016

A fase N-Nb₂O₅ pode ser encontrada juntamente com a fase M quando sintetizada a partir de ácido nióbio. Também pode ser preparado por tratamento químico de Nb₂O₅ a 840 °C, mas somente na presença de pequenas quantidades de fluoreto, gerando certa quantidade das fases H e B. O polimorfo N também pode ser produzido sob condições hidrotermais, onde os grupos OH⁻ podem desempenhar o mesmo papel que o F⁻. Também é possível preparar este polimorfo por decomposição térmica de NbO₂F, a 1000°C em alto vácuo, embora seja um método muito sensível já que a formação de Nb₃O₇F ou H-Nb₂O₅ pode ocorrer facilmente se o tempo e a temperatura não forem ótimos (SCHÄFER *et al.*, 1966). A célula unitária da nióbia monoclinica N-Nb₂O₅ é ilustrada na Figura 27, na qual blocos de octaedros compartilhados pelos cantos formam blocos 4x4 interligados por compartilhamento de borda.

Figura 27 – Célula unitária da fase monoclinica N-Nb₂O₅

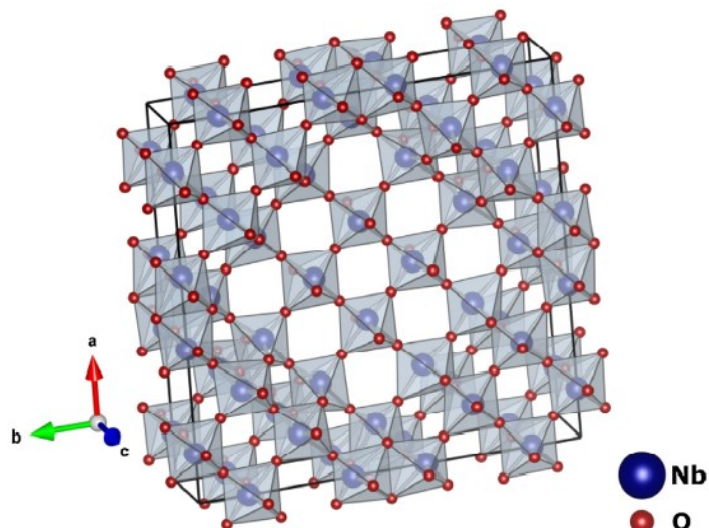


Fonte: NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016

A fase M-Nb₂O₅ é geralmente formada por tratamento térmico do sulfato ou do cloreto de ácido nióbio, entre 900 e 950 °C, por algumas horas (ou mesmo em temperaturas mais altas, mas por períodos mais curtos). Esta fase também pode ser detectada em ligas de Nb e Nb oxidados quando tratados termicamente a 1000 °C em ar. No entanto, estes métodos também produzem polimorfos adicionais, especialmente a fase N, dificultando a preparação de uma amostra monofásica de M-Nb₂O₅ (SCHÄFER *et al.*, 1966). A Figura 28 apresenta a célula unitária da nióbia

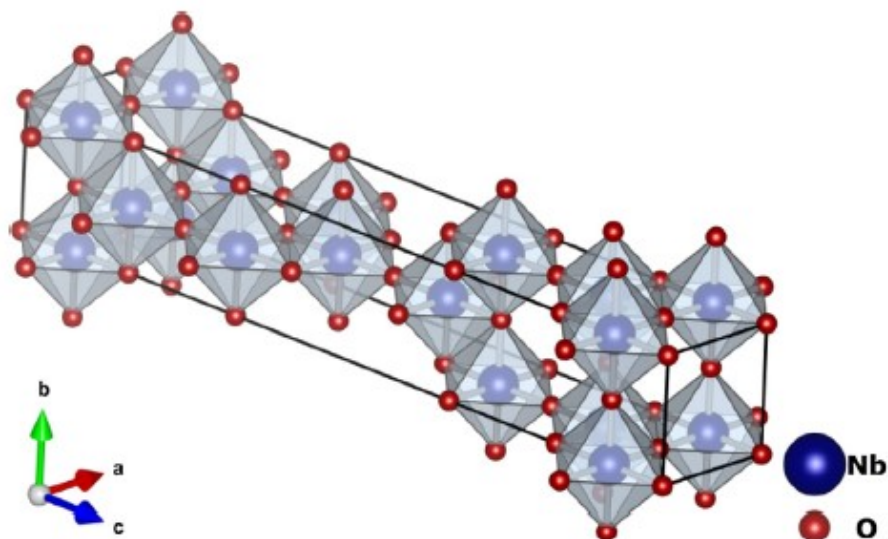
tetragonal M, formada por 16 unidades de octaedros formando blocos 4x4 de octaedros compartilhados pelos cantos, com blocos adjacentes ligados por bordas dos octaedros.

Figura 28 – Célula unitária da fase tetragonal M-Nb₂O₅



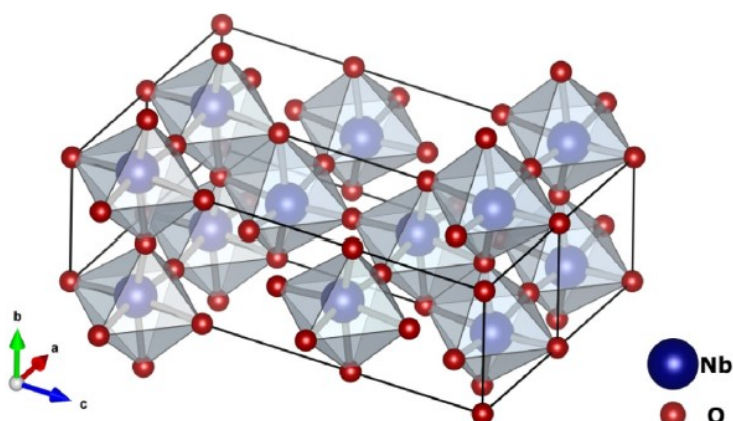
Fonte: NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016

A fase P-Nb₂O₅ pode ser obtida por tratamento químico, seja nos sistemas cloreto, brometo ou iodeto, a uma temperatura de 750°C. Verificou-se que a presença de pequenas quantidades de água era fundamental para promover o crescimento da fase P. Alternativamente, o P-Nb₂O₅ pode ser formado por decomposição térmica muito lenta de NbO₂F (SCHÄFER *et al.*, 1966). A célula unitária de estrutura tetragonal do P-Nb₂O₅, é composta por octaedros distorcidos organizados em blocos com duas bordas compartilhadas, pode ser observada na Figura 29.

Figura 29 – Célula unitária da fase tetragonal P-Nb₂O₅

Fonte: NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016

A fase R-Nb₂O₅ foi relatada pela primeira vez por Gruehn em 1966, que obteve esta fase pelo tratamento químico de Nb₂O₅ a temperaturas entre 600 e 800 °C. Usando o mesmo método com cloreto de ácido nióbio, o autor também produziu esta fase, bem como pela hidrólise de NbOCl₃, a 275 °C. Contudo, estes métodos levaram à geração de misturas de fases, principalmente P ou TT. A fase R tem uma das estruturas mais simples entre os pentóxidos de nióbio e encontra-se ilustrada na Figura 30. Possui estrutura monoclinica, com octaedros distorcidos ligados por compartilhamento de bordas, formando cadeias em zigue-zague ao longo da direção b, que são interligados por compartilhamento de canto (GRUEHN, 1966).

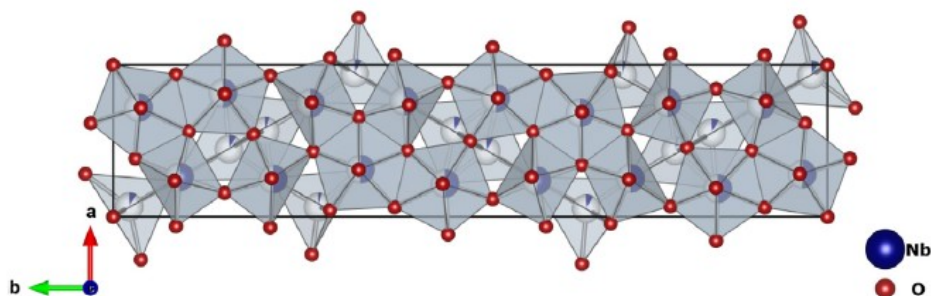
Figura 30 – Célula unitária da fase monoclinica R-Nb₂O₅

Fonte: NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016

A fase Z-Nb₂O₅ foi relatada pela primeira vez por Zibrov *et al.*, em 1998, pelo tratamento térmico da fase H-Nb₂O₅, entre 800 e 1100 °C, sob alta pressão de 8,0 GPa durante 1 a 10 minutos. Nesta estrutura monoclinica de pentóxido de nióbio, os átomos de nióbio não estão hexacoordenados, pois apresentam prismas trigonais contendo átomos de Nb heptacoordenados (ZIBROV *et al.*, 1998).

A fase T-Nb₂O₅ é uma das fases de pentóxido de nióbio mais comumente estudadas e uma das primeiras a ser relatada. Esta fase pode ser obtida pelo aquecimento de sulfato e cloreto de ácido nióbio entre 600 e 800 °C ou aquecendo a fase TT-Nb₂O₅, ou um óxido de nióbio inferior (NbO₂ ou NbO), ou Nb metálico, na mesma faixa de temperaturas (600 – 800 °C) sob atmosfera contendo oxigênio. Adicionalmente, este polimorfo pode ser obtido sob condições hidrotermais (a partir de ácido nióbio amorfo) ou mesmo por tratamento químico de Nb₂O₅ (SCHÄFER *et al.*, 1966). A estrutura ortorrômbica da fase T, ilustrada na Figura 31, não é simples, apresentando átomos de Nb hexa e heptacoordenados, formando octaedros distorcidos e bipiramides pentagonais, respectivamente. Estes poliedros estão ligados a ambos os vértices e compartilhando bordas.

Figura 31 – Célula unitária da fase ortorrômbica T-Nb₂O₅



Fonte: NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016

Finalmente, a fase TT-Nb₂O₅ é também frequentemente relatada na literatura e referida como a forma menos cristalina da fase T, estabilizada por vacâncias ou impurezas, como OH⁻ ou Cl⁻ (VALENCIA-BALVÍN *et al.*, 2014; RANI *et al.*, 2014; BRAYNER; BOZON-VERDURAZ, 2003).

Relata-se que a fase TT pode ser obtida por tratamento térmico de sulfato ou cloreto de ácido nióbio a temperaturas em torno de 500 °C, ou promovendo a oxidação de óxidos de nióbio inferiores por aquecimento entre 320 e 350 °C sob ar. Em ambos os métodos, o Nb₂O₅ amorfo é observado como intermediário. Esta fase também é observada em ligas de Nb oxidadas a temperaturas mais altas (em torno de 800 °C), e como um dos produtos da reação entre NbO₂ e gás cloro entre 270 e 320°C.

Segundo a literatura, a fase TT-Nb₂O₅ pode se cristalizar com estrutura monoclinica ou pseudo-hexagonal (VALENCIA-BALVÍN *et al.*, 2014; RANI *et al.*, 2014; TAMURA, 1972; JEHNG; WACHS, 1991), mas a célula unitária nunca foi totalmente refinada. Afirma-se, no entanto, que sua estrutura é caracterizada pela presença de octaedros distorcidos, bipirâmides pentagonais e hexagonais, formados por poliedros NbO₆, NbO₇ e NbO₈ (VALENCIA-BALVÍN *et al.*, 2014; JEHNG e WACHS, 1991), que são as mesmas unidades estruturais presentes na fase amorfa de Nb₂O₅ (BACH *et al.*, 2006; NOWAK; ZIOLEK, 1999).

APÊNDICE B - Sequência de etapas utilizadas no experimento de TPD de NH_3 realizado pelo método frontal

a) Com o reator contendo o sólido seco e isolado (*by pass*), ajustava-se o sinal do DCT para que, passando-se apenas hélio o sinal ficasse na linha base e, passando-se a mistura 3 % de NH_3 em He, o sinal ficasse constante e com máxima intensidade.

b) Passando-se, então, a mistura contendo amônia, a corrente de gás era alinhada para passar pelo reator, de modo que se observava a queda do sinal, que alcançava a linha base durante um tempo, e depois voltava ao nível máximo. A queda do sinal indica adsorção da amônia no sólido que, quando estava saturado, não era mais capaz de adsorvê-la e o sinal voltava para o máximo.

c) O gás era trocado por hélio puro, de modo que o sinal caía novamente até à linha base. Com isto, ocorria dessorção da amônia fisissorvida, mas a quimissorvida permanecia.

d) O reator era isolado e o gás trocado, novamente, para a mistura. Após o sinal ficar constante no máximo de intensidade, a corrente gasosa era alinhada passando pelo reator. O sinal caía, novamente, e depois voltava para o máximo. Nesta etapa, espera-se que apenas ocorra fisissorção, pois a amônia quimissorvida, anteriormente, estava adsorvida nos sítios ácidos.

A quantidade de amônia quimissorvida era obtida subtraindo-se a área relativa à amônia total adsorvida (quimissorvida+fissorvida) da área relativa apenas à fisissorção.

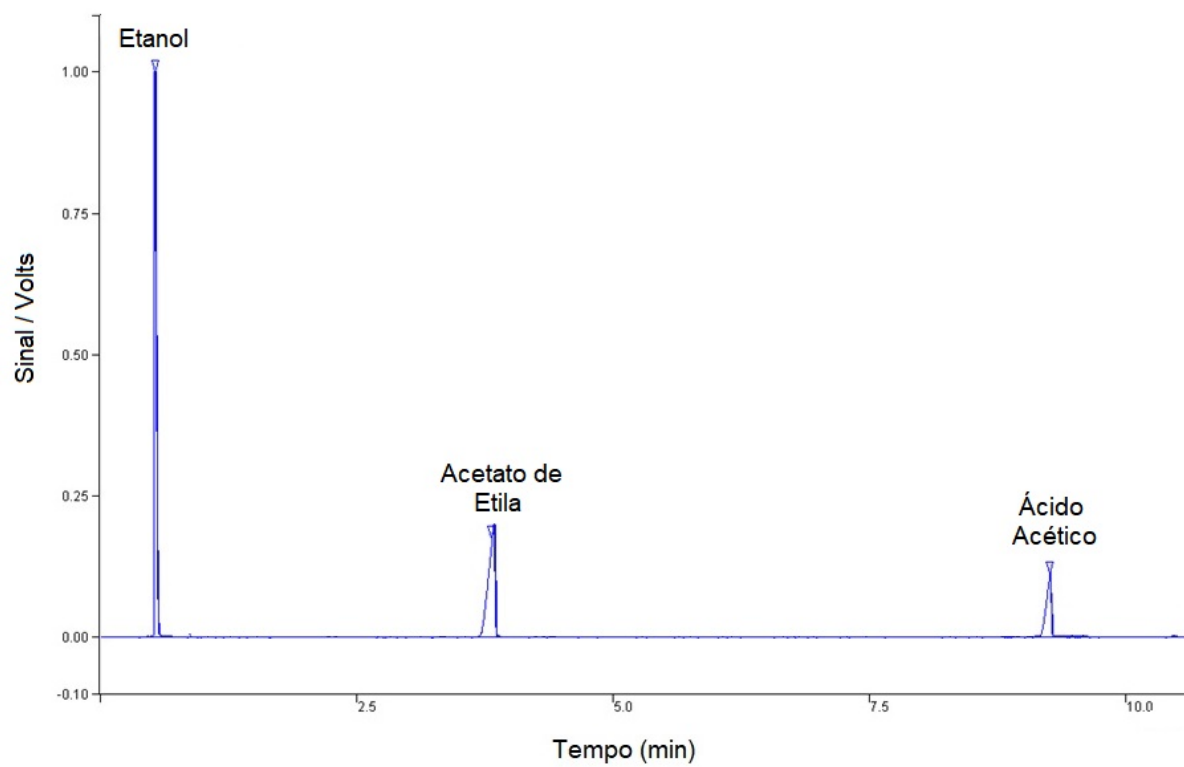
Figura 32 – Representação de adsorção/ dessorção de amônia



Fonte: O autor, 2021.

APÊNDICE C - Cromatograma obtido em cromatógrafo a gás equipado com detector de ionização de chama

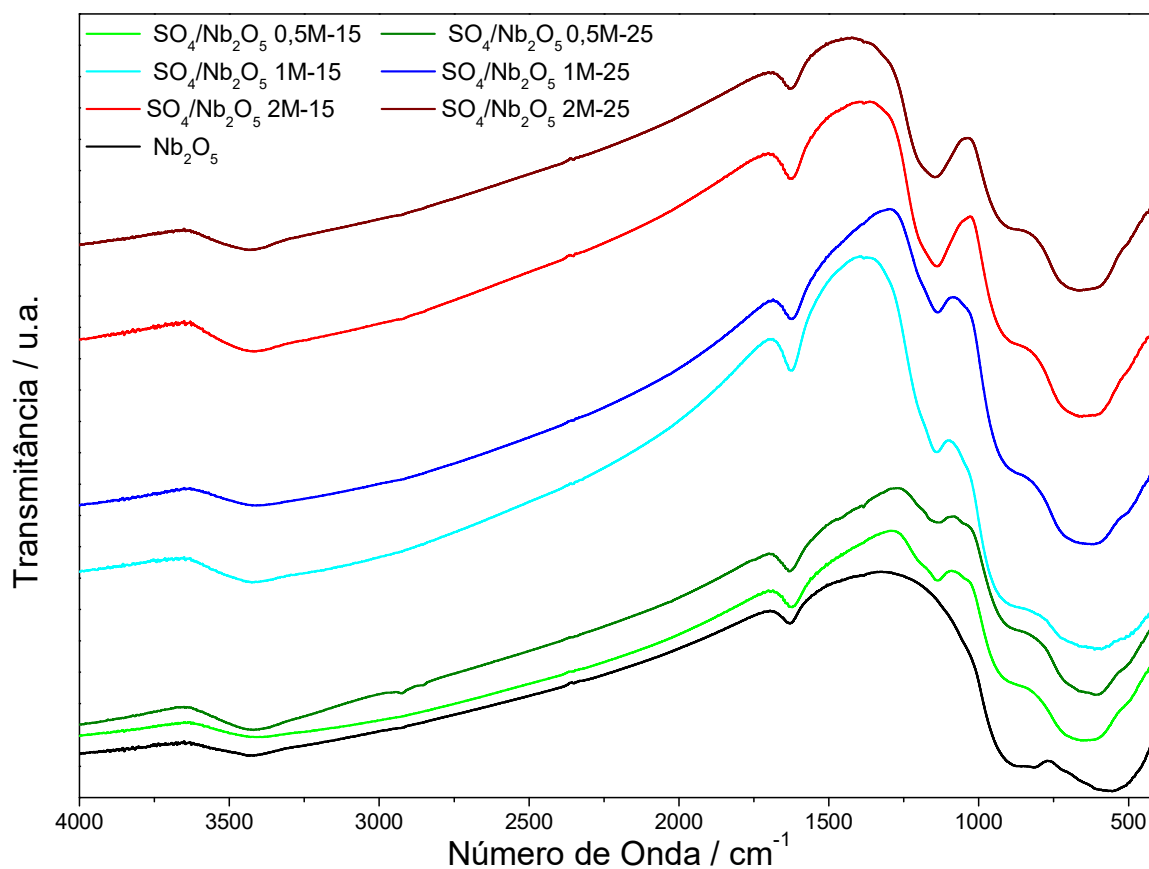
Figura 33 – Cromatograma típico do sistema reacional estudado



Fonte: O autor, 2021.

APÊNDICE D - Espectros de absorção na região do Infravermelho dos catalisadores sulfatados e da nióbia pura

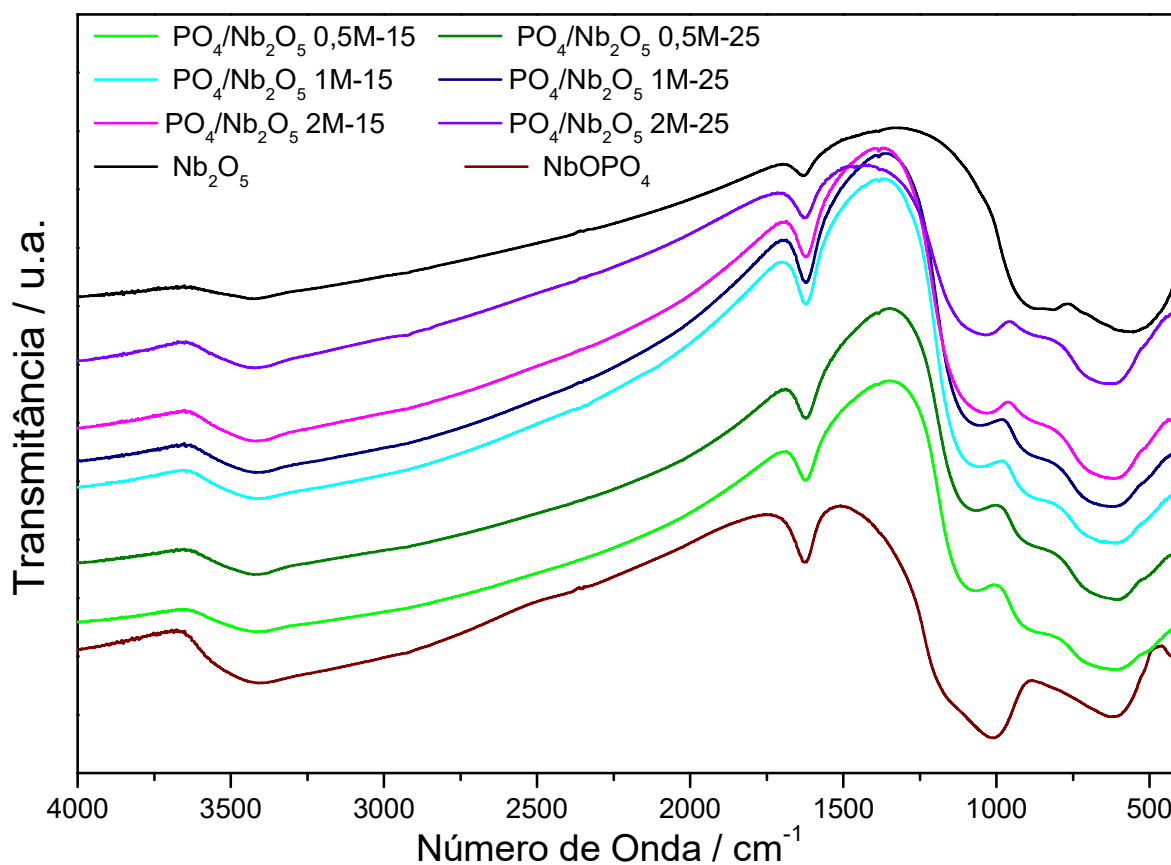
Figura 34 – Espectros de absorção na região do Infravermelho de 4000 a 400 cm^{-1} para os catalisadores sulfatados e a nióbia pura



Fonte: O autor, 2021.

APÊNDICE E - Espectros de absorção na região do Infravermelho dos catalisadores fosfatados, do fosfato de nióbio e da nióbia pura

Figura 35 – Espectros de absorção na região do Infravermelho de 4000 a 400 cm^{-1} para os catalisadores fosfatados, o fosfato de nióbio e a nióbia pura



Fonte: O autor, 2021.

ANEXO A - Trabalho completo apresentado no 18º Congresso Brasileiro de Catálise realizado em 2015



Estudo teórico-experimental de nióbia sulfatada para uso como catalisador ácido na esterificação do ácido acético

Angela S. Rocha^{1*} Gustavo C. Costa¹, Lucia R. R. de Araújo¹, Priscila Tamiasso-Martinhon², Célia Sousa², Alexandre B. Rocha²

¹ Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Departamento de Físico-Química – Instituto de Química, Rio de Janeiro, Brazil

² Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Físico-Química - Instituto de Química, Rio de Janeiro, Brazil

*angela.sanches.rocha@gmail.com

Resumo-Abstract

Um dos tratamentos realizados para beneficiamento do bio-óleo é a diminuição de acidez por esterificação utilizando catalisadores ácidos. Neste trabalho estudou-se a influência da sulfatação na atividade da nióbia para esterificação do ácido acético, ácido carboxílico mais abundante nos bio-óleos de pirólise, com etanol. Os catalisadores foram caracterizados por adsorção de N₂, difração de raios-X, FTIR e titulação com n-butilamina, e foram testados na esterificação a 60 °C e 1 atm. Para investigar a natureza dos grupos sulfatos formados na superfície da nióbia, foram realizados cálculos DFT da nióbia pura hidroxilada e com um grupo HSO₄. Os resultados experimentais indicaram que o tratamento de sulfatação leva a um aumento da área, da acidez e, consequentemente, da atividade da nióbia, sem, contudo interferir na estrutura cristalina do sólido. A presença de grupos sulfato ficou evidente pelos espectros de FTIR. Os cálculos indicaram a existência de estruturas contendo espécies HSO₄ fortemente ligadas à superfície, o que confere elevada acidez ao material.

Palavras-chave: nióbia sulfatada, acidez, esterificação, DFT.

One of the treatments performed for bio-oil processing is the decrease of acidity by esterification using acid catalysts. This work studied the influence of sulfation on the niobia activity for esterification of acetic acid, the most abundant carboxylic acid of pyrolysis bio-oils, with ethanol. The catalysts were characterized by N₂ adsorption, x-ray diffraction, FTIR and titration with n-butylamine, and were tested on esterification at 60 °C and 1 atm. To investigate the nature of sulfates groups formed on the surface of niobia, DFT calculations were performed for pure hydroxylated niobia and with a group HSO₄. The experimental results indicated that the sulfation treatment leads to an increase in the area and acidity and, consequently, of niobia activity, but without interfering in the crystal structure of the solid. The presence of sulfate groups was evidenced by the FTIR spectra. Calculations have indicated the existence of HSO₄ species tightly bind to the surface, which confers high acidity to the material.

Keywords: sulfated niobia, acidity, esterification, DFT

Introdução

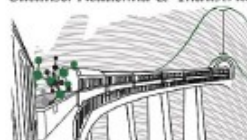
Dentre os combustíveis oriundos de fontes renováveis, o bio-óleo aparece como opção interessante para países com forte vocação agrícola como o Brasil, pois existem muitas possibilidades de matéria-prima. O bio-óleo pode ser obtido, por meio da pirólise de materiais lignocelulósicos, mas não pode ser usado diretamente como combustível, requerendo uma série de beneficiamentos. Um dos processos mais importantes é a diminuição da acidez, pois os compostos

ácidos podem causar a corrosão de motores, atribuir instabilidade ao bio-óleo e também diminuir a eficiência de catalisadores usados em outros processos para melhoria das características do bio-óleo como combustível. (1)

Os ácidos carboxílicos que compõem o bio-óleo podem ser abatidos deste meio via rotas como a esterificação, que ocorre por meio de catalisadores ácidos. Os sólidos ácidos são ambientalmente mais indicados que os tradicionais ácidos minerais líquidos, por serem fáceis de separar do meio

ANEXO B - Trabalho completo apresentado no 19º Congresso Brasileiro de Catálise realizado em 2017

Catálise: Academia & Indústria



19º Congresso Brasileiro de Catálise e
IX Congresso Mercosul de Catálise
17 a 21 de setembro de 2017 | Ouro Preto, Minas Gerais



Síntese de nióbias sulfatadas e fosfatadas como catalisadores ácidos para esterificação do ácido acético

Gustavo C. Costa¹, Lucia R. Raddi de Araújo¹, Angela S. Rocha^{1*}

¹Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Rua São Francisco Xavier 524, Maracanã, Rio de Janeiro, 20550-900, Brasil

*Autor correspondente: angela.sanches.rocha@gmail.com

Resumo-Abstract

Nióbias sulfatadas e fosfatadas foram sintetizadas a partir de tratamento do ácido nióbico com soluções aquosas de ácido sulfúrico ou fosfórico, respectivamente. Investigou-se a influência da concentração das soluções e da proporção entre o ácido nióbico e as soluções nas propriedades físico-químicas dos sólidos obtidos. Os catalisadores foram caracterizados por adsorção de N₂, DRX, análise química, FTIR, DRIFTS de piridina adsorvida e TPD de NH₃, e foram testados na esterificação de ácido acético com etanol a 60 °C e 1 atm. Os resultados indicaram que tanto o tratamento de sulfatação quanto o de fosfatação levam a um aumento da área, da acidez e, conseqüentemente, da atividade em relação à nióbia pura. Verificou-se também que o aumento da acidez foi mais significativo em relação aos sítios de Brønsted. Aumentando-se a concentração das soluções ácidas de 0,5 M até 2 M, aumentou-se a atividade dos materiais, apesar de ocorrer diminuição de área específica. A nióbia sulfatada e a fosfatada, que foram submetidas a teste de reuso, apresentaram desativação que parece estar associada em ambos os casos à perda de área e à forte adsorção do ácido acético no material sulfatado.

Palavras-chave: nióbia sulfatada, nióbia fosfatada, acidez, esterificação.

Sulfated and phosphate niobias were synthesized from niobic acid treatment with aqueous solutions of sulphuric or phosphoric acid, respectively. The influence of the concentration of the solutions and the ratio of niobic acid and solutions on physicochemical properties of solids was investigated. The catalysts were characterized by N₂ adsorption, XRD, chemical analysis, FTIR, DRIFTS of pyridine adsorbed and TPD of NH₃, and have been tested in esterification of acetic acid with ethanol at 60 °C and 1 atm. The results indicated that both sulfating as phosphating treatment cause an increase in the area, in the acidity and, consequently, of the activity compared to the pure niobia. It was also verified that the acidity augmentation was more significant in relation to the Brønsted sites. Increasing the concentration of the acid solutions from 0.5 M to 2 M, increased the activity of the materials, in spite of decrease in surface area. The sulfated and phosphate niobia tested in reusability presented deactivation that seems to be associated in both cases with the loss of area, and to a strong adsorption of acetic acid on the sulfated material.

Keywords: sulfated niobia, phosphated niobia, acidity, esterification.

Introdução

Catalisadores ácidos são largamente utilizados em várias reações industriais, como hidratação/desidratação, alquilação, craqueamento, isomerização, esterificação, etc. (1). Os catalisadores tradicionalmente utilizados são os ácidos minerais, mas a substituição destes materiais, que em geral operam em meio homogêneo, por sólidos ácidos tem um grande apelo ambiental e econômico, devido à possibilidade de reuso.

Vários óxidos de metais de transição apresentam elevada acidez, mas algumas estratégias podem ser utilizadas para aumentar esta acidez. Um método bastante estudado é a

modificação da superfície pela incorporação de grupamentos ácidos, como a incorporação de grupos sulfato e fosfato, por exemplo (2).

Arata resumiu alguns métodos de preparo e propriedades de vários óxidos sulfatados (3). Na grande maioria dos trabalhos, os óxidos sulfatados são obtidos por tratamento do óxido amorfo, em geral um gel seco, com soluções de ácido sulfúrico ou sulfato de amônio, mas impregnação também pode ser utilizada. Estes materiais frequentemente exibem características superácidas.

A nióbia é um sólido ácido que apresenta tanto sítios ácidos de Lewis quanto de Brønsted, sendo bem investigada

ANEXO C - Trabalho na forma de resumo expandido apresentado no 8th
International Symposium on Acid-Base Catalyst realizado em 2017



8th International Symposium on Acid-Base Catalysis
May 7-10th, 2017
Rio de Janeiro - Brazil

Acidity enhancement of niobia by sulfation and phosphatation treatments

Gustavo C. Costa^a, Lucia R. Raddi de Araújo^a, Alexandre B. Rocha^b, Angela S. Rocha^{a*}

^aUniversidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 20550-900, Brazil

^bUniversidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 21941-909, Brazil

*Corresponding author: angela.sanches.rocha@gmail.com

Keywords: niobia, sulfation, phosphatation, acidity, esterification, DFT

1. Introduction

Acid catalysts are widely used in several industrial reactions, as hydration, dehydration, alkylation, cracking, isomerization, esterification, etc [1]. Mineral liquid acids could be used in most of these processes but the substitution to solid materials is environmental and economically appealing.

Several transition metal oxides present noticeable acidity, but some strategies could be used to increase their acidity. A wide known technique is adding groups to the surface of the solids, as incorporation of sulfate and phosphate groups [2].

Arata has summarized the preparation behavior and some properties of sulfated oxides [3]. Sulfated solids were obtained by treating the amorphous oxides with sulfuric acid or ammonium sulfate solutions and they exhibited superacid characteristics.

Niobia presents both Lewis and Brønsted strong acidic sites, but the sulfated and phosphate forms are less investigated [4,5]. A recent work showed that this material has quite promising features for esterification, when compared to others sulfated oxides [6]. Notwithstanding, the identification of surface structures in these types of materials and synthesis parameters were not performed.

An interesting approach to study solid surfaces involves experimental measurements in conjunction with theoretical calculations, from which the structures of the surface groups can be proposed. DFT has proved to be a reliable method to such applications, but there are only few studies of Nb₂O₅ and there are no DFT studies of sulfated niobia.

In the present work, sulfated and phosphated niobia were synthesized by treating niobic acid with sulfuric or phosphoric acid solutions. The influence of acid concentration was investigated by characterization of the catalysts and measure of their activity in esterification of acetic acid with ethanol. The structures of surface groups have been proposed by geometry optimization at DFT level.

2. Experimental and Theoretical procedures

The niobia was obtained by calcination of the niobic acid from CBMM at 500 °C for 3 h. Sulfated or phosphated niobia were synthesized by treating the niobic acid with a sulfuric or phosphoric acid solution, respectively, with 0.5, 1 and 2 M for 45 min, followed by filtration, drying and calcination at 500 °C for 3 h (10 g of Nb₂O₅ to 150 mL of solution). Catalysts were named X/Nb₂O₅(YM) where X=SO₄ or PO₄ and Y=0.5, 1 or 2 M.

The textural characterization was performed by means of N₂ adsorption on a Micromeritics ASAP 2020. XRD analysis were performed on a RIGAKU Miniflex diffractometer. FTIR were obtained using a spectrophotometer Nicolet model Magna IR 760, as KBr pellets. Phosphorus and sulfur were determined by XRF and LECO analyzer, respectively. The acidity was measured by NH₃ chemisorption at 150 °C. DRIFTS of adsorbed pyridine were performed in a Perkin Elmer Spectrum 100 to investigate the nature of acid sites.

The acetic acid esterification reaction was carried out in a batch system in liquid phase, at 60 °C and atmospheric pressure. PA ethanol and glacial acetic acid were used at a molar ratio of 3:1 and the reaction was started by addition of dried catalyst (1 % wt). Aliquots were removed periodically and titrated with standard NaOH to obtain the reaction conversions.

Calculations were performed within the DFT and PBE approximation to the exchange and correlation functional. Periodic boundary conditions and plane wave basis set were used as implemented in the VASP code. Core electrons are treated by the so-called projector augmented method (PAW). Energy cut-off to define plane wave expansion was 400 eV. Brillouin-zone integrations were done on the Monkhost-Pack 4x1x6 k-point mesh for bulk and 4x1x1 k-point mesh for slab. DFPT was also employed to obtain infrared intensities.

ANEXO D - Artigo científico publicado na revista Materials Chemistry and Physics em 2017

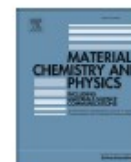
Materials Chemistry and Physics 186 (2017) 138–145



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Chemistry and Physics

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



Acidity enhancement of niobia by sulfation: An experimental and DFT study



Angela S. Rocha ^{a,*}, Gustavo C. Costa ^a, Priscila Tamiasso-Martinhon ^b, Célia Sousa ^b, Alexandre B. Rocha ^b

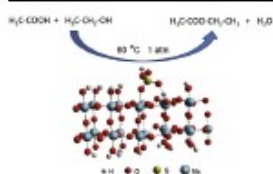
^a Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Rio de Janeiro, Brazil

^b Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Rio de Janeiro, Brazil

HIGHLIGHTS

- Sulfation treatment has improved the acidity of niobium oxide.
- A sulfate group on niobia (T-Nb₂O₅) was proposed using DFT method.
- Niobia and sulfated niobia are used for esterification of acetic acid with ethanol.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 May 2016

Received in revised form

13 September 2016

Accepted 28 October 2016

Available online 1 November 2016

Keywords:

Sulfated niobia

Solid acid

Esterification

DFT

ABSTRACT

Acidic solids are used as catalyst at several industrial processes and studies to improve their activities have been developed by different groups. One method well known is sulfating oxide to create new acid sites, but investigations about sulfated niobia are still scarce. This work studied the influence of sulfation on the niobia acidity by using a very simple reaction model, the esterification of acetic acid with ethanol, performed at 60 °C and 1 atm. Niobia and sulfated niobia samples were characterized by N₂ adsorption, X-ray diffraction, FTIR and titration with *n*-butylamine. To investigate the nature of sulfate groups formed on the surface of niobia, calculations based on the Density Functional Theory (DFT) have been performed for two models: pure niobia with hydroxylated surface and sulfated niobia where one OH⁻ surface group was replaced by a HSO₄⁻. The experimental results indicated that the sulfation treatment leads to an increase in the specific surface area, acidity and, consequently, in the activity of niobia, with small changes in the crystal structure of the solid. The presence of sulfate groups was evidenced by FTIR spectra and calculations have indicated HSO₄⁻ species bounded to the surface. Density Functional Perturbation Theory (DFPT) was also employed to obtain infrared intensities in the region of sulfate vibration bands.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Acid catalysts are widely used in several reactions with industrial application [1], as hydration/dehydration [2–4], alkylation [4–6], cracking [7], isomerization [8], esterification [9], etc. Mineral

liquid acids can be used in most of these processes but the substitution to solid materials is environmentally and economically appealing, since solid catalysts can be easily separated from the reaction system. Consequently, the purification of products is simple and the material can frequently be reused numerous times. Additionally, acidic solids are in general less corrosive than the liquids, therefore less aggressive.

Several transition metal oxides present noticeable acidity in

* Corresponding author.

E-mail address: angela.sanches.rocha@gmail.com (A.S. Rocha).

ANEXO E - Artigo científico publicado na revista Catalysis Letters em 2020

Catalysis Letters (2020) 150:1496–1504
<https://doi.org/10.1007/s10562-019-03056-3>



Insights into the Phosphate Species on Niobia Treated with H₃PO₄

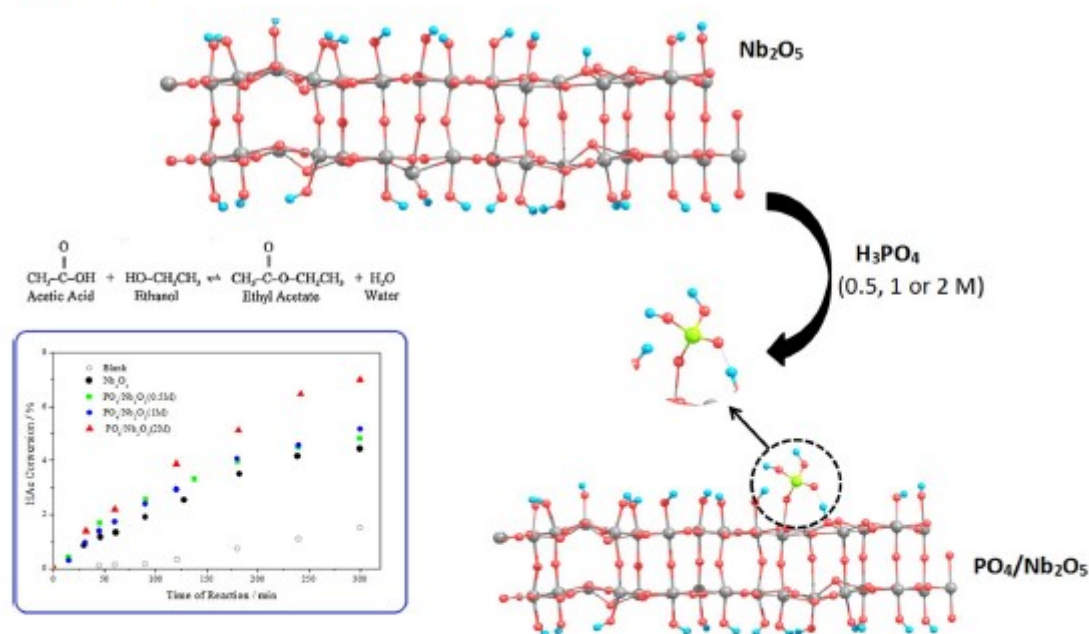
Angela S. Rocha¹ · Gustavo C. Costa¹ · Lúcia R. Raddi de Araujo¹ · Wilken A. Misael² · Ricardo R. Oliveira² · Alexandre B. Rocha²

Received: 18 September 2019 / Accepted: 25 November 2019 / Published online: 2 December 2019
 © Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2019

Abstract

Solid acid catalysts are largely used in several industrial processes, and the development of materials with high activity, selectivity and reusability is a subject of study of research groups around the world. The improvement of oxide acidity could be performed by phosphation with phosphoric acid but the investigation of phosphated niobia is still incipient. In this work, niobia was treated with phosphoric acid solutions to generate catalysts with higher esterification activity at mild condition. The phosphated catalysts were obtained and characterized by XRD, N₂ adsorption, NH₃ and pyridine chemisorption and FTIR, and were tested in the esterification of acetic acid with ethanol at 60 °C and RT. DFPT calculations indicated that H₂PO₄ group was the predominant phosphate species on the hydroxylated surface. Theoretical results also show that ethanol adsorbs preferentially at H₂PO₄ acidic sites on the phosphated catalyst as compared to acetic acid.

Graphic Abstract



Keywords Phosphated niobia · Solid acid · Esterification · Theoretical calculation

Extended author information available on the last page of the article