



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ANTONIO DE BRITO SANTIAGO NETO**

**PROPRIEDADES CATALÍTICAS DE SÓLIDOS ÁCIDOS NA VALORIZAÇÃO DA  
BIOMASSA**

**FORTALEZA**

**2023**

ANTONIO DE BRITO SANTIAGO NETO

PROPRIEDADES CATALÍTICAS DE SÓLIDOS ÁCIDOS NA VALORIZAÇÃO DA  
BIOMASSA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Área de concentração: Físico-Química.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Alcineia Conceição Oliveira.

Co-orientadora: Dra. Nadine Essayem.

Co-orientador: Prof. Dr. Shashank Mishra.

FORTALEZA

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- S226p Santiago Neto, Antonio de Brito.  
Propriedades catalíticas de sólidos ácidos na valorização da biomassa / Antonio de Brito Santiago Neto. – 2023.  
146 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2023.  
Orientação: Profa. Dra. Alcineia Conceição Oliveira.  
Coorientação: Profa. Dra. Nadine Essayem.
1. Biomassa. 2. Conversão de dihidroxiacetona. 3. Dopagem de dióxido de titânio. 4. Esterificação do glicerol. 5. Heteropoliácidos suportados em aluminossilicatos. I. Título.

ANTONIO DE BRITO SANTIAGO NETO

PROPRIEDADES CATALÍTICAS DE SÓLIDOS ÁCIDOS NA VALORIZAÇÃO DA  
BIOMASSA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Doutor em Química.

Área de Concentração: Físico-Química.

Aprovada em: 28/04/2023.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Alcineia Conceição Oliveira (Orientadora)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Dra. Nadine Essayem (Co-orientadora)  
Université Claude Bernard Lyon 1 (UCBL1)  
Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON)

---

Prof. Dr. Shashank Mishra (Co-orientador)  
Université Claude Bernard Lyon 1 (UCBL1)  
Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON)

---

Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Gilberto Dantas Saraiva  
Universidade Estadual do Ceará (UECE)

---

Prof. Dr. Rossano Lang  
Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP)

A Deus.

Meus pais, Irene e Brito (*in memoriam*).

Minha irmã e cunhado, Kelly e Jackson.

Meus avós, Maria e Raimundo, Creuza e Antonio.

Meus sobrinhos, Theo e Davi.

A Matthieu.

## AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - Brasil (CNPq) e pela Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Gostaria de expressar minha gratidão aos meus supervisores, Dra. Alcineia Oliveira, na UFC, e Dra. Nadine Essayem e Dr. Shashank Mishra, no IRCELyon. Durante o período como estudante de doutorado, aprendi muito com vocês. Obrigado por sua ajuda, conselhos, paciência e, acima de tudo, por me ensinar que posso fazer muito mais do que penso. Agradeço por me mostrarem outras abordagens científicas e uma maneira acessível de me tornar um pesquisador.

Ao Prof. Josué Mendes Filho (*in memoriam*) por me aceitar como seu aluno e por sempre me respeitar sob sua supervisão. Certamente palavras não podem descrever o quanto estou feliz por ter concluído a missão que tínhamos acordado antes de sua partida e de tido a oportunidade de aprender com ele.

Aos professores participantes da banca examinadora Paulo de Tarso (UFC), Gilberto Dantas (UECE) e Rossano Lang (UNIFESP) pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões.

Gostaria de agradecer a todos os meus colegas de trabalho em ambos os laboratórios, que me ensinaram e me ajudaram, mesmo quando acharam que não seriam úteis. Agradeço por todos os grandes e "não tão grandes" momentos que vivemos juntos, construindo um espaço de trabalho colaborativo.

Também quero agradecer ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFC e à École Doctorale de Chimie da UCBL1 pela infraestrutura e apoio concedidos. Aos diretores e seus secretários, que sempre estiveram disponíveis para me ajudar com todas as questões que surgiram. Aos funcionários que me auxiliaram no treinamento de equipamentos, nas análises realizadas e no acesso a edifícios, entre outros. Agradeço a todos os professores com os quais tive a oportunidade de aprender, tanto em sala de aula quanto por meio de suas experiências pessoais.

Quero agradecer a todos os amigos com os quais tive a oportunidade de interagir fora do contexto de trabalho. Aos amigos da igreja, bairro, escola e academia de dança/arte, assim como ao grupo de voluntariado, obrigado por tornarem todo esse

percurso mais fácil. Da mesma forma, agradeço aos amigos que compartilharam lágrimas e alegria ao longo desta jornada de doutorado.

Um grande obrigado também a Matthieu de Léotoing, que esteve ao meu lado nos agradáveis e desagradáveis momentos do doutorado, sempre acreditando em mim. Em Lyon, você é minha família e a você devo toda a atenção, encorajamento, risadas e todos os outros grandes momentos. Ainda há mais por vir, mas, por enquanto, *merci beaucoup!*

À minha família, não há palavras no mundo que possam expressar meu agradecimento. Sou quem sou graças a todos vocês e às oportunidades que me desafiaram a aceitar. *“Se tenho força, é porque somos fortes. Se tenho coragem, é porque somos corajosos. Se sinto saudade, é porque vocês são o meu mundo. Se vos amo, é porque vocês me deram amor abundante. Obrigado, obrigado e para sempre obrigado”.*

Desejo dedicar este trabalho a meu pai e avós. Onde quer que estejam, sei que estão celebrando esta conquista e estão muito orgulhosos de mim. *“A vocês, do 'Tiago', com muito amor”.*

Finalmente, agradeço a Deus por todas as Suas bênçãos e por nunca me desamparar. Obrigado por me fazer confiar no processo e me permitir visualizar, através da fé, um futuro melhor diante de todas as circunstâncias. Um futuro em que Suas promessas se cumprirão.

*A vida não é fácil para nenhum de nós. Mas e daí? Nós devemos ter persistência e, acima de tudo, confiança em nós mesmos. Devemos acreditar que somos talentosos em alguma coisa e que essa coisa, a qualquer custo, deve ser alcançada. (CURRIE, M.)*

## RESUMO

A biomassa vegetal é um recurso renovável altamente abundante, em evidência como substituto das fontes de energia dos combustíveis fósseis. Nesse contexto, a conversão de trioses tem sido estudada, visando identificar catalisadores heterogêneos eficientes. No que diz respeito à conversão de dihidroxiacetona (DHA) a ácido láctico em meio aquoso, o  $\text{TiO}_2$  mostrou-se altamente versátil e tolerante à água. Para isso, foram sintetizados catalisadores à base de  $\text{TiO}_2$  por meio de uma abordagem inovadora do método sol-gel, resultando em sólidos dopados com Nb (série x-Nb/ $\text{TiO}_2$ ). Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman, análise textural, espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microcalorimetria de adsorção de amônia e  $\text{CO}_2$  e, em seguida, avaliados na transformação de DHA em meio aquoso. Os resultados indicaram a predominância da fase anatase de  $\text{TiO}_2$  nos sólidos, de acordo com as propriedades estruturais. Entre os sólidos dopados, o catalisador 20-Nb/ $\text{TiO}_2$  apresentou as maiores propriedades texturais e ácidas, resultando em uma conversão de 94% de DHA em 4 horas de reação, com formação de oligômeros. Na acetilação do glicerol na presença de ácido acético para obtenção de acetinas, MPAs suportados em nanotubos de aluminossilicato foram sintetizados por impregnação úmida. Os sólidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectro na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise textural, microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), dessorção termoprogramada de amônia (TPD- $\text{NH}_3$ ) e espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS). Fases relacionadas a  $\text{MoO}_3$  foram encontradas através de DRX, e as técnicas de FTIR e XPS evidenciaram a presença de  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  impregnado nos nanotubos, exibindo aglomerados na superfície do catalisador, e elevando as propriedades texturais e ácidas com o aumento da quantidade de MPA no suporte. Os resultados catalíticos na acetilação de glicerol com ácido acético indicaram que os sólidos suportados mostraram conversão de glicerol acima de 5%, com o melhor desempenho atribuído a 50-MPA/HNT devido a suas propriedades ácidas e texturais.

**Palavras-chave:** biomassa; dihidroxiacetona; nióbio dopado em dióxido de titânio; glicerol; heteropoliácidos suportados em aluminossilicatos.

## ABSTRACT

Plant biomass is a highly abundant renewable resource, in evidence as a substitute for fossil fuel energy sources. In this context, the conversion of trioses has been used to identify efficient heterogeneous catalysts. Regarding the conversion of dihydroxyacetone (DHA) to lactic acid in aqueous media, TiO<sub>2</sub> has proven to be highly versatile and water tolerant. For this purpose, TiO<sub>2</sub>-based catalysts were synthesized using an innovative sol-gel method, resulting in Nb-doped solids (*x*-Nb/TiO<sub>2</sub> series). These catalysts were characterized through X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, textural analysis, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), ammonia and CO<sub>2</sub> adsorption microcalorimetry and then, evaluated in the DHA transformation in aqueous media. The results indicated the predominance of the TiO<sub>2</sub> anatase phase in the solids, in accordance with their structural properties. Among the doped solids, the 20-Nb/TiO<sub>2</sub> catalyst exhibited the highest textural and acidic properties, resulting in a 94% conversion of DHA in 4 hours of reaction, with oligomer formation. In the acetylation of glycerol in the presence of acetic acid to obtain acetins, MPAs supported on aluminosilicate nanotubes were synthesized through wet impregnation. The catalysts were characterized through X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), textural analysis, scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX), transmission electron microscopy (TEM), temperature-programmed desorption of ammonia (TPD-NH<sub>3</sub>), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Phases related to MoO<sub>3</sub> were found through XRD, and FTIR and XPS techniques showed the presence of impregnated H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> on the nanotubes, forming clusters on the catalyst surface and enhancing the textural and acidic properties with increasing MPA content in the support. The catalytic results in the acetylation of glycerol with acetic acid indicated that the supported solids showed glycerol conversion above 5%, with the best performance attributed to 50-MPA/HNT due to its acid and textural properties.

**Keywords:** biomass; dihydroxyacetone; niobium doped titanium dioxide; glycerol; heteropolyacids supported in aluminosilicates.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Estrutura da biomassa lignocelulósica.....	23
Figura 2	– Rotas de valorização da biomassa lignocelulósica.....	25
Figura 3	– Rotas de transformação de ácido láctico.....	26
Figura 4	– Representação química da dihidroxiacetona.....	28
Figura 5	– Representação esquemática da transformação de DHA.....	29
Figura 6	– Estruturas polimorfos do $TiO_2$ : (a) rutilo, (b) anatase e (c) brookita.....	31
Figura 7	– Vantagens da aplicação de $TiO_2$ nas reações de transformação de biomassa em meio aquoso.....	35
Figura 8	– (a) Célula unitária do $TiO_2$ anatase e (b) célula unitária (2x2x2) do metal dopado ( $Me'$ ) no $TiO_2$ anatase.....	40
Figura 9	– Síntese do precursor aminoalcóxido de $Ti(IV)$ .....	42
Figura 10	– Representação esquemática do método de preparação do sólido $TiO_2$ .....	43
Figura 11	– Síntese do precursor aminoalcóxido de $Nb(V)$ .....	43
Figura 12	– Representação esquemática do método de preparação do sólido $Nb_2O_5$ .....	44
Figura 13	– Representação esquemática do método de preparação dos sólidos da série x-Nb- $TiO_2$ .....	44
Figura 14	– Cromatograma HPLC da mistura de produtos.....	49
Figura 15	– Difrátograma da amostra à base de Nb.....	51
Figura 16	– Difrátogramas dos sólidos à base de $TiO_2$ dopados com Nb.....	52
Figura 17	– Padrão de difração dos sólidos à base de $TiO_2$ : zoom na região do plano cristalino (101).....	54
Figura 18	– Espectro Raman da amostra à base de Nb.....	55
Figura 19	– Espectros Raman dos sólidos à base de $TiO_2$ dopados com Nb.....	56
Figura 20	– Micrografias eletrônicas de transmissão da amostra 15-Nb/ $TiO_2$ .....	58
Figura 21	– Isotermas de adsorção-dessorção dos sólidos à base de $TiO_2$ dopados com Nb.....	59

Figura 22	– Curvas de distribuição de poros para os sólidos à base de TiO <sub>2</sub> dopados com Nb.....	61
Figura 23	– Espectros FTIR-Py das amostras à base de TiO <sub>2</sub> dopados com Nb.....	63
Figura 24	– Diferencial de energia versus cobertura de superfície para adsorção de NH <sub>3</sub> .....	65
Figura 25	– Diferencial de energia versus cobertura de superfície para adsorção de CO <sub>2</sub> .....	67
Figura 26	– Perfis de conversão de DHA versus tempo para os sólidos TiO <sub>2</sub> sintetizado e comerciais.....	69
Figura 27	– Desempenho catalítico os sólidos de TiO <sub>2</sub> sintetizado e comerciais na conversão de DHA.....	70
Figura 28	– Isomerização de DHA em gliceraldeído (GA) ou ácido láctico (AL) via formação de piruvaldeído (PA).....	71
Figura 29	– Mecanismo de reação para a transformação de DHA através de rotas paralelas catalisadas por sítios ácidos e básicos.....	72
Figura 30	– Perfis de conversão de DHA versus tempo para os catalisadores à base de TiO <sub>2</sub> dopados com Nb.....	73
Figura 31	– Desempenho catalítico das amostras à base de TiO <sub>2</sub> dopados com Nb na conversão de DHA a ácido láctico.....	75
Figura 32	– Soma das seletividades dos produtos obtidos pela rota catalítica ácida (AL+PA) versus soma das seletividades dos produtos obtidos pela rota catalítica básica (Frutose+Glicose+Celobiose) em 50% de conversão de DHA.	77
Figura 33	– Representação da formação de glicerol a partir da produção de biodiesel.....	82
Figura 34	– Representação esquemática da acetilação do glicerol na presença de ácido acético.....	84
Figura 35	– (A) - (a) Geometria tetraédrica de cátions Si <sup>4+</sup> e (b) geometria octaédrica de cátions Al <sup>3+</sup> . (B) – Ligações para a formação de lâminas: (a) de Si tetraédrico e (b) Al octaédrico. (C) – Junção das lâminas de Si tetraédrico e Al octaédrico para formar a	

	camada 1:1. (D) - Crescimento mineral basal por união das camadas 1:1 com ligações de hidrogênio.....	87
Figura 36	– Diagrama conceitual dos compostos lamelares.....	89
Figura 37	– Formação de caulinita a partir da hidrólise do feldspato.....	90
Figura 38	– Diagrama esquemático da estrutura cristalina da haloisita-7Å.	91
Figura 39	– Representação de um heteropoliácido com estrutura tipo Keggin.....	93
Figura 40	– Representação da impregnação de heteropoliácidos nas superfícies interna e externa do nanotubo de haloisita.....	96
Figura 41	– Representação esquemática da preparação dos sólidos à base de HNT.....	98
Figura 42	– Difratoograma da amostra MPA.....	102
Figura 43	– Difratoogramas das amostras (a) HNT, (b) 10MPA/HNT, (c) 25MPA/HNT e (d) 50MPA/HNT.....	103
Figura 44	– Diferentes fases de MoO <sub>3</sub> .....	105
Figura 45	– Espectros na região do infravermelho para as amostras estudadas.....	106
Figura 46	– Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> das amostras (a) HNT, (b) 10MPA/HNT, (c) 25MPA/HNT e (d) 50MPA/HNT.....	109
Figura 47	– Curvas de distribuição dos poros para as amostras (a) HNT, (b) 10MPA/HNT, (c) 25MPA/HNT e (d) 50MPA/HNT.....	110
Figura 48	– Micrografias das amostras (a) MPA, (b) HNT, (c) 10MPA/HNT, (d) 25MPA/HNT e (e) 50MPA/HNT.....	111
Figura 49	– Imagens de EDX das amostras (a) MPA, (b) HNT, (c) 10MPA/HNT, (d) 25MPA/HNT e (e) 50MPA/HNT.....	112
Figura 50	– Micrografias eletrônicas de transmissão das amostras (a) HNT, (b) 10MPA/HNT, (c) 25MPA/HNT e (d) 50MPA/HNT.....	113
Figura 51	– Conversão de glicerol para razões molares de (a) 1:3 e (b) 1:9 de glicerol/ácido acético.....	120
Figura 52	– Seletividade a acetinas para as razões molares de (a) 1:3 e (b) 1:9 de glicerol/ácido acético.....	122
Figura A-1	– Espectros FTIR-Py dos catalisadores TiO <sub>2</sub> comerciais após dessorção de piridina a 150 °C.....	144

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Dados da estrutura cristalina do TiO <sub>2</sub> .....	33
Tabela 2	– Catalisadores aplicados na reação de transformação de DHA a ácido láctico.....	50
Tabela 3	– Tamanho do cristalito das amostras da série x-Nb/TiO <sub>2</sub> .....	53
Tabela 4	– Deslocamento Raman das amostras à base de TiO <sub>2</sub> .....	57
Tabela 5	– Propriedades texturais dos sólidos à base de TiO <sub>2</sub> .....	60
Tabela 6	– Modos vibracionais de piridina adsorvida em sítios ácidos de Brønsted (SAB) e Lewis (SAL).....	62
Tabela 7	– Quantidade de sítios básicos e energia relativa obtida através da adsorção de NH <sub>3</sub> .....	66
Tabela 8	– Quantidade de sítios básicos e energia relativa obtida através da adsorção de CO <sub>2</sub> .....	68
Tabela 9	– Tipos de estruturas dos heteropoliácidos.....	93
Tabela 10	– Dados encontrados nos espectros das amostras estudadas..	107
Tabela 11	– Propriedades texturais dos catalisadores.....	110
Tabela 12	– Quantidade total de sítios ácidos presentes nos catalisadores estudados.....	116
Tabela 13	– Dados de XPS das amostras.....	118
Tabela A-1	– Propriedades texturais dos catalisadores TiO <sub>2</sub> comerciais.....	143

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AL	Ácido láctico
ASTM	American Society for Testing and Materials
BET	Método Brunauer-Emmet-Teller
BJH	Método Barrett-Joyner-Halenda
C6	Molécula contendo seis carbonos na cadeia carbônica
C12	Molécula contendo 12 carbonos na cadeia carbônica
CG-MS	Cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa
CO	Monóxido de carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
DHA	Dihidroxiacetona
DRX	Difração de raios-X
EL	Energia de ligação
eV	Elétron-volt
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier
FTIR-Py	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier utilizado piridina como molécula-sonda
GA	Gliceraldeído
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Ácido fosfórico
H <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	Ácido molíbdico
H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	Ácido fosfomolíbdico
HPA	Heteropoliácido
HPLC	Cromatografia líquida de alta performance
HNT	Nanotubo de haloisita
IR	Infravermelho
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
KBr	Brometo de potássio
kPa	kiloPascal
Me	Metal
Me'	Metal dopado

MEV-EDX	Microscopia eletrônica de varredura acoplada a energia dispersiva de raios-X
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MoO <sub>3</sub>	Trióxido de molibdênio(VI)
MPA	Ácido fosfomolibdico
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pentóxido de nióbio
NH <sub>3</sub>	Amônia
O	Oxigênio
PA	Pirualdeído
P/P <sub>0</sub>	Pressão relativa
Py	Piridina
PyH <sup>+</sup>	Íon piridínio
PyL	Piridina ligada a sítio ácido de Lewis
PyH	Piridina ligada a sítio ácido de Brønsted
Q <sub>diff</sub>	Energia diferencial de adsorção
SAB	Sítio ácido de Brønsted
SAL	Sítio ácido de Lewis
S <sub>ext</sub>	Área externa obtida pelo método <i>t</i> -plot
S <sub>BET</sub>	Área superficial BET
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de titânio
TPD-NH <sub>3</sub>	Dessorção termoprogramada de amônia
u.a.	Unidades arbitrárias
V <sub>p</sub>	Volume de poros
V <sub><i>t</i>-plot</sub>	Volume de poros pelo método <i>t</i> -plot
xMPA/HNT	Série de catalisadores de MPA contendo HNT como suporte catalítico
x-Nb/TiO <sub>2</sub>	Série de catalisadores de TiO <sub>2</sub> dopados com Nb
XPS	Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\alpha$	Alfa
Å	Ângstrom
$\theta$	Ângulo de difração
$\beta$	Beta
$\emptyset$	Diâmetro médio de poros
$\emptyset_{\text{meso}}$	Diâmetro médio de mesoporos
$\emptyset_{\text{micro}}$	Diâmetro médio de microporos
°	Grau
$\mu$	Micro
k	Quilo

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	19
2	CAPÍTULO I – VALORIZAÇÃO DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA .....	22
2.1	Fundamentação teórica .....	23
2.1.1	<b>Valorização de biomassa lignocelulósica</b> .....	23
2.1.2	<b>Ácido láctico</b> .....	26
2.1.2.1	<i>Isomerização de trioses a ácido láctico como reação-modelo</i> .....	27
2.1.2.2	<i>Reação-modelo – Conversão de dihidroxiacetona em ácido láctico</i> ..	28
2.1.3	<b>Dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>)</b> .....	30
2.1.3.1	<i>Propriedades estruturais</i> .....	32
2.1.3.2	<i>Propriedades ácidas e tolerância à água</i> .....	34
2.1.3.3	<i>Aplicações do TiO<sub>2</sub></i> .....	35
2.1.4	<b>Dopagem de catalisadores à base de TiO<sub>2</sub></b> .....	36
2.1.4.1	<i>Preparação de óxidos mistos à base de TiO<sub>2</sub></i> .....	37
2.1.4.2	<i>Dopagem de TiO<sub>2</sub> com nióbio</i> .....	38
2.1.5	<b>Catalisadores à base de TiO<sub>2</sub> na catálise heterogênea</b> .....	39
2.2	Objetivos .....	41
2.3	Procedimento experimental .....	42
2.3.1	<b>Síntese do catalisador</b> .....	42
2.3.1.1	<i>Síntese do TiO<sub>2</sub> modificado</i> .....	42
2.3.1.2	<i>Síntese do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i> .....	43
2.3.1.3	<i>Síntese dos catalisadores à base de TiO<sub>2</sub> dopados com Nb</i> .....	44
2.3.2	<b>Caracterização dos catalisadores</b> .....	45
2.3.2.1	<i>Difração de raios-X (DRX)</i> .....	45
2.3.2.2	<i>Espectroscopia Raman</i> .....	46
2.3.2.3	<i>Microscopia eletrônica de transmissão (MET) de alta resolução</i> .....	46
2.3.2.4	<i>Fisissorção de N<sub>2</sub></i> .....	47
2.3.2.5	<i>Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier utilizando piridina como molécula-sonda (FTIR-Py)</i> .....	47
2.3.2.6	<i>Microcalorimetria utilizando NH<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub> como moléculas-sonda</i> .....	48

<b>2.3.3</b>	<b><i>Avaliação catalítica da transformação de dihidroxiacetona a ácido láctico em meio aquoso</i></b> .....	48
<b>2.4</b>	<b>Resultados e discussão</b> .....	51
<b>2.4.1</b>	<b><i>Difração de raios-X (DRX)</i></b> .....	51
<b>2.4.2</b>	<b><i>Espectroscopia Raman</i></b> .....	54
<b>2.4.3</b>	<b><i>Microscopia eletrônica de transmissão (MET)</i></b> .....	57
<b>2.4.4</b>	<b><i>Fisissorção de N<sub>2</sub></i></b> .....	58
<b>2.4.5</b>	<b><i>FTIR-Py</i></b> .....	61
<b>2.4.6</b>	<b><i>Microcalorimetria utilizando NH<sub>3</sub> como molécula-sonda</i></b> .....	64
<b>2.4.7</b>	<b><i>Microcalorimetria utilizando CO<sub>2</sub> como molécula-sonda</i></b> .....	66
<b>2.4.8</b>	<b><i>Avaliação catalítica da transformação da dihidroxiacetona</i></b> .....	69
2.4.8.1	<i>Catalisadores comerciais e sintetizado</i> .....	69
2.4.8.2	<i>Catalisadores à base de TiO<sub>2</sub> dopados com Nb</i> .....	72
<b>2.5</b>	<b>Conclusões</b> .....	79
<b>3</b>	<b>CAPÍTULO II - VALORIZAÇÃO DE CO-PRODUTOS OBTIDOS NA FORMAÇÃO DO BIODIESEL</b> .....	81
<b>3.1</b>	<b>Fundamentação teórica</b> .....	82
<b>3.1.1</b>	<b><i>Biodiesel e co-produtos associados: glicerol</i></b> .....	82
<b>3.1.2</b>	<b><i>Acetilação do glicerol com ácido acético</i></b> .....	84
<b>3.1.3</b>	<b><i>Argilominerais</i></b> .....	86
3.1.3.1	<i>Estrutura dos argilominerais</i> .....	86
3.1.3.2	<i>Estrutura lamelar dos argilominerais</i> .....	88
3.1.3.3	<i>Grupo caulinita</i> .....	90
3.1.3.4	<i>Haloisita</i> .....	90
<b>3.1.4</b>	<b><i>Heteropoliácidos</i></b> .....	92
<b>3.1.5</b>	<b><i>Acidez dos sólidos e argilominerais</i></b> .....	94
<b>3.2</b>	<b>Objetivos</b> .....	97
<b>3.3</b>	<b>Procedimento experimental</b> .....	98
<b>3.3.1</b>	<b><i>Síntese dos catalisadores</i></b> .....	98
<b>3.3.2</b>	<b><i>Caracterização dos catalisadores</i></b> .....	99
3.3.2.1	<i>Difração de raios-X (DRX)</i> .....	99
3.3.2.2	<i>Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	99

3.3.2.3	<i>Fisissorção de N<sub>2</sub></i> .....	99
3.3.2.4	<i>Microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDX)</i> .....	100
3.3.2.5	<i>Microscopia eletrônica de transmissão (MET)</i> .....	100
3.3.2.6	<i>Dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH<sub>3</sub>)</i> .....	100
3.3.2.7	<i>Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS)</i> .....	101
<b>3.3.3</b>	<b><i>Avaliação catalítica da esterificação do glicerol em ácido acético</i></b> .....	101
<b>3.4</b>	<b>Resultados e discussão</b> .....	102
<b>3.4.1</b>	<b><i>Difração de raios-X (DRX)</i></b> .....	102
<b>3.4.2</b>	<b><i>Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i></b> .....	106
<b>3.4.3</b>	<b><i>Propriedades texturais</i></b> .....	108
<b>3.4.4</b>	<b><i>Microscopia eletrônica de varredura acoplada a energia dispersiva de raios-X (MEV-EDX)</i></b> .....	111
<b>3.4.5</b>	<b><i>Microscopia eletrônica de transmissão (MET)</i></b> .....	113
<b>3.4.6</b>	<b><i>Dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH<sub>3</sub>)</i></b> .....	116
<b>3.4.7</b>	<b><i>Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS)</i></b> .....	117
<b>3.4.8</b>	<b><i>Avaliação catalítica da esterificação do glicerol</i></b> .....	119
<b>3.5</b>	<b>Conclusões</b> .....	123
<b>4</b>	<b>CONCLUSÕES GERAIS</b> .....	124
<b>5</b>	<b>PERSPECTIVAS</b> .....	126
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	127
	<b>APÊNDICE A – INFORMAÇÕES SUPLEMENTARES DOS CATALISADORES TiO<sub>2</sub> COMERCIAIS</b> .....	143
	<b>APÊNDICE B – ARTIGOS PUBLICADOS E APRESENTAÇÕES EM CONGRESSOS</b> .....	145

## 1 INTRODUÇÃO

A rápida expansão populacional e o desenvolvimento industrial levaram a um maior consumo de combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural) nas últimas décadas. Os combustíveis fósseis são acessíveis, economicamente viáveis e amplamente utilizados (WONG et al., 2020), mas são recursos não-renováveis que se esgotarão em breve. Os gases que corroboram para efeito estufa (tais como CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> e CH<sub>4</sub>) são liberados na atmosfera durante a queima de combustíveis fósseis (BRIGWATER, 2003), acarretando problemas de mudança climática causados pelo homem. Portanto, fontes alternativas de energia ambientalmente benignas e renováveis estão sendo exploradas, e a energia da biomassa é considerada uma fonte de energia limpa e um potencial substituto para os combustíveis fósseis.

Nesse contexto, vários tipos de matérias-primas de biomassa foram descobertos, e geralmente são divididos em três gerações. As matérias-primas de primeira geração são geralmente plantas ricas em açúcar (como cana-de-açúcar, sorgo doce, beterraba), amido (como milho, trigo, cevada, batata) e óleos (como oliva, palma, girassol, coco), que são usadas na produção de bioetanol e biodiesel de primeira geração. Esses biocombustíveis mais antigos têm técnicas de produção industrial maduras e já estão sendo usados comercialmente em embarcações e veículos marítimos (LIN; HUANG, 2012). No entanto, a transesterificação de óleos vegetais para a produção de biodiesel gera subprodutos indesejados, como o glicerol, cujo descarte é um problema, pois o valor de mercado do glicerol tem diminuído significativamente.

Em relação às matérias-primas de segunda geração, estão incluídas principalmente plantas deficientes em óleo alimentar e biomassa lignocelulósica (culturas não-comestíveis e resíduos agroindustriais e florestais). A sustentabilidade da bioenergia depende da disponibilidade de terras para a produção. Em comparação com as matérias-primas de primeira geração, as áreas cultivadas estão se deslocando para terras marginais, que incluem terras degradadas, abandonadas, áridas, ociosas e subutilizadas, ampliando o conceito (MELLOR et al., 2021). No entanto, o uso de biomassa lignocelulósica é limitado devido a tecnologias de fabricação menos maduras, que exigem processos de pré-tratamento complexos e equipamentos e reagentes caros. Portanto, o desenvolvimento de processos economicamente viáveis é uma área de pesquisa promissora.

No Brasil, há uma clara necessidade de pequenos produtores e indústrias agregarem valor ao glicerol obtido na produção de biodiesel. Atualmente, estão sendo investidos esforços na transformação do glicerol por meio de rotas químicas e biológicas, para obter compostos de maior valor no mercado. A nível europeu, há um forte incentivo para o desenvolvimento de tecnologias alternativas que melhorem os processos de transformação de biomassa vegetal. Isso ocorre em grande parte porque os processos atuais têm limitações, como o alto consumo de calor e energia, além da necessidade de caros procedimentos de reciclagem de resíduos, resultando em custos extremamente elevados para a indústria (biorrefinarias). Portanto, novas estratégias para a transformação de matérias-primas vegetais de primeira e segunda geração estão sendo estudadas, e novas rotas estão surgindo, nas quais esta proposta está inserida. Uma dessas rotas envolve o uso de tecnologias de catálise, que podem reduzir os custos mencionados, levando a processos mais limpos para a obtenção de produtos de valor agregado a partir da biomassa.

Esses processos geralmente são realizados em meio homogêneo, utilizando catalisadores ácidos e resultando em altas taxas de conversão. No entanto, a corrosão causada pelo uso de ácidos, bem como a separação dos produtos de reação, torna o processo dispendioso para a indústria. Por esse motivo, existe o desejo de substituir os catalisadores homogêneos por catalisadores heterogêneos, a fim de superar essas barreiras. Óxidos de transição, peneiras moleculares, zeólitas, resinas de troca iônica e materiais sulfatados dispersos em suportes, como carbono ativado,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MCM-41,  $\text{ZrO}_2$  ou SBA-15, entre outros, têm apresentado bons resultados nas reações de valorização de biomassa. Os sólidos ácidos fornecem altas taxas de conversão, especialmente aqueles que possuem sítios ácidos (Lewis e/ou Brønsted), que influenciam o desempenho catalítico e a estabilidade do catalisador. Apesar dessas vantagens, esses materiais também podem levar a reações paralelas, reduzindo a eficiência do processo.

Nesse contexto, este trabalho está dividido em dois capítulos, relacionados a valorização da biomassa de origem vegetal. No Capítulo I, é realizado um estudo sobre a valorização de biomassa lignocelulósica, mais precisamente dihidroxiacetona, para produção de ácido láctico a partir do uso de catalisadores heterogêneos ácidos à base de  $\text{TiO}_2$  contendo Nb e tolerantes à água. Já no Capítulo II, é apresentada uma alternativa para agregar valor ao glicerol (obtido pela produção de biodiesel) por meio da reação de acetilação na presença de ácido acético,

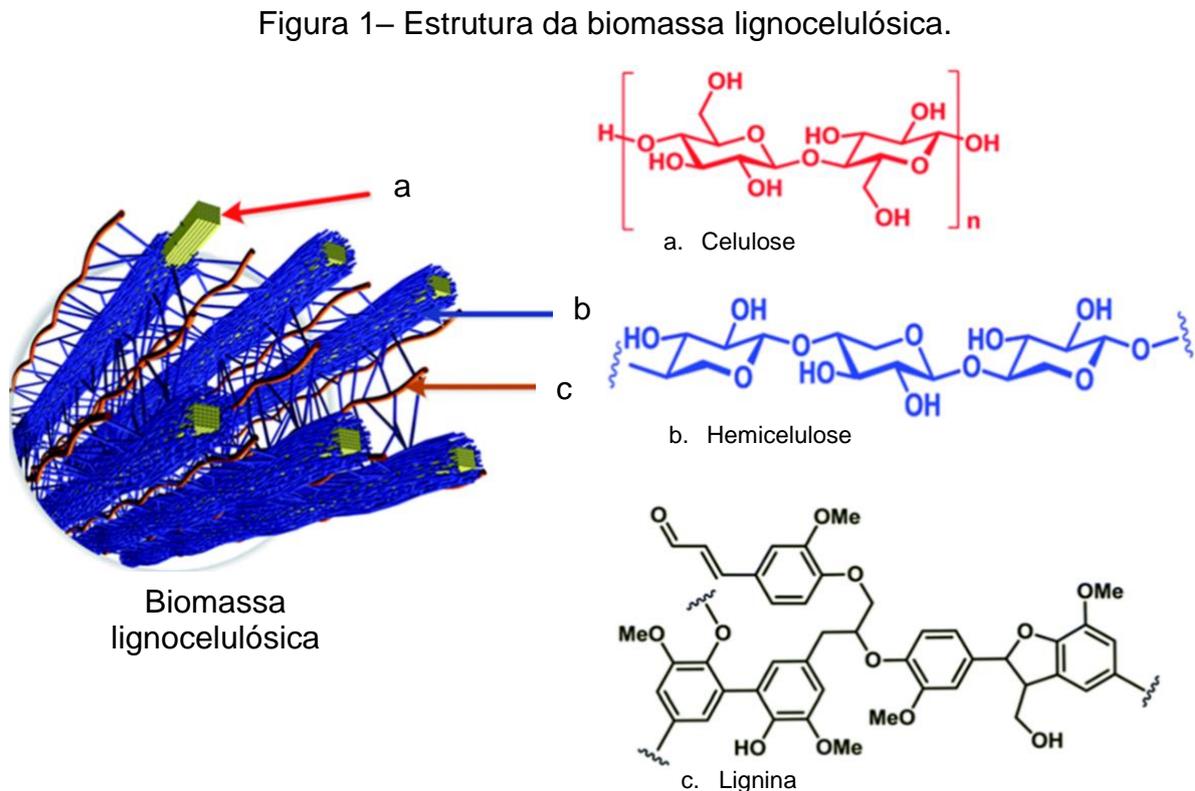
empregando catalisadores à base de nanotubos de aluminossilicatos com acidez promovida pela impregnação de heteropoliácidos.

## **2 CAPÍTULO I – VALORIZAÇÃO DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA**

## 2.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1.1 Valorização de biomassa lignocelulósica

A biomassa deriva de diferentes fontes, como lignocelulose, culturas de sementes de açúcar e óleo, e culturas aquáticas. As biomassas lignocelulósicas são componentes essenciais na indústria química como alternativas aos derivados do petróleo. A biomassa lignocelulósica mais abundante é composta por celulose, hemiceluloses, lignina, extrativos orgânicos e pequenas quantidades de materiais inorgânicos, cinzas, extratos e água. Elas são consideradas a maior fonte natural de carboidratos com propriedades atrativas para lidar com os graves problemas causados pelo uso de petroquímicos em relação a dependências econômicas locais, questões ambientais e sustentabilidade. No entanto, existem dificuldades na conversão desse tipo de biomassa em insumos químicos devido à sua estrutura, como ilustrado na Figura 1 (FERREIRA, 2016).



Fonte: Adaptado de FERREIRA, 2014.

Santos *et al.* (SANTOS *et al.*, 2012) afirmaram que os materiais lignocelulósicos podem ser considerados como um compósito de fibras celulósicas

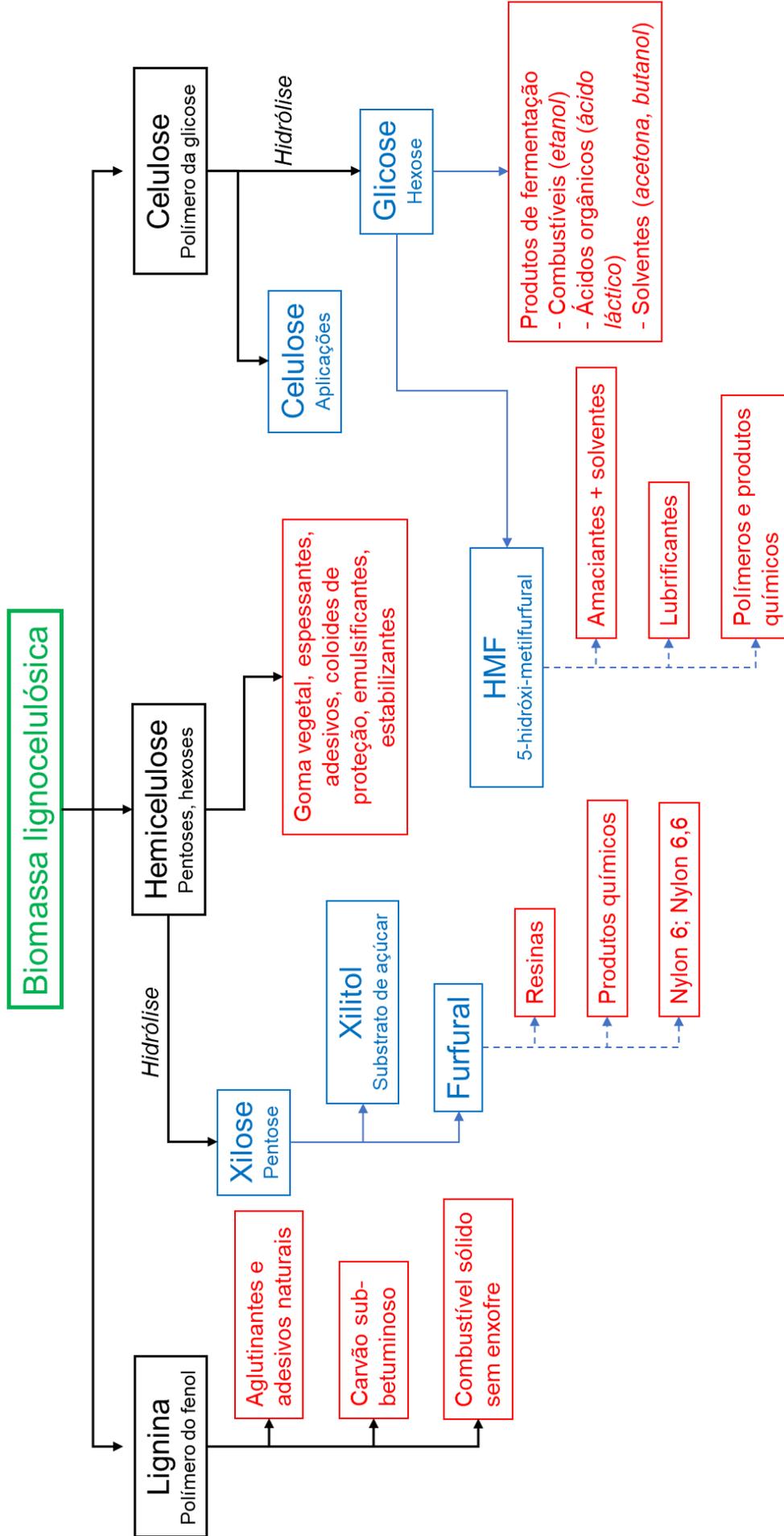
com uma matriz amorfa de polioses (hemicelulose) e lignina ao redor delas. De acordo com os autores, essa matriz se torna uma barreira para fatores externos. Além disso, a celulose é um biopolímero cristalino composto por unidades de glicose com uma forte rede de ligações de hidrogênio intramoleculares, o que torna essa fração a mais recalcitrante e sua destruição em moléculas de valor agregado é um desafio. Portanto, as biomassas lignocelulósicas são materiais pouco reativos.

A investigação de produtos químicos de alto valor agregado obtidos por meio da transformação química de compostos baseados em biomassa está aumentando, apesar das muitas desvantagens da biomassa lignocelulósica: sua recalcitrância à sua despolimerização, sua variabilidade de composição combinada com suas poucas instalações de armazenamento e transporte, apontadas como as principais dificuldades ao trabalhar com a conversão de biomassa (YANG et al., 2007). Existem vários métodos que transformam biomassa em combustíveis ou produtos químicos (Figura 2) e, dependendo do tipo de conversão, podem ser gerados produtos sólidos, líquidos ou gasosos.

Os principais processos de conversão de biomassa (rotas) são hidrólise, combustão, hidrogenação, hidrogenólise, liquefação, fermentação, biodigestão, gaseificação, isomerização e pirólise (CHAMBON et al., 2011). Os produtos químicos obtidos, bem como os coprodutos e resíduos, têm o maior potencial para agregar valor nas cadeias de produção de biomassa, devido à participação estratégica da indústria química no fornecimento de insumos e produtos para diversos setores da economia, como: petroquímica, farmacêutica, automotiva, construção civil, agronegócio, cosméticos, entre outros (ABDOULI et al., 2021).

Ácidos carboxílicos, como ácido acético, láctico, glucônico ou levulínico, representam uma classe importante de produtos derivados da biomassa lignocelulósica (GUTIÉRREZ-ANTONIO et al., 2017; ZELIKIN et al., 2006). Para avaliar as propriedades dos catalisadores necessárias para a formação de produtos a partir da biomassa lignocelulósica, o estudo da eficiência dos catalisadores em reações-modelo é amplamente utilizado. Uma das reações-modelo usadas é a transformação catalítica da dihidroxiacetona em ácido láctico, monômero na síntese do ácido poliláctico (PLA), um polímero biobaseado, e outros produtos químicos (NAKAJIMA et al., 2018; TELES et al., 2016), como ácido acrílico (por desidratação), ácido propanóico (por redução) e lactato de etila (por esterificação).

Figura 2 – Rotas de valorização da biomassa lignocelulósica.

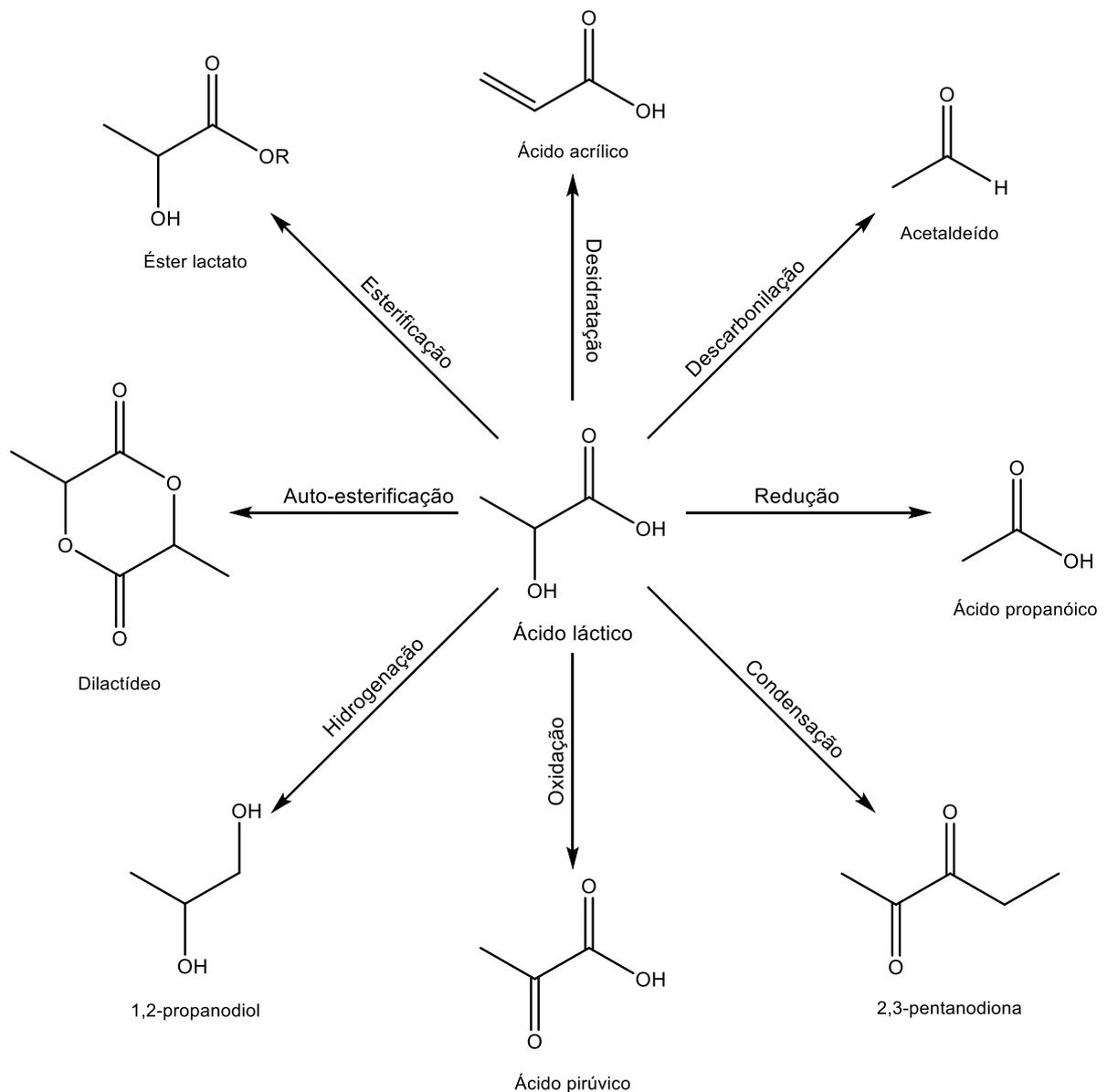


Fonte: Adaptado de NAKAJIMA et al., 2018; TELES et al., 2016.

### 2.1.2 Ácido láctico

O ácido láctico (AL) puro é um líquido viscoso, com um leve odor acre. É um composto orgânico cuja fórmula molecular é:  $C_3H_6O_3$  (nomenclatura IUPAC: ácido 2-hidroxiopropanoico). O grupo carboxílico e um grupo hidroxila na estrutura do ácido láctico possibilitam uma ampla variedade de transformações químicas e biodegradabilidade (RYU et al., 2006). Além disso, o ácido láctico é reconhecido como não tóxico, certificado pela FDA (*Food and Drug Administration*), e possui inúmeras aplicações industriais (conforme visto na Figura 3).

Figura 3 – Rotas de transformação de ácido láctico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

AL tem seu uso mais importante na produção de PLA. O PLA é totalmente biodegradável e é utilizado em embalagens de alimentos ou próteses biomédicas. O ácido láctico pode ser transformado em propilenoglicol, polímeros acrílicos ou outros derivados. Também possui aplicações na indústria de couro e peles, no processo de descalcificação, na indústria têxtil, como fixador no processamento de tecidos e como anticongelante em substituição ao etilenoglicol, com maior eficiência e menor custo. O ácido láctico forma lactato de etila via esterificação, que é um solvente ecológico para a indústria química. Ésteres e sais derivados do ácido láctico são utilizados como solventes, emulsificantes e plastificantes (ASAWANONDA et al., 1999). O ácido láctico também é utilizado na indústria farmacêutica e na indústria de cosméticos para a formulação de pomadas, loções, umectantes, e como inibidor de crescimento bacteriano (ZELIKIN et al., 2006).

Atualmente, não há produção industrial de ácido láctico por meio petroquímico. A produção de ácido láctico pode ser realizada por diferentes processos químicos ou enzimáticos a partir de diversos produtos de biomassa ou de resíduos agroindustriais abundantes e baratos.

Com o desenvolvimento da conversão biológica industrial, a rota enzimática se tornou o método predominante de obtenção de ácido láctico, representando aproximadamente 90% da produção de ácido láctico. No entanto, o processo requer numerosas etapas de separação e gera  $\text{CaSO}_4$ , e a separação do ácido láctico da solução é complicada de ser alcançada (SUDARSANAM et al., 2020; JOLIMAITRE et al., 2018).

#### 2.1.2.1 *Isomerização de trioses a ácido láctico como reação-modelo*

As trioses são açúcares com 3 átomos de carbono, como gliceraldeído (GA) e dihidroxiacetona (DHA). A isomerização catalítica de GA e DHA em ácido láctico foi relatada pela primeira vez em 2009 por Taarning *et al.* utilizando zeólitas (TAARNING et al., 2009). A conversão de GA a 125 °C em metanol fornece uma seletividade de 90% de ácido láctico na presença de zeólita Sn-Beta. Note-se que a formação de depósitos carbonáceos limita a reciclagem eficiente do catalisador (rendimento de 21% no teste de reciclagem). Os resultados são menos satisfatórios na presença de outros tipos de zeólitas (Al-Beta, Zr-Beta ou Ti-Beta). Isso se explica pelo fato de que a zeólita Sn-Beta é o ácido de Lewis mais forte da série. Pode-se observar que os

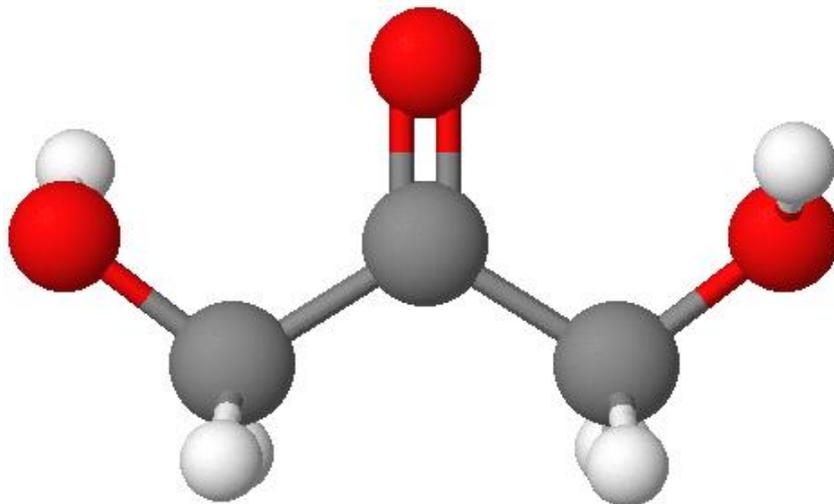
autores tentaram produzir ácido láctico diretamente a partir de açúcares C6, como glicose e frutose dissolvidas em metanol, com os mesmos catalisadores, mas os rendimentos não ultrapassaram 30% (HOLM et al., 2010).

O mecanismo da reação foi investigado posteriormente por estudos cinéticos na presença de água (WEST et al., 2010). O GA seria primeiro isomerizado em DHA, e a reação ocorreria a partir desse produto. O melhor catalisador foi a zeólita ultraestável Y (H-USY) com uma relação Si/Al = 6, que é um pouco mais seletiva para ácido láctico em comparação com a zeólita H-Beta (Si/Al = 12,5), pois são obtidos rendimentos de 71% nas mesmas condições, em comparação com 63% em H-Beta. A zeólita H-USY possui sítios ácidos de Lewis e Brønsted com uma relação B/L de 1,8, mas apenas os sítios ácidos de Lewis parecem permitir a formação de AL a partir de DHA e GA. Além disso, os pesquisadores implementaram essa reação por um processo contínuo (WEST et al., 2010).

#### 2.1.2.2 *Reação-modelo – Conversão de dihidroxiacetona em ácido láctico*

1,3-Dihidroxiopropan-2-ona, ou dihidroxiacetona (DHA) é uma molécula simples de três carbonos, fisiologicamente formada no ciclo de Krebs (WULF et al., 2004), aquiral e não tóxica (Figura 4). Ela é obtida principalmente por meio da oxidação do glicerol, um importante produto químico abundantemente disponível e principal subproduto da conversão de óleos vegetais em biodiesel.

Figura 4 – Representação química da dihidroxiacetona.

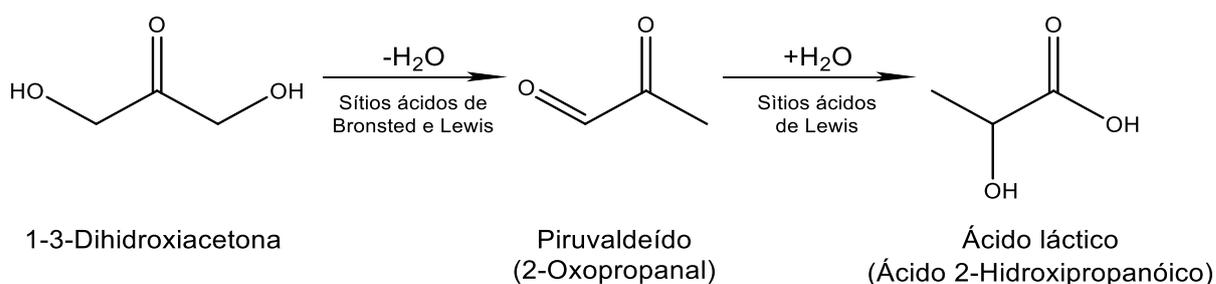


Fonte: Simulado utilizando software MolView.

DHA é atualmente utilizado na indústria cosmética como ingrediente ativo em curtumes artificiais (WEI et al., 2007b; MISHRA et al., 2008; BAUER et al., 2005, HU et al., 2011), como intermediário na síntese química (ZELIKIN et al., 2006; FENG et al., 2012) e em produtos farmacêuticos, principalmente para o tratamento de doenças de pele (FESQ et al., 2001). Também está envolvido no aumento de peso e perda de gordura, atividade antioxidante e aumento da capacidade de resistência, e como um bloco de construção versátil para a síntese orgânica de uma variedade de produtos químicos finos.

A formação de AL a partir de DHA ocorre por meio de uma primeira etapa de desidratação da triose DHA, resultando em piruvaldeído (PA) como intermediário - descrito como sendo catalisado tanto por ácidos de Lewis quanto de Brønsted em baixas temperaturas (< 100 °C) ou por uma etapa térmica quando a reação é realizada em temperaturas mais altas (HOSSAIN et al., 2021). De acordo com a reação representada na Figura 5, a conversão subsequente de piruvaldeído em ácido láctico é conhecida por ser catalisada apenas por sítios ácidos de Lewis (HOSSAIN et al., 2021; JOLIMAITRE et al., 2018; SANTOS et al., 2018; KOITO et al., 2013; WEI et al., 2007).

Figura 5 – Representação esquemática da transformação de DHA.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Assim, de acordo com a literatura, o uso de catalisadores é indispensável para que o processo químico ocorra de forma mais rápida e seletiva a temperaturas inferiores a 100 °C. Os catalisadores heterogêneos são altamente desejados para o referido processo. O uso de catalisadores heterogêneos ácidos de Brønsted e de Lewis foi relatado na literatura, com uma aplicação limitada à síntese de lactato em meio alcoólico com modificações estruturais irreversíveis que ocorrem em soluções aquosas (ZELIKIN et al., 2006; FENG et al., 2012).

De acordo com a literatura, catalisadores heterogêneos são altamente desejados para o processo acima mencionado. O uso de catalisadores ácidos de Brønsted e Lewis heterogêneos têm sido relatados na literatura, com uma aplicação limitada à síntese de lactato em meio alcoólico com modificações estruturais irreversíveis que ocorrem em soluções aquosas (ZELIKIN et al., 2006; FENG et al., 2012).

Os sítios ácidos de Lewis em zeólitas contendo Sn e sílicas mesoporosas foram relatados como eficazes para a síntese de AL a partir da transformação de DHA em uma única etapa (ASAWANONDA et al., 1999). Entretanto, o pH da mistura reacional diminui com um aumento da concentração de AL, o que causa uma lixiviação severa das espécies metálicas de Al ativas da rede alumino-silicato e uma perda da atividade catalítica inicial em experimentos de reutilização.

O desenvolvimento de catalisadores mais estáveis constitui uma alternativa que desempenha um papel importante no controle de características específicas de um sólido, como suas propriedades químicas, estruturais e texturais, por meio do método de preparação e do uso de diferentes promotores (DELPARISH; AVCI, 2018). Nesse caso, tanto o catalisador quanto o processo podem ser aprimorados.

Ao obter AL a partir de biomassa usando água como solvente ecologicamente benigno, sítios ácidos de Lewis presentes em  $\text{TiO}_2$  têm mostrado alta estabilidade, reusabilidade e atividade para a conversão de DHA em AL em meio aquoso (SUDARSANAM et al., 2020; FENG et al., 2012; WULF et al., 2004). Além disso, estudos recentes relataram a forte dependência da natureza ácida dos catalisadores quando a reação é realizada em água para produção de ácido láctico, sendo crucial para a exploração de precursores derivados de biomassa (MISHRA et al., 2008; HU et al., 2011).

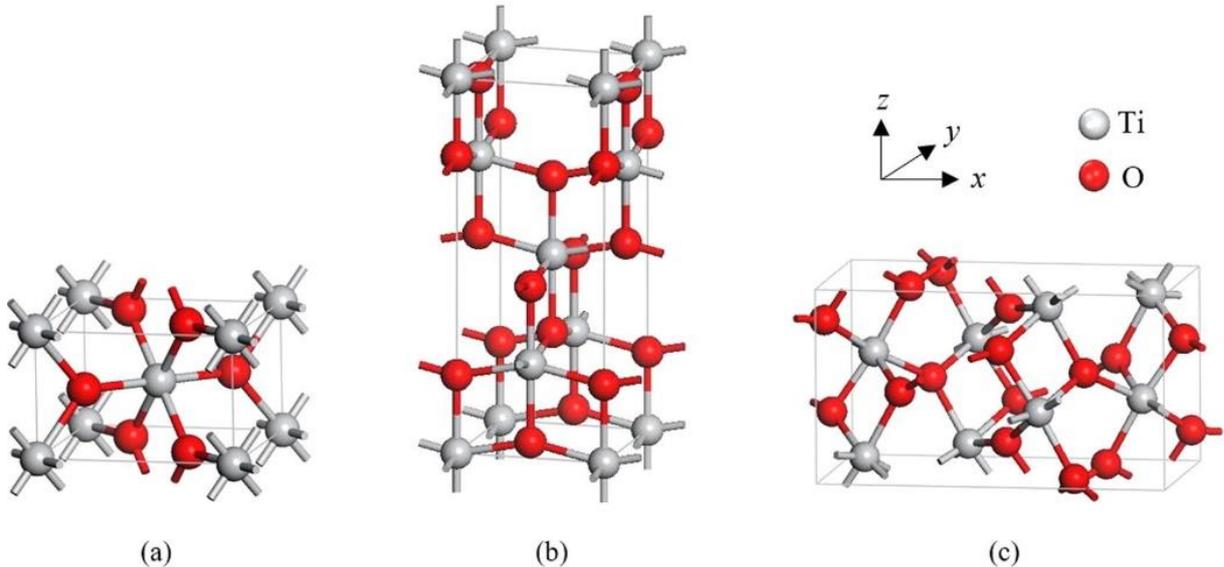
### **2.1.3 Dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ )**

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), possui propriedades físicas únicas. É um composto estável, com boa estabilidade química em uma ampla faixa de pH, não volátil e insolúvel (GIAMELLO et al., 2007).

As propriedades básicas distinguíveis da cristalização do  $\text{TiO}_2$  permitem a formação de três estruturas diferentes: rutilo (tetragonal), anatase (tetragonal) e brookita (ortorrômbica), de acordo com a Figura 6 (GÖPEL et al., 1984). O rutilo é a

forma mais estável do dióxido de titânio e é produzido em altas temperaturas, a brookita é formada em temperaturas mais baixas, e a anatase em temperaturas ainda mais baixas (REYES-CORONADO et al., 2008).

Figura 6 – Estruturas polimorfas do  $\text{TiO}_2$ : (a) rutilo, (b) anatase e (c) brookita.



Fonte: Simulado utilizando Jmol open-source Java viewer.

- Rutilo

O nome rutilo deriva do latim "*rutilus*", vermelho, em referência à sua cor vermelha profunda observada em alguns espécimes devido à luz transmitida. A estrutura elementar do rutilo é tetragonal (Figura 6(a)). Em sua forma estequiométrica, a rede de Bravais é tetragonal com os parâmetros  $a=b=4,5836 \text{ \AA}$  e  $c=2,9587 \text{ \AA}$ .

O rutilo é mais estável em altas temperaturas e altas pressões. Variações na estequiometria podem ser obtidas por tratamento térmico em altas temperaturas ( $> 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) sob vácuo ou em uma atmosfera redutora sob a ação de um feixe de partículas carregadas (elétrons ou íons). Os defeitos obtidos tornam o rutilo um bom semicondutor do tipo n (GÖPEL et al., 1984).

- Anatase

A palavra deriva do grego "*ana*" = esticado - "*anatsis*" = alongamento (para cristais octaédricos (Figura 6(b))). A estrutura da anatase é tetragonal, com parâmetros de rede  $a=b=3,7845 \text{ \AA}$ ,  $c=9,515 \text{ \AA}$ . Os cristais são alongados e frequentemente bipiramidais. Eles têm cor cinza-preto e podem ser transparentes. A anatase tem um alto índice de refração e não absorve luz visível. Em sua forma

estequiométrica, a anatase tem uma banda proibida de 3,3 eV (ZALLEN; MORET, 2006).

Para material sólido, a anatase é transformado em rutilo a uma temperatura de aproximadamente 820 °C, mas para camadas finas, essa temperatura é menor (700 °C).

- Brookita

A brookita possui a mesma composição química que o rutilo e a anatase, mas apresenta cristalização no sistema ortorrômbico (Figura 6(c)). Sua estrutura apresenta cada átomo de titânio coordenado por seis átomos de oxigênio não totalmente equivalentes, diferenciando-se do rutilo e da anatase pelo arranjo relativo dos octaedros de oxigênio (que estão dispostos em um padrão zigue-zague) (EVANS, 1964; BRAGG, 1937).

De acordo com a literatura, as nanoestruturas de TiO<sub>2</sub> tiveram uma produção mundial de 10.000 toneladas por ano (CHENG et al., 2016). A quantificação precisa desses valores não é fácil de obter e atualizar, mas certamente as nanoestruturas de TiO<sub>2</sub> ainda estão entre as mais produzidas atualmente.

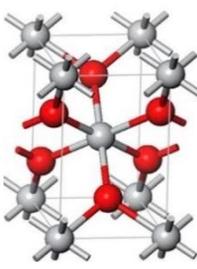
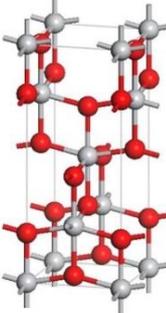
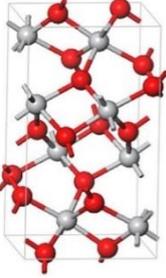
### 2.1.3.1 Propriedades estruturais

As propriedades físicas e químicas do TiO<sub>2</sub> dependem da fase cristalina, grau de cristalinidade, tamanho e forma das partículas, e área superficial. Como exigido pela regra da valência eletrostática, cada átomo de oxigênio é compartilhado por três octaedros. Na fase rutilo, cada octaedro tem duas bordas comuns com outros octaedros, na brookita há três, e na anatase quatro bordas são compartilhadas pelo octaedro. Esta regra estabelece como o tipo de conexão do poliedro afeta a estabilidade da estrutura (CHENG et al., 2016).

A presença de bordas comuns, especialmente de faces comuns em uma estrutura (Tabela 1), reduz sua estabilidade; este efeito é devido à repulsão eletrostática. Os centros de dois poliedros estão mais próximos um do outro, no caso de uma face comum, e estão relativamente distantes, quando apenas um vértice é compartilhado. De acordo com esta regra, o rutilo é a fase estrutural mais estável do TiO<sub>2</sub> (CARP et al., 2004). Considerando as estruturas anatase, brookita e rutilo: para tamanhos de partículas ≤ 11 nm, a anatase é a estrutura mais estável; para tamanhos

de partículas  $\geq 11$  nm e  $\leq 35$  nm, a fase brookita é a mais estável; para tamanhos de partículas  $\geq 35$  nm, a fase mais estável é o rutilo (ZHANG, BANFIELD, 1998).

Tabela 1 – Dados da estrutura cristalina do  $\text{TiO}_2$ .

Propriedades	Rutilo	Anatase	Brookita
			
<b>Estrutura cristalina</b>	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrômbica
<b>Parâmetros de rede (Å)</b>	a=4,5936 b=4,5936 c=2,9587	a=3,785 b=3,785 c=9,515	a=9,184 b=5,447 c=5,154
<b>Grupo espacial</b>	P4 <sub>2</sub> /mm	I4 <sub>1</sub> /amd	Pbca
<b>Temperatura de fusão (°C)</b>	1843	1843	1830-1850
<b>Densidade (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	4,13	3,79	3,99
<b>Ti-O (Å)</b>	1,949 (4) 1,980 (2)	1,937 (4) 1,965 (2)	1,87 – 2,04
<b>O-Ti-O (ângulo °)</b>	81,2° 90,0°	77,7° 92,6°	77,0° – 105,0°

Fonte: Adaptado de ZHANG, BANFIELD, 1998.

As estruturas de rutilo e anatase são ordenadas em termos de cadeias de  $\text{TiO}_6$  octaédricos, onde cada íon  $\text{Ti}^{4+}$  é cercado por um  $\text{O}^{2-}$  octaédrico de seis íons. Estas estruturas diferem na distorção de cada octaedro e no padrão de montagem das camadas dos octaedros. No rutilo, o octaedro tem uma leve distorção ortorrômbica, e na anatase, o octaedro deforma ainda mais, resultando em uma menor simetria ortorrômbica (DIEBOLD 2003).

As distâncias Ti-O na fase anatase são menores em comparação com a fase rutilo. Na estrutura do rutilo, cada octaedro está em contato com 10 octaedros vizinhos, enquanto, na estrutura da anatase, cada octaedro está em contato com oito octaedros vizinhos. O que diferencia os polimorfos de  $\text{TiO}_2$  uns dos outros são os comprimentos e ângulos das ligações entre titânio e oxigênio (Ti-O), assim como os diferentes arranjos dos octaedros de  $\text{TiO}_6$  na formação da rede cristalina.

Devido a relativa estabilidade do  $\text{TiO}_2$  em água, estudos foram realizados visando a produção de catalisadores à base de  $\text{TiO}_2$ , com atividade catalítica potencializada para reações de catálise ácida em meio aquoso (GARRIGUE et al., 2004). A dopagem seletiva de íons metálicos na matriz cristalina de  $\text{TiO}_2$  demonstrou ser uma via eficiente para melhorar sua atividade catalítica, uma vez que o método de síntese dos sólidos também interfere nas características estruturais desses materiais, a fim de favorecer suas propriedades ácidas para aplicação em reações de valorização de biomassa em água (MARCÌ et al., 2017; GARRIGUE et al., 2004).

### 2.1.3.2 *Propriedades ácidas e tolerância à água*

Tanto a acidez superficial quanto a estabilidade hidrotérmica são propriedades importantes desejadas para os catalisadores durante as reações em água (SUDARSANAM et al., 2019). Uma variedade de catalisadores ácidos foi aplicada na transformação de biomassa em meio aquoso, como zeólitas, ácidos heteropoliméricos, óxidos suportados, resinas ácidas, etc. (LI et al., 2016). A chave para uma estabilidade hidrotérmica é a presença de ligações fortes Me-O-Me nos catalisadores e, devido à fácil dissolução de Al e Si de Al-O-Al, Si-O-Si ou Al-O-Si durante o processo de hidrólise em função do valor de pH, zeólitas, sílicas mesoporosas e aluminas apresentam baixa estabilidade hidrotérmica. Por outro lado, o  $\text{TiO}_2$  exibe uma excelente estabilidade hidrotérmica, devido à elevada força da ligação Ti-O-Ti (XIONG et al., 2014).

Os sítios ácidos de Lewis encontrados na estrutura do  $\text{TiO}_2$  podem interagir fortemente com espécies de oxigênio nos substratos de origem biológica, atuando como a força motriz do mecanismo de reação nos catalisadores à base de  $\text{TiO}_2$  (OI et al., 2016). Essa é provavelmente uma das razões pelas quais a utilização do  $\text{TiO}_2$  é fortemente encorajada em relação a outros ácidos sólidos na valorização de biomassa em fase aquosa, entre outras vantagens (Figura 7).

A acidez de Lewis no  $\text{TiO}_2$  é gerada pela presença de sítios de  $\text{Ti}^{4+}$  com coordenação insaturada na superfície (XIONG et al., 2014; GARRIGUE et al., 2004). Devido à sua natureza ácida de Lewis moderada, esses sítios insaturados de  $\text{Ti}^{4+}$  seriam mais robustos e menos interativos com moléculas de água, resultando em catalisadores de  $\text{TiO}_2$  com uma alta fração de sítios ácidos de Lewis menos propensos à lixiviação em reações químicas em fase aquosa. A quantidade e a força dos sítios

ácidos no  $\text{TiO}_2$  são afetadas por uma variedade de fatores, incluindo fase cristalina, adição de metal ou óxido de metal, método de síntese, morfologia do catalisador, temperatura de calcinação, entre outros (LI et al., 2013).

Figura 7 – Vantagens da aplicação de  $\text{TiO}_2$  nas reações de transformação de biomassa em meio aquoso.



Fonte: Adaptado de SUDARSANAM *et al.*, 2020.

O  $\text{TiO}_2$  possui um baixo custo de produção em comparação com a maioria dos óxidos metálicos de ácido de Lewis ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$ , etc.), e o elemento Ti é abundante na crosta terrestre (DUAN et al., 2014). Ele possui excelentes propriedades redox ( $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ ), que podem ser aprimoradas pela adição de um metal ou óxido de metal, bem como pelo uso de métodos eficazes de pré e pós-tratamento. Além disso, a baixa afinidade do  $\text{TiO}_2$  por moléculas orgânicas pode reduzir significativamente a desativação do catalisador durante processos termoquímicos (YOUNG et al., 2016).

### 2.1.3.3 Aplicações do $\text{TiO}_2$

Nos últimos anos, o dióxido de titânio tem despertado grande interesse científico e tecnológico devido às suas excelentes propriedades catalíticas e à possibilidade de utilização em diferentes aplicações, como suportes catalíticos em conversões de biomassa (SHIMURA et al., 2013), sensores de gases (YU et al., 2003),

fotocatalisadores (WEN et al., 2015; LI et al., 2015; DA SILVA et al., 2014; FUJISHIMA et al., 1972), dispositivos fotovoltaicos e eletrônicos (DIMOPOULOS, 2018), aplicações médicas (CARP et al., 2004), descontaminação de água e ar (DIEBOLD, 2003), aditivos alimentares (ROPERS et al., 2017), cosméticos e farmacêuticos (SALVADOR et al., 2000), pigmentos (MIDDLEMAS et al., 2013), aplicações biológicas (RADTKE et al., 2017), entre outras.

O uso de  $\text{TiO}_2$  como catalisador heterogêneo tem recebido atenção devido à presença de sítios ácidos de Lewis em sua estrutura, o que é crucial para as reações de conversão de biomassa em fase aquosa.

#### **2.1.4 Dopagem de catalisadores à base de $\text{TiO}_2$**

Um aspecto geral na ciência dos materiais como catalisador é a criação de defeitos na estrutura cristalina dos sólidos. Tais defeitos alteram as propriedades dos materiais, sendo de grande importância compreender os efeitos nas propriedades físicas, químicas, mecânicas, elétricas e outras (CALLISTER, 2002). Uma forma de melhorar e modificar as propriedades dos sólidos, por exemplo, as propriedades catalíticas do  $\text{TiO}_2$ , é adicionar um dopante em sua estrutura (MURAYAMA et al., 2017).

Devido aos metais em óxidos mistos apresentarem estados de valência ou raios iônicos diferentes, a transferência de carga eletrônica para um sítio metálico específico terá um efeito significativo na acidez, natureza redox e outras propriedades catalíticas de óxidos mistos. Como resultado, a adição de um óxido metálico adequado pode melhorar significativamente as propriedades do  $\text{TiO}_2$ .

Vários tipos de dopagem em dióxido de titânio têm sido estudados ao longo dos anos para gerar propriedades interessantes nos materiais. Quando o  $\text{TiO}_2$  é dopado com outros metais, muitas vezes provoca uma transferência de carga, criando um catalisador mais eficiente devido à formação de sítios ácidos de Lewis mais fortes no óxido misto  $\text{TiO}_2$ -metal (SUDARSANAM et al., 2020; ZALESKA, 2008). A dopagem de  $\text{TiO}_2$  com metais de transição como Cu, Ni, Co, Cr, Mn, Mo, Nb, V, Fe, entre outros (HANAOR; SORRELL, 2010; ZALESKA, 2008; LOPERA et al., 2016) ou elementos como N, P, C, S, B, F, Cl e I (IVANOV et al., 2016; HANAOR; SORRELL, 2010; ZALESKA, 2008; FUERTE et al., 2001; LIN et al., 2016), tem sido utilizada para conferir novas propriedades, colorações e aplicações.

A distribuição do metal em óxidos mistos é muito importante para sua estabilidade e desempenho catalítico, e a chave é escolher o método de preparação adequado do  $\text{TiO}_2$  conforme relatado na literatura (SUDARSANAM et al., 2020; ZALESKA, 2008).

#### 2.1.4.1 Preparação de óxidos mistos à base de $\text{TiO}_2$

Para ajustar as propriedades catalíticas ácido-base, uma mistura de óxidos metálicos contendo pelo menos dois tipos diferentes de metais pode ser sintetizada, exibindo uma atividade catalítica melhor do que os óxidos individuais análogos devido à energia de ligação da ligação  $\text{Me-O-Me}'$  ( $\text{Me} = \text{Ti}$ ,  $\text{Me}' = \text{W}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Zr}$ , etc.) e melhorando o número de sítios catalíticos ativos.

De acordo com a literatura, Zhang e colaboradores (ZHANG et al., 2019), por exemplo, avaliaram os efeitos do vanádio no catalisador  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ . Cerca de 1% de teor de vanádio em massa foi suficiente para promover a acidez no sólido, possuindo tanto sítios ácidos de Brønsted quanto de Lewis. O papel sinérgico dos sítios ácidos, somado à presença de deformações na estrutura do óxido misto, melhora a atividade catalítica do catalisador, que pode ser adequado para reações como a redução catalítica seletiva de  $\text{NO}$  a partir de  $\text{NH}_3$ .

Zhang *et al.* (ZHANG et al., 1998) investigaram a atividade catalítica depositando nanopartículas de prata em  $\text{TiO}_2$  na forma cristalina anatase. Observou-se que a inserção de nanopartículas de prata reduziu a área superficial do  $\text{TiO}_2$ . Os autores também verificaram que o aumento da quantidade de nanopartículas de prata acaba reduzindo a eficiência catalítica, tendo proposto uma concentração limite de prata igual a 1,35% em massa. Em outras palavras, existe uma determinada concentração limite de dopagem para cada metal depositado na estrutura do dióxido de titânio, o que evita a diminuição da atividade catalítica em reações de conversão de açúcar em fase aquosa.

Outros óxidos mistos, como o óxido misto  $\text{W-Ti}$  ( $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ ), obtido por impregnação úmida, levaram à formação da fase estratificada  $\text{W-Ti-O}$ , aumentando a área superficial BET e os sítios ácidos de Brønsted fortes juntamente com os sítios ácidos de Lewis (MURAYAMA et al., 2017). Óxidos binários  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  podem ser sintetizados pelo método sol-gel, resultando em um material de porosidade

aprimorada, com área superficial BET de  $302 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  e quantidade elevada de sítios ácidos de  $1340 \text{ } \mu\text{mol}.\text{g}^{-1}$  (YANG et al., 2017).

Portanto, a adição de quantidades ótimas de metais ou óxidos metálicos fornece sólidos à base de  $\text{TiO}_2$  com acidez de Brønsted e Lewis aprimoradas e sítios ácidos tolerantes à água. Isso favoreceria a aplicação dos catalisadores em reações de conversão de biomassa em meio aquoso. Neste contexto, os óxidos de nióbio são amplamente aplicados em várias reações orgânicas em meio aquoso, como hidratação e hidrólise, como catalisadores ácidos sólidos tolerantes à água ou transportadores de catalisadores (NAKAJIMA et al., 2018).

#### 2.1.4.2 Dopagem de $\text{TiO}_2$ com nióbio

Descoberto em 1801 (ALVES; COUTINHO, 2015), o nióbio foi incorporado à tabela periódica apenas na década de 1950 pela IUPAC. Juntamente com uma notável variabilidade nos estados de oxidação, o nióbio tem sido inserido na composição de ligas metálicas especiais para as indústrias de aviação, petróleo, naval e química (ALVES; COUTINHO, 2015), embora ainda seja menos explorado em aplicações cerâmicas.

O uso de catalisadores ácidos de Brønsted líquidos em reações de valorização de biomassa requer extensos processos de separação e purificação dos produtos, o que é oneroso para as biorrefinarias. Assim, o uso de óxidos metálicos pode se beneficiar da redução potencial de custos de operações secundárias para obter os produtos na valorização da biomassa, em vista das possibilidades de reduzir o impacto de problemas ambientais. Nesse sentido, reações de valorização de biomassa usando catalisadores de óxidos metálicos em reações como desidratação de xilose (MORENO-MARRODAN et al., 2018), conversão de glicose em HMF (NAKAJIMA et al., 2011; NIKOLLA et al., 2011), acilação de benzaldeído (NAKAJIMA et al., 2011), desidratação de 2-propanol (PAGÁN-TORRES et al., 2012), conversão de dihidroxiacetona (JOLIMAITRE et al., 2018; DE CLIPPEL et al., 2012) e outras aplicações (NAKAJIMA et al., 2018), podem trazer tecnologias alternativas para a biomassa em aplicações em larga escala.

A desidratação de trioses para piruvaldeído catalisada por  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , um catalisador ácido de Brønsted forte, levou significativamente a um aumento na velocidade global de reação. Ao utilizar  $\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$ , devido à combinação de acidez

de Brønsted e Lewis, a formação de ácido láctico a partir de açúcares trioses é potencialmente aprimorada (DE CLIPPEL et al., 2012). Assim, o nióbio se torna um metal importante para estudo e um elemento de potencial interesse para seu uso na dopagem de  $\text{TiO}_2$  nos últimos anos.

Com esse objetivo em mente, pesquisadores têm se direcionado ao desenvolvimento de processos de conversão de biomassa com base na elucidação da estrutura e possíveis aplicações de catalisadores  $\text{Nb}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$ . Os óxidos mistos Nb-Ti podem ser obtidos tanto por métodos de sol-gel quanto por impregnação, de acordo com Moreno-Marrodan *et al.* (MORENO-MARRODAN et al., 2018; VERCHÈRE et al., 2020). O aumento do teor de Nb durante a dopagem de  $\text{TiO}_2$  é proporcional à relação de sítios ácidos de Lewis/Brønsted, melhorando a propriedade de acidez dupla de  $\text{NbO}_x\text{-TiO}_2$  com o efeito sinérgico dos metais na distribuição de sítios ácidos.

### **2.1.5 Catalisadores à base de $\text{TiO}_2$ na catálise heterogênea**

Compostos de titânio podem ser usados de diferentes formas no campo da catálise heterogênea, seja na fotocatalise, suporte ou catálise ácida, (NOWAK; ZIOLEK, 1999; FENG et al., 2012), seja na forma de óxidos ou óxidos mistos.

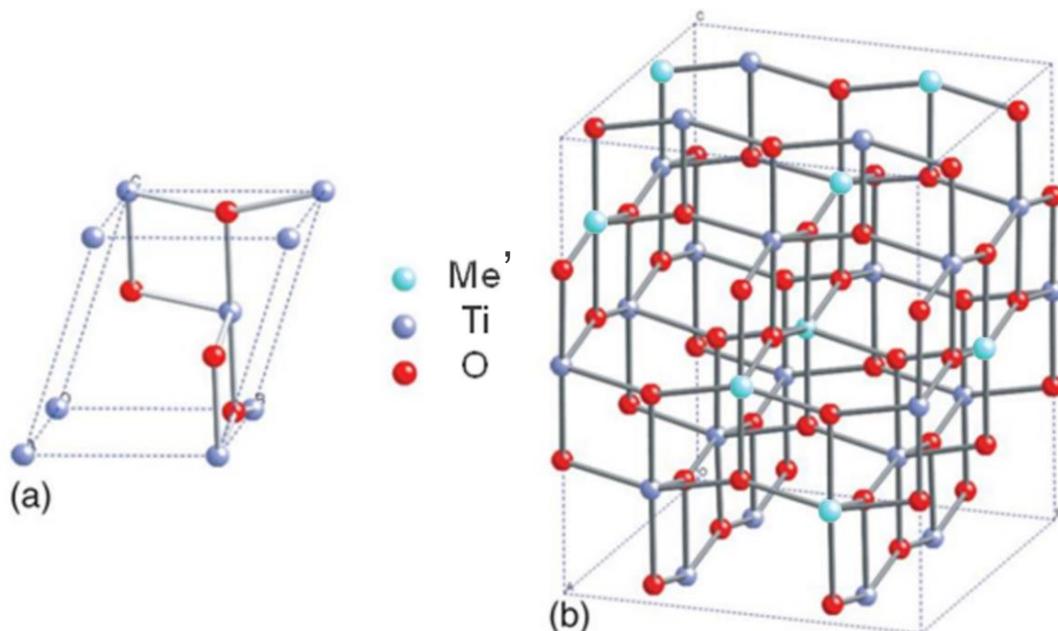
É evidente a importância da busca por novos catalisadores e processos catalíticos eficientes para a transformação química e valorização da biomassa, como a produção de ácido láctico a partir da conversão de dihidroxiacetona na presença de um catalisador ácido de Lewis. No entanto, quando a reação ocorre em meio aquoso, muitos catalisadores apresentam instabilidade de seus sítios ácidos, reduzindo a seletividade para o produto desejado (SUDARSANAM et al., 2020).

As zeólitas Sn-Beta têm sido relatadas como catalisadores ácidos de Lewis eficazes na transformação de DHA em AL, embora a instabilidade do silicoaluminato em água seja uma desvantagem; assim, isso pode justificar a importância da modificação dos óxidos, que já são estáveis em água (ASAWANONDA et al., 1999). Nesse sentido, a aplicação de  $\text{TiO}_2$  na reação é uma estratégia para melhorar a seletividade a ácido láctico em condições suaves e de forma sustentável - pois é tolerante à água. O dióxido de titânio é relatado como um material que possui propriedades ácidas de Lewis e tolerantes à água, enquanto nióbio é um metal não nobres que também podem exibir sítios ácidos de Lewis de eficiência peculiar em

água quando aplicados em reações de carboidratos em fase aquosa (MURAYAMA et al., 2017). A fim de obter um catalisador mais ativo em reações de conversão de biomassa em meio aquoso, uma modificação da estrutura do  $\text{TiO}_2$  com metais não nobres por meio de dopagem pode melhorar as propriedades físicas e químicas do sólido, ajustando suas propriedades ácidas.

Um modelo teórico de substituição de titânio por metal na célula unitária pode ser observado na Figura 8, elucidando a estrutura e propriedades eletrônicas de dopagem de metal em uma matriz de dióxido de titânio anatase.

Figura 8 – (a) Célula unitária do  $\text{TiO}_2$  anatase e (b) célula unitária ( $2 \times 2 \times 2$ ) do metal dopado ( $\text{Me}'$ ) no  $\text{TiO}_2$  anatase.



Fonte: Adaptado de KAMISADA *et al.*, 2009.

Com base nas propriedades físico-químicas do  $\text{TiO}_2$  e no fato de que os dois metais mencionados possuem acidez de Lewis, a associação de Nb com o  $\text{TiO}_2$  parece ser uma solução vantajosa para obter um sistema catalítico bi ou multifuncional com propriedades ácidas determinadas para promover a transformação de trioses em ácido láctico.

## 2.2 OBJETIVOS

O objetivo geral do presente trabalho consiste na síntese de catalisadores à base de  $\text{TiO}_2$  contendo Nb e investigar seu uso na formação de ácido láctico a partir da transformação de dihidroxiacetona em meio aquoso.

De forma específica, o trabalho visa:

- Síntese de catalisadores à base de  $\text{TiO}_2$ , bem como dopagem destes sólidos com Nb, objetivando a melhoria da eficiência dos catalisadores na reação;
- Caracterização dos catalisadores utilizando técnicas físico-químicas apropriadas;
- Testes catalíticos de conversão de dihidroxiacetona em ácido láctico.

\*Catalisadores comerciais de referência:  $\text{TiO}_2$  G5 e  $\text{TiO}_2$  P25.

## 2.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

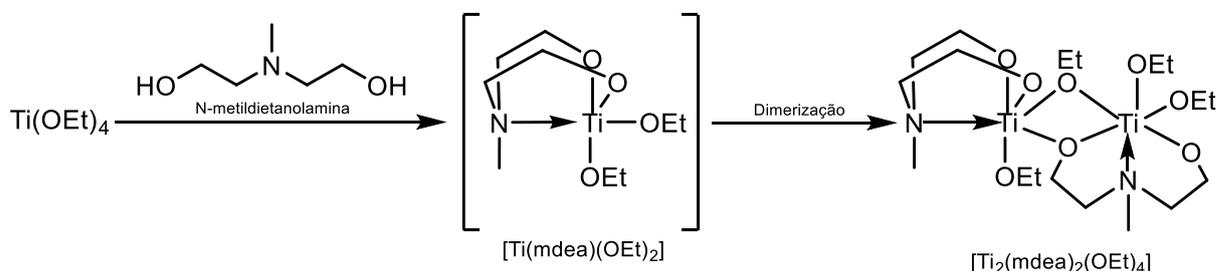
### 2.3.1 Síntese do catalisador

#### 2.3.1.1 Síntese do $TiO_2$ modificado

Dióxido de titânio com propriedades catalíticas modificadas foi sintetizado via método sol-gel utilizando precursores metálicos modificados para melhorar propriedades como hidrólise, solubilidade e viscosidade.

Para a síntese do precursor mencionado, N-metildietanolamina (mdeaH<sub>2</sub>) e etóxido de titânio [Ti(OEt)<sub>4</sub>] foram utilizados como reagentes de partida na reação de troca etoxo-aminoalcoxo, usando tolueno como solvente (Figura 9). Uma quantidade de 6,6 mL de mdeaH<sub>2</sub> foi adicionada a uma solução contendo 13,18 g de Ti(OEt)<sub>4</sub> e tolueno. A mistura foi submetida a agitação em temperatura ambiente por 3 horas e o solvente foi extraído a vácuo, resultando em uma massa viscosa e incolor (que foi posteriormente cristalizada após adição em uma mistura etanol + n-hexano a -20 °C), resultando na formação do aminoalcóxido de Ti(IV).

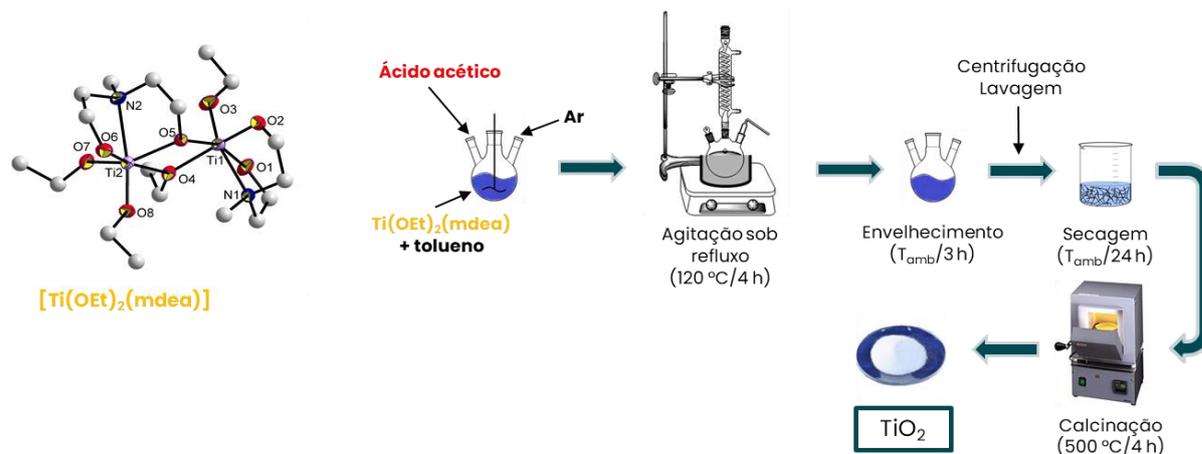
Figura 9 – Síntese do precursor aminoalcóxido de Ti(IV).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para obter nanopartículas de  $TiO_2$ , 2 mL de uma solução aquosa A contendo 0,7 mol.L<sup>-1</sup> de ácido acético foram adicionados a 50 mL de uma solução B contendo tolueno e 10,5 g do precursor aminoalcóxido de Ti(IV) (0,4 mol.L<sup>-1</sup>) sob atmosfera inerte. O sistema foi submetido a envelhecimento sob agitação por 3 horas. As nanopartículas de  $TiO_2$  formadas foram centrifugadas, lavadas e calcinadas a 500 °C a uma taxa de 1 °C/min por 4 horas (Figura 10).

Figura 10 – Representação esquemática do método de preparação do sólido TiO<sub>2</sub>.

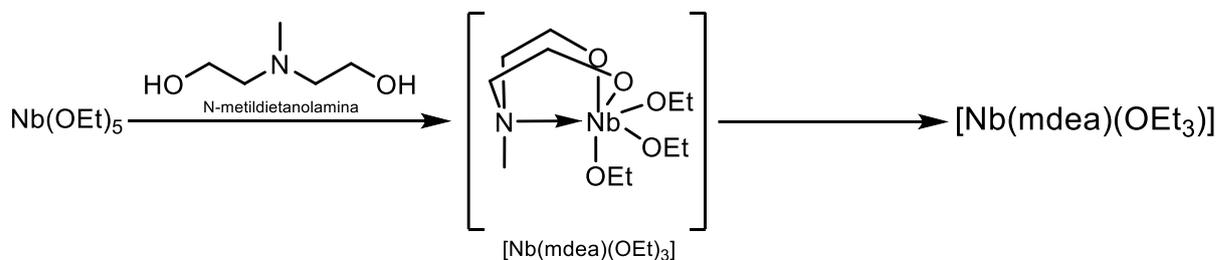


Fonte: Elaborado pelo autor.

### 2.3.1.2 Síntese do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

O precursor  $[\text{Nb}(\text{mdea})(\text{OEt})_3]$  usado para o dopante Nb foi produzido a partir da reação de  $[\text{Nb}(\text{OEt})_5]$  (3,06 g, 9,60 mmol) e N-metildietanolamina (1,10 mL, 10,0 mmol) em tolueno em temperatura ambiente (Figura 11).

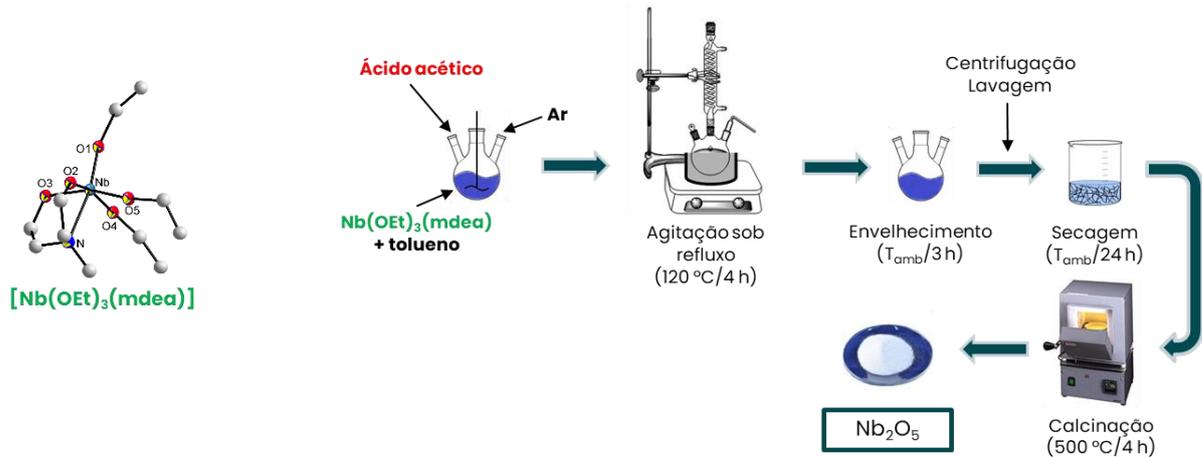
Figura 11 – Síntese do precursor aminoalcóxido de Nb(V).



Fonte: Elaborado pelo autor.

De maneira análoga à síntese do TiO<sub>2</sub>, a formação do sólido Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi conduzida adicionando 2 mL de uma solução A de ácido acético em 50 mL de uma solução C contendo tolueno e aminoalcóxido de Nb(V) 0,2 mol.L<sup>-1</sup>, sob as mesmas condições citadas anteriormente, formando o sólido Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Figura 12).

Figura 12 – Representação esquemática do método de preparação do sólido Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

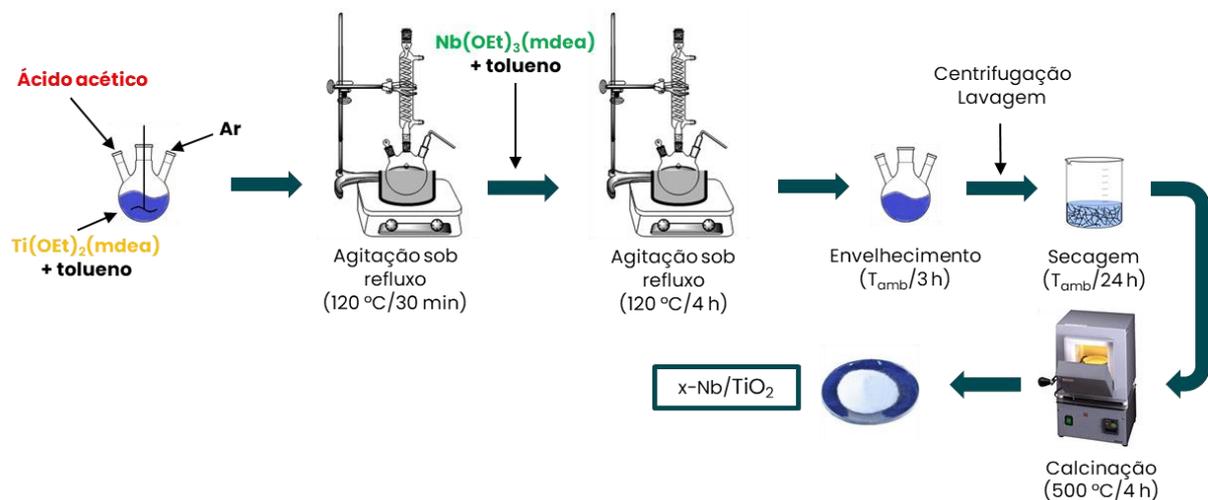


Fonte: Elaborado pelo autor.

### 2.3.1.3 Síntese dos catalisadores à base de TiO<sub>2</sub> dopados com Nb

Para sintetizar a série x-Nb/TiO<sub>2</sub> (x = 7, 15 e 20% em massa de Nb), 4 mmol de aminoalcóxido de Nb(V) foram adicionados em uma solução com aminoalcóxido de Ti(IV) e tolueno, em quantidades estequiometricamente calculadas, e hidrolisadas simultaneamente, como descrito anteriormente para obtenção de TiO<sub>2</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Figura 13).

Figura 13 – Representação esquemática do método de preparação dos sólidos da série x-Nb-TiO<sub>2</sub>.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após as etapas de refluxo por 3 horas, o solvente foi removido e o sólido resultante calcinado a 500 °C. Os catalisadores obtidos foram denominados de 7-Nb/TiO<sub>2</sub>, 15-Nb/TiO<sub>2</sub> e 20-Nb/TiO<sub>2</sub>, em que o número indica a quantidade de nióbio dopada no sólido TiO<sub>2</sub>, como mostrado na Figura 13.

### **2.3.2 Caracterização dos catalisadores**

Os sólidos obtidos via método sol-gel foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de transmissão (MET), fisissorção de nitrogênio, espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) utilizando piridina como molécula-sonda, e microcalorimetria utilizando NH<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub> como moléculas-sonda.

#### **2.3.2.1 Difração de raios-X (DRX)**

A difração de raios-X é uma das técnicas de caracterização mais importantes para revelar as propriedades estruturais de nanomateriais. Essa técnica pode ser usada para determinar a estrutura de um novo material e para identificação de um material conhecido. Ela fornece informações suficientes sobre a cristalinidade e fase cristalina das nanopartículas e, sob certas condições, permite o cálculo do tamanho aproximado dos cristalitos por meio da equação de Debye-Scherrer (KHAN et al., 2019; ULLAH et al., 2017). Além disso, nanopartículas com características mais amorfas e com comprimentos interatômicos variáveis podem influenciar o difratograma de raios-X. Nesse caso, a comparação com difratogramas de fases cristalinas puras é necessária.

As medições de difração de raios X (DRX) foram realizadas nas amostras em pó em um difratômetro Bruker D8 Advance A25 utilizando radiação Cu K (0,1542 nm) a 50 kV e 35 mA. Os padrões DRX foram registrados de 10 a 80° com um passo de 0,02°. Os padrões DRX foram determinados em comparação com os do banco de dados do *Joint Committee of Powder Diffraction Standard* (JCPDS). Os tamanhos dos cristais foram determinados a partir da equação de Scherrer utilizando os picos de difração em  $2\theta=25^\circ$  e  $48^\circ$  (com os planos (101) e (200), respectivamente) para a fase de TiO<sub>2</sub> anatase.

### 2.3.2.2 *Espectroscopia Raman*

A espectroscopia Raman (RS) é uma ferramenta útil para investigar a interação da radiação eletromagnética com a matéria, além das vibrações moleculares das espécies químicas. Pode ser usada tanto para fins qualitativos quanto quantitativos. A análise qualitativa pode ser realizada medindo a frequência da radiação espalhada, enquanto a análise quantitativa pode ser feita medindo a intensidade da radiação espalhada. A espectroscopia Raman depende do comprimento de onda da radiação incidente, uma vez que uma mudança na polarizabilidade durante a vibração molecular é um requisito essencial para obter o espectro Raman da amostra (BUMBRAH; SHARMA, 2016; RODRIGUES; GALZERANI, 2012, JARAMILLO et al., 2017; LIN et al., 2018).

A RS é uma das técnicas de espectroscopia de vibração mais desenvolvidas e viáveis quando combinada com medições de FTIR. Além disso, utiliza uma fonte de luz laser, que atinge um objeto, é espalhada por ele e gera luz de mesma ou diferente energia que a luz incidente. No primeiro caso, o espalhamento é chamado de elástico e não é de interesse, no chamado espalhamento de Rayleigh. No entanto, o efeito mais importante é o inelástico, também conhecido como efeito Raman.

A RS é amplamente utilizada para a caracterização estrutural de nanomateriais, fornecendo uma resolução espacial submicrométrica para materiais transparentes à luz sem a necessidade de preparação da amostra. Isso torna a RS adequada para experimentos *in situ*, sendo um método não destrutivo (BRUMBRAH; SHARMA, 2016; RODRIGUES; GALZERANI, 2012).

As medidas de espectroscopia Raman são usadas para confirmar os modos vibracionais das amostras contendo  $\text{TiO}_2$ . As medições de RS foram realizadas usando um espectrômetro LabRam (Jobin Yvon) à temperatura ambiente com um comprimento de onda de laser de excitação de 514 nm. A potência do laser foi mantida abaixo de 10 mW para evitar aquecimento excessivo das amostras.

### 2.3.2.3 *Microscopia eletrônica de transmissão (MET) de alta resolução*

As micrografias eletrônicas de transmissão das amostras dopadas de  $\text{TiO}_2$  foram obtidas em um microscópio eletrônico Titan ETEM G2 da FEI com um aparato HAADF-STEM a 300 kV.

#### 2.3.2.4 Fisissorção de $N_2$

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio são usadas para determinar a área superficial específica do catalisador ( $S_{BET}$ ) (abreviação de Brunauer-Emmett-Teller) e a distribuição de tamanho dos poros. As propriedades texturais foram avaliadas usando isotermas de fisissorção de nitrogênio a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  em um instrumento Micromeritics ASAP 2020. As áreas de superfície BET são calculadas automaticamente em função da pressão relativa  $P/P_0 < 0,35$ , onde uma relação linear foi mantida. A distribuição de tamanho de mesoporos foi obtida aplicando o método BJH (abreviação de Barret-Joyner-Halenda) com base no ramo de dessorção da isotermia. Previamente, todas as amostras calcinadas foram pré-tratadas por 3 horas a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  sob  $10^{-3}$  Torr.

#### 2.3.2.5 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier utilizando piridina como molécula-sonda (FTIR-Py)

A piridina é uma molécula-sonda básica ( $pK_a$  igual a 5,2). Os estudos de adsorção e dessorção de piridina foram acoplados à análise de FTIR (Espectroscopia Infravermelho por Transformada de Fourier) e são usados para distinguir qualitativamente os sítios ácidos de Lewis e de Brønsted, bem como para determinar as concentrações desses sítios ácidos (QUYNH BUI et al, 2015). Os espectros de FTIR dos catalisadores foram obtidos em pellets autossuportados. As medições foram registradas na faixa de  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  com um espectrofotômetro Brucker Vector 22 FT-IR equipado com detector DTGS.

Antes das medições, discos autossuportados (30-50 mg de catalisador, diâmetro de 18 mm) foram evacuados *in situ* a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  e, em seguida, expostos à piridina ((Air Liquide, 99,8%, pressão de vapor 3,3 kPa) em temperatura ambiente por 5 minutos. A dessorção das amostras foi realizada por 30 minutos em temperatura ambiente e, em seguida, a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  por 30 minutos para remover a piridina fisicamente adsorvida. Os espectros IR da piridina adsorvida foram registrados em temperatura ambiente após a dessorção nas temperaturas mencionadas anteriormente.

### 2.3.2.6 *Microcalorimetria utilizando NH<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub> como moléculas-sonda*

Um estudo mais detalhado da densidade de sítios ácidos e básicos e sua força foi realizado por microcalorimetria acoplada a uma rampa volumétrica, usando amônia e dióxido de carbono como moléculas de prova. Esse método tem sido considerado a técnica mais precisa para determinar a distribuição de força de sítios ácidos e básicos na superfície de um catalisador (GRAVELLE, 1985).

O procedimento experimental envolve uma etapa de pré-tratamento inicial de aquecimento das amostras a 150 °C sob vácuo secundário antes do estudo calorimétrico conduzido em um calorímetro TianCalvet acoplado a um equipamento volumétrico para permitir o registro das isotermas das moléculas-sonda. Aproximadamente 0,02 g de amostra foram aquecidos em uma célula de vidro sob vácuo a 150 °C durante a noite. Posteriormente, a célula foi resfriada e colocada no calorímetro em sua temperatura de estabilização de 80 °C, quando NH<sub>3</sub> é usada como moléculas de prova. Em seguida, pequenas doses de amônia foram introduzidas na célula até que a pressão de equilíbrio fosse alcançada, enquanto a troca de calor é registrada. Em seguida, uma segunda adsorção a 80 °C e assim por diante até a saturação da superfície do catalisador. A mesma metodologia foi utilizada para a adsorção de CO<sub>2</sub> a uma temperatura de 30 °C.

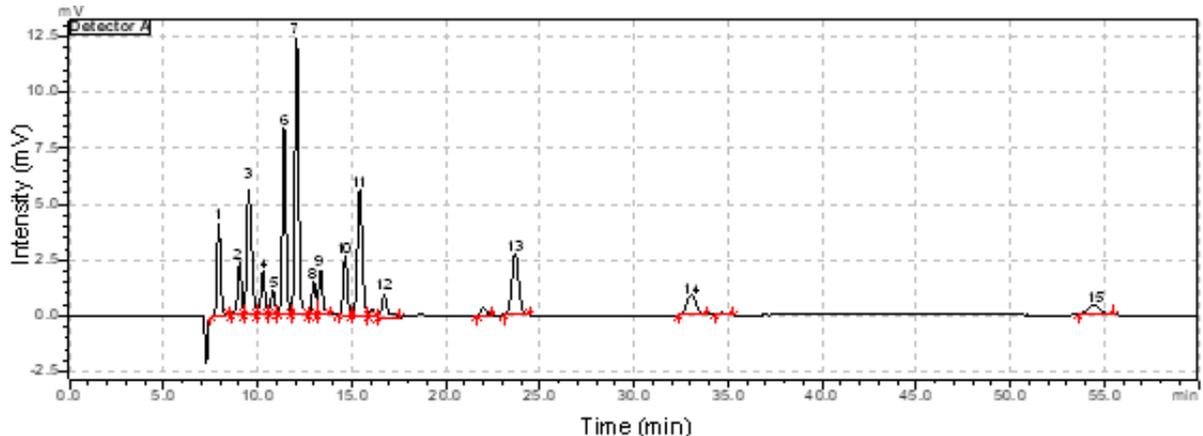
### 2.3.3 ***Avaliação catalítica da transformação de dihidroxiacetona a ácido láctico em meio aquoso***

As avaliações catalíticas da transformação de dihidroxiacetona a ácido láctico na presença de água foi conduzida num balão flask acoplado a um condensador por 4 horas. Cerca de 0,1 g do catalisador foi colocado no meio reacional e, após a temperatura atingir 90 °C, 0,2 g de DHA (dímero de 1,3-dihidroxiacetona, > 97%, adquirido da Sigma-Aldrich) foi adicionado à solução sob pressão atmosférica.

As alíquotas foram coletadas em intervalos regulares de 30 minutos, diluídas em água, centrifugadas, e as seletividades dos produtos da reação foram deduzidos por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). O aparelho para análise de HPLC era um cromatógrafo modelo Shimadzu Prominence equipado com um detector de índice de refração (RID) e uma coluna COREGEL 107H (7,8 × 300 mm) mantida a 40 °C para determinar as quantidades de produtos e substrato

remanescente obtidas durante o progresso da reação. A fase móvel era água acidificada ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,7 mM) com um fluxo de  $0,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . A Figura II.7 mostra um cromatograma representativo da análise.

Figura 14 – Cromatograma HPLC da mistura de produtos.



Produtos: (1) celobiose, (2) glicose, (3) frutose, (4) arabinose, (5) gliceraldeído, (6) piruvaldeído, (7) ácido láctico, (8) dihidroxiacetona, (9) ácido fórmico, (10) ácido acético, (11) ácido levulínico, (12) hidroxiacetone, (13) 2,5-hexanodiona, (14) HMF, (15) furfural.

Fonte: Extraído do software Shimadzu LabSolutions.

A quantificação é realizada usando uma calibração externa convencional, determinando o coeficiente de resposta de cada produto  $i$  conhecido da reação, normalizado à resposta do padrão interno de ácido butírico  $a$ , mostrado na Equação I-1:

$$\frac{A_i}{A_a} = K_i \cdot \frac{C_i}{C_a} \quad (\text{Eq. I-1})$$

onde:

- $A_i$ : área do produto  $i$  em uma determinada concentração (por peso)
- $A_a$ : área do padrão  $a$  em uma dada concentração (por peso)
- $K_i$ : coeficiente de resposta do produto  $i$  relativo ao padrão  $a$
- $C_i$ : concentração em massa do produto  $i$  (em  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
- $C_a$ : concentração em massa do padrão  $a$  (em  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

A conversão do dihidroxiacetona e a seletividade de cada produto foram calculadas da seguinte forma nas Equações I-2 e I-3:

$$\text{Convers\~{a}o de DHA (\%)} = \frac{C_{DHA}(\text{inicial}) - C_{DHA}(\text{final})}{C_{DHA}(\text{inicial})} \times 100 \quad (\text{Eq. I-2})$$

$$\text{Seletividade (\%C)} = \frac{\text{quantidade de produto}}{\text{quantidade total de DHA convertida}} \times \frac{1}{\frac{\text{N}^{\circ} \text{ carbonos no produto}}{3}} \times 100 \quad (\text{Eq. I-3})$$

Para comparar os s\u00f3lidos na transforma\u00e7\u00e3o de dihidroxiacetona em \u00e1cido l\u00e1tico, foram tamb\u00e9m estudados catalisadores comerciais. Portanto, os catalisadores aplicados na rea\u00e7\u00e3o-modelo de convers\u00e3o de DHA s\u00e3o listados na Tabela 2.

Tabela 2 – Catalisadores aplicados na rea\u00e7\u00e3o de transforma\u00e7\u00e3o de DHA a \u00e1cido l\u00e1tico.

<b>Amostras</b>	<b>Descri\u00e7\u00e3o</b>	<b>Natureza</b>
<b>TiO<sub>2</sub> G5</b>	TiO <sub>2</sub> comercial	S\u00f3lido comercial
<b>TiO<sub>2</sub> P25</b>	TiO <sub>2</sub> comercial	S\u00f3lido comercial
<b>TiO<sub>2</sub></b>	TiO <sub>2</sub>	M\u00e9todo sol-gel modificado
<b>7-Nb/TiO<sub>2</sub></b>	7% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub>	M\u00e9todo sol-gel modificado
<b>15-Nb/TiO<sub>2</sub></b>	15% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub>	M\u00e9todo sol-gel modificado
<b>20-Nb/TiO<sub>2</sub></b>	20% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub>	M\u00e9todo sol-gel modificado

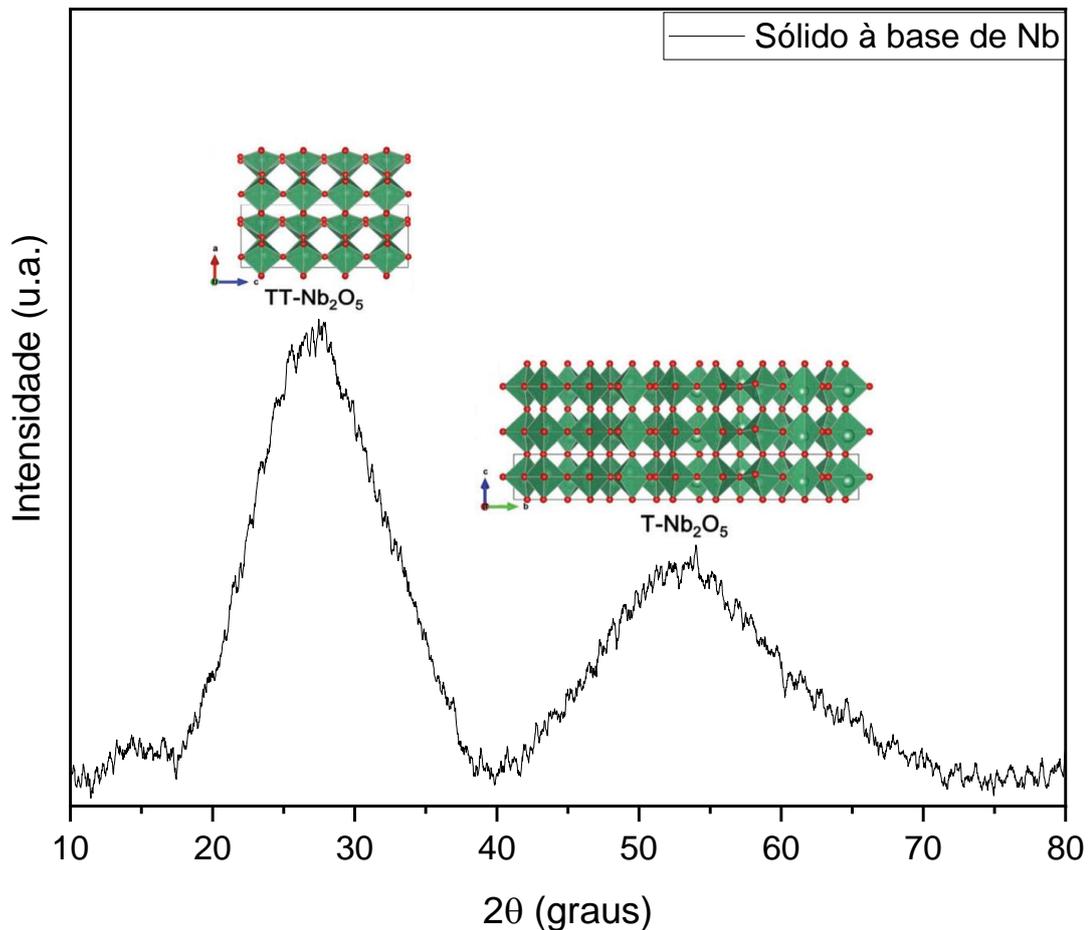
Fonte: Elaborado pelo autor.

## 2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 2.4.1 Difração de raios-X (DRX)

Os resultados de difração de raios-X do sólido obtido a partir da hidrólise do precursor aminoalcóxido de Nb(V) (Figura 15), mostrou dois picos muito largos centrados em cerca de  $2\theta=25$  e  $55^\circ$ , correspondentes às fases pseudohexagonal (TT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e ortorrômbica (T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), respectivamente. O surgimento de fases amorfas na amostra é justificado pela metodologia sol-gel empregada e temperatura de calcinação, utilizando precursores complexos para síntese do catalisador (KOMANOYA et al., 2016; NOWAK; ZIOLEK, 1999).

Figura 15 – Difratoograma da amostra à base de Nb.



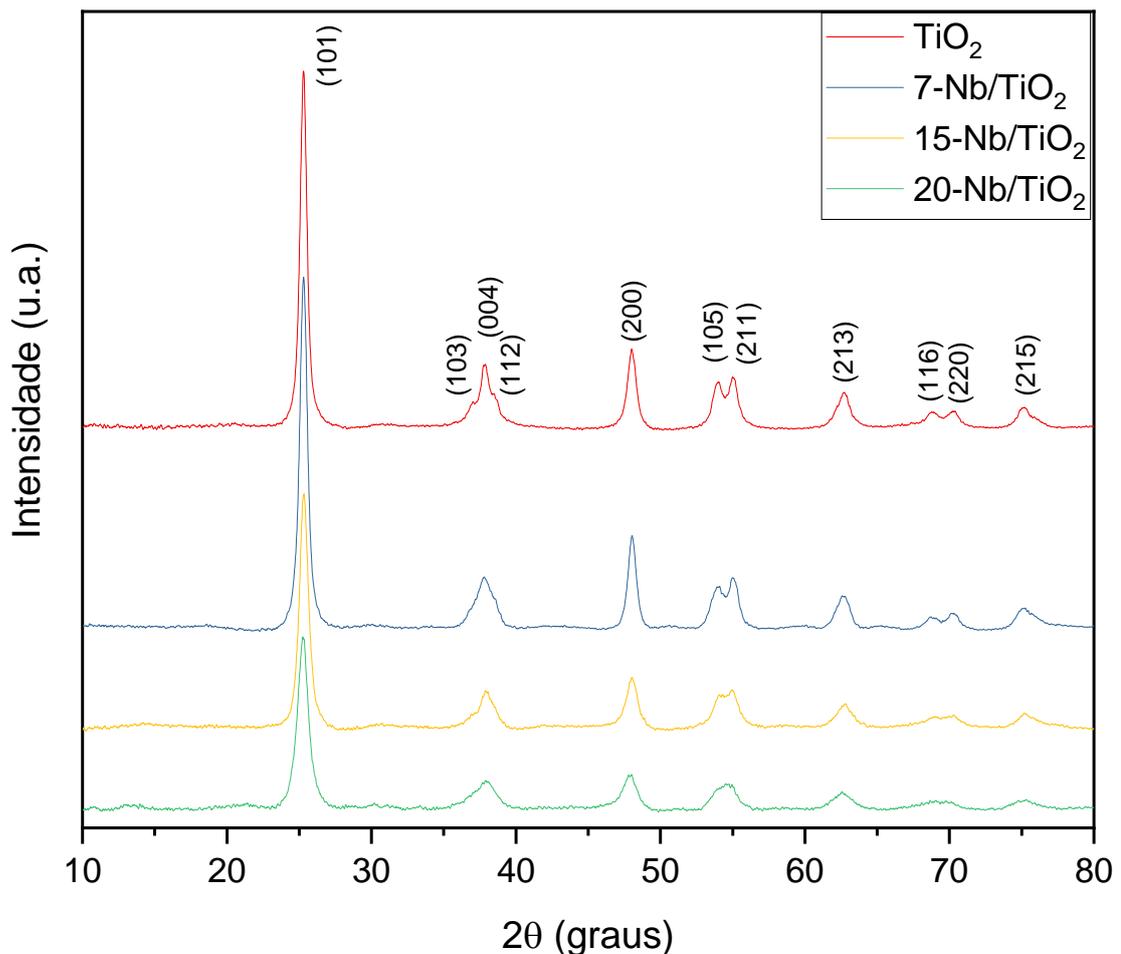
Fonte: Dados de pesquisa.

Outra possibilidade é que, como relatado pela literatura, a taxa de hidrólise e condensação durante o processo sol-gel poderia ser reduzida, pois o uso de grandes quantidades de solventes como água e etanol pode inibir a formação do sol durante

as etapas de hidrólise e condensação (HERMAN et al., 2003); consequentemente, o sólido é amorfo.

Por outro lado, o padrão de difração na Figura 16 relacionado ao  $\text{TiO}_2$  mostra os picos característicos da fase anatase (grupo espacial:  $I41/amd$ ;  $a=3,7845 \text{ \AA}$ ,  $c=4,5143 \text{ \AA}$ ), sugerindo que o  $\text{TiO}_2$  é sintetizado com sucesso via método sol-gel e facilmente cristalizado à temperatura de calcinação de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ - em comparação ao sólido à base de Nb puro. O pico de maior intensidade em  $2\theta=25,3^\circ$  (101) sugere a distância planar de  $0,352 \text{ nm}$ , o que atribui a estrutura cristalina de  $\text{TiO}_2$  tetragonal de corpo centrado, de acordo com o arquivo JCPDS no 21-1272. Assim, os difratogramas de raios-X da série  $x\text{-Nb/TiO}_2$  mostram uma evidência direta dos pequenos cristais dados nos vários picos de difração de  $\text{TiO}_2$  sintetizados via sol-gel.

Figura 16 – Difratogramas dos sólidos à base de  $\text{TiO}_2$  dopados com Nb.



Fonte: Dados de pesquisa.

O tamanho dos cristais foi determinado em relação à largura dos picos obtidos nos difratogramas de raios-X (Figura 16), usando a Equação de Scherrer (LESSING, 1989). Os picos de difração utilizados foram os picos de maior intensidade, usando o plano (101), em  $2\theta=25,3^\circ$ , e o plano (200), em  $2\theta=48^\circ$ . A Tabela 3 mostra estes resultados.

Relacionando o tamanho do cristalito dos sólidos dopados com  $\text{TiO}_2$ , observa-se uma diminuição considerável, provocada pelo tratamento térmico e ao método de síntese utilizado. Ao aumentar as quantidades de Nb na estrutura de  $\text{TiO}_2$ , os tamanhos dos cristais diminuem de 10,7 para 7,4 nm em amostras de 7-Nb/ $\text{TiO}_2$  e 20-Nb/ $\text{TiO}_2$ , revelando as características nanoestruturadas dos sólidos. Isto se deve à ocorrência de defeitos lineares ao longo da rede cristalina quando dopantes são adicionados, levando à tensão na rede cristalina, limitando o crescimento dos cristais.

Além disso, a intensidade relativa dos picos de anatase diminui junto com sua amplitude, com o aumento da quantidade de Nb de 7 para 20% em massa no  $\text{TiO}_2$ . O aumento da quantidade de dopante tende a reduzir a cristalinidade da amostra para a mesma temperatura de calcinação, ou seja, há uma distorção da rede cristalina com a inserção do dopante. Isto é uma clara indicação do menor grau de cristalização da amostra de Nb/ $\text{TiO}_2$  dopado, já que o processo de cristalização ocorre através da nucleação e crescimento dos cristais, ao aquecer os sólidos a  $500^\circ\text{C}$ .

Tabela 3 – Tamanho do cristalito das amostras da série x-Nb/ $\text{TiO}_2$ .

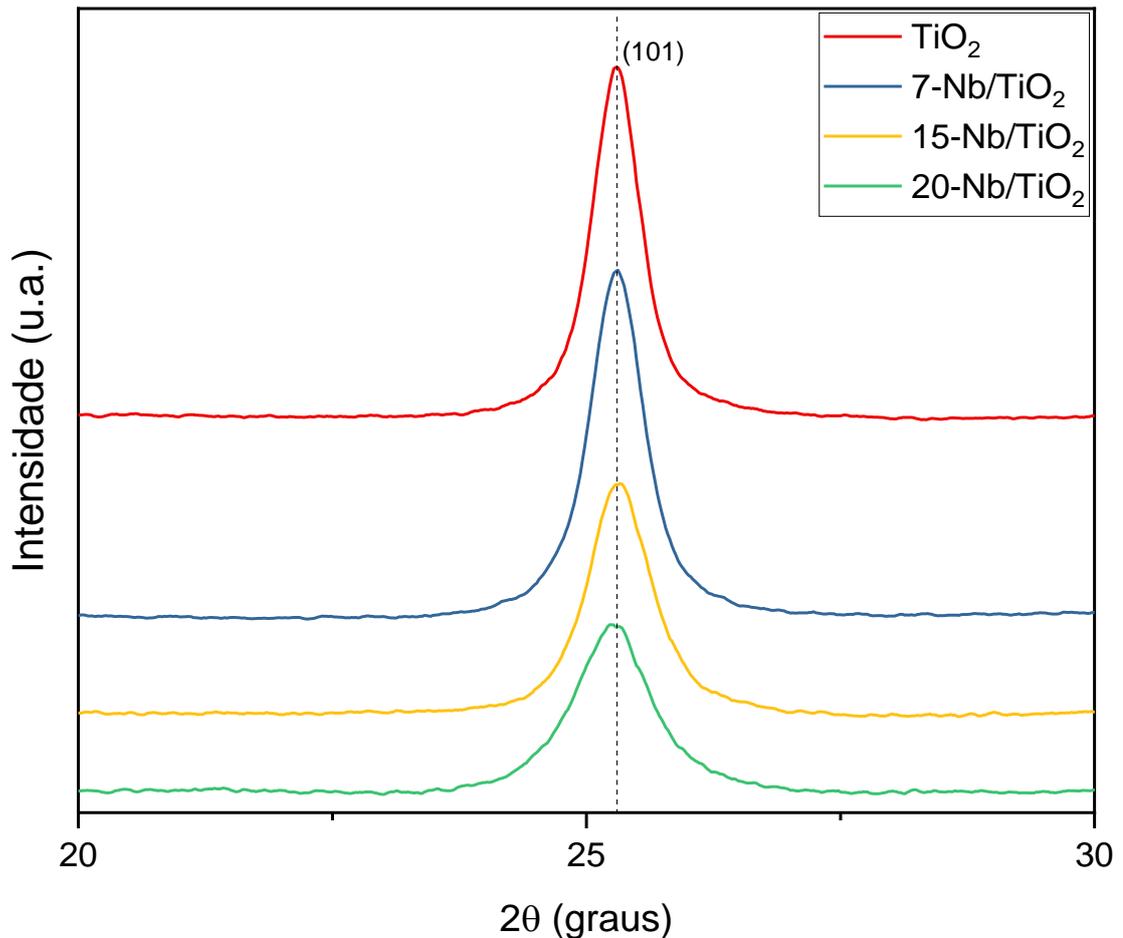
<b>Amostras</b>	<b>Tamanho do cristalito (nm)</b>
<b><math>\text{TiO}_2</math></b>	13,6
<b>7-Nb/<math>\text{TiO}_2</math></b>	10,7
<b>15-Nb/<math>\text{TiO}_2</math></b>	8,6
<b>20-Nb/<math>\text{TiO}_2</math></b>	7,4

Fonte: Dados de pesquisa.

Assim, ao aumentar a quantidade de Nb em massa no  $\text{TiO}_2$ , os espaçamentos  $d$  diminuem apenas correspondendo à incorporação de Nb na estrutura de Ti em quantidades de Nb inferiores ou iguais a 15. Quando o teor de Nb em peso atinge 20%, a posição do plano de reflexão (101) é ligeiramente deslocada para ângulos de  $2\theta$  mais baixos (Figura 17), indicando espaçamentos  $d$  ligeiramente maiores devido a uma possível incorporação de Nb na estrutura do  $\text{TiO}_2$ . No entanto,

isso não exclui a existência de oxi/hidróxido de nióbio finamente disperso nos cristais de  $\text{TiO}_2$ , uma vez que o material à base de Nb puro sol-gel permanece amorfo após calcinação semelhante a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ .

Figura 17 – Padrão de difração dos sólidos à base de  $\text{TiO}_2$ : zoom na região do plano cristalino (101).

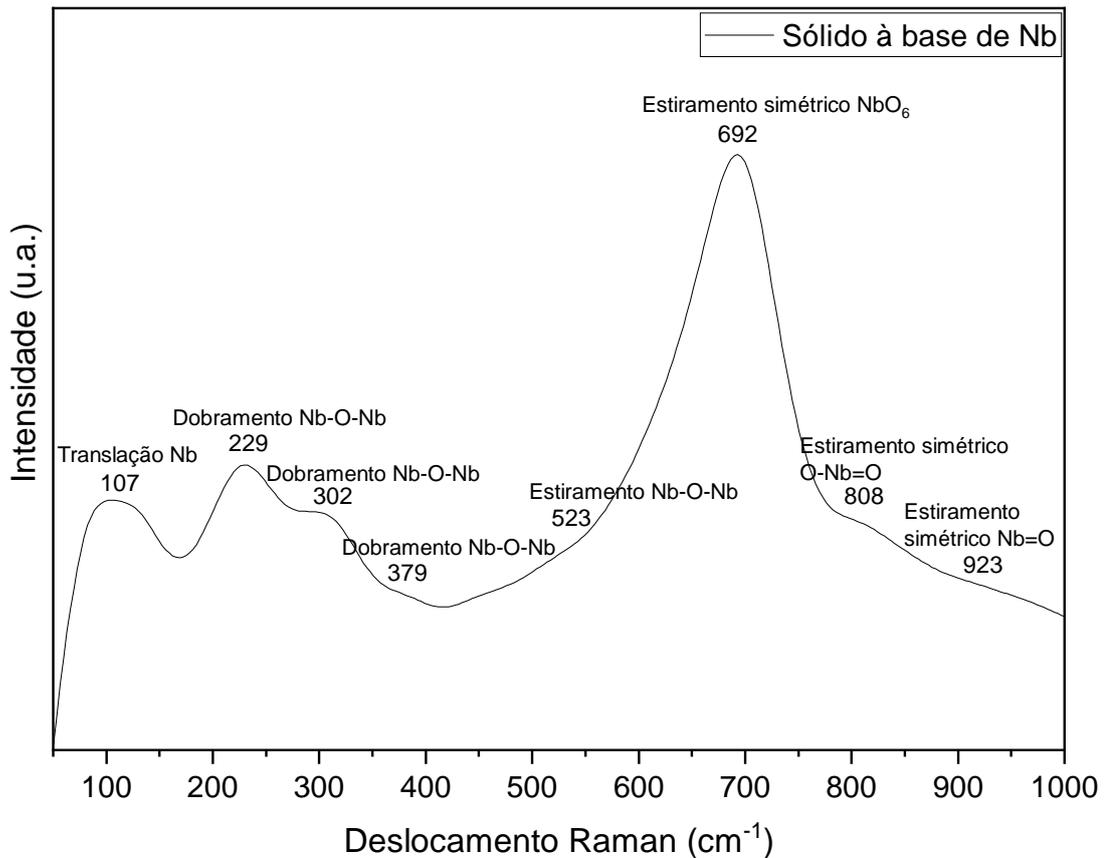


Fonte: Dados de pesquisa.

#### 2.4.2 Espectroscopia Raman

A fim de complementar a análise por DRX, e por ser sensível a mudanças na estrutura dos materiais, foi realizada a técnica de espectroscopia Raman. Os modos para  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  abaixo de  $150\text{ cm}^{-1}$  são designados para serem dos modos externos das vibrações de translação metal-metal Nb-Nb, como mostrado em  $107\text{ cm}^{-1}$  na Figura 18 (NASCIMENTO et al., 2020).

Figura 18 – Espectro Raman da amostra à base de Nb.



Fonte: Dados de pesquisa.

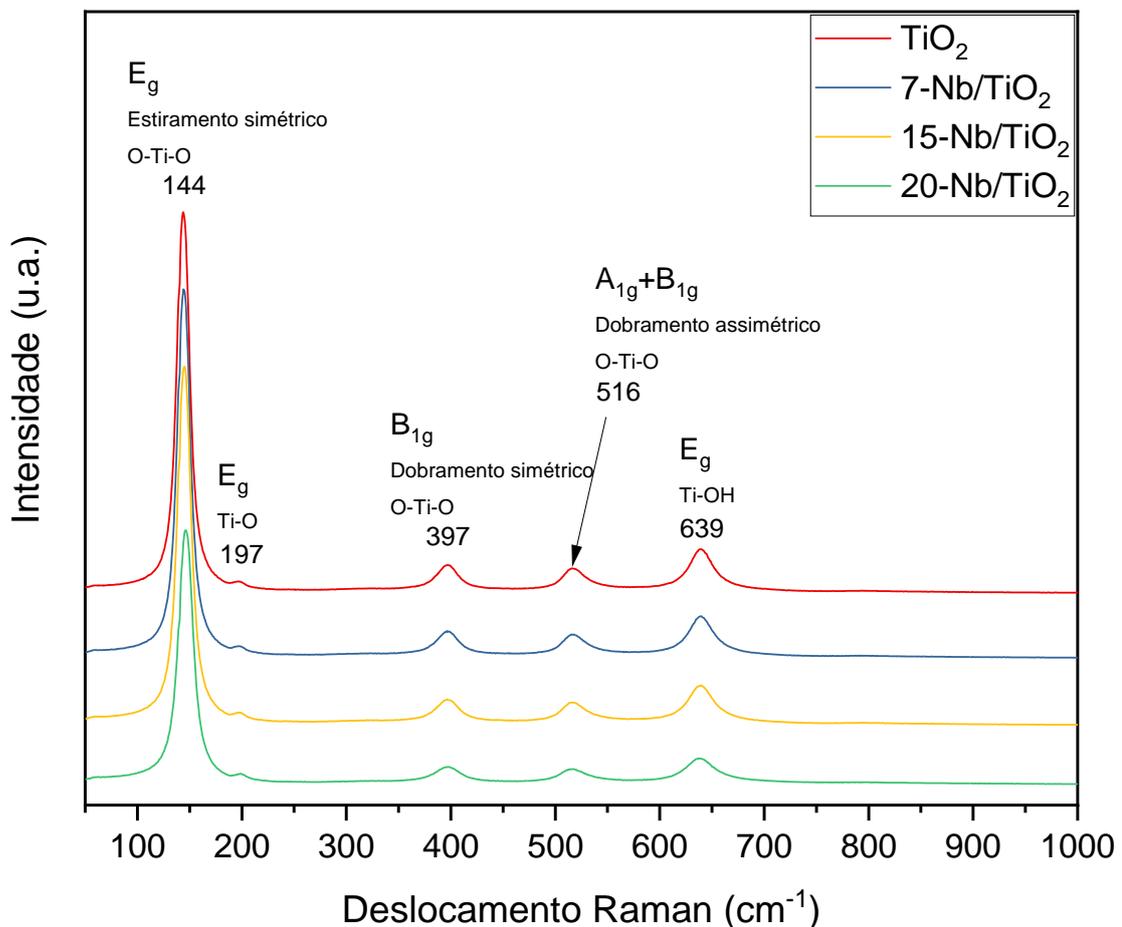
A literatura relata que existem vários polimorfos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e, de acordo com a configuração espacial do sólido, a fase ortorrômbica de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, grupo espacial *Pbam*) distorceu as conformações octaédricas NbO<sub>6</sub> e bipirâmide pentagonais NbO<sub>7</sub> na estrutura (LI et al., 2016). TT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pseudo-hexagonal (grupo espacial *P6/mmm*) apresenta defeitos constitucionais de um átomo de oxigênio por unidade de célula, resultando em tetra e bipirâmides pentagonais com seis ou sete átomos de oxigênio compartilhando o átomo de nióbio (NASCIMENTO et al., 2020). Tanto o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ortorrômbico quanto o pseudo-hexagonal podem ser formados a partir da calcinação do precursor de nióbio no ar a 500 °C. As vibrações associadas ao modo  $\nu_1$  das ligações Nb-O podem ser encontradas abaixo de 150 cm<sup>-1</sup> (LI et al., 2016; NASCIMENTO et al., 2020).

Além disso, as vibrações de flexão das ligações Nb-O-Nb estão localizadas em 229, 302, 379 e 523 cm<sup>-1</sup>, enquanto os modos internos referentes ao estiramento das vibrações Nb-O surgem com um máximo centrado em 670-710 cm<sup>-1</sup> a partir do

modo óptico transversal  $\nu_2$  de estiramento Nb-O. Além disso, os grupos terminais de superfície Nb=O aparecem em cerca de 808 e 923  $\text{cm}^{-1}$  num modo fraco a partir do modo óptico longitudinal de estiramentos simétricos O-Nb=O na superfície sólida.

Em relação aos sólidos contendo  $\text{TiO}_2$  (Figura 19), os modos característicos da ligação Ti-O-Ti ao longo da rede cristalina situam-se na faixa entre 400 e 700  $\text{cm}^{-1}$ , característica da fase anatase, pertencente ao grupo espacial  $D_{19}^{4h}$  (SILVA et al., 2015; LUKACEVIC et al., 2012). A fase cristalina anatase apresenta seis modos ativos fundamentais,  $A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$ , sendo representada em 144  $\text{cm}^{-1}$  ( $E_g$ ), 197  $\text{cm}^{-1}$  ( $E_g$ ), 397  $\text{cm}^{-1}$  ( $B_{1g}$ ), 516  $\text{cm}^{-1}$  ( $A_{1g} + B_{1g}$ ) e 639  $\text{cm}^{-1}$  ( $E_g$ ). (GOLE, et al., 2005; OHSAKA, 1980; XU, et al., 2001).

Figura 19 – Espectros Raman dos sólidos à base de  $\text{TiO}_2$  dopados com Nb.



Fonte: Dados de pesquisa.

Vale ressaltar que os espectros Raman das amostras  $x\text{-Nb/TiO}_2$  apresentam um deslocamento do modo 144 ( $E_g$ )  $\text{cm}^{-1}$  em comparação com o  $\text{TiO}_2$

puro, causado pela dopagem de Nb – alteração do comprimento de ligação química das moléculas devido a qualquer efeito interno ou externo na estrutura de TiO<sub>2</sub> (Tabela 4).

Tabela 4 – Deslocamento Raman das amostras à base de TiO<sub>2</sub>.

Modos vibracionais	Valores de					
	referência		TiO <sub>2</sub>	7-Nb/TiO <sub>2</sub>	15-Nb/TiO <sub>2</sub>	20-Nb/TiO <sub>2</sub>
	OHSAKA et al., (1978)	DU et al. (2006)				
E <sub>g</sub> (1)	144	143	144,3	144,7	145	146,2
E <sub>g</sub> (2)	197	196	196,6	197,5	198,4	199,4
B <sub>1g</sub> (1)	399	397	397	396,7	397,9	397
A <sub>1g</sub> (1) + B <sub>1g</sub> (2)	516	515	516,2	516,4	516,2	516,6
E <sub>g</sub> (3)	639	638	639,1	639,1	639,1	638,1

Fonte: Dados de pesquisa.

Os deslocamentos e aumento da largura dos modos Raman ocorrem principalmente pela presença de defeitos na estrutura sólida. A dopagem de Nb na rede cristalina do TiO<sub>2</sub> muda os modos E<sub>g</sub> e B<sub>1g</sub> devido ao confinamento espacial da inserção de sítios de Nb no TiO<sub>2</sub>, causando efeitos nas ligações Ti-O. Portanto, a largura do modo TiO<sub>2</sub> anatase amplia em 10 cm<sup>-1</sup> com o aumento do teor de Nb em massa, como resultado da substituição de Nb<sup>5+</sup> em sítios de Ti<sup>4+</sup>, dando origem à formação da ligação Nb-O-Ti.

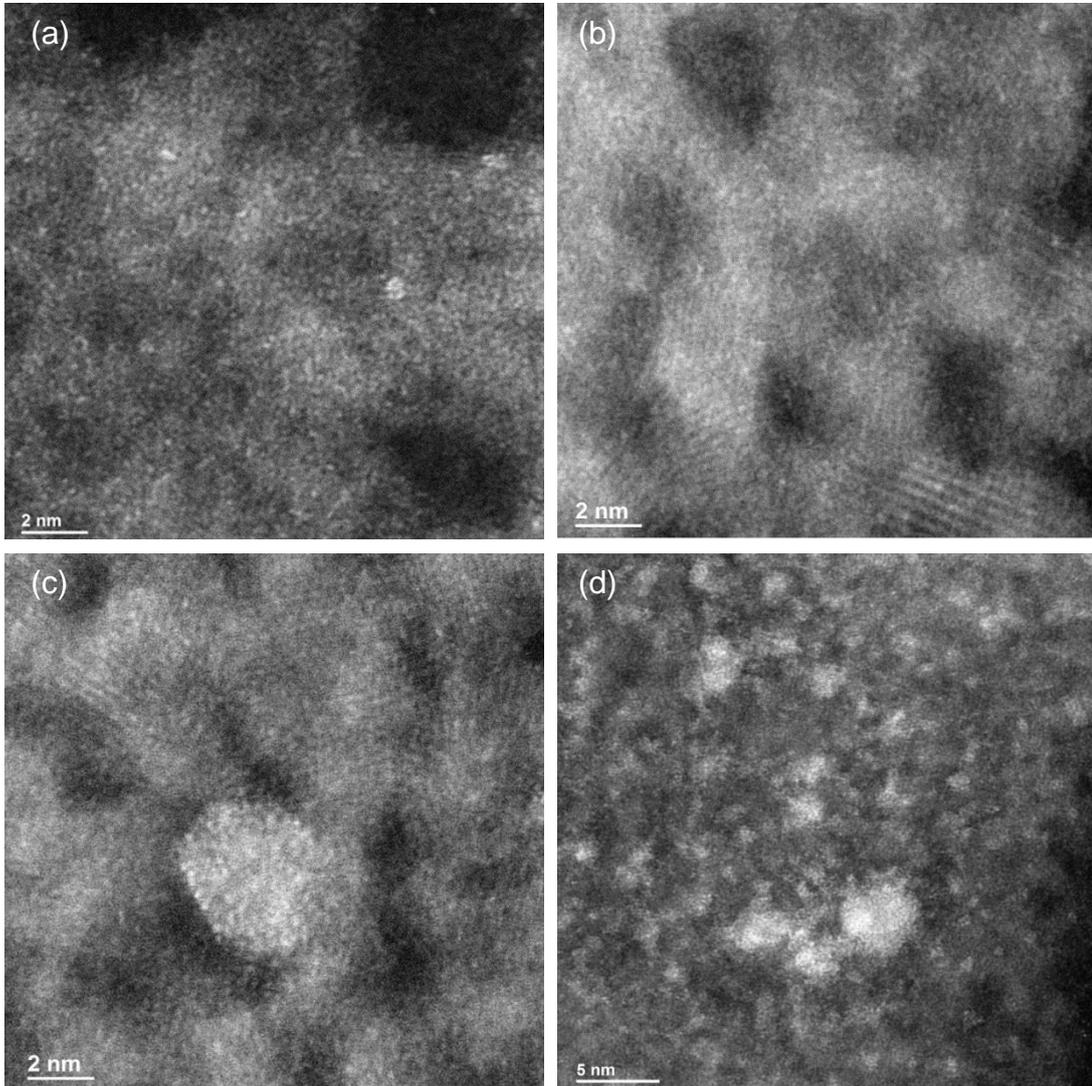
Tanto os resultados de DRX quanto de Raman corroboram a conclusão de que a dopagem de Nb em TiO<sub>2</sub> nanoestruturado por meio da síntese sol-gel obteve com sucesso a inserção de íons de Nb na estrutura do TiO<sub>2</sub>, sem evidências de formação de nanopartículas isoladas de Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub> detectáveis por DRX ou espectroscopia Raman.

### 2.4.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução foi realizada para confirmar os resultados obtidos por DRX e Raman. A micrografia obtida para 15-Nb/TiO<sub>2</sub> na Figura 20suporta apenas parcialmente esta conclusão. Algumas imagens

mostram átomos isolados de Nb dentro da estrutura do  $\text{TiO}_2$  (Figura 20.a,b,c), que coexistem com pequenos aglomerados de 0,5 nm a 4 nm (Figura 20.a,c,d).

Figura 20 – Micrografias eletrônicas de transmissão da amostra 15-Nb/ $\text{TiO}_2$ .



Fonte: Dados de pesquisa.

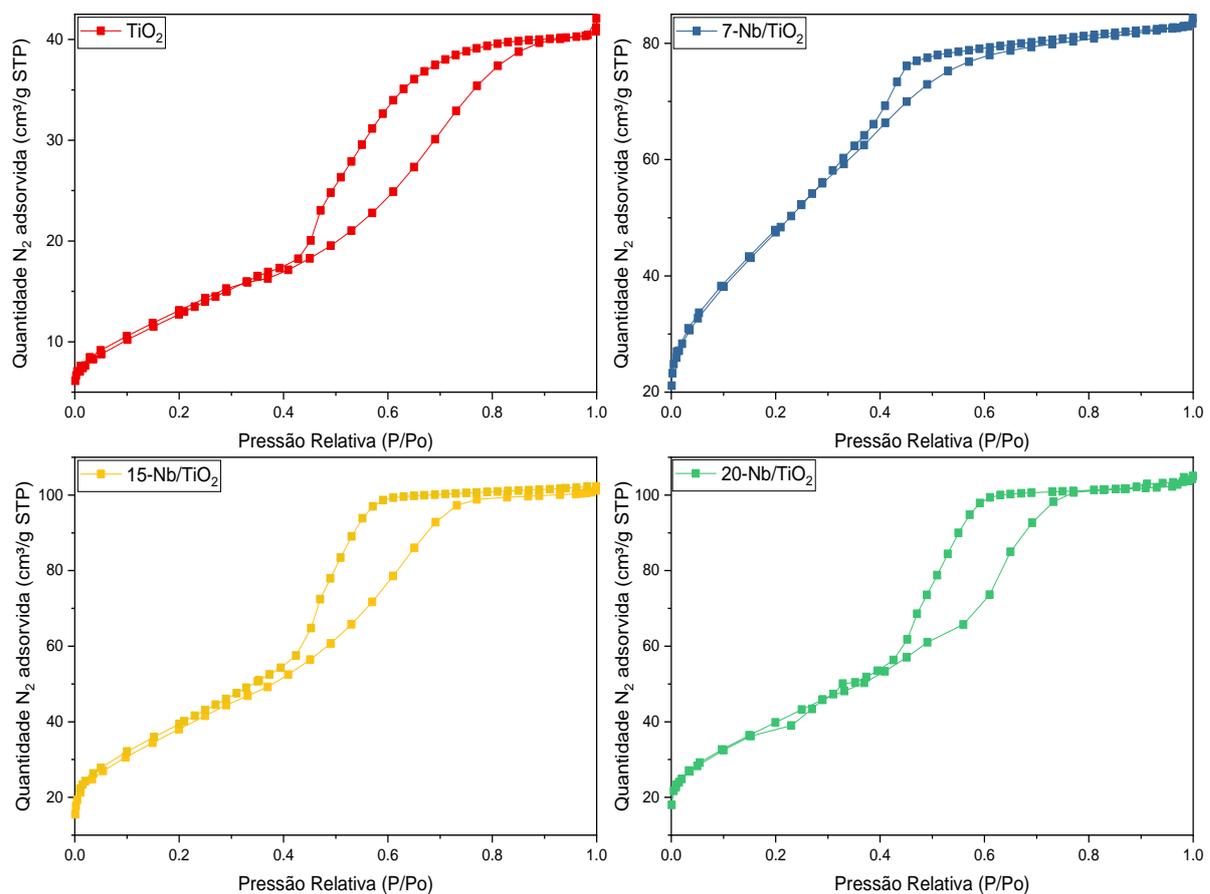
#### 2.4.4 Fisissorção de $\text{N}_2$

As propriedades texturais dos sólidos foram obtidas através de análises de fisissorção de nitrogênio, e os resultados das curvas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  das amostras à base de  $\text{TiO}_2$  utilizadas são mostrados na Figura 21. Todas as isotermas mostradas são do tipo IV, características de materiais mesoporos com diâmetro médio dos poros entre 2 e 50 nm, de acordo com a classificação da IUPAC

(CYCHOSZ et al., 2007). O ponto de inflexão da isoterma corresponde à formação da primeira camada de adsorção que cobre toda a superfície do material. (CIOLA, 1981).

A amostra pura de  $\text{TiO}_2$  apresenta o *loop* de histerese  $H_4$ , característica dos materiais mesoporos, poros estreitos em forma de fenda. Para os sólidos dopados com Nb, pode-se assumir que os *loops* de histerese  $H_2$  surge com os ramos de adsorção-dessorção sendo associados a poros possuindo formato e tamanho sem definição (CYCHOSZ et al., 2007). Além disso, a significativa adsorção de nitrogênio a baixas pressões relativas é um indicativo da coexistência de microporos na estrutura dos materiais acima mencionados.

Figura 21 – Isotermas de adsorção-dessorção dos sólidos à base de  $\text{TiO}_2$  dopados com Nb.



Fonte: Dados de pesquisa.

As propriedades texturais dos sólidos obtidos através das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio estão listadas na Tabela 5. Os óxidos sintetizados apresentam uma grande variação na área superficial quando  $\text{TiO}_2$  é dopado com

nióbio. Esta variação está certamente associada com a redução do tamanho dos cristalitos observada pelas medidas de DRX. Esses dados favorecem a premissa da presença de poros interparticulares.

Tabela 5 – Propriedades texturais dos sólidos à base de TiO<sub>2</sub>.

<b>Amostras</b>	<b>S<sub>BET</sub></b> <b>(m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>S<sub>ext</sub><sup>a</sup></b> <b>(m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Ø<sub>micro</sub><sup>a</sup></b> <b>(nm)</b>	<b>Ø<sub>meso</sub><sup>b</sup></b> <b>(nm)</b>
<b>TiO<sub>2</sub></b>	49	55	-	3-8
<b>7-Nb/TiO<sub>2</sub></b>	180	13	1,2-1,5	2-4
<b>15-Nb/TiO<sub>2</sub></b>	179	106	1,5-1,8	2-5
<b>20-Nb/TiO<sub>2</sub></b>	186	104	1,5-1,8	>2

<sup>a</sup>Método *t*-plot. <sup>b</sup>Estudo a partir do método BJH.

Fonte: Dados de pesquisa.

A área superficial BET da amostra TiO<sub>2</sub> não-dopada é de 49 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, e a área externa é de 55 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Os valores dos parâmetros texturais elevam expressivamente na amostra de 7-Nb/TiO<sub>2</sub>, Tal aumento ocorre devido ao fato de que o Nb está inserido na estrutura de TiO<sub>2</sub>, causando a criação de uma porosidade adicional devido aos vazios intraparticulares criados na nanoestrutura, como sugerido inicialmente pelos resultados de espectroscopia Raman e DRX.

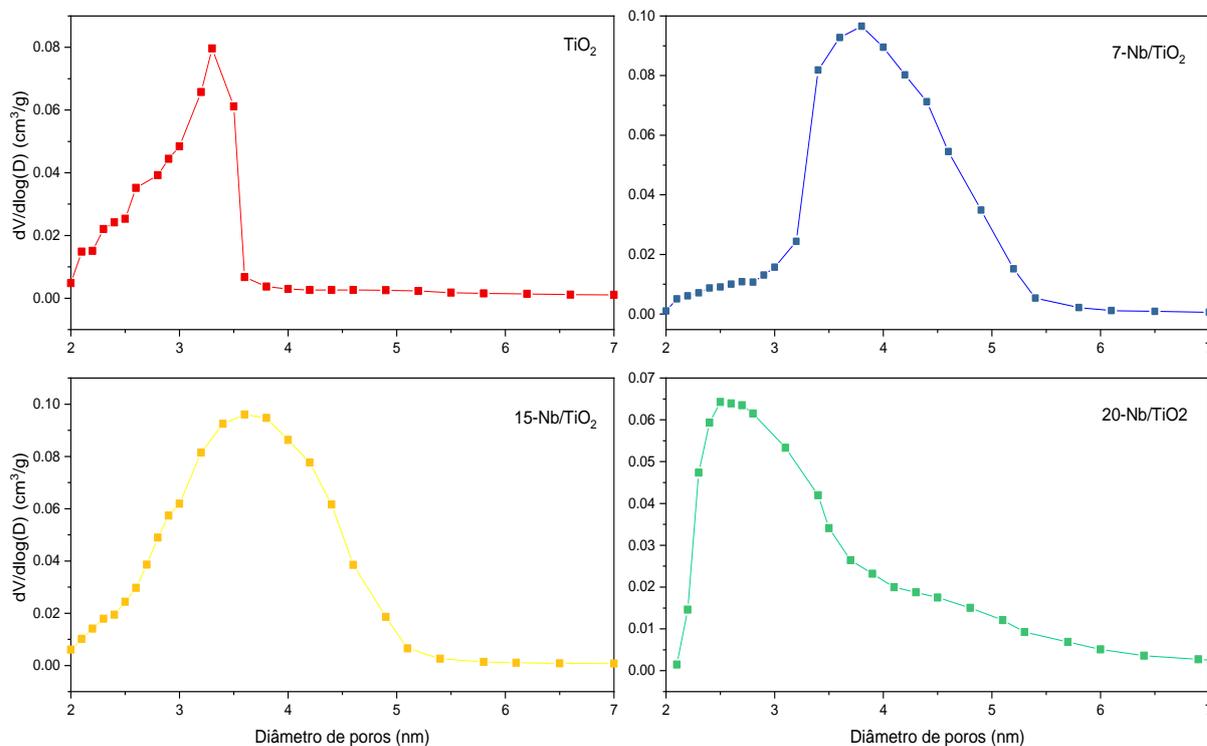
Assim, a adição de Nb causa aumento na quantidade de defeitos de TiO<sub>2</sub>, enquanto torna os nanocristais simples e agrupados finamente distribuídos na superfície de TiO<sub>2</sub>, melhorando a porosidade do sólido. Devido à quantidade crescente de Nb, mais microporos são formados oriundos da queima dos precursores utilizados durante a síntese; conseqüentemente, um excesso de CO<sub>2</sub> é produzido, deixando de fora os microporos intraparticulados vazios entre as partículas aglomeradas de Nb. Isto corrobora com os valores de *t*-plot para diâmetro de microporos da Tabela 5.

As curvas de distribuição do tamanho dos poros confirmam estas afirmações com distribuições de poros bimodais características dos materiais mesoporosos (Figura 22).

De modo geral, as isotermas obtidas confirmam a presença de materiais porosos, como resultado dos agentes estruturantes que ditam a porosidade dos sólidos no método sol-gel. De fato, alguns microporos são gerados nas amostras, em detrimento de sua estrutura mesoporosa durante a etapa de calcinação. Além disso,

as distribuições de tamanhos de poros seguem tendências similares, sugerindo que os tamanhos dos poros mudaram para valores maiores com aumento do teor de Nb.

Figura 22 – Curvas de distribuição de poros para os sólidos à base de  $\text{TiO}_2$  dopados com Nb.



Fonte: Dados de pesquisa.

#### 2.4.5 FTIR-Py

A fim de determinar a natureza dos sítios ácidos presentes nos sólidos, foi realizado o experimento FTIR utilizando a piridina como molécula-sonda. Os modos vibracionais de Py mais afetados pela interação com os sítios ácidos dos catalisadores são os modos de torção CH com estiramento do anel (19b) e estiramento CCN (8a) que ocorrem originalmente em  $1439$  e  $1583 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente (DOLLISH et al., 1974). Quando Py se liga a um sítio ácido, as frequências de estiramento destes modos vibracionais são deslocadas para maiores números de onda e dependem do tipo de sítio ácido (Brønsted ou Lewis) ao qual Py se liga. A Tabela 6 apresenta as frequências de vibração dos modos 19b e 8a da espécie Py nos diferentes tipos de sítios ácidos.

Quando Py se liga a sítios ácidos de Brønsted (PyH) e nenhuma formação do íon piridínio (PyH<sup>+</sup>) ocorre, os modos vibracionais 19b e 8a são observados em 1440-1450 e 1580-1600 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Quando ocorre a formação de PyH<sup>+</sup>, as frequências de vibração ocorrem entre 1535-1550 e 1640 cm<sup>-1</sup>. Quando Py se liga a sítios ácidos de Lewis (PyL), os modos vibracionais são observados nas regiões entre 1450-1460 e 1590-1610 cm<sup>-1</sup>.

Tabela 6 – Modos vibracionais de piridina adsorvida em sítios ácidos de Brønsted (SAB) e Lewis (SAL).

<b>Modos vibracionais</b>	<b>SAB (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>SAL (cm<sup>-1</sup>)</b>
<b>8a vCC</b>	1639	1611
<b>8b vCC</b>	1613	---
<b>19a vCC</b>	1489	1495
<b>19b vCC</b>	1539	1444

Fonte: Adaptado de YURDAKOÇ *et al.*, 1999.

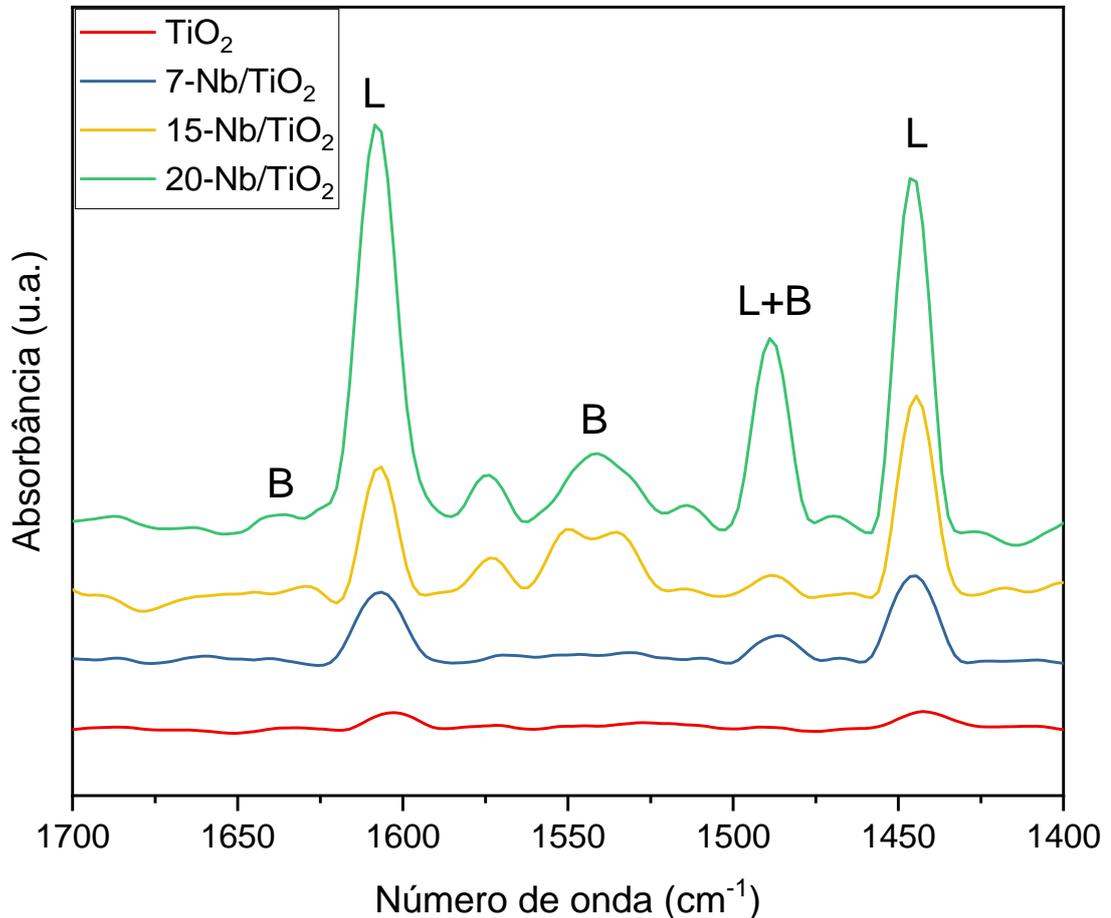
O perfil de adsorção do catalisador TiO<sub>2</sub> não-dopado está representado na Figura 23. De acordo com Iizuka *et al.* (IIZUKA; OGASAWARA; TANABE, 1983), as bandas fracas de quimissorção de piridina em TiO<sub>2</sub> a 1602 cm<sup>-1</sup> e 1444 cm<sup>-1</sup> referem-se ao Py coordenado aos sítios ácidos de Lewis (SAL).

As bandas relacionadas aos sítios ácidos de Lewis na superfície são 1602, 1444 cm<sup>-1</sup>, indicando a presença de Ti<sup>4+</sup> de TiO<sub>2</sub> anatase com defeitos vacantes. Como mostrado na figura, apesar das diferentes intensidades de algumas bandas atribuídas aos sítios ácidos de Lewis para o sólido TiO<sub>2</sub> não-dopado, os espectros de IR dos sólidos dopados retratam bandas semelhantes, em concomitância aos sítios ácidos de Brønsted formados a partir da inserção de Nb na estrutura de TiO<sub>2</sub>.

No caso do catalisador 7-Nb/TiO<sub>2</sub>, a melhoria na acidez na superfície do sólido proporcionada pela quantidade de Nb adicionada ao TiO<sub>2</sub> levou à ligação forte formada entre a piridina e os sítios ácidos de Brønsted e Lewis, causando um aumento dos sítios ácidos presentes no sólido. Pode-se observar, após elevar as quantidades de nióbio superior a 7% em massa, como no caso de 15-Nb/TiO<sub>2</sub> e 20-Nb/TiO<sub>2</sub>, um aumento na intensidade das bandas relacionadas aos sítios ácidos de Brønsted e Lewis. Isto pode estar relacionado com a exposição de Ti<sup>4+</sup> e Nb<sup>5+</sup> na estrutura (sítios

ácidos de Lewis), e introdução de hidroxilas (sítios ácidos de Brønsted) estruturalmente mais fortes de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dispersos na superfície de TiO<sub>2</sub>.

Figura 23 – Espectros FTIR-Py das amostras à base de TiO<sub>2</sub> dopados com Nb.



Condições: Discos autossuportadas de TiO<sub>2</sub> submetidos a vácuo por 1 h a 150 °C (espectros de referência). Saturação com vapor de piridina em temperatura ambiente. Espectros de diferença registrados após dessorção sob vácuo por 1 h a T=150 °C.

Fonte: Dados de pesquisa.

Como sugerido anteriormente através dos resultados da espectroscopia Raman, o aumento da acidez dos sólidos está diretamente relacionado à adição de nióbio na estrutura de TiO<sub>2</sub>, uma vez que o próprio centro Nb<sup>5+</sup> emerge na estrutura ortorrômbica de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como um sítio ácido de Lewis com elevadas características para receber elétrons. Considerando os átomos de oxigênio terminal e estrutural da amostra de óxido de nióbio puro aos quais os sítios ácidos de Brønsted protônico estão ligados, isso resultaria, muito provavelmente, nas interações observadas entre esses sítios ácidos e a piridina. Assim, tanto os aglomerados incorporados como os

superficiais do óxido de nióbio presentes nas amostras dopadas para aumentar a acidez dos sólidos, como encontrado na literatura (WANG et al., 2019).

#### **2.4.6 Microcalorimetria utilizando $NH_3$ como molécula-sonda**

Os experimentos de microcalorimetria são geralmente consideradas análises confiáveis para medir a resistência ácida e o número de sítios de sólidos. Assim, os catalisadores, contendo ou não nióbio, também foram analisados por microcalorimetria de adsorção de amônia a fim de determinar a acidez total, a força ácida e a distribuição da força para as diferentes amostras.

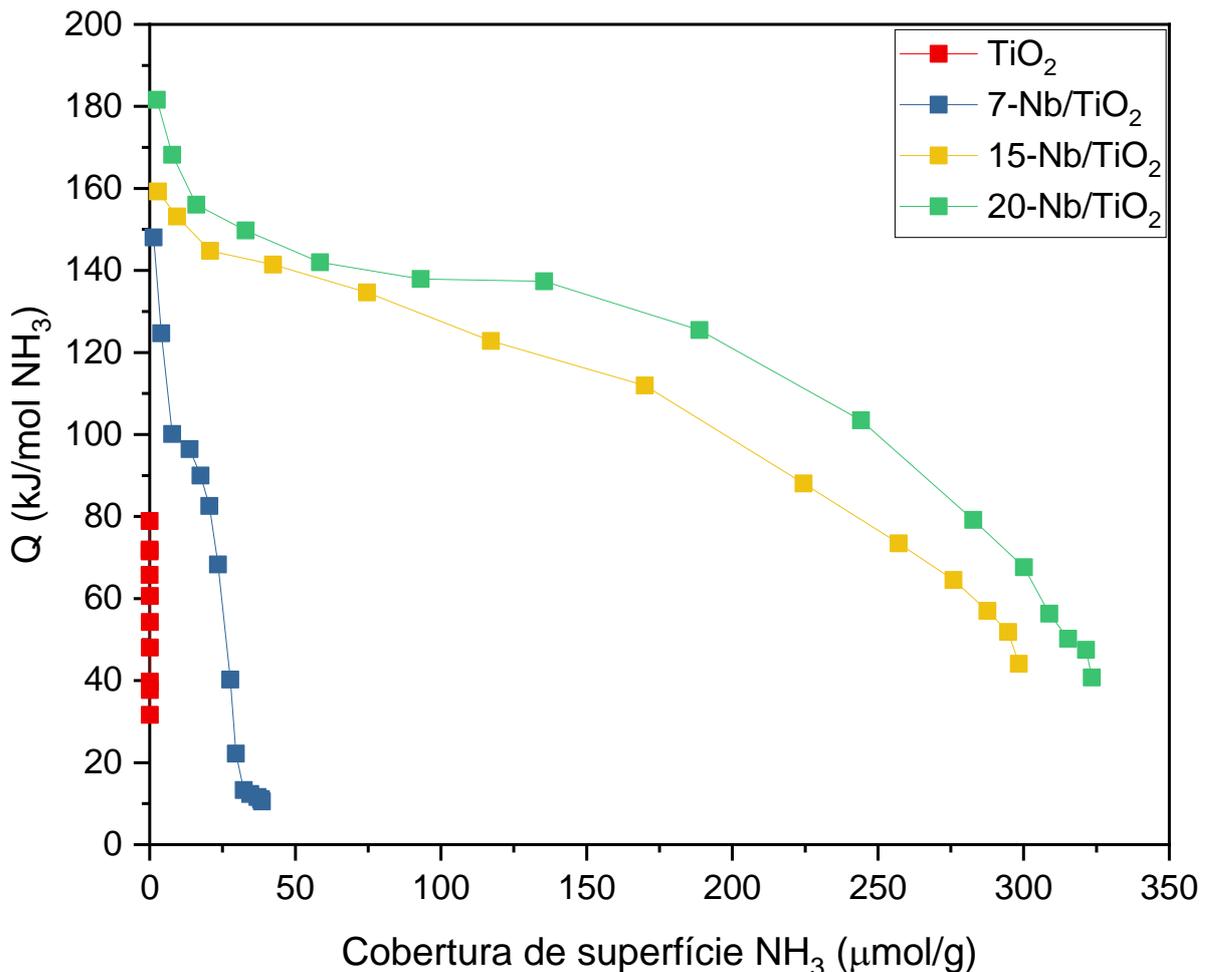
Inicialmente, as amostras  $TiO_2$ , 7-Nb/ $TiO_2$ , 15-Nb/ $TiO_2$  e 20-Nb/ $TiO_2$ , apresentaram calor de adsorção de amônia de 78, 147, 156 e 182 kJ/mol, respectivamente, Figura 24. Portanto, os dados confirmam a seguinte ordem de força ácida para as amostras: 20-Nb/ $TiO_2$  > 15-Nb/ $TiO_2$  > 7-Nb/ $TiO_2$  >  $TiO_2$ .

A amostra  $TiO_2$  apresenta uma curva calorimétrica característica de uma amostra com acidez muito fraca e baixo número de sítios. Isso significa que a amostra possui uma absorção de  $NH_3$  praticamente ausente, juntamente com um baixo calor de adsorção de  $NH_3$ . Por outro lado, as amostras 20-Nb/ $TiO_2$  e 15-Nb/ $TiO_2$  mostram um pseudo platô até metade da cobertura de  $NH_3$ , caracterizado por um calor médio de adsorção de  $NH_3$  em torno de 140 kJ.mol<sup>-1</sup>  $NH_3$ , antes de uma diminuição progressiva do calor de adsorção com o aumento das doses de adsorção das moléculas de prova até a saturação da superfície em torno de 300  $\mu\text{mol.g}^{-1}$ . Isso indica que as amostras possuem um número significativamente maior de sítios ácidos com uma boa homogeneidade em termos de força ácida. Observa-se que 20-Nb/ $TiO_2$  apresenta uma maior quantidade de sítios ácidos (280  $\mu\text{mol.g}^{-1}$ ), ligeiramente mais fortes em termos de acidez em comparação com 15-Nb/ $TiO_2$  (250  $\mu\text{mol.g}^{-1}$ ).

Além disso, a amostra 7-Nb/ $TiO_2$  apresenta uma diminuição rápida no calor de adsorção com a cobertura da superfície, e o número total de sítios ácidos com calor de adsorção superior a 80 kJ.mol<sup>-1</sup> é de apenas 25  $\mu\text{mol.g}^{-1}$ . Isso não pode ser correlacionado com suas propriedades texturais, uma vez que todas as amostras dopadas com Nb possuem áreas superficial BET equivalentes, em torno de 180 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Isso sugere que a baixa quantidade de Nb é a responsável pelo leve aumento da acidez. Os resultados gerais da calorimetria de adsorção de  $NH_3$  são consistentes com os resultados de FTIR-Py. A Tabela 7 resume as características ácidas das

amostras à base de  $\text{TiO}_2$  deduzidas dos estudos calorimétricos. Claramente, o aumento da quantidade de sítios ácidos é causado pela extensão da dopagem de Nb, bem como pelas forças ácidas, possivelmente relacionadas ao surgimento de sítios ácidos de Brønsted, conforme evidenciado pela FTIR de adsorção de piridina.

Figura 24 – Diferencial de energia *versus* cobertura de superfície para adsorção de  $\text{NH}_3$ .



Condições: Amostras à base de  $\text{TiO}_2$  pré-tratadas a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  e submetidas a vácuo por 5 h. Adsorção de  $\text{NH}_3$  realizada a  $80\text{ }^\circ\text{C}$ .

Fonte: Dados de pesquisa.

Portanto, a quantidade total de sítios ácidos medida pela adsorção de amônia segue a ordem:  $15\text{-Nb/TiO}_2 > 20\text{-Nb/TiO}_2 > 7\text{-Nb/TiO}_2 > \text{TiO}_2$ , em concordância com os resultados de adsorção de piridina.

Tabela 7 – Quantidade de sítios ácidos e energia relativa obtida através da adsorção de NH<sub>3</sub>.

Amostras	Quantidade de sítios ácidos* ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )	Energia diferencial de adsorção de NH <sub>3</sub> ** ( $\text{kJ.mol}^{-1} \text{NH}_3$ )
TiO <sub>2</sub>	~0	0
7-Nb/TiO <sub>2</sub>	25	100
15-Nb/TiO <sub>2</sub>	250	135
20-Nb/TiO <sub>2</sub>	180	145

Condições: Amostras à base de TiO<sub>2</sub> pré-tratadas a 150 °C e submetidas a vácuo por 5 h. Adsorção de NH<sub>3</sub> realizada a 80 °C. \*Sítios de adsorção de NH<sub>3</sub> com  $Q_{\text{diff}} > 80 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . \*\*Calor de adsorção de NH<sub>3</sub> determinado com metade da cobertura de NH<sub>3</sub>.

Fonte: Dados de pesquisa.

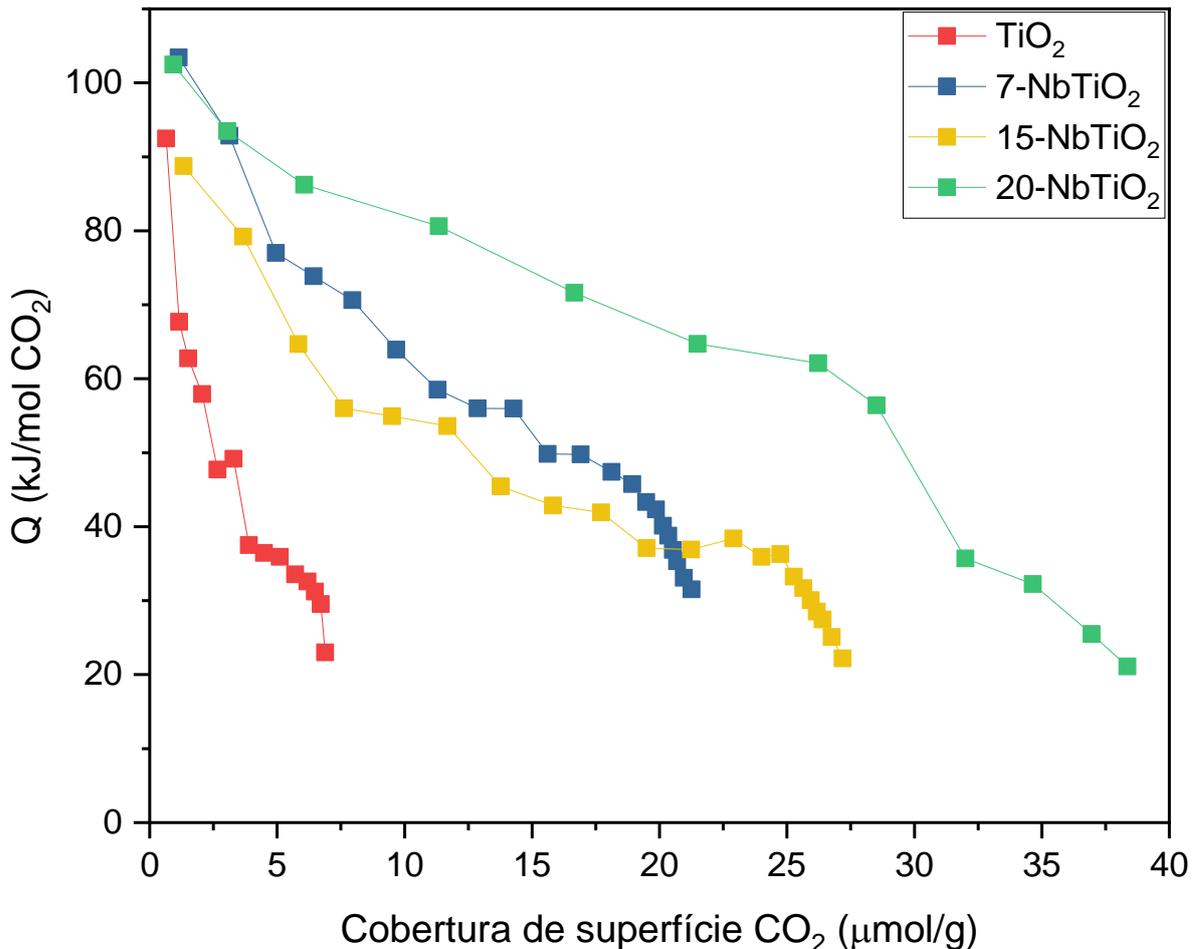
#### 2.4.7 Microcalorimetria utilizando CO<sub>2</sub> como molécula-sonda

O experimento de microcalorimetria usando CO<sub>2</sub> como molécula-sonda é uma análise muito interessante para medir a força e o número de sítios básicos. Portanto, os catalisadores, com e sem nióbio, foram analisados por microcalorimetria de adsorção de dióxido de carbono com o objetivo de estimar a basicidade total e a distribuição da força básica para as diferentes amostras (Figura 25).

Após a primeira dose de CO<sub>2</sub>, os catalisadores 15-Nb/TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, 20-Nb/TiO<sub>2</sub>, 7-Nb/TiO<sub>2</sub> mostraram calor de adsorção de 90, 92, 104 e 105 kJ/mol, respectivamente. Com isso, os dados confirmam a seguinte ordem de força básica: 7-Nb/TiO<sub>2</sub> > 20-Nb/TiO<sub>2</sub> > TiO<sub>2</sub> > 15-Nb/TiO<sub>2</sub> para as amostras. Assim, pode-se inferir que não há grandes diferenças na força dos sítios básicos mais fortes entre TiO<sub>2</sub> puro e as amostras dopadas com Nb. Provavelmente, os sítios básicos mais fortes não estão diretamente correlacionados com os cátions Nb, ao contrário do aparecimento dos sítios ácidos mais fortes. Globalmente, o número total de sítios ácidos é menor do que o número total de sítios básicos, quase 10 vezes menor (Figura 24 e Tabela 7). Os sítios básicos, provavelmente ligantes O<sup>2-</sup>, com cargas negativas suficientes, estão menos expostos na superfície do que os cátions metálicos coordenativamente insaturados ou grupos hidroxila ácidos.

Os calores diferenciais de adsorção de CO<sub>2</sub> diminuem continuamente com a cobertura da superfície para todas as amostras, o que indica a heterogeneidade da força dos sítios de base.

Figura 25 – Diferencial de energia *versus* cobertura de superfície para adsorção de CO<sub>2</sub>.



Condições: Amostras à base de TiO<sub>2</sub> pré-tratadas a 150 °C e submetidas a vácuo por 5 h. Adsorção de CO<sub>2</sub> realizada a 30 °C.

Fonte: Dados de pesquisa.

A partir da Tabela 8, pode-se inferir que as amostras de TiO<sub>2</sub> puro possuem quantidades baixas de sítios básicos, enquanto a introdução de pequenas quantidades de nióbio em afetou tanto a quantidade quanto a força dos sítios básicos.

Não há correlação entre a área superficial BET e os sítios básicos, pois todas as amostras dopadas apresentaram áreas superficiais BET semelhantes (Tabela 5), enquanto a quantidade de seus sítios básicos varia em um fator de dois.

Além disso, não podemos concluir que a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> dos sólidos está diretamente relacionada à quantidade de dopante Nb, sendo que 20-Nb/TiO<sub>2</sub> apresenta mais que o dobro da quantidade de sítios de base de 15-Nb/TiO<sub>2</sub>.

Tabela 8 – Quantidade de sítios básicos e energia relativa obtida através da adsorção de CO<sub>2</sub>.

<b>Amostras</b>	<b>Quantidade de sítios básicos* (<math>\mu\text{mol.g}^{-1}</math>)</b>	<b>Energia diferencial de adsorção de CO<sub>2</sub>** (<math>\text{kJ.mol}^{-1} \text{CO}_2</math>)</b>
<b>TiO<sub>2</sub></b>	3	65
<b>7-Nb/TiO<sub>2</sub></b>	17	80
<b>15-Nb/TiO<sub>2</sub></b>	13	75
<b>20-Nb/TiO<sub>2</sub></b>	30	85

Condições: Amostras à base de TiO<sub>2</sub> pré-tratadas a 150 °C e submetidas a vácuo por 5 h. Adsorção de CO<sub>2</sub> realizada a 30 °C. \*Sítios de adsorção de CO<sub>2</sub> com  $Q_{\text{diff}} > 50 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . \*\*Calor de adsorção de CO<sub>2</sub> determinado com metade da cobertura de CO<sub>2</sub>.

Fonte: Dados de pesquisa.

A basicidade segue a seguinte ordem, em termos de quantidade de sítios básicos e força: 20-Nb/TiO<sub>2</sub> > 7-Nb/TiO<sub>2</sub> > 15-Nb/TiO<sub>2</sub> > TiO<sub>2</sub>.

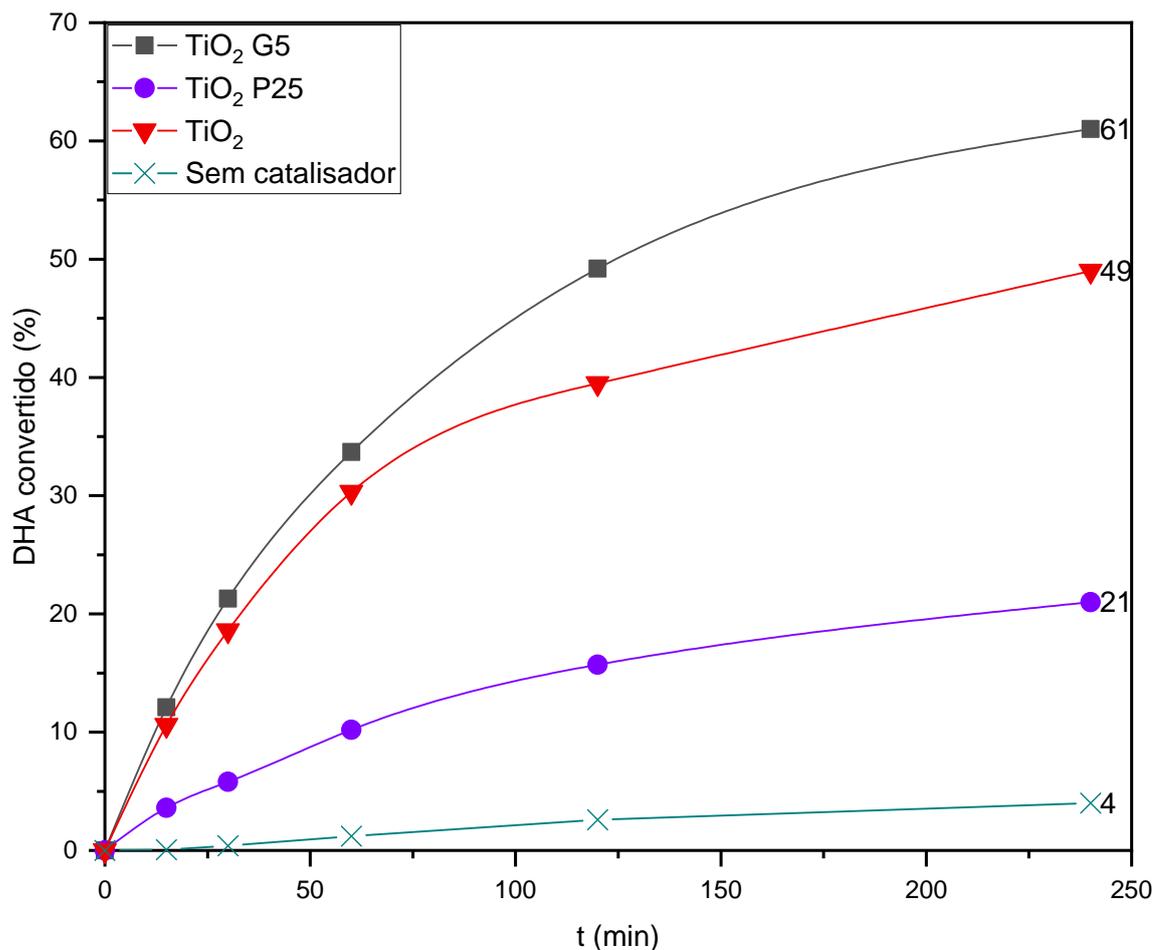
Isso não está de acordo com a classificação de acidez, que está correlacionada com a quantidade de Nb. O resultado mencionado pode ser explicado por nanopartículas defeituosas de anatase de TiO<sub>2</sub> formadas durante a dopagem com Nb, que podem expor na superfície do TiO<sub>2</sub> maiores quantidades de ligantes O<sup>2-</sup> pertencentes a vértices e arestas das nanopartículas. Esses ligantes O<sup>2-</sup> podem atuar como vários sítios básicos diferentes devido à carga negativa variável do átomo de oxigênio, como evidenciado pelas curvas calorimétricas. Além disso, o dopante Nb também pode influenciar as cargas negativas do oxigênio superficial, tornando-o mais básicos. Da mesma forma, não podemos excluir a formação de espécies superficiais Me-OH, cuja carga negativa do átomo de oxigênio, que define o caráter ácido ou básico do grupo hidroxila, pode ser influenciada pela natureza do cátion metálico diretamente ligado ao grupo OH e pelo cátion metálico vizinho em caso de inserção homogênea do cátion Nb na estrutura do TiO<sub>2</sub>. Assim, a heterogeneidade da basicidade superficial das amostras de TiO<sub>2</sub> pura dopadas pode ter origens variáveis.

## 2.4.8 Avaliação catalítica da transformação da dihidroxiacetona

### 2.4.8.1 Catalisadores comerciais e sintetizado

A avaliação da atividade catalítica das amostras de  $\text{TiO}_2$  sintetizado e comerciais na conversão da dihidroxiacetona (DHA) em ácido láctico (AL) foi realizada a fim de destacar possíveis correlações entre as propriedades superficiais desses catalisadores e sua reatividade. A Figura 26 mostra que a reação sem catalisador da DHA em meio aquoso a  $90\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 horas apresentou uma taxa de conversão de até 4%, enquanto o  $\text{TiO}_2$  G5 exibiu a maior conversão da DHA acima de 60%, seguido pelo  $\text{TiO}_2$  sintetizado e  $\text{TiO}_2$  P25.

Figura 26 – Perfis de conversão de DHA *versus* tempo para os sólidos  $\text{TiO}_2$  sintetizado e comerciais.



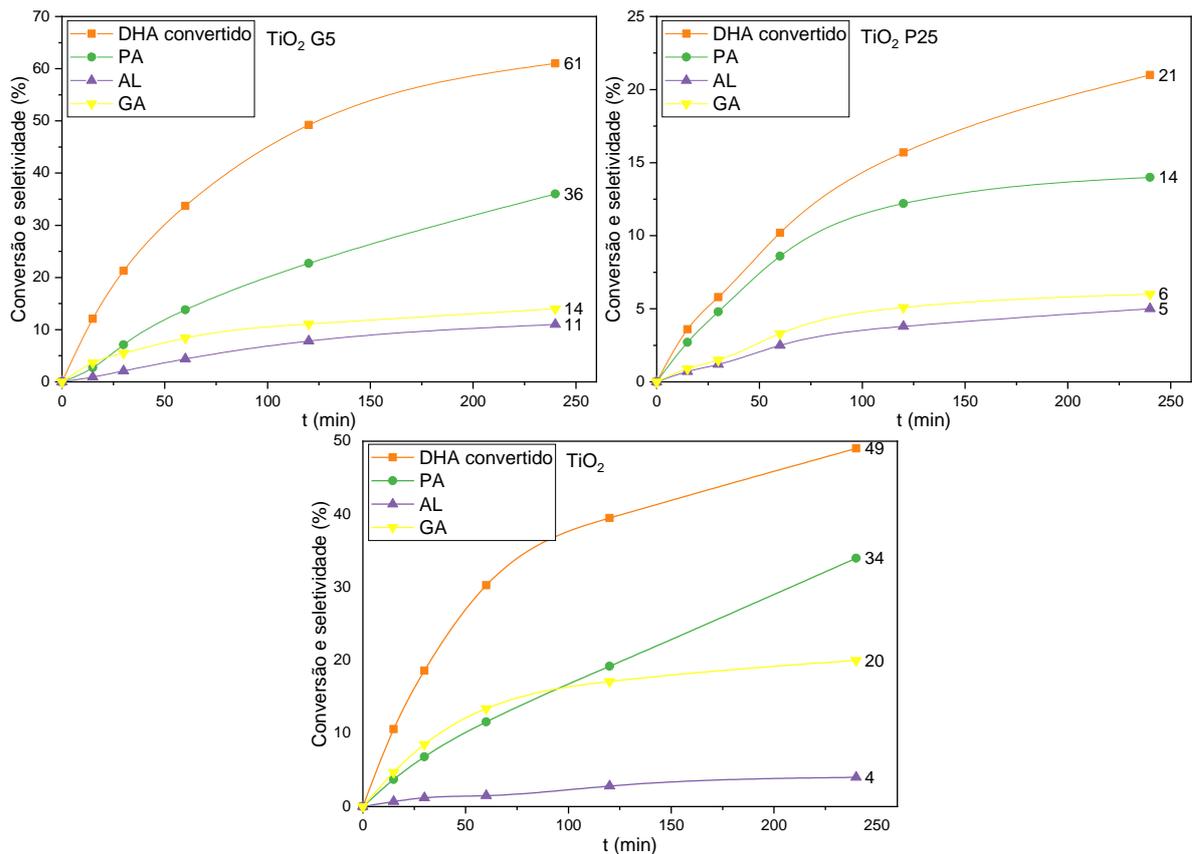
Condições: DHA (2 mmol), massa de catalisador (50 mg), água (20 mL),  $T=90\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t=4\text{ h}$ .

Fonte: Dados de pesquisa.

A atividade catalítica não parece estar diretamente relacionada com a morfologia, determinada por meio dos resultados das propriedades texturais. Enquanto  $\text{TiO}_2$  G5 e  $\text{TiO}_2$  sintetizado possuem áreas de superfície BET de aproximadamente 347 e 49  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , respectivamente, o  $\text{TiO}_2$  P25 é menos ativo, com uma baixa área superficial BET de 59  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  (Apêndice A, Tabela A- 1).

Como ilustrado na Figura 27, o desempenho catalítico do  $\text{TiO}_2$  G5 e do  $\text{TiO}_2$  sintetizado provocou a obtenção de piruváldéido (PA) como produto principal, com seletividade de 34-36% de PA após 4 horas de reação. O gliceraldeído (GA) é o segundo produto mais formado, com seletividade de 20% após 4 horas de reação utilizando  $\text{TiO}_2$  sintetizado, em comparação aos 14% com  $\text{TiO}_2$  G5. No entanto, a produção de ácido AL usando o  $\text{TiO}_2$  é de apenas 4%, contra 11% com o  $\text{TiO}_2$  G5.

Figura 27 – Desempenho catalítico os sólidos de  $\text{TiO}_2$  sintetizado e comerciais na conversão de DHA.

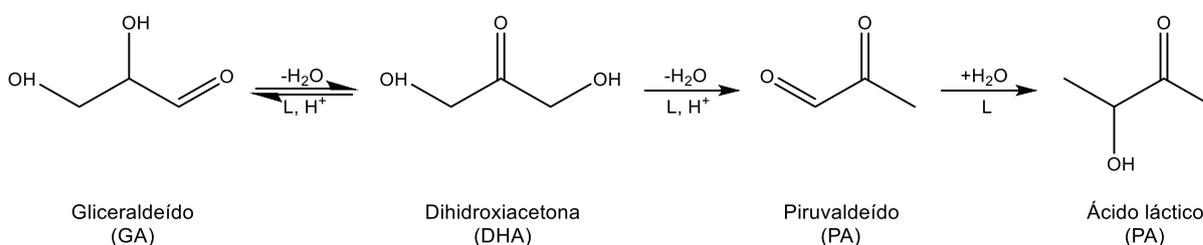


Condições: DHA (2 mmol), massa de catalisador (50 mg), água (20 mL),  $T=90\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t=4\text{ h}$ .

Fonte: Dados de pesquisa.

Se, por um lado, a formação de PA pode ser conduzida por sítios ácidos de Lewis ou Brønsted, por outro lado, a produção de AL é devido à presença de sítios ácidos de Lewis acessíveis na estrutura sólida. A isomerização de DHA-GA, uma isomerização de aldo-cetose, é uma rota catalisada por sítios ácidos ou bases de Lewis (Figura 28). A avaliação do TiO<sub>2</sub> P25 favorece a formação de PA como principal produto, com até 14% em 4 horas de reação, enquanto o ácido láctico e o GA são formados de maneira equivalente, alcançando seletividades de 5-6% ao final da reação.

Figura 28 – Isomerização de DHA em gliceraldeído (GA) ou ácido láctico (AL) via formação de piruvaldeído (PA).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 27 também mostra o aumento contínuo das seletividades a PA após 150 minutos de reação no TiO<sub>2</sub> sintetizado, bem como a formação estabilizada de GA em cerca de 20% até o final da reação. Isso pode ser explicado pela isomerização reversível entre GA e DHA e sua subsequente desidratação – o que contribui para a elevada formação de PA. (INNOCENTI et al., 2020; SUDARSANAM et al., 2020; KABYEMELA et al., 1997). A formação de AL é de apenas 4% em termos de seletividade, ao passo que a produção de GA é elevada, o que é interessante, uma vez que é obtida por meio de sítios ácidos ou básicos de Lewis. Isso está de acordo com os resultados de FTIR-Py (Apêndice A, Figura A- 1), que não evidenciaram a presença de sítios ácidos de Brønsted.

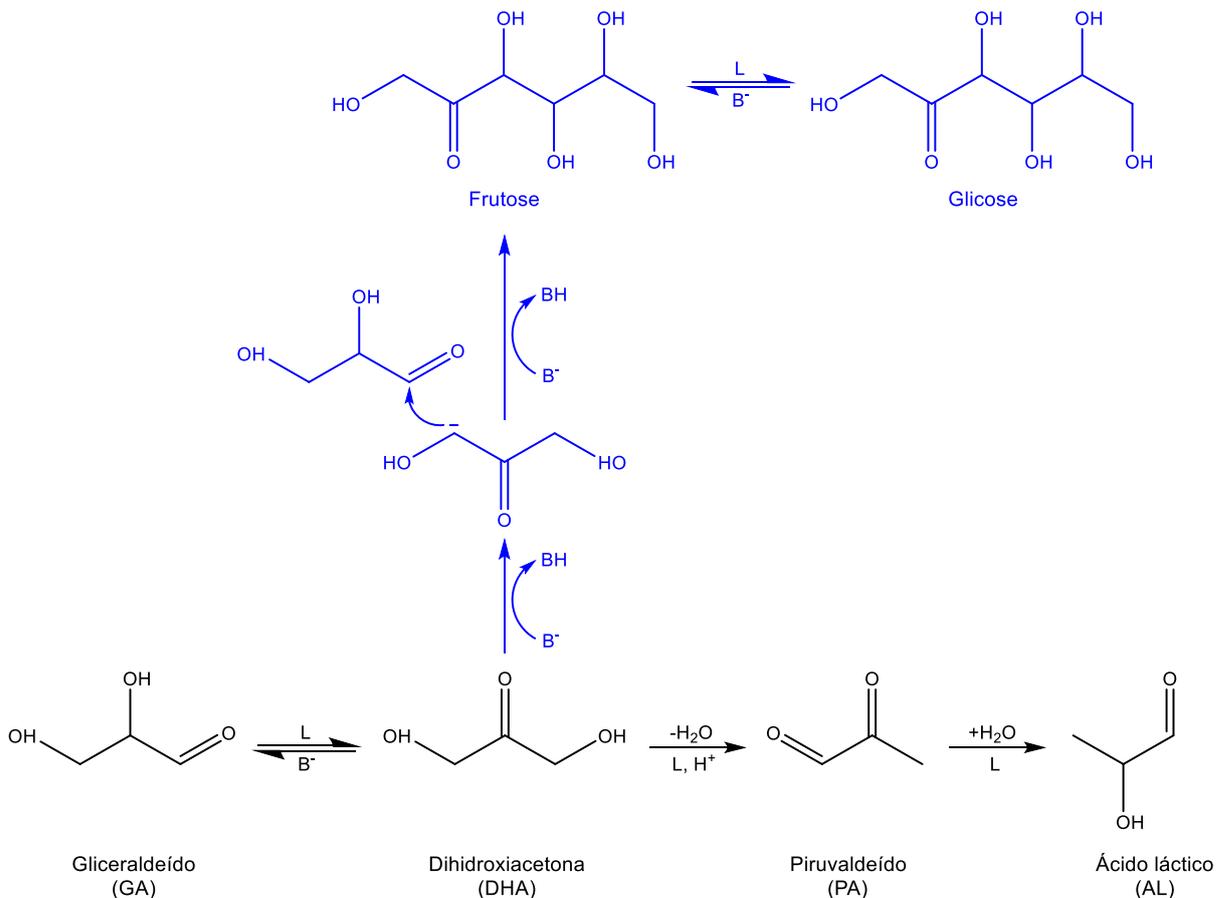
A partir dos produtos obtidos, pode-se sugerir que todas essas amostras de TiO<sub>2</sub> não são eficientes para a obtenção de AL, mesmo quando a conversão da reação ultrapassa 50%. Isso pode ser devido à questionável tolerância à água do sítio ácido de Lewis dessas amostras, em relação à formação de AL, ou o grupo Ti-OH evidenciado por FTIR-Py (Apêndice A, Figura A- 1) pode intervir na formação de PA.

### 2.4.8.2 Catalisadores à base de $TiO_2$ dopados com Nb

Os catalisadores da série x-Nb/ $TiO_2$  foram aplicados na reação de transformação da dihidroxiacetona (DHA) a fim de avaliar o impacto da dopagem de Nb em seu desempenho catalítico na conversão de DHA em meio aquoso.

Embora essa reação-modelo tenha sido amplamente utilizada para avaliar a tolerância à água de sólidos ácidos de Lewis/Brønsted conhecidos por catalisar a isomerização da DHA em ácido láctico por meio da formação de piruvaldeído (JOLIMAITRE et al., 2018; HOSSAIN et al., 2021; INNOCENTI et al., 2020), foi recentemente publicada a ocorrência de uma rota paralela na presença de sítios básicos tolerantes à água, levando à condensação de trioses em hexoses e celobiose, conforme mostrado na Figura 29 (ABDOULI et al., 2022).

Figura 29 – Mecanismo de reação para a transformação de DHA através de rotas paralelas catalisadas por sítios ácidos e básicos.

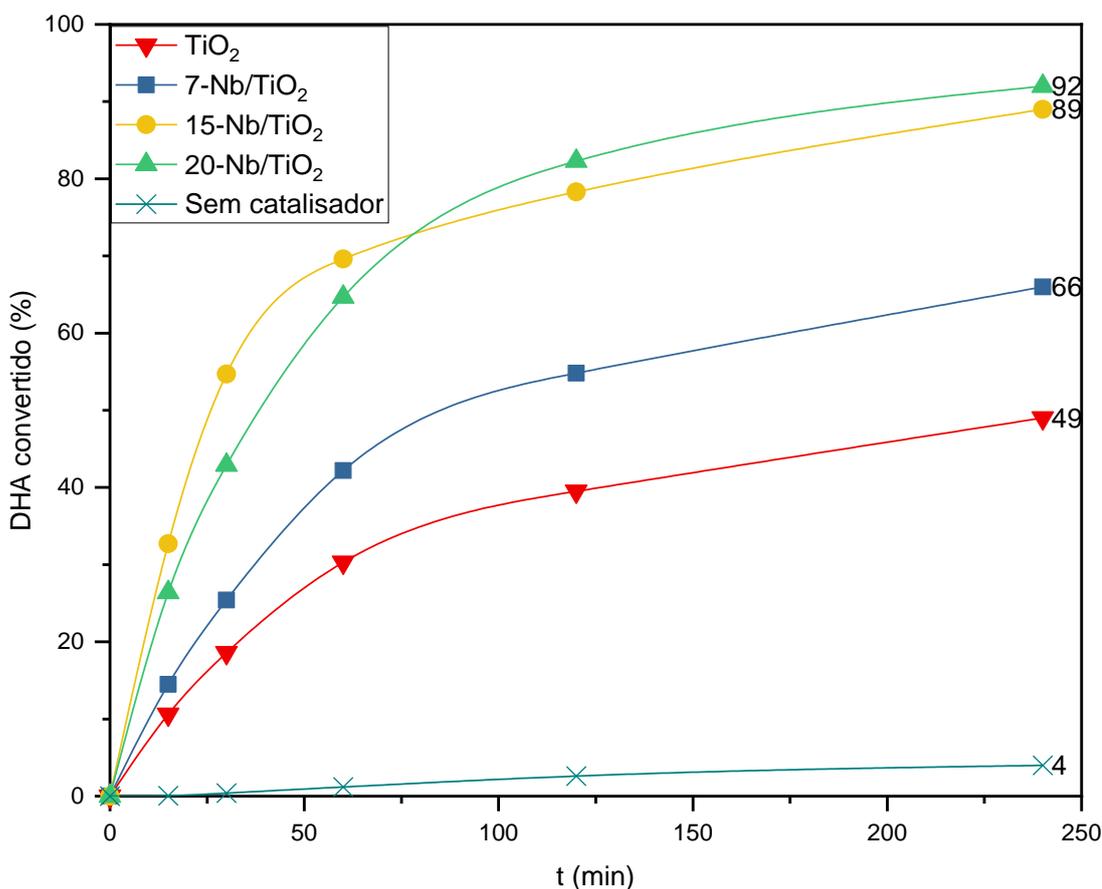


Fonte: Adaptado de ABDOULI et al., 2022.

Portanto, espera-se, a partir da natureza dos produtos, obter informações sobre a tolerância à água dos sítios ácidos e básicos desenvolvidos nas nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  após a dopagem de Nb.

A Figura 30 mostra a conversão de DHA ao longo do tempo de reação para todas as amostras à base de  $\text{TiO}_2$ . A classificação da atividade está aproximadamente correlacionada com a quantidade dopada de Nb: 20-Nb/ $\text{TiO}_2$  e 15-Nb/ $\text{TiO}_2$  apresentaram as maiores conversões de DHA em torno de 90% após 4 horas de reação, seguidos por 7-Nb/ $\text{TiO}_2$ , que apresentou 66% de conversão de DHA após 4 horas. Com 49% de conversão de DHA em 4 horas, o  $\text{TiO}_2$  puro foi o menos ativo.

Figura 30 – Perfis de conversão de DHA *versus* tempo para os catalisadores à base de  $\text{TiO}_2$  dopados com Nb.



Condições: DHA (2 mmol), massa de catalisador (50 mg), água (20 mL),  $T=90\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t=4\text{ h}$ .

Fonte: Dados de pesquisa.

Com base na taxa inicial de conversão de DHA, a classificação da atividade é a seguinte: 20-Nb/ $\text{TiO}_2$  > 15-Nb/ $\text{TiO}_2$  > 7-Nb/ $\text{TiO}_2$  >  $\text{TiO}_2$ .

É evidente que a atividade catalítica não está diretamente relacionada às propriedades texturais (Tabela 5), uma vez que os três  $\text{TiO}_2$  dopados com Nb possuem áreas superficiais BET ou áreas externas e porosidade bastante similares, apresentam atividades distintas. O  $\text{TiO}_2$  puro, que é exclusivamente mesoporoso, com uma área superficial BET três vezes menor do que a dos catalisadores dopados, possui uma atividade reduzida de apenas 25% em comparação com o 7-Nb/ $\text{TiO}_2$ .

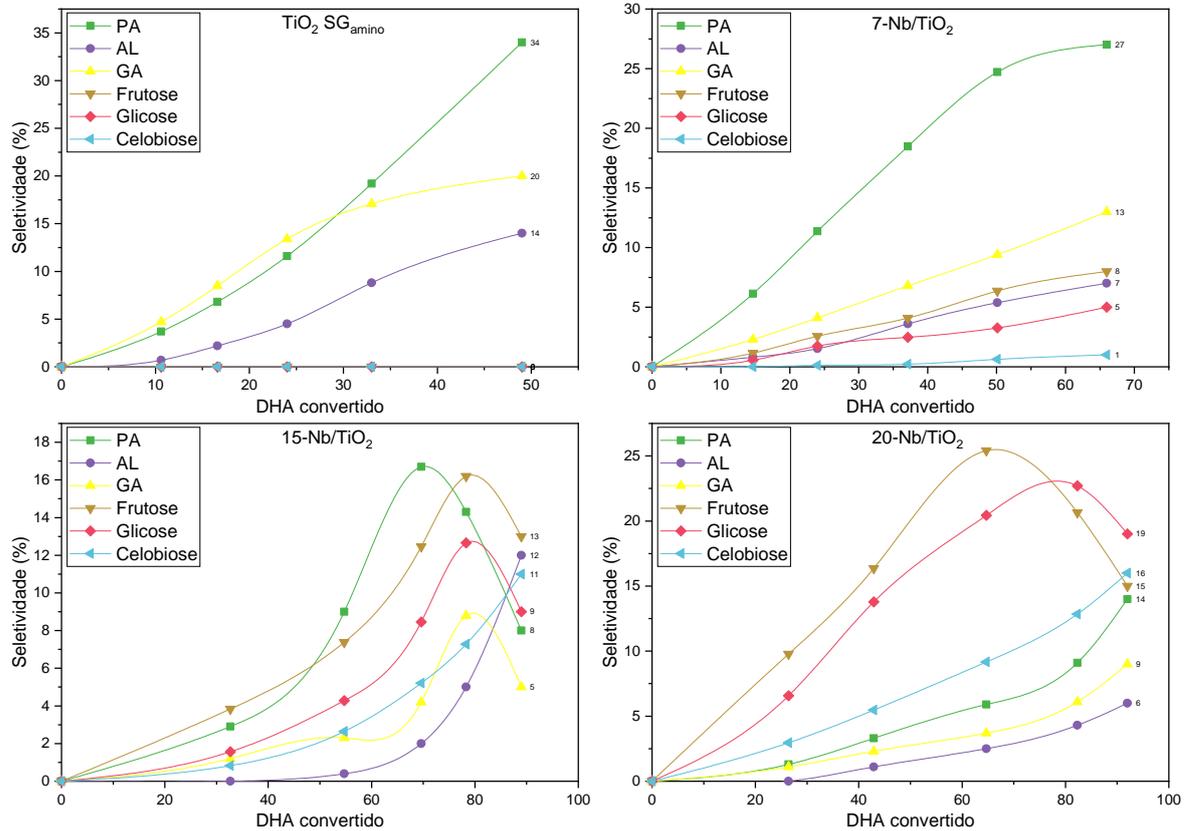
Também pode-se observar que os dois catalisadores mais ativos, ou seja, 15-Nb/ $\text{TiO}_2$  e 20-Nb/ $\text{TiO}_2$ , são os catalisadores mais ácidos, em termos de força e quantidade de sítios, mas não se pode concluir que a acidez tolerante à água das amostras à base de  $\text{TiO}_2$  é a força motriz. De fato, o  $\text{TiO}_2$  sintetizado também é ativo, embora sua superfície não seja ácida de acordo com os estudos realizados em fase gasosa por FTIR utilizando piridina como molécula-sonda e microcalorimetria de adsorção de  $\text{NH}_3$  (Figura 23 e Figura 24).

A Figura 31 representa a evolução da seletividade dos principais produtos com o progresso da reação. As diferenças entre o  $\text{TiO}_2$  puro e as amostras dopadas com Nb são claramente vistas ao considerar a natureza dos produtos e suas evoluções.

Para a amostra menos ativa, ou seja,  $\text{TiO}_2$  sintetizado, os principais produtos são PA e GA, seguidos pela formação de AL. Esses produtos são os esperados quando a rota catalisada por sítios ácidos prevalece, conforme relatado na literatura (JOLIMAITRE et al., 2018; HOSSAIN et al., 2021; INNOCENTI et al., 2020; ALBUQUERQUE et al., 2017). O PA é produzido a partir da desidratação do DHA. Em baixas temperaturas, essa etapa requer catalisadores ácidos de Brønsted ou Lewis, mas ocorre sem catalisadores quando a temperatura é superior a  $100^\circ\text{C}$  (JOLIMAITRE et al., 2018; INNOCENTI et al., 2020). Sabe-se que o GA pode ser formado por um equilíbrio de isomerização cetona-enol catalisado tanto por sítios ácidos como por sítios básicos de Lewis (NAKAJIMA et al., 2018; SOUZA et al., 2012; MOREAU et al., 2006) (Figura 29). O ácido láctico apresenta o perfil de um segundo produto, o que está de acordo com a literatura acerca da formação de ácido láctico na presença de sítios ácidos de Lewis. Pode-se questionar o aparente desacordo dos resultados de caracterização de propriedades ácido-base em fase gasosa, que mostraram que o  $\text{TiO}_2$  puro obtido por sol-gel não possui sítios ácidos suficientemente fortes para reter a piridina a  $150^\circ\text{C}$ . Portanto, a formação de PA e LA permanece

questionável. Além disso, a formação de GA pode ser promovida pelos sítios básicos do  $\text{TiO}_2$ , como detectado pela microcalorimetria de adsorção de  $\text{CO}_2$ .

Figura 31 – Desempenho catalítico das amostras à base de  $\text{TiO}_2$  dopados com Nb na conversão de DHA a ácido láctico.



Condições: DHA (2 mmol), massa de catalisador (50 mg), água (20 mL),  $T=90^\circ\text{C}$ ,  $t=4\text{ h}$ .

Fonte: Dados de pesquisa.

Ao dopar o  $\text{TiO}_2$  com a menor quantidade de Nb, 7-Nb/ $\text{TiO}_2$ , outra família de produtos, frutose e glicose, aparece como produtos primários, juntamente com PA e GA. A celobiose também é detectada, mas em maiores conversões de DHA, como produto secundário. Recentemente, foi descrito que a conversão de DHA catalisada por sítios básicos tolerantes à água ocorre através de uma via paralela por uma primeira condensação aldólica entre GA e DHA para formar frutose, que pode sofrer uma isomerização cetona-enol na presença de sítios básicos para formar glicose. Essas hexoses podem estar envolvidas posteriormente em uma condensação aldólica sucessiva e formar celobiose, e provavelmente outros oligossacarídeos. A distribuição dos produtos acima está de acordo com os resultados de microcalorimetria de adsorção de  $\text{NH}_3$  e  $\text{CO}_2$ , que mostraram que a dopagem de  $\text{TiO}_2$  com 7% em massa

de Nb criou alguns sítios ácidos e aprimorou mais significativamente a basicidade do sólido.

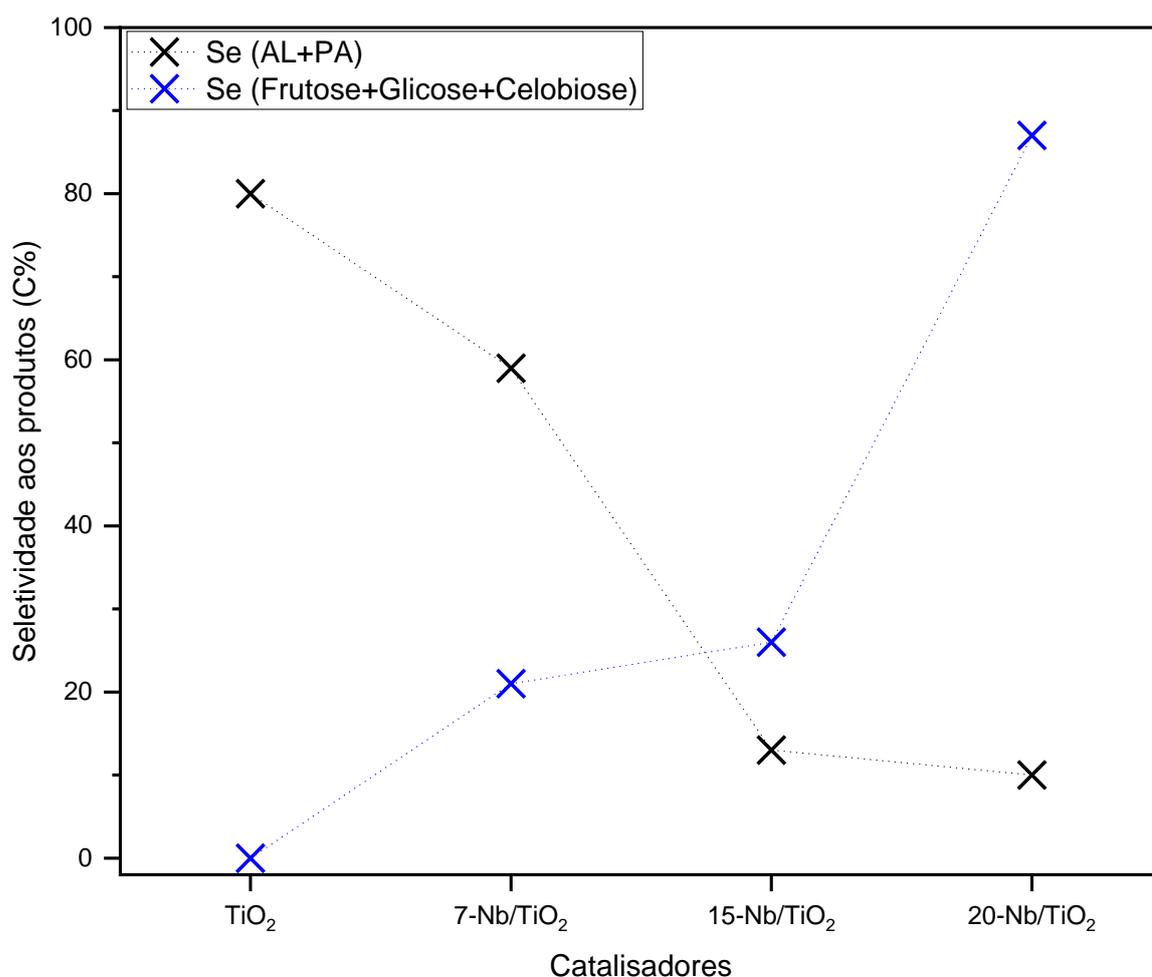
Aumentando a quantidade de dopante de Nb para 15-Nb/TiO<sub>2</sub>, nota-se que a frutose é inicialmente formada em maior quantidade que o PA. Isso indica que, em água, a superfície do material dopado se comporta mais como uma superfície básica. Em alta conversão de DHA, superior a 80%, observamos o aumento significativo da formação de dois produtos secundários, AL e celobiose, em detrimento de frutose, glicose e PA. Se a formação de AL é geralmente explicada pela reidratação de PA sobre sítios ácidos de Lewis, não podemos excluir a formação adicional de AL pela clivagem C-C (condensação retro-aldólica) das hexoses em AL. A microcalorimetria de adsorção de CO<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> mostrou que a dopagem de TiO<sub>2</sub> com 15% em massa de Nb resultou em um aumento significativo da acidez, enquanto o aumento da basicidade foi mais limitado e inferior ao 7-Nb/TiO<sub>2</sub>. Além disso, FTIR-Py evidenciou a formação de sítios ácidos de Brønsted quando a quantidade de dopante atingiu 15% em massa. Isso indica que, mesmo com a formação de novos sítios ácidos de Brønsted ao aumentar a quantidade de dopante, não há impacto no equilíbrio ácido/base do TiO<sub>2</sub> dopado ativo em água. A basicidade superficial parece ser a principal força catalítica ativa em água.

A evolução da seletividade dos produtos com o progresso da reação observada para 20-Nb/TiO<sub>2</sub> consolida à seguinte conclusão: frutose e glicose são os principais produtos primários. Além disso, a seletividade a celobiose aumenta continuamente até o final da reação. No entanto, pode-se observar novamente que a seletividade de hexoses diminui quando a conversão de DHA ultrapassa 70%, ligeiramente a favor dos produtos C3: PA, GA e AL. Como sugerido acima, esses produtos C3 podem resultar da clivagem C-C das hexoses catalisada pelos sítios básicos ativos em água. Pelo contrário, oligossacarídeos mais longos, que não são detectados por HPLC, justificam a diminuição da seletividade a hexoses em níveis elevados de conversão de DHA, onde ocorre uma falta de equilíbrio de carbono, paralelamente à cor marrom do meio reacional.

A Figura 32 representa a soma das seletividades em AL e PA, assumindo que são formadas pela via catalisada por ácido, em relação à soma das seletividades de glicose, frutose e celobiose, pensando serem catalisadas pelos sítios básicos, em um progresso intermediário de reação, em 50% de conversão de DHA. A figura evidencia claramente que a dopagem de Nb favorece a transformação do DHA em

sacarídeos pela via catalisada por sítios básicos em detrimento da reação catalisada por sítios ácidos, que leva à formação de AL e PA.

Figura 32 – Soma das seletividades dos produtos obtidos pela rota catalítica ácida (AL+PA) *versus* soma das seletividades dos produtos obtidos pela rota catalítica básica (Frutose+Glicose+Celobiose) em 50% de conversão de DHA.



Fonte: Dados de pesquisa.

Essa característica da evolução das propriedades ácido-base, induzida pela dopagem do  $\text{TiO}_2$  com Nb, quando testada em água por meio do uso da reação-modelo de conversão de DHA, fornece uma visão diferente daquela deduzida pelas técnicas de caracterização em fase gasosa. Em fase gasosa, a microcalorimetria de  $\text{CO}_2$  e  $\text{NH}_3$  combinada com FTIR-Py mostraram tanto o aumento da acidez quanto da basicidade ao dopar  $\text{TiO}_2$  com Nb, criando sítios ácidos de Brønsted para os sólidos com maiores teores de dopante. Em água, a dopagem de Nb torna apenas a superfície catalítica básica ativa para a transformação de DHA. Pode-se inferir que os sítios

ácidos são facilmente inibidos pela água, ao contrário dos sítios básicos que se mostram tolerantes à água, pelo menos no que diz respeito ao equilíbrio ácido/base da superfície catalítica.

## 2.5 CONCLUSÕES

Catalisadores à base de  $\text{TiO}_2$  contendo Nb foram preparados por uma abordagem inovadora para o desenvolvimento de sólidos nanoestruturados através do método sol-gel utilizando novos aminoalcoóxidos de Ti(IV) e Nb (V) como precursores. Os catalisadores de  $\text{TiO}_2$  dopados com Nb sintetizados foram caracterizados para se obter as propriedades estruturais e ácido-base e, em seguida, aplicados na reação-modelo em fase aquosa de transformação da dihidroxiacetona.

A fase  $\text{TiO}_2$  anatase foi encontrada em todas as amostras dopadas por meio de difração de raios-X e espectroscopia Raman, sem picos de difração nem vibrações detectáveis para o óxido de nióbio, indicando uma dispersão extremamente elevada de Nb na estrutura cristalina de  $\text{TiO}_2$ . Além disso, a crescente dopagem de  $\text{TiO}_2$  com Nb resultou em um aumento na quantidade de defeitos vacantes no  $\text{TiO}_2$ , juntamente com um menor grau de cristalização, com tamanho de partícula entre 7-11 nm em comparação com ~14 nm para o  $\text{TiO}_2$  não-dopado. A dispersão extremamente elevada de Nb foi confirmada por MET de alta resolução, que exibiu a presença de Nb como um cátion isolado dentro da estrutura de  $\text{TiO}_2$ , bem como pequenos aglomerados de óxido de Nb com menos de 4 nm de tamanho.

Além disso, o aumento do teor de Nb em  $\text{TiO}_2$  não apenas aumentou a acidez, como esperado, mas também intensificou a basicidade do sólido, como confirmado pela microcalorimetria utilizando  $\text{NH}_3$  e  $\text{CO}_2$  como moléculas-sonda. É importante destacar que os sítios ácidos de Brønsted são detectados por FTIR-Py nos sólidos  $\text{TiO}_2$  dopado com as maiores quantidades de Nb, provavelmente devido à presença de pequenos aglomerados de óxido de Nb.

A avaliação catalítica dos sólidos  $\text{TiO}_2$  sintetizado e comerciais na transformação de DHA em meio aquoso a 90 °C por 4 horas evidenciou que o desempenho catalítico não está correlacionado com as áreas superficiais BET tampouco com as propriedades ácidas investigadas por FTIR-Py. Além disso, o piruvaldeído (PA) e o gliceraldeído (GA) são os principais produtos, enquanto o ácido láctico (AL) é presente em menor quantidade, independentemente da amostra de  $\text{TiO}_2$  e do nível de conversão de DHA. A formação de PA é explicada pela desidratação de DHA promovida por sítios ácidos de Lewis, enquanto a formação de GA a partir de DHA é explicada por uma isomerização aldo-cetose catalisada por sítios ácidos de

Lewis. A quase ausência de AL é explicada pela ineficiência do sítio ácido de Lewis em promover a reidratação de PA em AL.

No que diz respeito ao desempenho catalítico das amostras de TiO<sub>2</sub> dopados com Nb, os perfis de conversão de DHA apresentaram maior atividade que os catalisadores comerciais e do sólido sintetizado não-dopado. No entanto, a distribuição dos produtos formados, com frutose, glicose e celobiose configurando como principais, suporta a ocorrência de um mecanismo catalisado por sítios básicos, que envolve como principal etapa catalítica a condensação aldólica, levando a oligossacarídeos de cadeias C6, C12 e provavelmente mais longas. Pode-se concluir que a crescente dopagem de TiO<sub>2</sub> com Nb acarreta a modificação das propriedades ácidas e básicas detectadas pelas técnicas de FTIR-Py e microcalorimetria, mas apenas as propriedades básicas das amostras da série x-Nb/TiO<sub>2</sub> são tolerantes à água, pelo menos quando substratos oxigenados, como DHA, são utilizados.

### **3 CAPÍTULO II – VALORIZAÇÃO DE CO-PRODUTOS OBTIDOS NA FORMAÇÃO DO BIODIESEL**

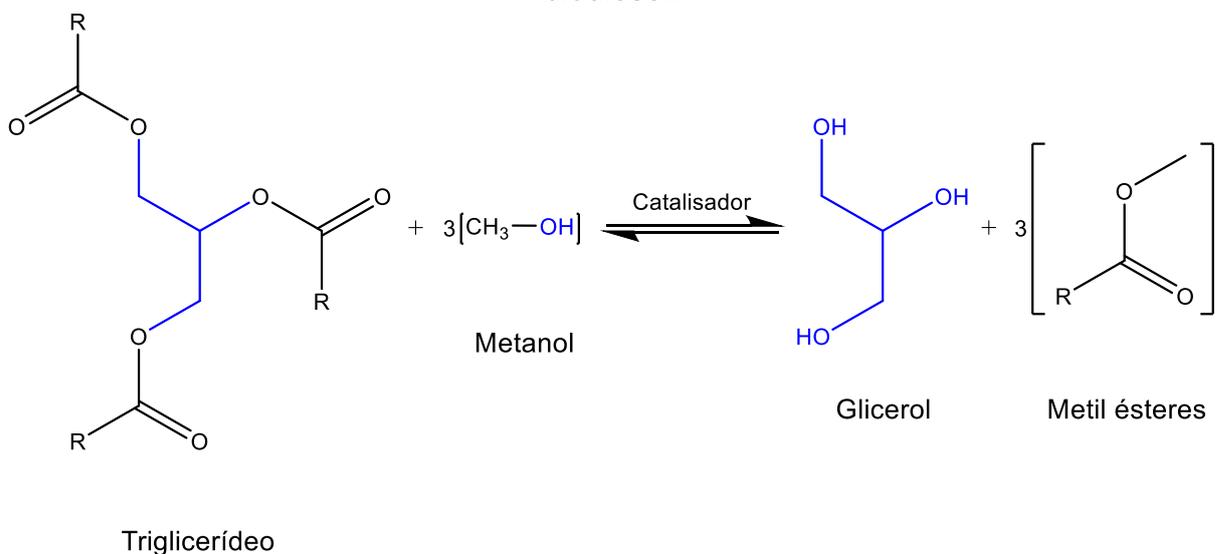
### 3.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1.1 Biodiesel e co-produtos associados: glicerol

O biodiesel é um combustível alternativo renovável ao diesel de fontes fósseis, definido pela *American Society for Testing and Materials* (ASTMD 6751) como monoésteres alquílicos derivados de óleos vegetais e/ou gordura animal. Os óleos vegetais consistem predominantemente de triglicerídeos e têm alta viscosidade, o que causa alguns problemas se utilizados sem modificação no motor, como combustão incompleta (SRIVASTAVA; PRASAD, 2000). O biodiesel é geralmente obtido por transesterificação alcalina homogênea de óleos vegetais ou gorduras animais para substituição parcial do diesel fóssil, formando glicerol como subproduto (KHAYOON et al., 2014).

O glicerol é um álcool experimental que pode ser obtido a partir da produção de biodiesel, matéria-prima de baixo custo e molécula muito promissora para produzir uma grande variedade de produtos químicos especiais e finos de valor agregado, como representado pela Figura 33 (KHAYOON et al., 2014; OKOYE et al., 2017; ZHOU et al., 2013).

Figura 33 – Representação da formação de glicerol a partir da produção de biodiesel.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Nos últimos anos, a crescente produção de biodiesel tem gerado um excesso do subproduto glicerol. Estequiometricamente, cerca de 10% do peso do

glicerol é produzido em uma base de produção de biodiesel. Entretanto, o mercado global não inclui os custos de purificação do glicerol bruto para utilizações convencionais, como em aditivos alimentares, cosméticos e surfactantes. Portanto, observa-se uma diminuição considerável do preço do glicerol (BAGHERI; JULKAPLI; YEHYE, 2015; KALE et al., 2015; ZHOU et al., 2013).

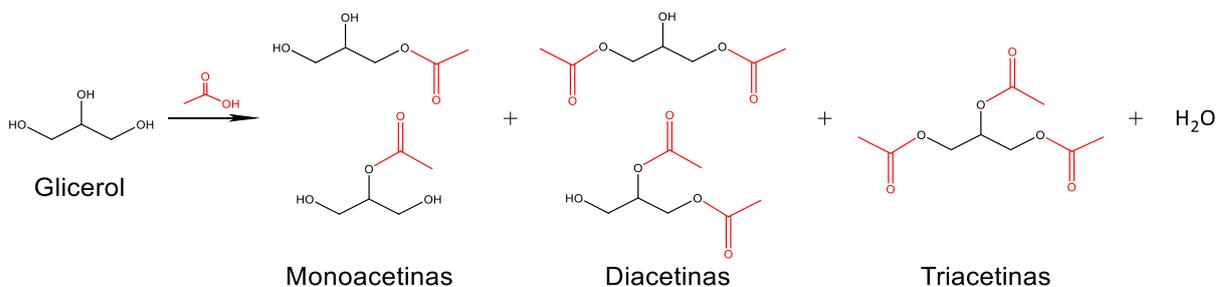
A valorização química do glicerol de baixo custo para produtos químicos valiosos é liderada por vários processos catalíticos, tais como a oxidação seletiva para ácido glicerílico ou hidroxiacetona (MARTINUZZI et al., 2015), desidratação para acroleína (VELUTURLA et al., 2017), hidrogenação para 1,2 ou 1,3-propanodiol, eterificação para éteres alquílicos (LIMA et al., 2011), condensação para dímeros ou oligômeros, e muitos outros (ARANTES; BIANCHI, 2013). Por exemplo, a desidratação do glicerol leva à conversão para acroleína ou acetol, muito útil na indústria plástica e alimentícia (VELUTURLA et al., 2017); por outro lado, a oxidação do glicerol produz uma variedade de ácidos, utilizados principalmente na indústria farmacêutica (MARTINUZZI et al., 2015). Entre estas reações de valorização, a acetilação do glicerol é uma rota importante para produzir acetinas, aplicadas como aditivos de combustível ou na indústria criogênica. Como os precursores da referida reação são de baixo custo, este processo é atraente devido a sua vasta aplicação industrial (OKOYE et al., 2017).

A acetilação catalítica do glicerol utilizando agentes acetilantes, como ácido acético e anidrido acético, tem sido amplamente investigada recentemente, o que é impulsionado pela intenção de buscar novas aplicações econômicas do glicerol. O ácido acético é normalmente utilizado como um agente acetilante na produção de aditivos para biocombustíveis através da acetilação de glicerol; o uso do ácido acético é atribuído ao seu preço mais baixo (0,5 USD por kg) comparado com o do anidrido acético (cerca de 0,98 USD por kg) (KONWAR et al., 2015). Sandesh *et al.* relataram que a acetilação do glicerol com anidrido acético exigia uma temperatura mais baixa (30 °C) do que a acetilação do glicerol com ácido acético (85 °C) (SANDESH et al., 2015). Apesar do fato de que a acetilação de glicerol com anidrido acético pode ser realizada à temperatura ambiente, o alto potencial de explosão do anidrido acético não é adequado para utilização, especialmente para a produção em larga escala (sabendo que acima de 49 °C podem ser formadas misturas de vapor/ar explosivas).

### 3.1.2 Acetilação do glicerol com ácido acético

Como alternativa, a transformação do glicerol em éteres de glicerol através de reações de esterificação e acetilação é uma forma interessante de agregar valor ao glicerol produzido através do biodiesel (OKOYE et al., 2017; WAN DAUD; DJUNED, 2015). A acetilação do glicerol com ácido acético, por exemplo, leva à produção de monoacetina, diacetina e triacetina, que são acetatos de glicerol, como produtos principais (Figura 34). Estes produtos são bastante versáteis, com aplicações industriais nas áreas de cosméticos e criogenia (BALARAJU et al., 2010; FERREIRA et al., 2011).

Figura 34 – Representação esquemática da acetilação do glicerol na presença de ácido acético.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A acetilação do glicerol (esterificação) é normalmente realizada na presença de catalisadores ácidos líquidos homogêneos (ácido sulfúrico e ácido clorídrico), resultando em altas taxas de conversão (DOSUNA-RODRÍGUEZ; GAIGNEAUX, 2012; KIM et al., 2014c; WAN DAUD; DJUNED, 2015; ZHOU et al., 2013). Entretanto, o uso de ácido líquido causa corrosão, uma vez que eles são perigosos. Além disso, o processo de separação da mistura de reação torna o processo mais caro para a indústria (DOSUNA-RODRÍGUEZ; GAIGNEAUX, 2012; KIM et al., 2014a). Por esta razão, o objetivo principal é substituir os catalisadores homogêneos por catalisadores heterogêneos para resolver os inconvenientes ambientais e econômicos.

Atualmente, a catálise heterogênea é um grande tópico no contexto da acetilação de glicerol devido ao impacto técnico em comparação com a catálise homogênea. Em geral, os catalisadores heterogêneos podem oferecer vantagens como menor toxicidade, reciclagem do catalisador, não corrosividade, facilidade de

manuseio e separação dos meios de reação frente aos homogêneos (XU et al., 2008). Os fatores ecológicos também podem caracterizar o uso de alguns catalisadores heterogêneos como ambientalmente benignos ou "verdes" (SEJIDOVA et al., 2005; KIRUMAKKI et al., 2006).

Neste sentido, a acetilação de glicerol tem sido relatada usando vários catalisadores ácidos sólidos, tais como sílica mesoporosa sulfatada (ZHOU et al., 2013), zircônia sulfatada (WAN DAUD; DJUNED, 2015), carvão ativado sulfatado (BAGHERI; JULKAPLI; YEHYE, 2015), líquidos iônicos (HUANG et al., 2014), fluoretos de magnésio (KHAYOON; HAMEED, 2011), e resinas de troca iônica como Amberlyst-15 ou Amberlyst-36 (BAGHERI; JULKAPLI; YEHYE, 2015; WAN DAUD; DJUNED, 2015). Os sólidos ácidos proporcionam altos níveis de conversão, especialmente para aqueles que contêm sítios ácidos (Lewis e/ou Brønsted), pois podem influenciar também no desempenho catalítico e na estabilidade do catalisador. No entanto, várias desvantagens, como a formação de subprodutos, alta temperatura de reação e alto consumo de energia, são os maiores problemas enfrentados, quando se utiliza os catalisadores ácidos sólidos acima mencionados para reações de esterificação. Além disso, as altas polaridades dos reagentes podem causar lixiviação dos catalisadores ácidos sólidos (OKOYE; HAMEED, 2016; ZHOU et al., 2013).

Muitos estudos na literatura descrevem catalisadores sólidos em reações de esterificação de ácidos graxos, tais como resinas de troca iônica, zeólitas, óxidos mistos, aluminossilicatos de origem natural (minerais argilosos), polímeros, metais suportados em matrizes de sílica, entre outros que possuem acidez moderada. A principal característica destes materiais geralmente é a existência de sítios de Lewis e/ou ácido Brønsted, que é necessário promover a reação (CARMO et al., 2008; CAETANO et al., 2008; XU et al., 2008).

Uma alternativa é o desenvolvimento de catalisadores suportados mais estáveis, desempenhando um papel importante no controle de características específicas de um catalisador, como suas propriedades químicas e texturais, através do método de preparação e uso de diferentes promotores (DELPARISH; AVCI, 2018). Neste caso, tanto o catalisador quanto o processo podem ser melhorados.

### 3.1.3 Argilominerais

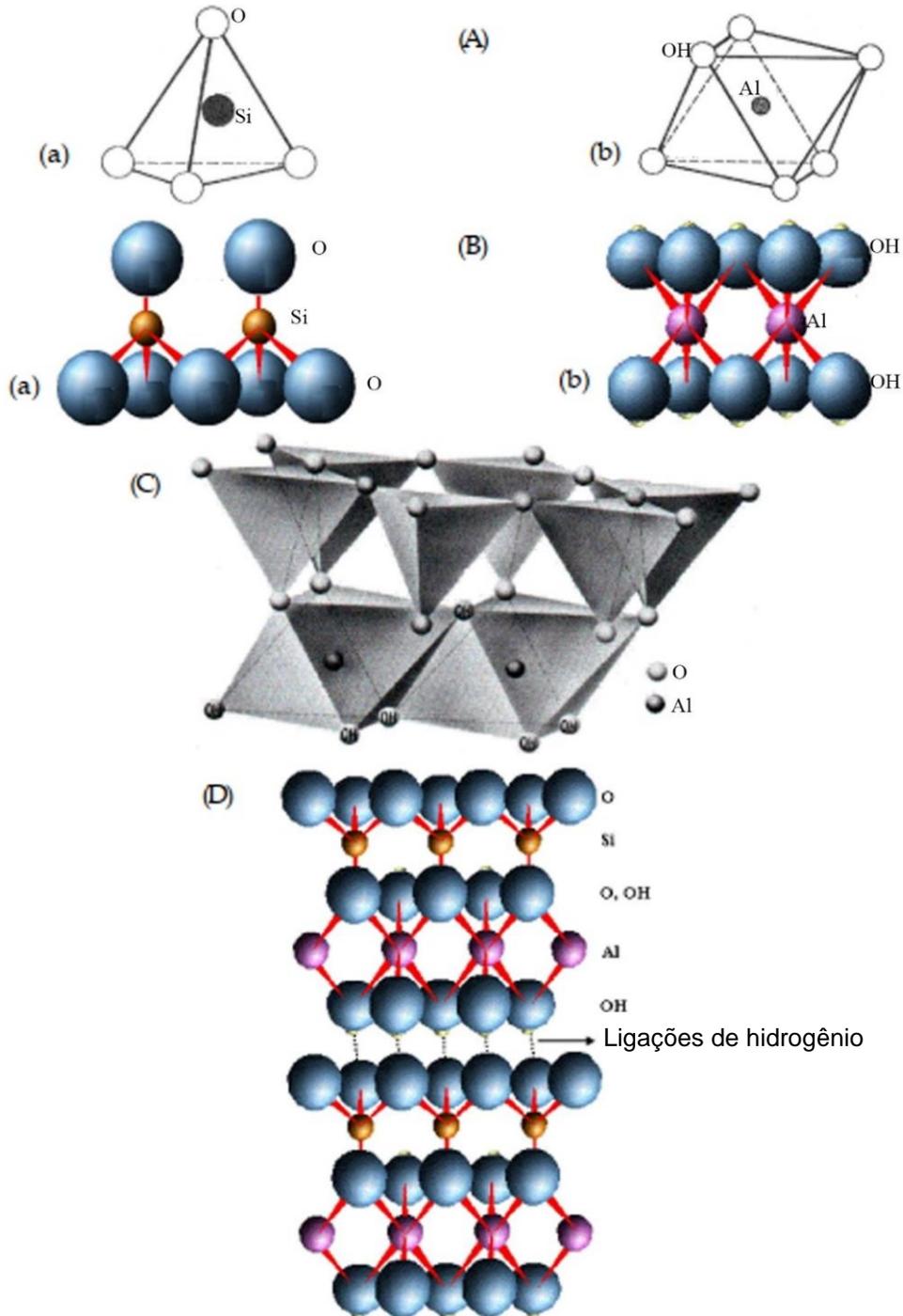
Os minerais argilosos naturais e sintéticos são aplicados na indústria em razão de suas propriedades tais como alta atividade catalítica, baixo custo e estabilidade térmica sob altas temperaturas (HART; BROWN, 2004; OKADA et al., 1998). É notável o uso de minerais argilosos como suporte para catalisadores complexos. Por exemplo, a imobilização de enzimas na caulinita natural tem um grande impacto nas reações de esterificação e transesterificação (RAHMAN et al., 2005). Assim, os argilominerais têm sido largamente utilizados nas reações de alquilação, processamento de petróleo, desidratação e oxidação de álcoois, reações de adição, hidrogenação, entre outros processos catalíticos (HART; BROWN, 2004; VARMA, 2002; CHITNIS; SHARMA, 2005).

Nas décadas de 70 e 80, os catalisadores à base de haloisita e zeólitas foram utilizados no craqueamento de petróleo (COELHO; SANTOS, 2007). Devido a estas perspectivas, caulinita natural e modificada e haloisita foram aplicadas em reações orgânicas, obtendo bons resultados na reação de esterificação de ácidos graxos. Outros trabalhos mostraram o uso da caulinita ativada com ácido sulfúrico para a esterificação de complexos de ácidos carboxílicos, tais como ácidos poliinsaturados aromáticos e alifáticos (KONWAR et al, 2008). Por outro lado, não foram observados na literatura relatos sobre haloisita para reações de acetilação de álcoois.

#### 3.1.3.1 Estrutura dos argilominerais

Os minerais argilosos são compostos basicamente de silicatos hidratados de alumínio, ferro ou magnésio, cujas estruturas dependem de duas unidades básicas (Figura 35). A primeira consiste na organização espacial do cátion  $\text{Si}^{4+}$ , que é coordenado a quatro átomos de oxigênio em uma geometria tetraédrica (Figura 35A.a). O átomo de silício está no centro do tetraedro enquanto os átomos de oxigênio estão covalentemente ligados ao átomo de Si, ocupando os vértices (GRIM, 1962).

Figura 35 – (A) - (a) Geometria tetraédrica de cátions  $\text{Si}^{4+}$  e (b) geometria octaédrica de cátions  $\text{Al}^{3+}$ . (B) – Ligações para a formação de lâminas: (a) de Si tetraédrico e (b) Al octaédrico. (C) – Junção das lâminas de Si tetraédrico e Al octaédrico para formar a camada 1:1. (D) - Crescimento mineral basal por união das camadas 1:1 com ligações de hidrogênio.



Fonte: Adaptado de MELO; WYPYCH, 2009.

A segunda unidade descreve a estrutura dos cátions metálicos hexacoordenados, como alumínio, ferro ou magnésio, que estão covalentemente

ligados aos átomos de oxigênio ou grupos hidroxila. Estes cátions estão no centro de um octaedro e, ao redor deste centro metálico, seis ligantes estão ocupando os vértices, como ilustrado na Figura 35A.b (GRIM, 1962).

Os cátions de silício estão no centro das estruturas tetraédricas, que são equidistantes dos átomos de oxigênio (Figura 35B.a). Estes tetraedros estão ligados de tal maneira que apenas três dos quatro átomos de oxigênio são compartilhados entre os centros de silício. Isto faz com que a base do tetraedro compartilhado esteja no mesmo plano (GRIM, 1962) e resulta em um oxigênio livre na posição apical (GRIM, 1953). Este compartilhamento une os átomos de silício proporcionando uma organização bidimensional na forma de rede, formando uma camada contínua tetraédrica hexagonal (T) (SANTOS, 1989). Os cátions de alumínio, ferro e magnésio também se ligam através do compartilhamento de átomos de oxigênio e grupos hidroxila, formando a camada octaédrica (O) de forma análoga à camada de silício (Figura 35B.b).

O átomo de oxigênio não compartilhado entre os átomos de silício (posição apical) da camada tetraédrica favorece a condensação entre as camadas tetraédricas e octaédricas, onde o oxigênio livre é o que une os cátions metálicos da camada octaédrica e o silício pela ligação covalente (Figura 35C). A estrutura formada pela condensação das camadas tetraédricas e octaédricas forma a estrutura bidimensional chamada lamela, classificada de acordo com a combinação do número de camadas tetraédricas e octaédricas (Figura 35D).

Os minerais argilosos podem ser usados em substituições isomórficas de seus átomos centrais nas camadas tetraédricas e octaédricas. Embora os metais tenham diferenças entre propriedades como eletronegatividade e raio atômico, estas substituições não causam mudanças significativas na estrutura cristalina, mas na densidade de carga das argilas (DOUCHA et al., 2009; RAHAMAN, 2007).

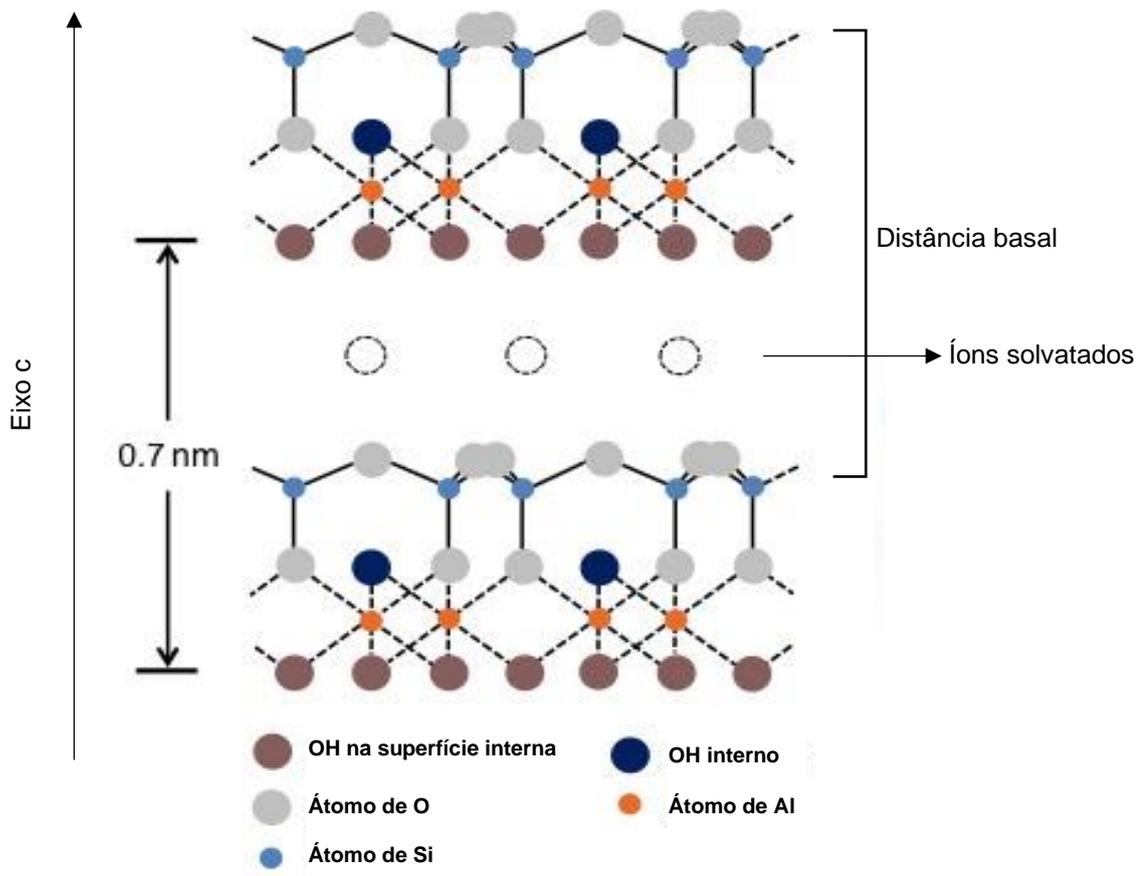
### 3.1.3.2 Estrutura lamelar dos argilominerais

Os argilominerais são classificados como compostos lamelares porque têm suas unidades estruturais, por exemplo, as lamelas, geralmente organizadas continuamente nos eixos cristalográficos "a" e "b" (GRIM, 1962), empilhados na direção "c", por exemplo, na *direção basal* (SANTOS, 1989). O empilhamento das lamelas ocorre devido à interação entre os grupos de aluminol (Al-OH), presentes na

camada octaédrica, e a superfície com ligações de silanol (Si-O) da camada tetraédrica de uma lamela adjacente, por meio de ligações de hidrogênio, conforme a Figura 26D (WYPYCH; SATYANARAYANA, 2004).

Entre os termos sugeridos, a *unidade estrutural* é usada para a montagem das lamelas junto com o material interlamelar, que são geralmente cátions cercados por moléculas de água distribuídas aleatoriamente, que separam as lamelas umas das outras. O espaço entre as lamelas é chamado de *espaço interlamelar* ou *intervalo de Van der Waals*. A distância na direção do eixo cristalográfico "c" entre um plano de átomos da lamela até a repetição do mesmo plano na lamela adjacente, é definida como *distância basal* (CHAIMAN, 1980). Estes termos são esquematizados no exemplo hipotético mostrado na Figura 36.

Figura 36 – Diagrama conceitual dos compostos lamelares.



Fonte: Elaborado pelo autor.

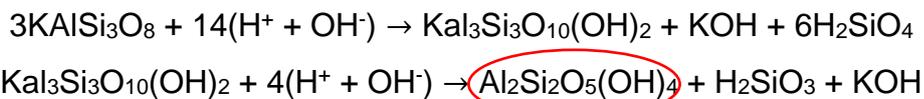
A elucidação das estruturas argilosas é apoiada por técnicas baseadas no fenômeno como a difração de raios X, elétrons e nêutrons. Com estes tipos de

instrumentação é possível determinar o grau de organização dos planos atômicos, a cristalinidade e principalmente a distância basal (NICKEL, 1995).

### 3.1.3.3 Grupo caulinita

O grupo da caulinita compreende os minerais argilosos, como caulinita, haloisita e nacrita. A estrutura de suas lamelas é do tipo 1:1 e elas apresentam a mesma unidade estrutural, com fórmula mínima  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ . A haloisita (10 Å ou 7 Å) é uma exceção, pois apresenta a fórmula mínima  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (JOUSSEIN et al., 2005), onde  $n$  varia de 0 a 2 (dependendo do estado de hidratação). Comumente, a mistura das espécies polimórficas de caulinita é formada a partir da decomposição do feldspato por processos geológicos (Figura 37), derivada dos minerais argilosos na proporção 3:1.

Figura 37 – Formação de caulinita a partir da hidrólise do feldspato.



Fonte: Elaborado pelo autor.

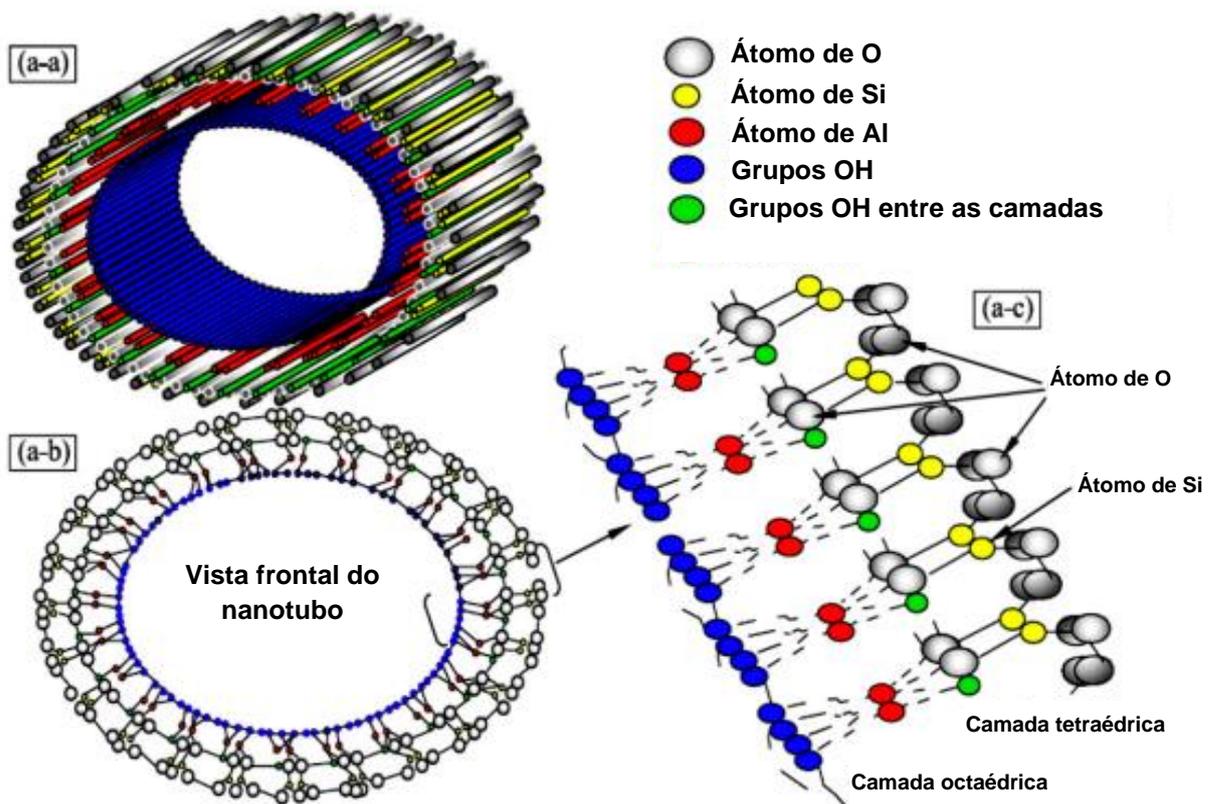
As diferenças entre os constituintes do grupo caulinita se baseiam na direção e empilhamento das lamelas, e na localização da vacância de sítios octaédricos entre lamelas sucessivas (MELO; WYPYCH, 2009). A caulinita tem a mesma distância do espaço interlamelar e da sequência de empilhamento das lamelas idênticas, fornecendo difratogramas de raios-X similares em relação aos reflexos mais intensos, mas a diferença consiste na localização da vacância da camada octaédrica (ALBDIRY; YOUSIF, 2014; MELO; WYPYCH, 2009).

### 3.1.3.4 Haloisita

Haloisita (HNT) é uma argila natural em formato tubular e comercialmente rara, existente em grandes quantidades em um número restrito de depósitos, sendo constituinte do grupo das argilas especiais (MELO; WYPYCH, 2009). A haloisita é classificada de acordo com o grau de hidratação, morfologia das partículas e grau de cristalinidade. Quando sua distância basal é de 10 Å, tem uma monocamada de

moléculas de água entre as lamelas, sendo chamada haloisita-10 Å (ALBDIRY; YOUSIF, 2014). Esta última tem uma fórmula química que inclui de 0 a 2 moléculas de água na fórmula da caulinita, como  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (RAHMAN et al., 2005). A desidratação da haloisita ocorre a cerca de 70 °C, onde a distância basal vai de 10 Å a aproximadamente 7,2 Å (WEAVER, 1989). Além disso, a haloisita-7Å tem a mesma fórmula química da caulinita (CHITNIS; SHARMA, 1997). Tanto a caulinita quanto a haloisita possuem semelhanças, mas a diferença entre estes dois minerais argilosos consiste em cristais na estrutura tubular de haloisita (Figura 38), ou formas esféricas (JOUSSEIN et al., 2005). Ao contrário, a caulinita é apresentada sob a forma de placas hexagonais ou pseudo-hexagonais (MURRAY, 2000).

Figura 38 – Diagrama esquemático da estrutura cristalina da haloisita-7Å.



Fonte: Adaptado de ALBDIRY; YOUSIF, 2014.

A forma tubular da haloisita reduz as tensões internas do retículo cristalino devido ao desajuste dimensional entre as placas tetraédricas e octaédricas. Mesmo após a desidratação com temperaturas entre 70 e 100 °C, a estrutura formada é irreversível (ALBDIRY; YOUSIF, 2014; MELO; WYPYCH, 2009). Com a estrutura

lamelar, a forma tubular dos cristais de haloisita é formada pelas moléculas de água intercaladas com repetição a cada duas lamelas (LEVIS; DEASY, 2002), onde as moléculas são distribuídas aleatoriamente (GRIM, 1953). As interações entre as lamelas são enfraquecidas pela presença de moléculas de água adicionadas por empilhamento irregular (SETO et al., 2007); por estas razões, a haloisita é mais facilmente expansível do que a caulinita (WEAVER, 1989).

A haloisita é um dos três mais importantes minerais argilosos utilizados na indústria e tem aplicações em seu estado natural ou após modificações, tais como o térmico (ALBDIRY; YOUSIF, 2014; KUGLER; PASHIN, 1994). Quando submetido a ataques ácidos, não são observadas mudanças significativas em sua estrutura (MELO; WYPYCH, 2009), mesmo sob condições de alta concentração e temperatura (BELVER et al., 2002).

Além disso, como resultado do processo de impregnação ácida em minerais argilosos, propriedades tais como mesoporosidade permanente, modificações nos poros, aumento da área superficial e densidade do centro ácido são comumente introduzidas (BELVER et al., 2002). Estas propriedades são características altamente desejáveis para um catalisador (LAMBERT, 1989; SÁNCHEZ et al., 1999). Há muitos trabalhos relatados na literatura que tratam das ativações ácidas de caulinitas, mas na haloisita pouco se é conhecido, o que motiva a investigação das modificações químicas neste mineral argiloso (BELVER et al., 2010).

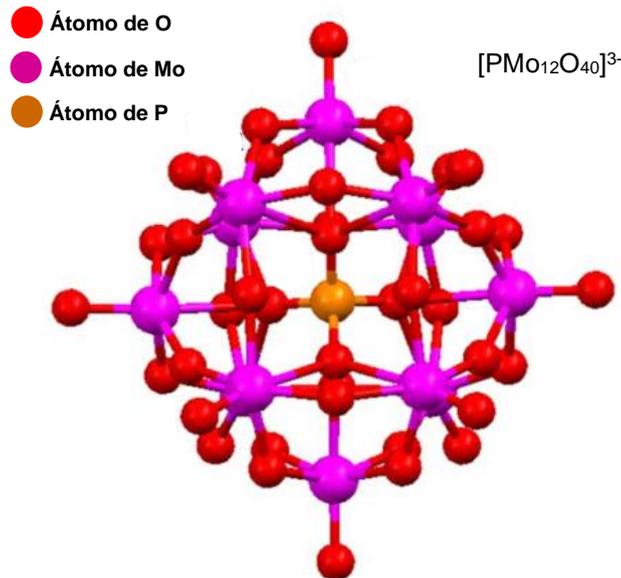
Considerando estas premissas, a preparação de catalisadores, onde os aluminossilicatos atuam como suporte, pode ser uma alternativa economicamente viável. O uso de heteropoliácidos suportados, por exemplo, pode fornecer catalisadores seletivos e estáveis para aplicação na acetilação de glicerol com ácido acético.

#### **3.1.4 Heteropoliácidos**

Os heteropoliácidos (HPAs) são óxidos mistos descobertos por Jöns Jakob Berzelius em 1826 (ARANTES, BIANCHI, 2013, MARCÌ et al., 2017). Um tipo de estrutura de HPA é mostrado na Figura 39. Os HPAs são grupos aniônicos de transição metal-oxigênio que possuem diferentes tamanhos moleculares, composições e estruturas (MARTINUZZI et al., 2015; SONG; BARTEAU, 2004;

HYUANG et al., 2014). Eles têm fórmula estrutural  $[A_aM_mO_y]^q$ , onde M é o metal de transição no estado de maior oxidação (V, Mo ou W) e A é uma heteropoliátomo (Si, B, P, As) (MARCÌ et al. 2017).

Figura 39 – Representação de um heteropoliácido com estrutura tipo Keggin.



Fonte: Adaptado de CUENTAS-GALLEGOS *et al.*, 2011.

Os heteropoliácidos mais estudados são encontrados na Tabela 9.

Tabela 9 – Tipos de estruturas dos heteropoliácidos.

Fórmula molecular	Tipos	Heteroátomos
$XM_{12}O_{40}$	Keggin	$P^{5+}$ , $As^{5+}$ , $Si^{4+}$ , $Ge^{4+}$ , $Mo^{5+}$
$XM_{12}O_{42}$	Silverton	$Ce^{4+}$ , $Th^{4+}$
$X_2M_{18}O_{62}$	Dawson	$P^{5+}$ , $As^{5+}$
$XM_9O_{32}$	Waugh	$Mn^{4+}$ , $Ni^{4+}$
$XM_6O_{24}$	Anderson	$Te^{6+}$ , $I^{7+}$

Fonte: Adaptado de MARTINUZZI *et al.*, 2015.

O uso de HPAs como catalisadores heterogêneos é altamente desejado devido à sua estabilidade térmica, sendo alguns destes compostos muito estáveis a temperaturas de reação tão altas quanto na faixa de 300-350 °C (ARANTES; BIANCHI, 2013; GALADIMA; MURAZA, 2016). Os HPAs também possuem forte acidez, com sítios ativos uniformemente distribuídos que outros catalisadores ácidos

sólidos baseados em heteropoliácidos. Devido às suas elevadas propriedades de acidez e textura (FERREIRA et al., 2011), os HPAs têm sido amplamente utilizados como catalisadores ácidos em várias reações, tais como desidratação de glicerol (ATIA et al., 2008) a acroleína (MARTINUZZI et al., 2015), desidratação de álcoois e isomerização de n-hexano. Entretanto, os HPAs têm baixas áreas superficiais, sendo necessário proceder com métodos de preparação, como impregnação em suportes, para melhorar o número de sítios ativos acessíveis.

As propriedades físico-químicas dos HPAs podem melhorar seu desempenho catalítico em matéria de conversão e acessibilidade na acetilação do glicerol para produzir acetinas. A literatura relata que o uso de catalisadores sólidos com acidez moderada na acetilação do glicerol, realizada a 80 °C sob pressão atmosférica, proporciona alta conversão e seletividade aos principais produtos (ALVES et al., 2016).

Os suportes podem desempenhar um papel importante na dispersão do HPA, embora as características ácidas dos sólidos bem como sua estabilidade sejam mais decisivas no desempenho catalítico. Matrizes poliméricas, resinas, zeólitas e sílica mesoporosa são exemplos de suportes utilizados na reação de esterificação devido às suas propriedades texturais, facilitando a adsorção de glicerol nos catalisadores e sendo seletivos para os produtos principais (MASSARO, 2018; ALVES et al., 2016). Entretanto, eles não são estáveis durante a reação, sendo preferível a busca por outros materiais.

Estudos recentes indicam que os argilominerais são muito promissores para as reações de esterificação (MASSARO, 2018). Neste caso, os aluminossilicatos podem ser utilizados como suporte principalmente devido ao seu baixo custo, fácil preparação, baixa acidez e estabilidade térmica sob altas temperaturas (YUAN et al., 2015).

### **3.1.5 Acidez dos sólidos e argilominerais**

A acidez superficial dos sólidos desempenha um papel importante em várias reações orgânicas (REDDY et al., 2008). A indústria utiliza sólidos ácidos em processos catalíticos de reações químicas como craqueamento, desidratação, isomerização, alquilação, entre outros processos. O conceito de ácido é conhecido pela definição de Johannes Nicolaus Brønsted (1879-1947), como uma espécie

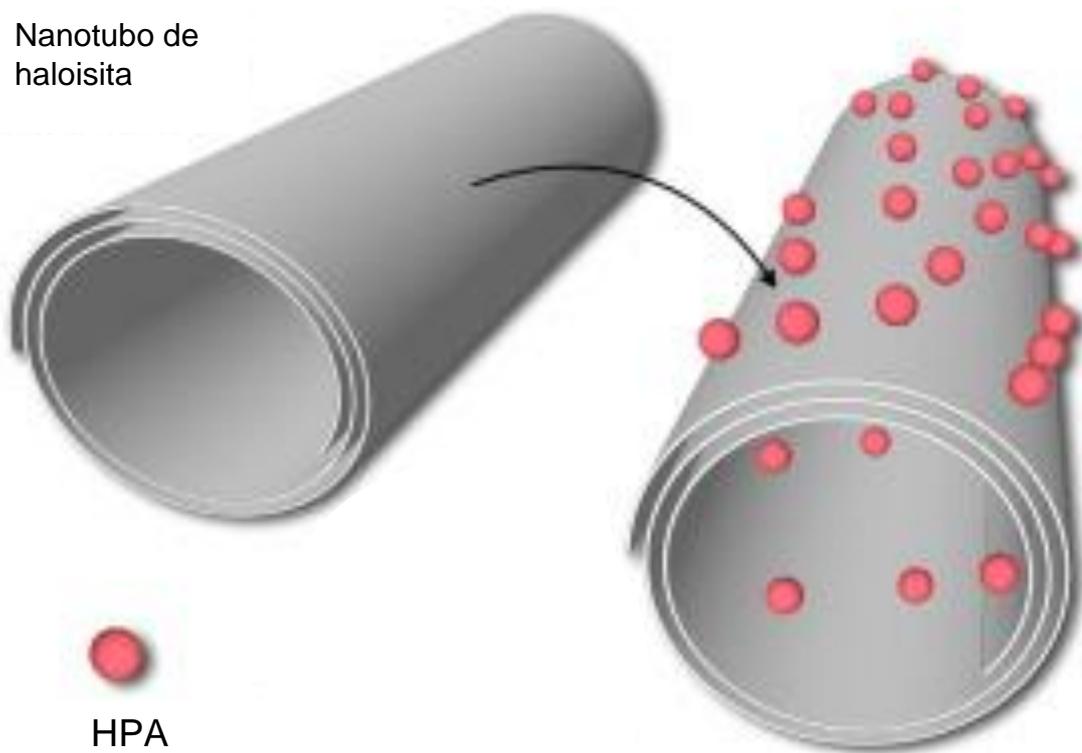
química capaz de atuar como doador do cátion de hidrogênio (próton,  $H^+$ ) a uma base (NGUETNKAM et al., 2005). Uma segunda definição foi proposta por Gilbert N. Lewis (1875-1946), onde ácido é uma espécie que pode receber um par de elétrons de uma espécie capaz de doar este par (base de Lewis) (MCNAUGHT; WILKINSON, 1997).

Quanto à natureza dos sítios ácidos em minerais argilosos, pode-se inferir que eles são diferentes dos óxidos e zeólitas, principalmente devido à presença de moléculas de água e sua contribuição indefinida para os diferentes graus de acidez de superfície (REDDY et al., 2008). O sítio ácido de Brønsted é geralmente representado por um próton ( $H^+$ ) ligado a um átomo de oxigênio na superfície dos óxidos que constituem os argilominerais (Al-OH). A acidez do Lewis é gerada em razão dos metais não-próticos da camada octaédrica, tais como  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $Mg^{2+}$ , que são capazes de receber elétrons (MCNAUGHT; WILKINSON, 1997). A camada tetraédrica de minerais argilosos compostos de sílica dificilmente forma sítios ácidos de Lewis, mas sua superfície pode apresentar grupos silanos, que são sítios ácidos de Brønsted classificados como fracos a moderados (MCNAUGHT; WILKINSON, 1997).

A dispersão uniforme de HPAs em materiais à base de argila provoca um aumento da área de superfície, acidez e atividade catalítica dos compostos (CHEN et al., 2018). Tal preparo de sólidos tem atraído grande atenção devido a suas aplicações, desde a cerâmica tradicional até os nanocompósitos funcionais modernos, sendo utilizados na esterificação de reações alcoólicas (BHORODWAJ; DUTTA, 2011).

Neste estudo, os catalisadores de ácido molibdofosfórico suportados por haloisita são preparados com diferentes quantidades de HPAs e avaliados para a acetilação de glicerol com ácido acético (Figura 40). O desempenho catalítico dos catalisadores é discutido com as propriedades físico-químicas observadas, derivadas de diferentes métodos de caracterização. Também foram investigados os efeitos do tempo de reação e as relações molares glicerol:ácido acético.

Figura 40 – Representação da impregnação de heteropoliácidos nas superfícies interna e externa do nanotubo de haloisita.



Fonte: Adaptado de CHEN *et al.*, 2018.

### 3.2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho está ligado à síntese, caracterização e avaliação catalítica de aluminossilicatos (haloisita) como suportes para a acetilação de glicerol com ácido acético.

Especificamente:

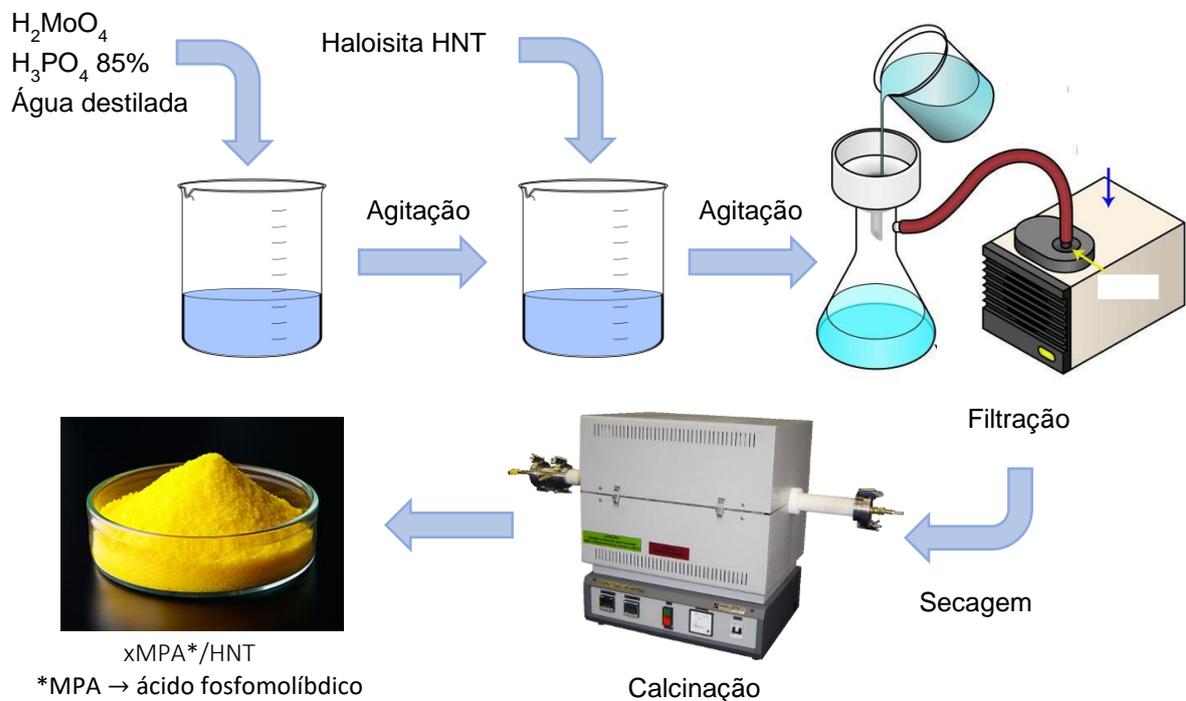
- Síntese e caracterização de heteropoliácidos suportados em aluminossilicatos na acetilação do glicerol;
- Avaliação catalítica dos sólidos obtidos a partir de técnicas físico-químicas apropriadas;
- Estudo do efeito das condições de reação.

### 3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.3.1 Síntese dos catalisadores

A série de sólidos preparada neste trabalho foi obtida através do método de impregnação úmida. Foi preparada uma solução contendo certa quantidade de ácido molíbdico (10, 25 e 50% p/p) e, a esta solução, 1 mL de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  foi adicionado lentamente sob agitação. Após 30 minutos, 1,8 g de aluminossilicato de HNT foi adicionado, sob agitação vigorosa, durante 2 horas. Sequencialmente, a suspensão foi filtrada a vácuo e seca a  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , obtendo-se o sólido xMPA/HNT. Após a secagem, os catalisadores foram calcinados na presença de ar a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  a uma taxa de  $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  durante 240 minutos. Os sólidos com diferentes teores de heteropoliácidos foram referidos como 10MPA/HNT, 25MPA/HNT e 50MPA/HNT, com o número indicando percentual em massa de MPA impregnado no nanotubo de aluminossilicato (Figura 41).

Figura 41 – Representação esquemática da preparação dos sólidos à base de HNT.



Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.3.2 Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores obtidos foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH<sub>3</sub>) e espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS).

#### 3.3.2.1 Difração de raios-X (DRX)

A estrutura das amostras foi determinada por padrões de difração de raio-X de grande ângulo (DRX) em um difratômetro avançado Bruker D8 (Bruker, Karlsruhe, Alemanha) usando a radiação Cu K $\alpha$  (40 kV, 40 mA). Os difratogramas foram coletados em  $2\theta$  = faixa de 5-80°, com um passo de 0,02° e um tempo de contagem de 1 s por passo. Os picos de difração foram registrados a 40 kV e 40 mA. Os padrões dos difratogramas foram comparados aos padrões relatados pelo *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

#### 3.3.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As medições de FTIR foram realizadas em um espectrômetro FT-IR VERTEX 70 (Bruker, Karlsruhe, Alemanha) após a mistura de 1 mg de cada pó de amostra com 300 mg de pó de KBr, sendo posteriormente compactada em um molde de aço inoxidável de 1 cm de diâmetro interno. Os dados do FTIR foram registrados na faixa de 40 a 4000 cm<sup>-1</sup>, com 128 varreduras.

#### 3.3.2.3 Fisissorção de N<sub>2</sub>

Para investigar as propriedades texturais dos sólidos, as isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a -196 °C foram tomadas em um aparelho de adsorção de volume constante. As medidas da área de superfície BET, volume e diâmetro de poros e foram realizadas em um equipamento Micromeritics ASAP 2420.

Antes de medir as isotermas, as amostras foram desgaseificadas durante 24 h a 70 °C abaixo de  $10^{-4}$  Torr. As áreas de superfície foram calculadas usando o método Brunauer-Emmett-Teller (BET) e as distribuições do tamanho dos poros foram obtidas a partir dos dados de dessorção de nitrogênio usando o método Barrett-Joyner-Halenda (BJH), no qual o diâmetro médio dos poros de dessorção de BJH foi calculado. Os volumes de poros foram determinados com base na quantidade de nitrogênio adsorvida a uma pressão relativa ( $P/P_0$ ) de 0,99.

#### 3.3.2.4 *Microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDX)*

Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) foram registradas em um microscópio eletrônico FEI, Quanta 200 FEG, e a composição sólida foi determinada em um equipamento com um sistema EDX acoplado ao microscópio MEV, que opera a 2 kV. Antes das medições, os sólidos foram preparados por pulverização de ouro em suas superfícies.

#### 3.3.2.5 *Microscopia eletrônica de transmissão (MET)*

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas na Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP) e obtidas em um microscópio JEOL, JEM-2100 operando a 200 kV, com um sistema EDX acoplado. As amostras foram preparadas dispersando os pós em uma solução líquida de isopropanol por sonicação e, depois, gotículas da suspensão foram postas na superfície das grades do equipamento para realizar a análise.

#### 3.3.2.6 *Dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH<sub>3</sub>)*

Testes de dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH<sub>3</sub>) seguidos de medições de termogravimetria, foram realizados a fim de se determinar a acidez dos catalisadores, utilizando um equipamento TGA/DSC METER Toledo acoplado a um SDT 2960.

### 3.3.2.7 Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS)

As análises de XPS foram realizadas em um aparelho PHI 5700 da Physical Electronics, aplicando a linha não-monocromática Mg-K $\alpha$  em 1253,6 eV como fonte de excitação. Espectros multi-regiões de alta resolução foram registrados com uma energia de passagem de 23,5 eV. As energias de ligação foram referenciadas ao pico C 1s, em 284,8 eV.

### 3.3.3 Avaliação catalítica da esterificação do glicerol em ácido acético

A avaliação catalítica da esterificação do glicerol com ácido acético utilizando diferentes catalisadores foi realizada utilizando um reator batelada acoplado a um condensador de refluxo, utilizando glicerol (Vetec, 99,5%) e ácido acético (Dinamica, 99,7%) como reagentes. Cerca de 75 mg do sólido sintetizado foram inseridos no reator na presença da mistura de reação, utilizando diferentes composições molares de glicerol/ácido acético de 1:3 e 1:9, a fim de analisar os efeitos da composição na reação. A reação foi realizada de 1 a 6 h, a 80 °C, sob agitação e pressão atmosférica. A temperatura da reação foi mantida em  $\pm 0,5$  °C utilizando um banho termostático conectado ao reator.

Alíquotas foram retiradas do reator em intervalos de 1 h e diluídas com 1 mL de etanol, e posteriormente analisadas em uma coluna capilar no cromatógrafo de gás GCrom 8000 (GCrom), conectado a um detector de ionização de chama (FID). Os produtos obtidos também foram identificados por um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa (CG-MS) modelo QP 5050 Plus da Shimadzu (Shimadzu, Kyoto, Japão). O o-xileno foi utilizado como padrão interno. Além disso, testes em branco mostraram que, nas condições experimentais utilizadas neste trabalho, sem catalisadores, a acetilação do glicerol com ácido acético exibiu conversões inferiores a 3%, sendo negligenciadas.

A conversão do glicerol e a seletividade de cada produto foram calculadas da seguinte forma nas Equações II-1 e II-2:

$$\text{Conversão de glicerol (\%)} = \frac{C_{\text{glicerol (inicial)}} - C_{\text{glicerol (final)}}}{C_{\text{glicerol (inicial)}}} \times 100 \quad (\text{Eq. II-1})$$

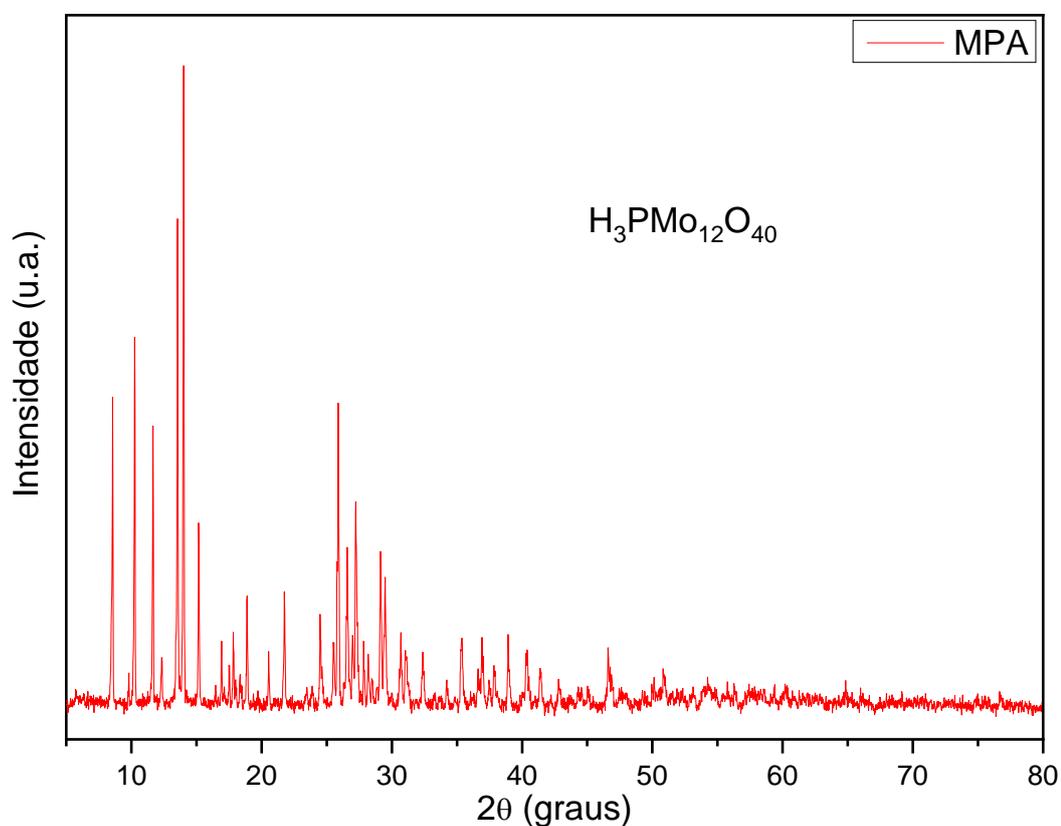
$$\text{Seletividade (\%)} = \frac{\text{quantidade de glicerol convertida ao produto}}{\text{quantidade total de glicerol convertida}} \times 100 \quad (\text{Eq. II-2})$$

### 3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.4.1 Difração de raios-X (DRX)

Os padrões de difração de raios-X da amostra MPA foram observados na Figura 42. Os picos ilustram a presença do sistema de cristais ortorrômbicos ( $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ ) com os parâmetros de rede correspondentes a  $a=3,962$ ,  $b=13,858$ ,  $c=3,697\text{nm}$  (AL-ZAQRI et al., 2017; MOGHAYEDI et al., 2017). Os picos de difração da fase  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  coincidem com os dados padrão de difração do arquivo JCPDS no. 05-0508.

Figura 42 – Difratoograma da amostra MPA.

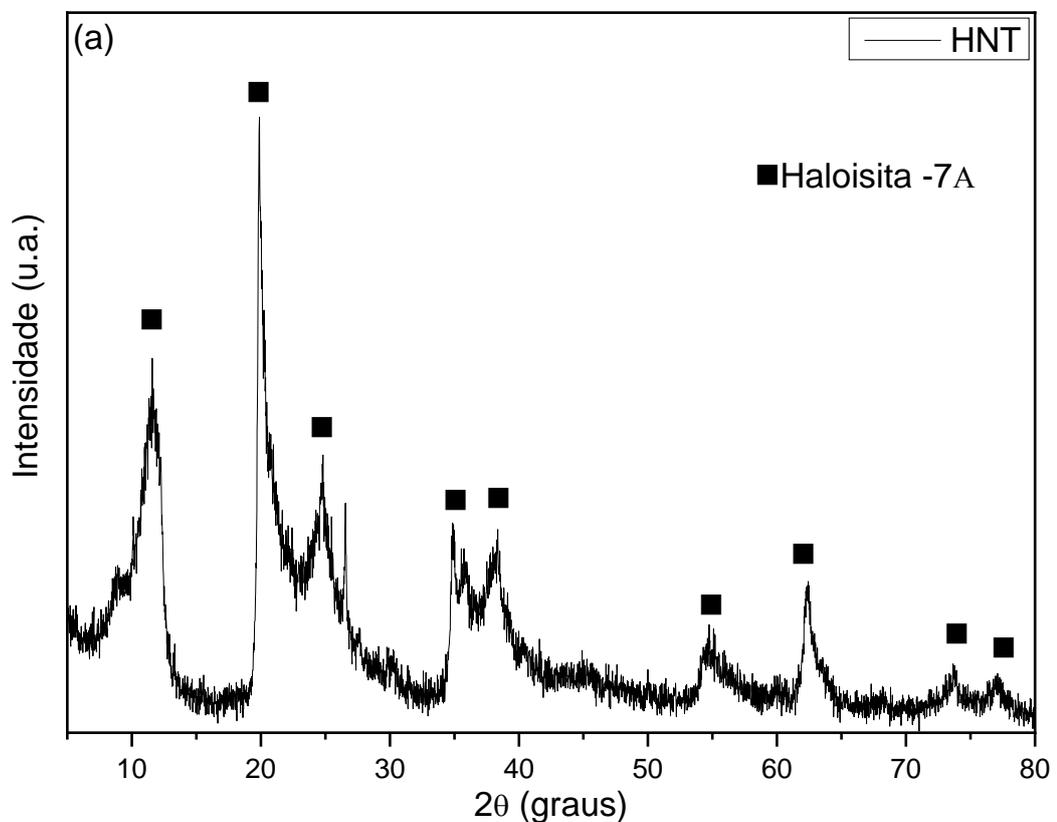


Fonte: Dados de pesquisa.

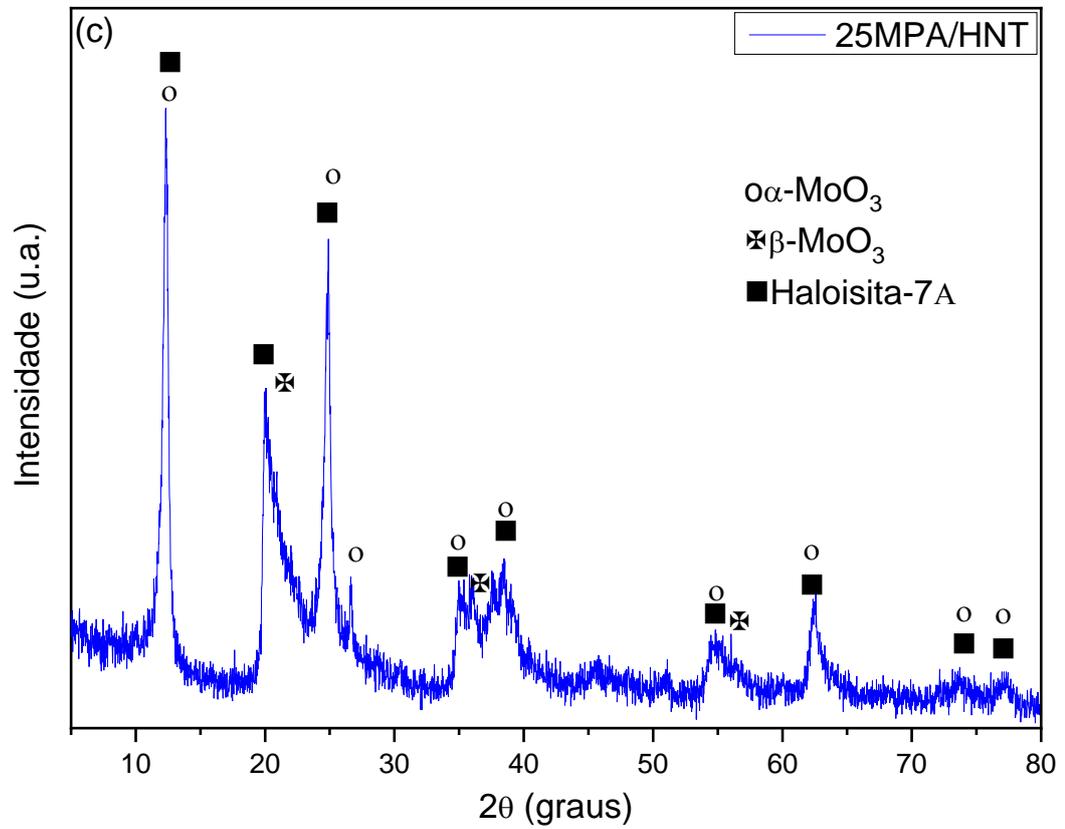
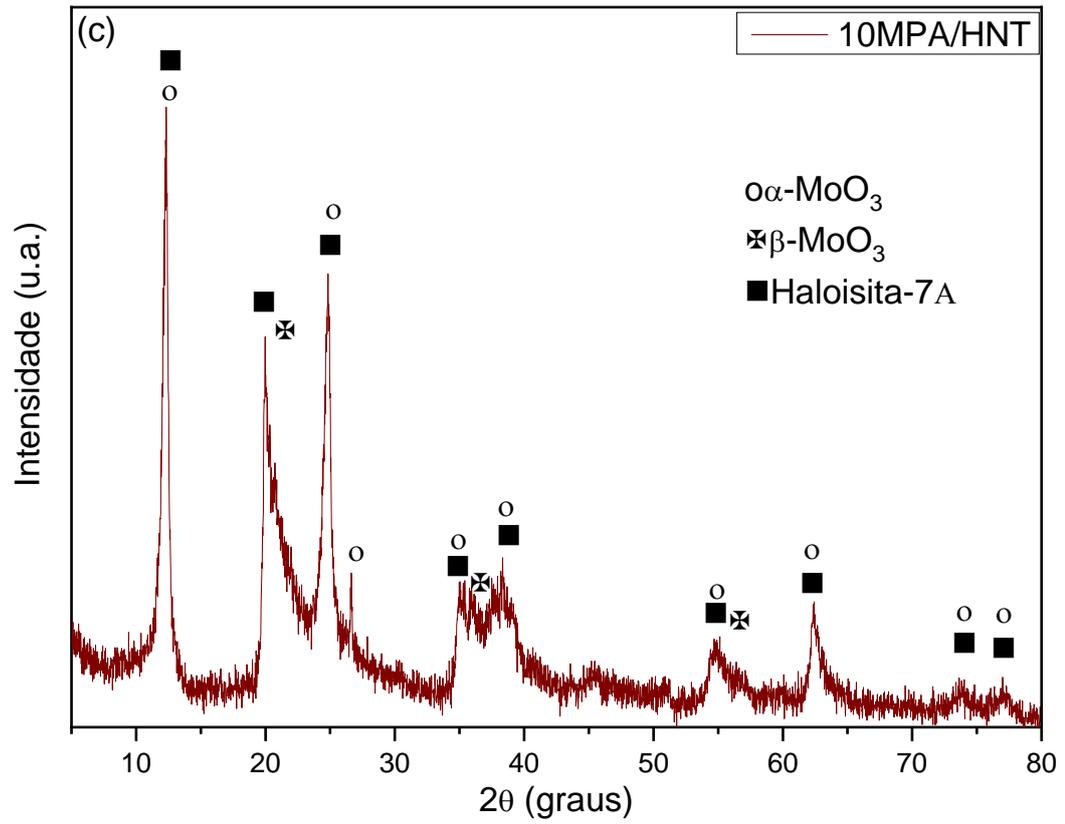
O padrão de difração da haloisita pura é mostrado na Figura 43.a. A típica haloisita-7Å, correspondente ao arquivo JCPDS no. 29-1487, é encontrada (LIU et al., 2014; YENDLURI et al., 2017), com uma estrutura semicristalina. Após a calcinação, a parede tubular da haloisita foi posteriormente desidratada, acarretando numa baixa cristalinidade (WHITE et al., 2012).

Assim, os padrões de raios-X para as amostras da série xMPA/HNT (Figura 43.b a Figura 43.d) mostram a presença da fase de haloisita com menor cristalinidade do que a HNT pura devido à dispersão de MPA. Adicionalmente, observa-se picos de difração em 12,1° correspondente a  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>, e 23,4, 35,1 e 54,2° correspondentes aos planos (011), (200) e (211) da fase monoclinica  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> (JCPDS no. 47-1081), respectivamente (Figura 44). Isto deve ser originado das calcinações dos precursores a 400 °C (WHITE et al., 2012). Como foi relatado pela literatura, a haloisita passa por um processo de desidratação a cerca de 450 °C para formar uma fase amorfa, enquanto a morfologia tubular é mantida (PASBAKHSH et al., 2013; YUAN et al., 2015). As calcinações a 400 °C puderam induzir a desidratação parcial nas paredes dos tubos da haloisita, enquanto a temperatura não era elevada o suficiente para desencadear a transformação completa das estruturas da haloisita hidratada em estruturas semelhantes à meta-caulinita.

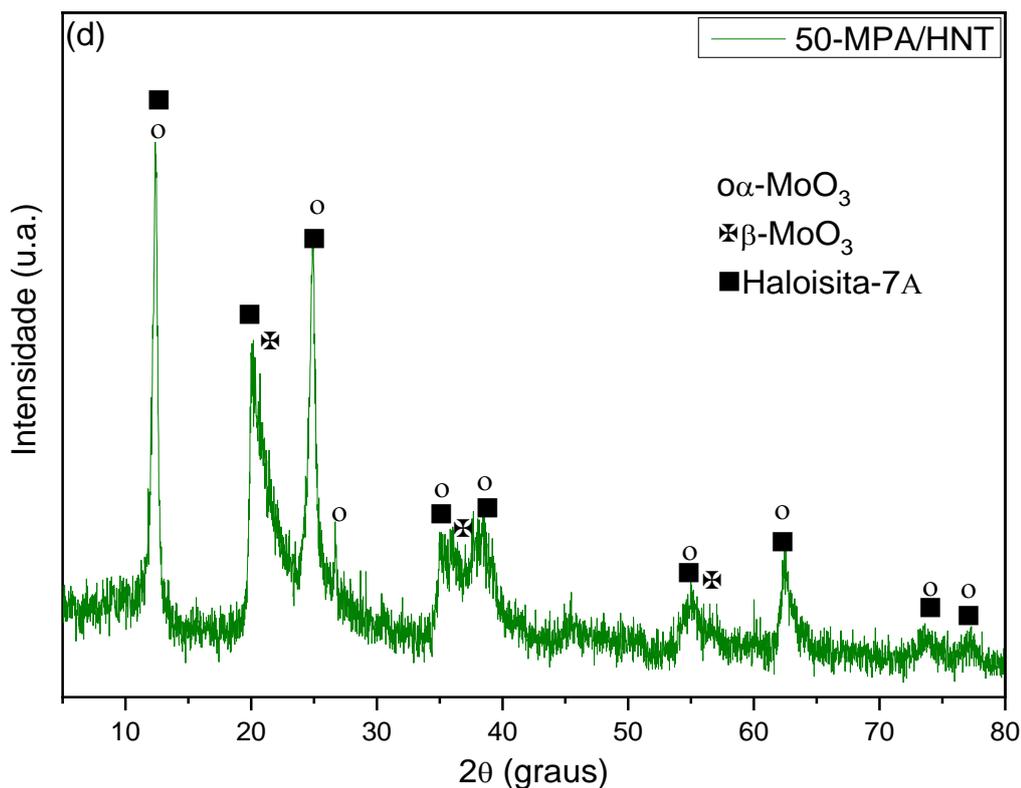
Figura 43 – Difratomogramas das amostras (a) HNT, (b) 10MPA/HNT, (c) 25MPA/HNT e (d) 50MPA/HNT.



Fonte: Dados de pesquisa.

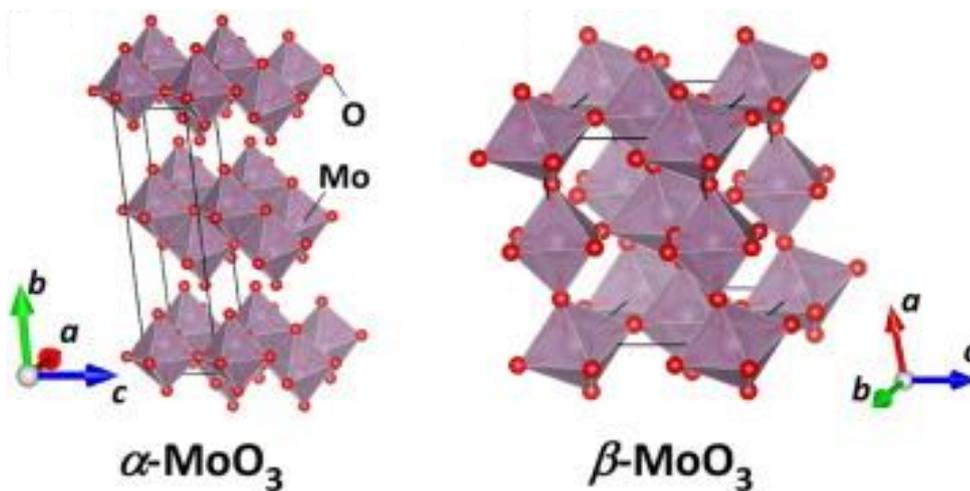


Fonte: Dados de pesquisa.



Fonte: Dados de pesquisa.

Figura 44 – Diferentes fases de  $\text{MoO}_3$ .



Fonte: Adaptado de CUENTAS-GALLEGOS et al., 2011.

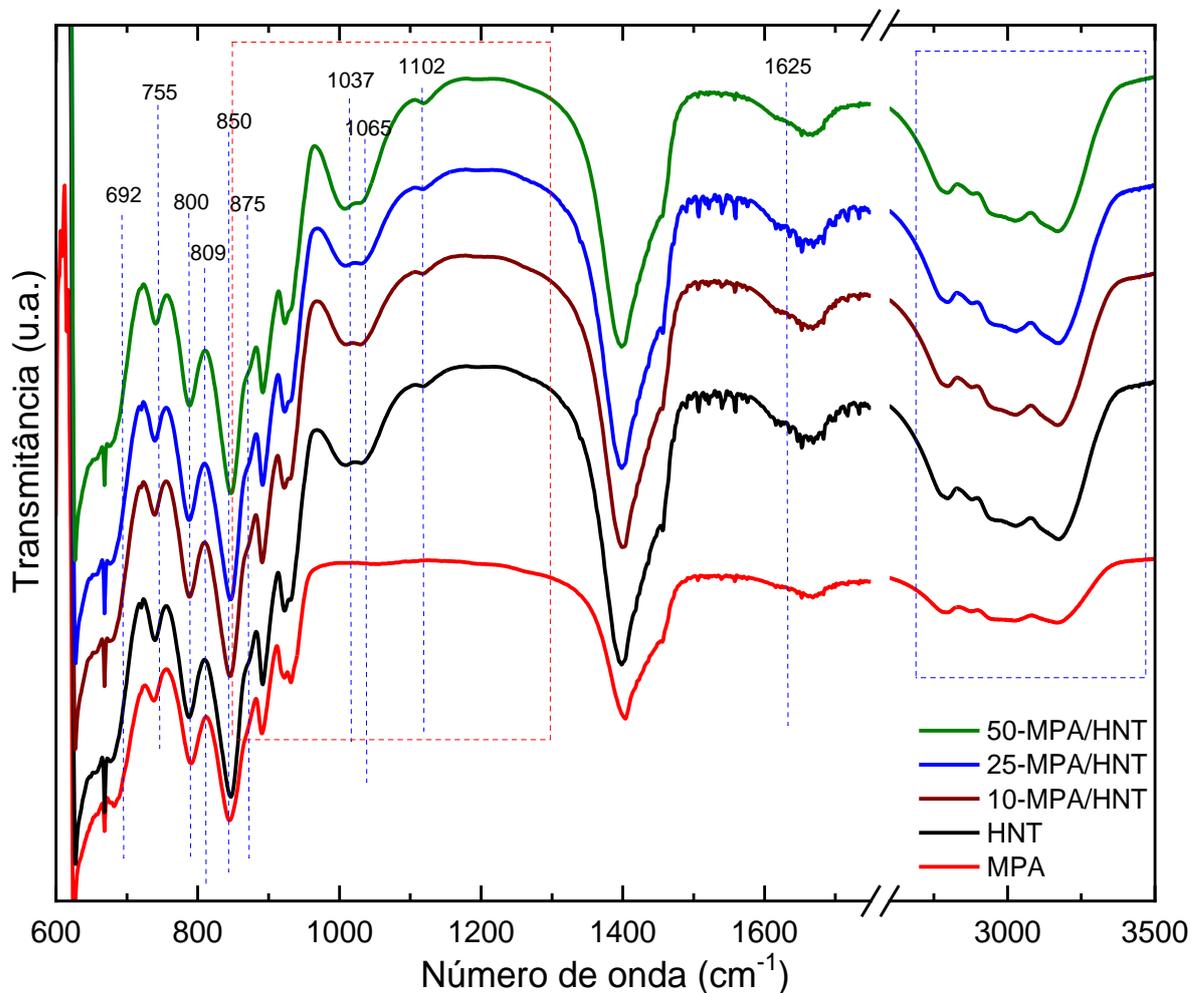
Além disso, traços de heteropoliácidos podem ser detectados nos difratogramas de 10MPA/HNT, 25MPA/HNT e 50MPA/HNT (Figura 43.b-d), o que pode ser devido aos tamanhos da MPA (BALAGA et al., 2016; HUYNH et al., 2009).

De acordo com os difratogramas, qualquer porcentagem de carga de MPA nos nanotubos HNT estudados, aparentemente, não alterou a estrutura do sólido.

### 3.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As características estruturais dos sólidos também foram avaliadas por FTIR. Como mostrado na Figura 45 e descrito na Tabela 10, o espectro MPA mostra quatro bandas características em 1065, 963, 875, e 809  $\text{cm}^{-1}$ , que é atribuído a vibrações de estiramento de P-O, estiramento de Mo=O, estiramento  $n(\text{Mo-O}_c\text{-Mo})$ , e estiramento  $n(\text{Mo-O}_e\text{-Mo})$ , respectivamente (FERREIRA et al., 2011; KIM et al., 2014b).

Figura 45 – Espectros na região do infravermelho para as amostras estudadas.



Fonte: Dados de pesquisa.

Tabela 10 – Dados encontrados nos espectros das amostras estudadas.

Catalisadores	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições
MPA	809	Estiramento antissimétrico Mo–O <sub>e</sub> –Mo
	875	Estiramento antissimétrico Mo–O <sub>c</sub> –Mo
	963	Estiramento simétrico molibdenil Mo=O
	1065	Estiramento antissimétrico P–O
	1625	Dobramento de flexão da água
	3560	Estiramento simétrico da água
HNT	690	Estiramento simétrico Si–O–Si Estiramento simétrico O–H
	910	Estiramento simétrico O–H no interior do nanotubo
	1037	Estiramento antissimétrico Si–O–Si
	1565	Estiramento simétrico de grupos carboxilatos
	1625	Dobramento de flexão da água
	3560	Estiramento simétrico O–H entre camadas
xMPA/HNT	2900-3600	Estiramentos simétricos e antissimétrico de OH
	690	Estiramento simétrico Si–O–Si Estiramento simétrico O–H
	910	Estiramento simétrico O–H no interior do nanotubo
	1037	Estiramento antissimétrico Si–O–Si
	1565	Estiramento simétrico de grupos carboxilatos
	1625	Dobramento de flexão da água
xMPA/HNT	3560	Estiramento simétrico O–H entre camadas
	2900-3600	Estiramentos simétricos e antissimétrico de OH

Fonte: Dados de pesquisa.

O nanotubo HNT puro contém o estiramento das ligações Si-O na faixa de 850 cm<sup>-1</sup>-1300 cm<sup>-1</sup>, com as faixas de deformação das ligações Si-O-Si e O-H observadas em 690, 754 e 794 cm<sup>-1</sup>, assim como em 1037 cm<sup>-1</sup> pode ser observada

uma banda relacionada às vibrações de estiramento assimétrico da ligação estrutural de siloxano (Si-O-Si) do tetraedro SiO<sub>4</sub> (LIU et al., 2014; SARAJI et al., 2017).

As vibrações pertencentes aos grupos hidroxilas localizados na superfície interna do nanotubo foram observadas a 910 cm<sup>-1</sup>, com exceção de algumas bandas fracas a 3554 cm<sup>-1</sup>, que devem ser originadas pelo estiramento da água molecular adsorvida do ar. A cerca de 3400-3600 cm<sup>-1</sup> (região marcada com um retângulo azul na Figura 45), as vibrações de estiramento O-H no interior da camada e as vibrações de estiramento em fase e fora de fase são observadas (SAHNOUNE et al., 2017). A região em torno de 1625 cm<sup>-1</sup> descreve a vibração de deformação de flexão da água.

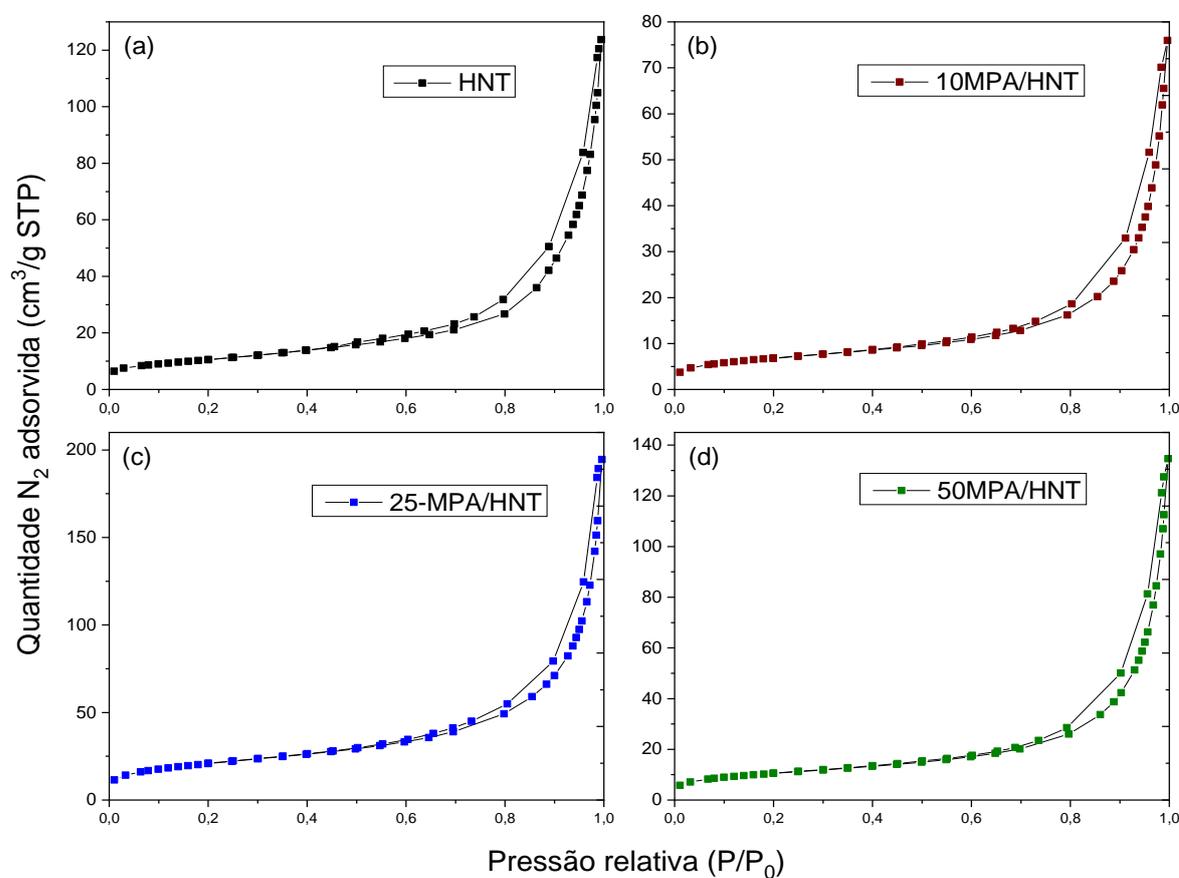
O espectro do MPA e as amostras da série xMPA/HNT apresentaram bandas de vibração no infravermelho similares. As bandas 1064, 970, 872 e 805 cm<sup>-1</sup>, referentes ao heteropoliácido de Keggin, foram encontradas nas amostras impregnadas, contribuindo para os resultados do DRX, justificando as fases encontradas nos sólidos (KIM et al., 2014b).

Em baixa número de onda, as bandas 936 e 802 cm<sup>-1</sup> podem ser atribuídas a vibrações de flexão Si-O-Si e dos grupos silanol (Si-OH) terminais, respectivamente. O pico em 1102 cm<sup>-1</sup> é visível, estando relacionado à vibração de estiramento assimétrico Si-O-Si (BERTOLINO et al., 2017). Estes resultados também são consistentes com o DRX.

### **3.4.3 Propriedades texturais**

A estrutura porosa dos sólidos foi avaliada por isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio. As isotermas de todos os sólidos mostraram um *loop* de histerese característico da isoterma do tipo I (Figura 46), com um platô em altas pressões relativas, como resultado da natureza microporosa do material com mesoporosidade limitada (BALAGA et al., 2016; KOUZNETSOV et al., 2016). Além disso, foi observada uma histerese tipo H<sub>3</sub>, e como estes catalisadores apresentavam uma isoterma do tipo I, esta histerese é também um sinal de microporosidade (MOGHAYEDI et al., 2017).

Figura 46 – Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> das amostras (a) HNT, (b) 10MPA/HNT, (c) 25MPA/HNT e (d) 50MPA/HNT.



Fonte: Dados de pesquisa.

Um aumento na quantidade impregnada de heteropoliácido de 10 para 50 em massa acarretou num aumento da área de superfície de 37 para 75 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, devido à interação entre o heteropoliácido e o nanotubo HNT (WHITE et al., 2012). Os dados da Tabela 11 mostram que os catalisadores de nanotubo HNT contendo MPA ganharam cerca de três vezes mais área superficial, se comparados com o nanotubo HNT puro, durante a impregnação. Isto é compreensível quando se observa o volume dos poros e, em particular, o diâmetro médio dos poros. Em outras palavras, os poros do nanotubo HNT foram afetados pela presença do H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> durante a impregnação úmida, e isto resultou em uma corrosão dos nanotubos internos da estrutura; assim, um aumento do diâmetro médio dos poros é observado (SARAJI et al., 2017; WHITE et al., 2012). As características texturais dos materiais estudados estão resumidas na Tabela 11.

Tabela 11 – Propriedades texturais dos catalisadores.

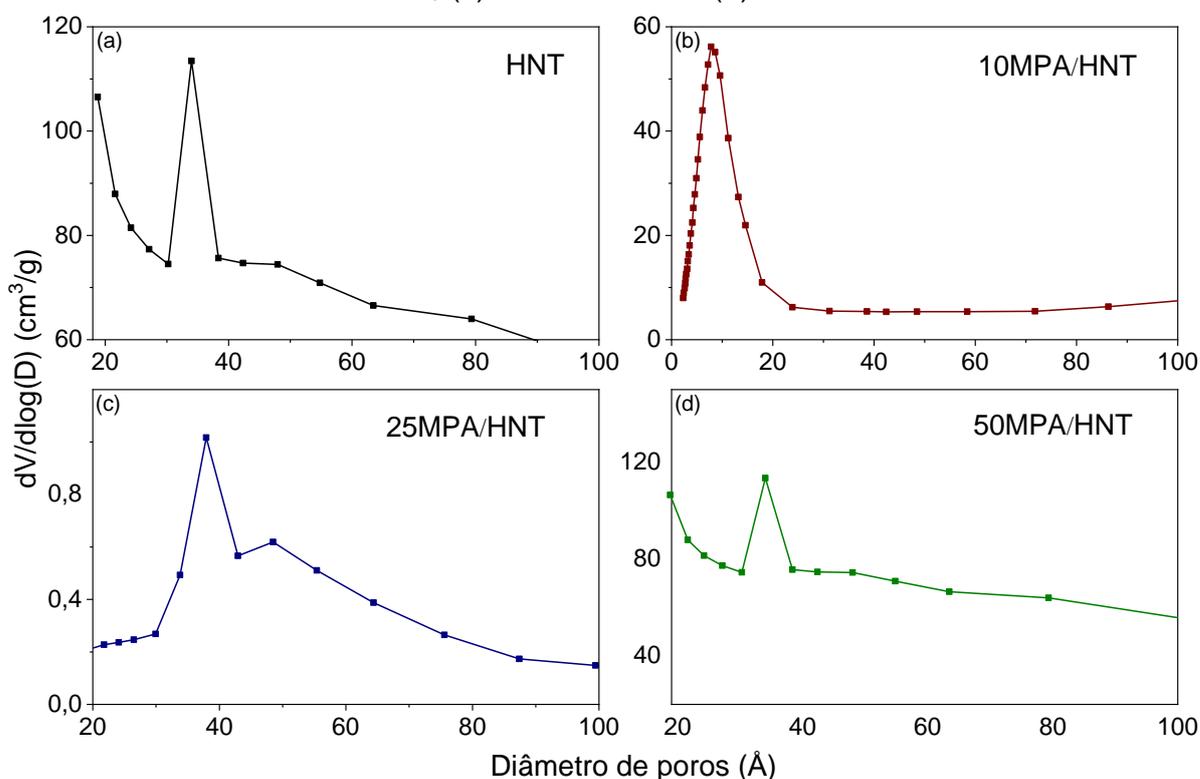
Catalisadores	$S_{BET}^a$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$V_p$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	$V_{t-plot}$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	$\varnothing^b$ (nm)
HNT	25	0,108	0,0006	17,4
10MPA/HNT	37	0,187	0,0010	17,6
25MPA/HNT	38	0,197	0,0013	18,2
50MPA/HNT	75	0,288	0,0014	20,9

<sup>a</sup>Método BET. <sup>b</sup>Estudo obtido a partir da curva de dessorção, quando  $P/P_0=0,99$ .

Fonte: Dados de pesquisa.

As distribuições de tamanho dos mesoporos (Figura 47) foram calculadas usando o método de base termodinâmica Barret-Joyner-Halenda (BJH), apresentando amostras com mais microporos do que os mesoporos. A curva de distribuição do tamanho dos poros da amostra de 10MPA/HNT (Figura 47.b) é diferente das outras, exibindo uma maior presença de microporos, enquanto HNT, 25MPA/HNT e 50MPA/HNT também mostram uma maior distribuição do tamanho dos poros.

Figura 47 – Curvas de distribuição dos poros para as amostras (a) HNT, (b) 10MPA/HNT, (c) 25MPA/HNT e (d) 50MPA/HNT.

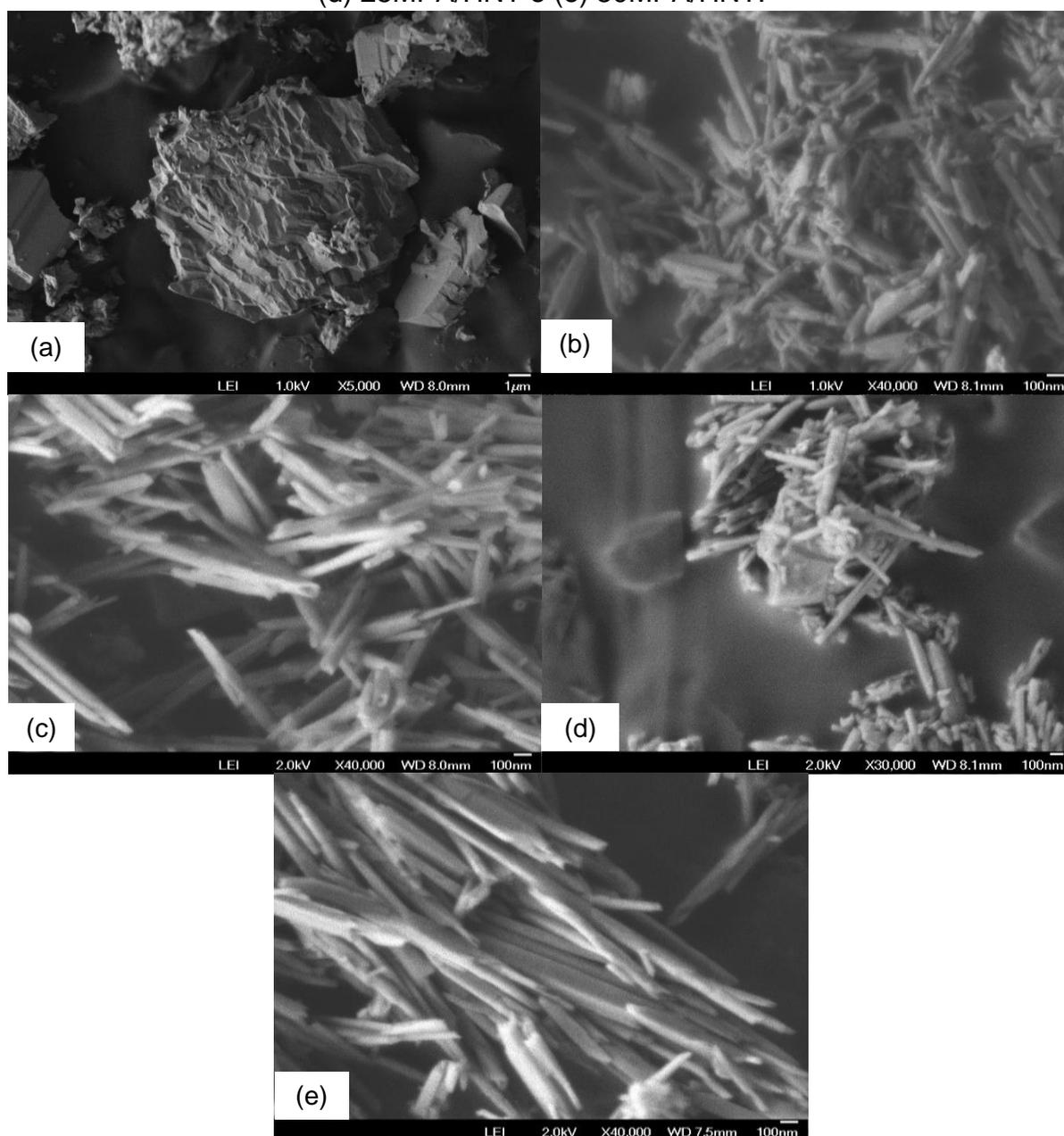


Fonte: Dados de pesquisa.

### 3.4.4 Microscopia eletrônica de varredura acoplada a energia dispersiva de raios-X (MEV-EDX)

Os aspectos morfológicos das amostras foram observados pela técnica de MEV. A imagem do MPA (Figura 48.a) revela partículas com forma e dimensões irregulares. Algumas delas são sobrepostas, na forma de pequenas partículas na superfície das placas (AL-ZAQRI et al., 2017; HUYNH et al., 2009).

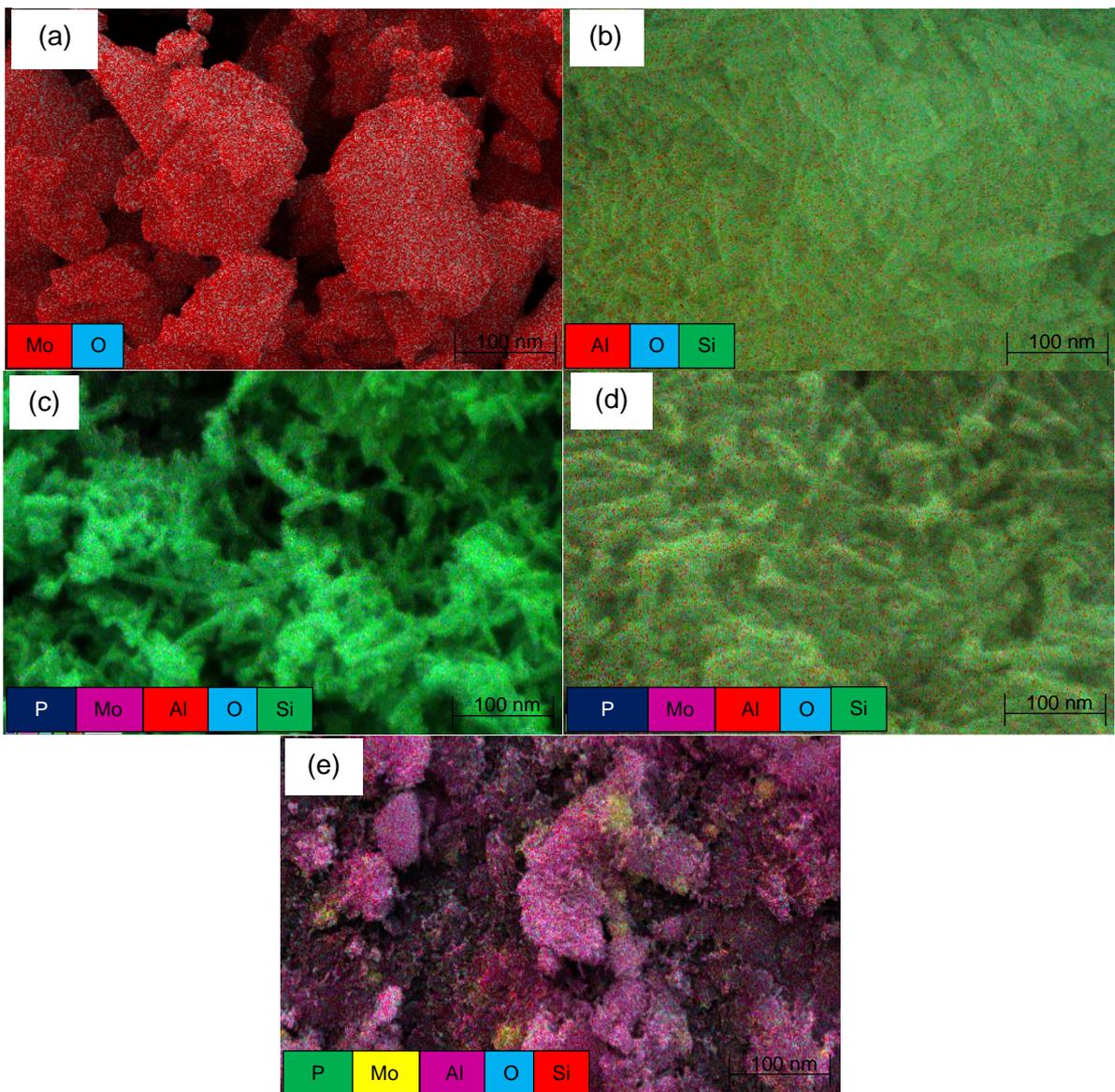
Figura 48 – Micrografias das amostras (a) MPA, (b) HNT, (c) 10MPA/HNT, (d) 25MPA/HNT e (e) 50MPA/HNT.



Fonte: Dados de pesquisa.

Além disso, a análise do EDX mostra a presença das espécies Mo e O (Figura 49.a) no MPA. A Figura 48.b mostra que os HNTs têm tubos de forma cilíndrica com um lúmen aberto ao longo do tubo. O mapeamento do EDX (Figura 49.b) sugere a presença das espécies O, Al e Si (WHITE, 2012). Não há diferenças significativas acerca do 10MPA/HNT na Figura 48.c (em comparação com o HNT).

Figura 49 – Imagens de EDX das amostras (a) MPA, (b) HNT, (c) 10MPA/HNT, (d) 25MPA/HNT e (e) 50MPA/HNT.



Fonte: Dados de pesquisa.

A baixa quantidade de heteropoliácidos impregnada exibiu uma distribuição homogênea de MPA na superfície, mostrada por EDX (Figura 49.c). As imagens MEV dos sólidos 25MPA/HNT e 50MPA/HNT apresentaram regiões aglomeradas devido à

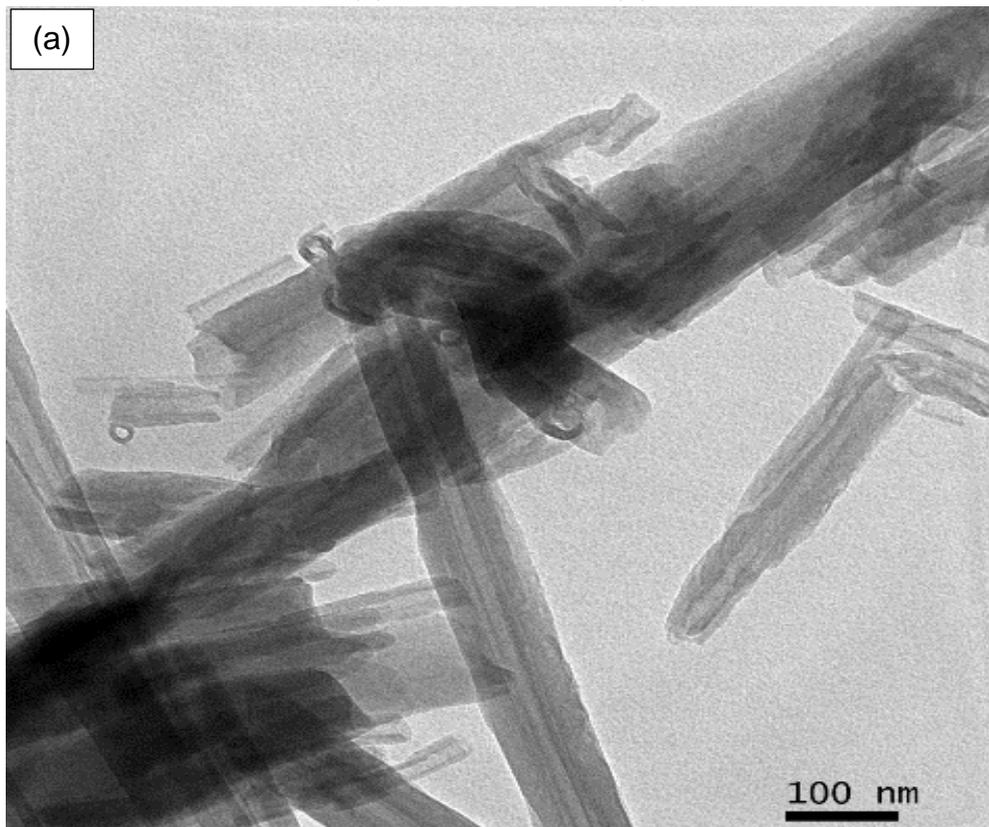
quantidade de heteropoliácido e sua interação com o nanotubo HNT. Por EDX (Figura 49.d e Figura 49.e), pode ser observada a dispersão heterogênea de MPA na superfície, como resultado da alta quantidade de HPA suportada no nanotubo.

Após reação em ácido, a distribuição do comprimento dos nanotubos torna-se apenas ligeiramente mais estreita, sugerindo uma dissolução que provavelmente ocorre nas paredes do nanotubo, ao invés das extremidades do nanotubo (MUTHU et al., 2016; SAHNOUNE et al., 2017).

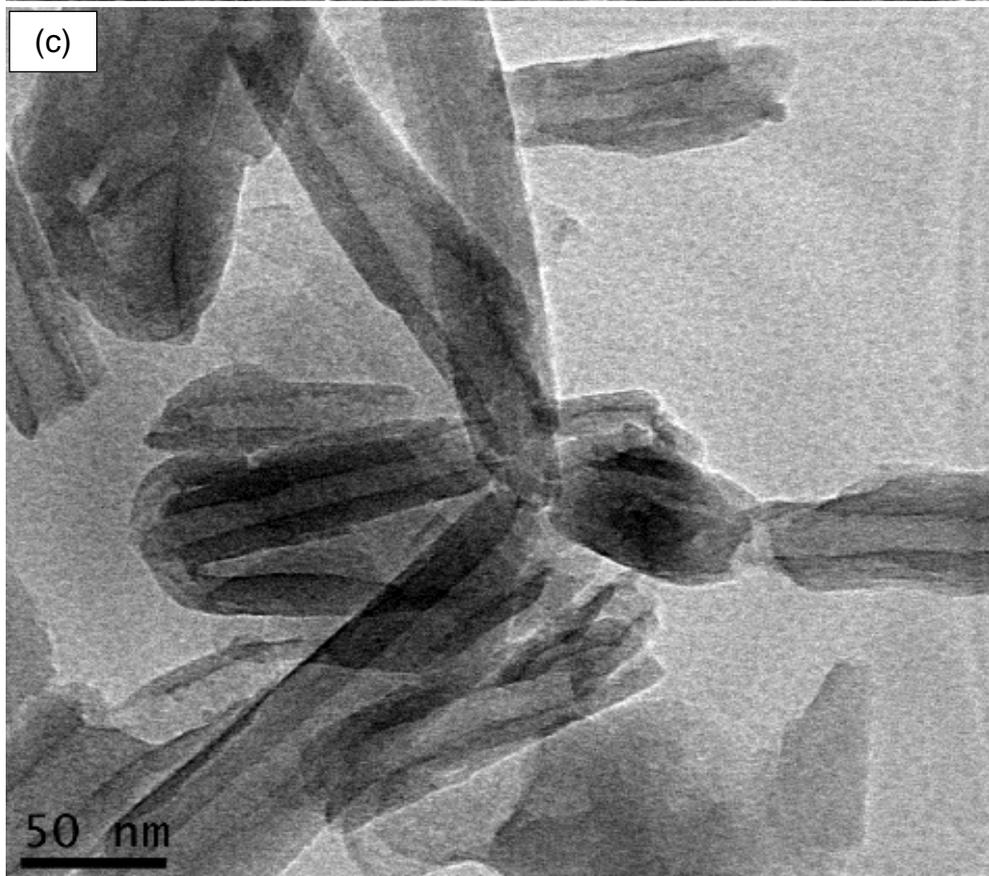
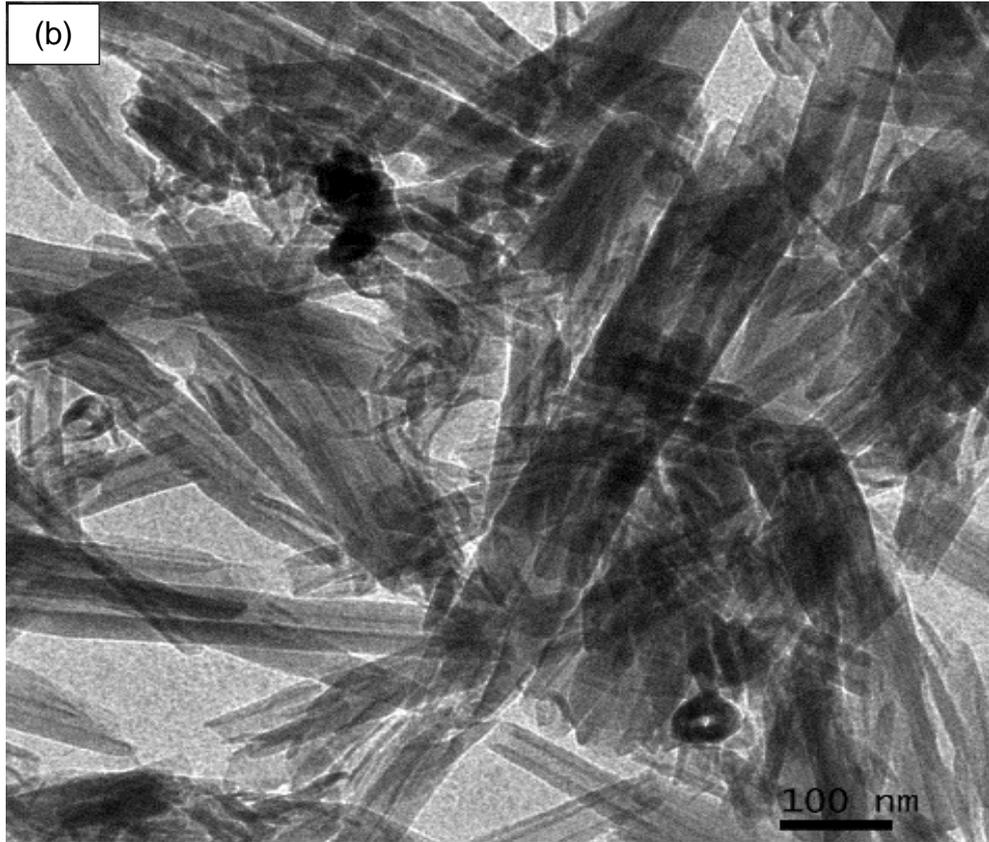
### 3.4.5 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As micrografias eletrônicas de transmissão revelam que os HNTs (Figura 50.a) são tubos de forma cilíndrica com um lúmen aberto no comprimento do tubo.

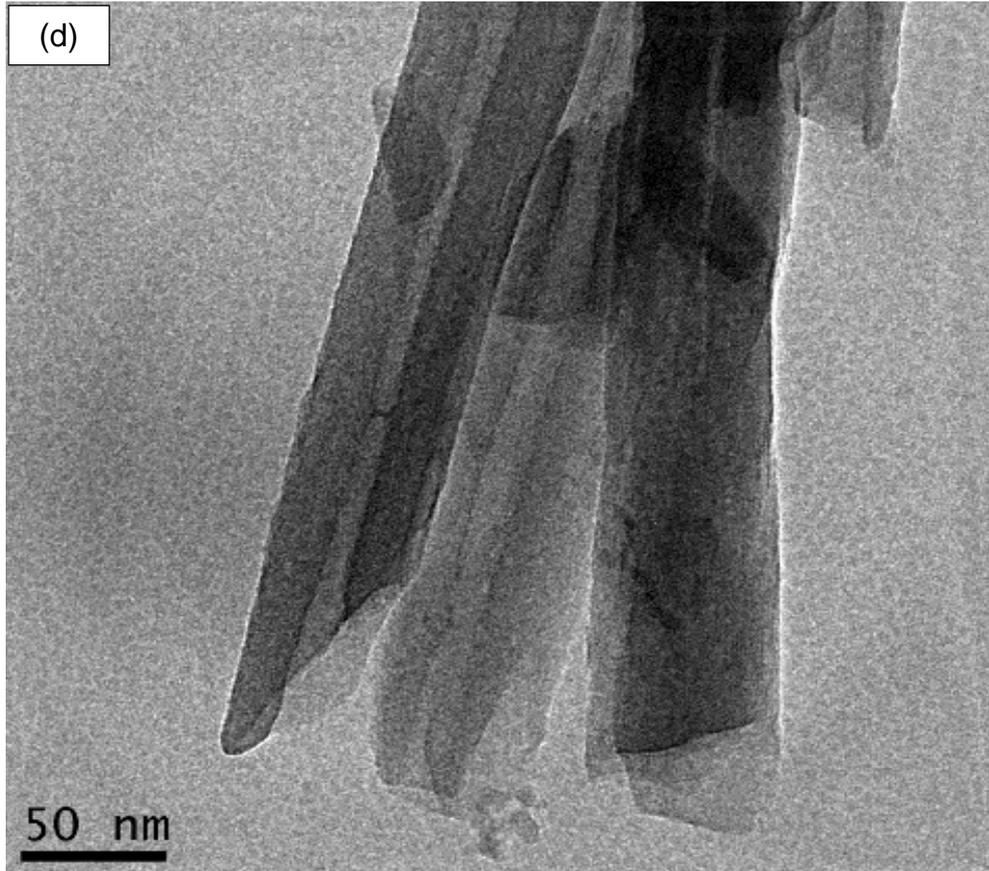
Figura 50 – Micrografias eletrônicas de transmissão das amostras (a) HNT, (b) 10MPA/HNT, (c) 25MPA/HNT e (d) 50MPA/HNT.



Fonte: Dados de pesquisa.



Fonte: Dados de pesquisa.



Fonte: Dados de pesquisa.

Da imagem de MET, pode-se observar claramente que estes tubos de forma cilíndrica possuem alguns defeitos nas superfícies externas. Isto é provavelmente devido a danos mecânicos ou por defeitos cristalográficos (WHITE et al., 2012).

As morfologias dos HNTs impregnados com MPAs são mostradas nas Figura 50.b a Figura 50.d. O sólido 10MPA/HNT (Figura 50.b) exhibe morfologia tubular preservada (comparados com o HNT puro), indicando que os 10% de MPA suportados dentro e fora da superfície do HNT não alteraram a estrutura tubular da haloisita (LIU et al., 2014; WHITE et al., 2012). A imagem de MET obtida para 25MPA/HNT na Figura 50.c mostram tubos colapsados na estrutura tubular, promovendo também o estrangulamento da impregnação de MPA com a dispersão heterogênea de partículas; e o sólido 50MPA/HNT contém nanotubos aglomerados com os heteropoliácidos, como mostrado na Figura 50.d. Assim, as mudanças consideráveis na morfologia do HNT são visíveis apenas nas imagens de MET de 25MPA/HNT e 50MPA/HNT, corroborando com os resultados de microscopia eletrônica de varredura.

### 3.4.6 Dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH<sub>3</sub>)

A acidez dos catalisadores preparados neste trabalho foi avaliada pela dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH<sub>3</sub>), que permite a obtenção do número total de sítios ácidos presentes no catalisador. Entretanto, esta técnica não determina a natureza dos sítios, apenas os classifica de acordo com suas respectivas forças. Independentemente da natureza dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis, a Tabela 12 mostra que todas as amostras têm um caráter ácido.

Tabela 12 – Quantidade total de sítios ácidos presentes nos catalisadores estudados.

<b>Catalisadores</b>	<b>Quantidade total de sítios ácidos (μmol NH<sub>3</sub>.g<sup>-1</sup>)</b>
<b>MPA</b>	0,29
<b>HNT</b>	0,18
<b>10MPA/HNT</b>	0,33
<b>25MPA/HNT</b>	0,38
<b>50MPA/HNT</b>	0,48

Fonte: Dados de pesquisa.

Com relação ao HNT, a presença de grupos hidroxila Al-OH localizados no interior dos tubos (com Al-OH e Si-OH encontrados nas camadas das superfícies externas tubulares) contribui para a acidez do sólido (MUTHU et al., 2016). O valor de 0,18 μmol NH<sub>3</sub>.g<sup>-1</sup> indica que o HNT não tem uma acidez forte, mostrando a menor quantidade de moléculas de amônia adsorvidas quando comparado ao MPA e os sólidos resultantes da impregnação úmida.

A acidez total aumenta de 0,18 para 0,33 μmol NH<sub>3</sub>.g<sup>-1</sup> quando se compara a acidez do HNT puro com a do 10MPA/HNT, sendo possivelmente atribuída à forte interação dos átomos Mo e P com os átomos O na superfície do suporte do HNT (MARCÌ et al., 2017; HERNÁNDEZ-CORTEZ et al., 2012). A acidez intrínseca do MPA provoca uma interação fraca com o suporte de HNT quando a concentração do heteropoliácido está acima de 10% em massa; entretanto, a acidez do MPA ainda eleva consideravelmente a acidez total do sólido impregnado com o aumento da concentração do heteropoliácido MPA, muito provavelmente devido à acidez da formação isolada da espécie MoO<sub>3</sub> (JANOWSKI et al., 1979). Os valores para 25MPA/HNT e 50MPA/HNT na Tabela 12 também resultaram da mudança de

morfologia com o método de preparação (mostrado nas micrografias eletrônicas de transmissão) e da dispersão heterogênea do MPA na superfície interna e externa do sólido.

Apesar do estrangulamento exibido para as amostras com 25 e 50% em massa de MPA, a acessibilidade aos sítios ácidos pode não ser diminuída, assim como as propriedades texturais destes sólidos não foram afetadas. De acordo com os valores obtidos, a classificação dos sólidos em relação à acidez total dos sólidos pode ser de 50MPA/HNT > 25MPA/HNT > 10MPA/HNT > MPA > HNT, com o heteropoliácido impregnado nos sólidos à base de SiAl com as maiores acidez.

### **3.4.7 Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS)**

Os estados de oxidação do elemento presente nos sólidos são investigados por análises XPS. Os níveis centrais Si *2p*, O *1s*, Al *2p*, P *2p* e Mo *3d* são identificados nos sólidos estudados e os resultados são resumidos na Tabela 13. Como esperado, a HNT possui elementos Si, Al e O com as energias de ligação (EL) de 102,7, 74,4 e 531,9 eV, respectivamente para os níveis de núcleo Si *2p*, Al *2p* e O *1s*. A relação Si/Al de aproximadamente 1,14 indica que a superfície externa da HNT tem uma estrutura química semelhante à do dióxido de silício, enquanto sua superfície interna é semelhante à da alumina (SOMA et al., 1992; NG et al., 2011).

O carbono é um contaminante detectado em baixa quantidade em razão da presença de alguns contaminantes orgânicos adsorvidos nas superfícies (cerca de 2-5%). Traços de outros elementos, como o ferro comumente encontrados em HNTs, não são vistos (NG et al., 2011).

Para MPA, a energia de ligação de Mo *3d<sub>5/2</sub>* a cerca de 232,6 eV sugere que Mo é composto principalmente do íon Keggin [PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup>, como encontrado em outras fontes da literatura (NG et al., 2011). Isto está de acordo com as medições de DRX e FTIR. Além disso, a energia de ligação para o nível do núcleo P *2p* está em torno de 133,5 eV, que pode ser atribuído ao íon fósforo P<sup>5+</sup> (NIU et al., 1999). Além disso, o O *1s* tem dois componentes com energias de ligação de 530,6 e 532,1 eV para amostra de MPA.

Tabela 13 – Dados de XPS das amostras.

Amostras	Energia de ligação (eV)					
	Al 2p	O 1s	Si 2p	Mo 3d	P 2p	C 1s
MPA	---	531,65	---	231,4	---	284,63
	---		---	234,5	---	286,17
	---		---		---	288,32
HNT	74,4	531,9	102,7	---	---	284,63
				---	---	286,46
				---	---	289,01
10MPA/HNT	74,7	532,1	103,0	230,19	---	284,74
				232,44	---	286,54
				233,32	---	289,54
				235,57		
25MPA/HNT	74,2	532,18	102,6	229,7	133,6	284,33
				232,1		285,9
				232,83		287,83
				235,23		
50MPA/HNT	74,3	531,8	102,5	230,81	133,4	248,28
				232,42		286,0
				233,94		288,97
				235,55		

Fonte: Dados de pesquisa.

Como a estrutura de íons Keggin  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  possui o tetraedro  $\text{PO}_4$  circundado por quatro  $\text{Mo}_3\text{O}_{13}$ , formados por um octaedro de compartilhamento de bordas, estes grupos são conectados uns aos outros por oxigênio de compartilhamento de cantos. Assim, as espécies de oxo-molibdênio apresentam EL de cerca de 530 eV devido aos grupos O-H da espécie Mo-OH (DAMYANOVA et al.,

1999). Esta atribuição é validada pelo fato de que a densidade de elétrons do grupo O-H nos grupos a base de Mo-OH é substancialmente menor do que a do oxigênio da rede, de acordo com os resultados (DAMYANOVA et al., 1999; GONZALEZ et al., 2016; POPA et al., 2005).

A mesma faixa de energias de ligação de Al 2p e P 2p é encontrada para todos os sólidos xMPA/HNT. O contrário é obtido quando se observa as variações das energias de ligação Si 2p e O 1s versus a quantidade de MPA em HNT, especialmente para quantidades de impregnação de MPA superiores a 10% em massa. Esta mudança de EL é resultado dos efeitos de carga, pois a EL de Mo varia quando as MPA são dispersas em HNTs. Assim, EL para Mo 3d são 230,2, 232,4, 233,3 e 235,6 eV para 10-MPA/HNT. Os picos maiores em torno de 232,2 e 235,6 eV correspondem ao Mo 3d<sub>5/2</sub> e Mo 3d<sub>3/2</sub>, respectivamente. Estas contribuições indicam que a presença de Mo no suporte HNT está no estado totalmente oxidado VI (KANG et al., 2009).

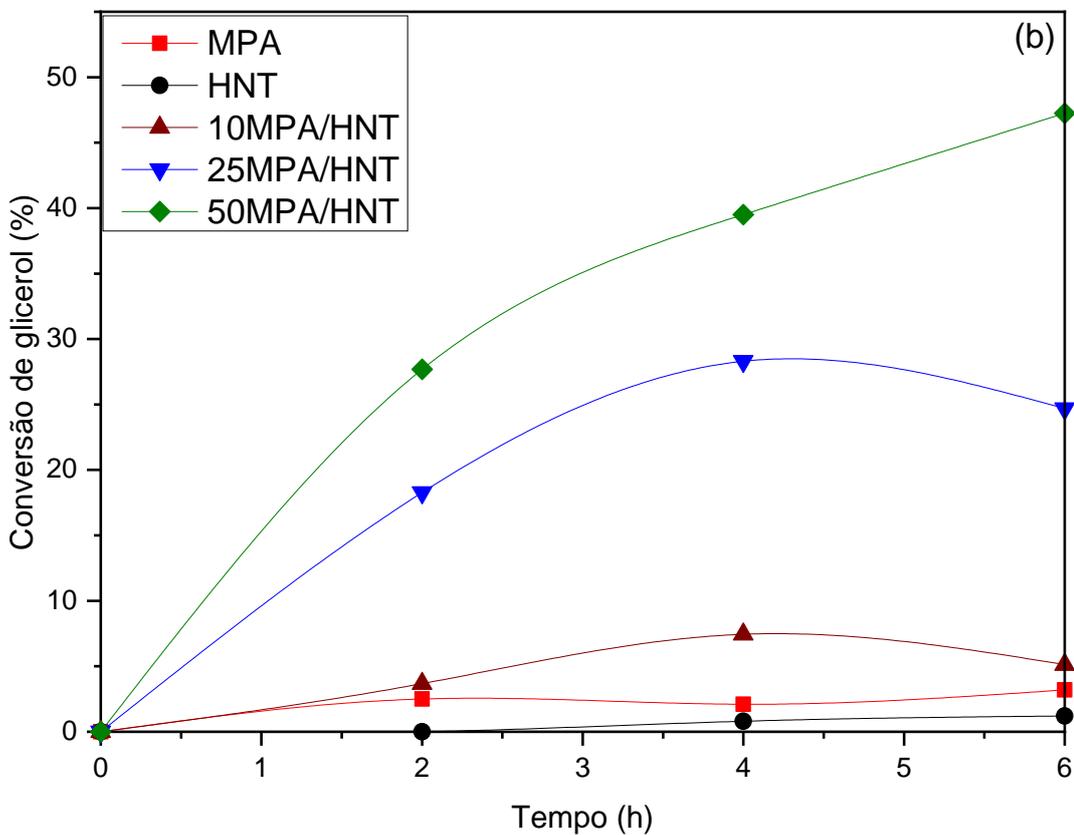
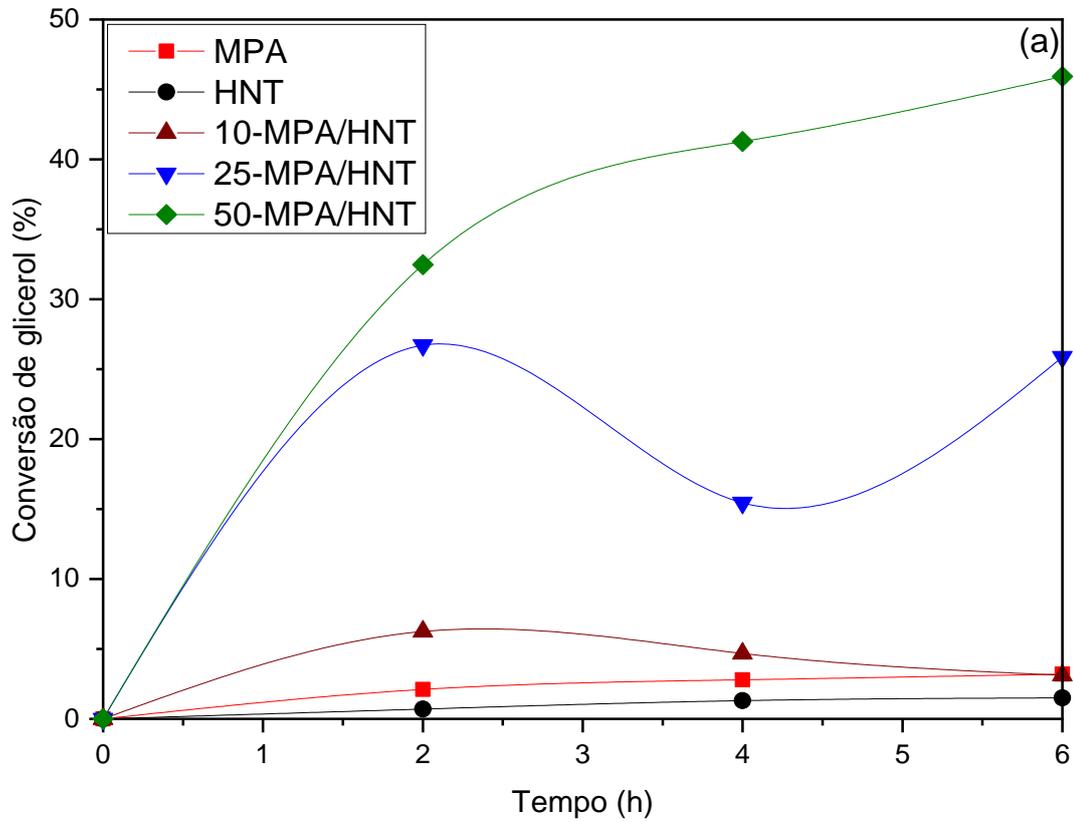
Em acordo com estes resultados, as medições de DRX sugerem uma alta dispersão do  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> sobre o x-MPA-HNT. Além disso, as contribuições que aparecem em 230,2 e 233,3 eV são atribuídas ao estado V parcialmente reduzido (GARRIGUE et al., 2004), que pode estar ligado ao Si ou O. Com base nas variações na EL do Si 2p e O 1s, a transferência de carga entre estas espécies e Mo são prováveis.

### **3.4.8 Avaliação catalítica da esterificação do glicerol**

Os gráficos contendo curvas catalíticas da acetilação do glicerol com ácido acético a acetinas são apresentadas na Figura 51, incluindo a avaliação utilizando MPA e HNT puros para efeito de comparação.

A Figura 51.a mostra a avaliação catalítica usando a razão molar 1:3 de glicerol /ácido acético. Para o nanotubo HNT, a conversão do glicerol é a mais baixa, devido a sua baixa acidez. No caso do MPA, mesmo possuindo forte acidez, exibiu 6% da conversão de glicerol, o que pode estar relacionado à baixa área de superfície do heteropoliácido, bem como a dissolução do HPA em meio polar.

Figura 51 – Conversão de glicerol para razões molares de (a) 1:3 e (b) 1:9 de glicerol/ácido acético.



Fonte: Dados de pesquisa.

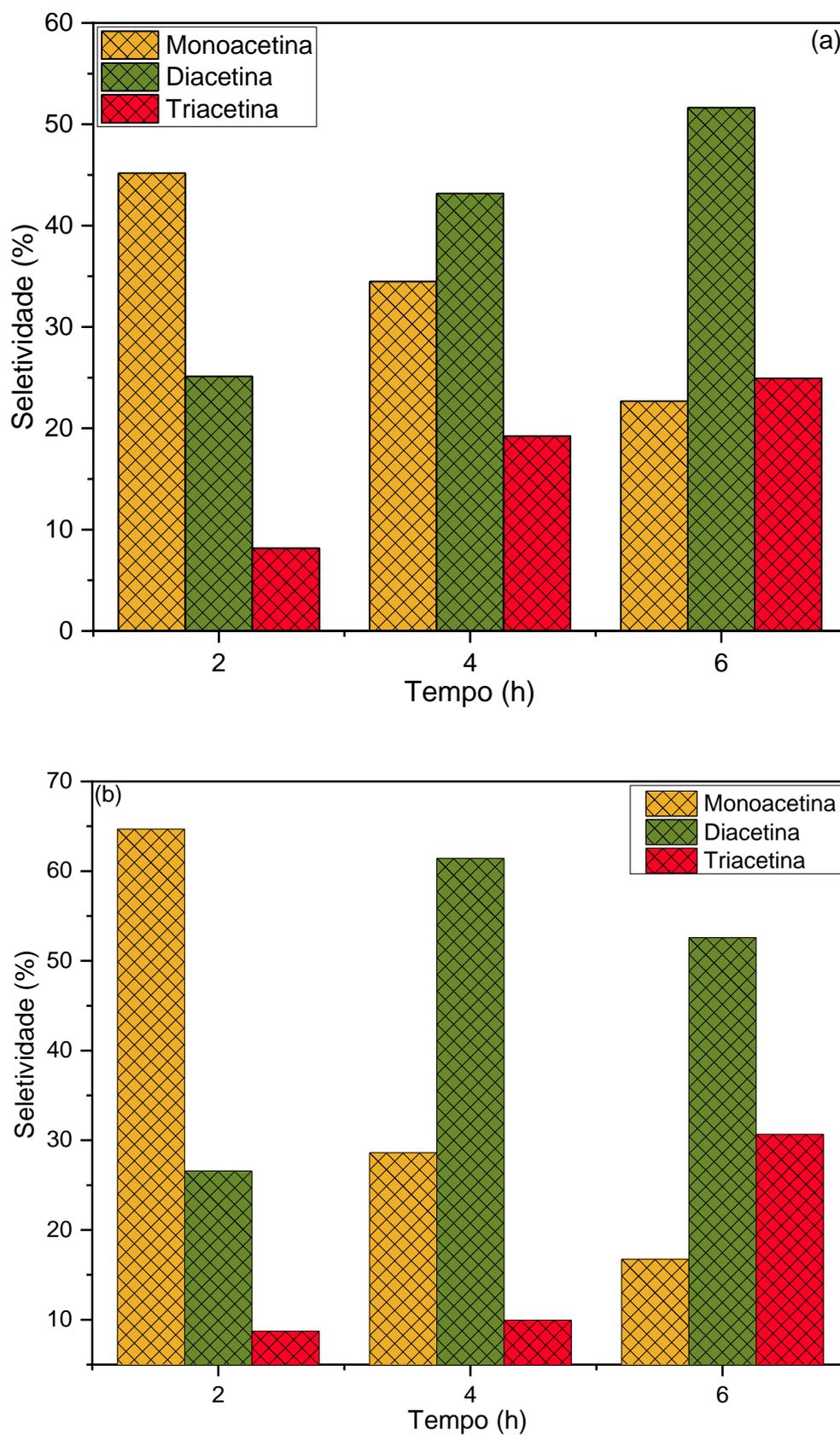
Para as amostras de xMPA/HNT, 10MPA/HNT exibiu 5% de conversão de glicerol, inferior até mesmo ao MPA puro. Pode ser explicado pela presença de espécies de  $\text{MoO}_3$  na superfície dos catalisadores que, devido à baixa quantidade de HPA na superfície do nanotubo, interage fortemente com o suporte (sugerido por DRX). Com uma carga de 25% em massa de MPA no sólido, o resultado catalítico aumentou para 25% de glicerol convertido para 25MPA/HNT, cuja evidência pode estar relacionada à presença de uma alta quantidade de heteropoliácido no suporte. Além disso, a presença de mesoporos (confirmada pelo método BJH) no sólido também pode contribuir para melhores resultados.

O sólido 50MPA/HNT apresentou conversão de até 45% de glicerol devido ao número de sítios ativos disponíveis no suporte, sendo interno ou externo à superfície do nanotubo, como sugerido por MEV e MET (MASSARO et al., 2018). Com a avaliação catalítica usando a relação glicerol/ácido acético molar 1:9, mostrada na Figura 51.b, o comportamento do catalisador é o mesmo. A quantidade de ácido acético promove a rápida dissolução do substrato no solvente, mas para um tempo de reação de 6 h os resultados são similares à razão molar 1:3 glicerol/ácido acético.

Quanto à seletividade aos principais produtos da acetilação do glicerol (monoacetina, diacetina e triacetina), de acordo com a Figura 52, o sólido 50MPA/HNT apresentou maior seletividade entre as amostras testadas na reação acima mencionada, o que era esperado devido à presença de sítios mais ácidos. A seletividade a triacetina para o sólido, em 6 horas de tempo de reação, foi equivalente a 26,4% para a razão molar 1:3 glicerol/ácido acético (Figura 52.a) e 31,8% a 1:9 glicerol/ácido acético (Figura 52.b).

Também com a reação conduzida em 6 horas, o catalisador exibiu mais seletividade à diacetina, indicando que o tempo de reação pode influenciar na produção das acetinas. Entretanto, após o tempo estipulado para a análise, a seletividade para diacetina decai, enquanto a seletividade para triacetina aumenta, como esperado devido à oligomerização consecutiva da glicerina com as moléculas de ácido acético.

Figura 52 – Seletividade a acetinas para as razões molares de (a) 1:3 e (b) 1:9 de glicerol/ácido acético.



Fonte: Dados de pesquisa.

### 3.5 CONCLUSÕES

A série de catalisadores sintetizados por impregnação ácida no nanotubo de aluminossilicato modificou a estrutura interna da haloisita, aumentando a área superficial. Os catalisadores foram caracterizados pelas técnicas de DRX, FTIR, MEV-EDX, MET e XPS. Por técnicas estruturais, a presença do  $\text{MoO}_3$ , em concomitância com a haloisita-7Å, foi observada pelo DRX e confirmada pelo FTIR, provando que o método de preparação foi bem-sucedido, bem como a impregnação do MPA. As imagens de MEV revelaram a morfologia de placas para a amostra de MPA, e tubular para as amostras de HNT e xMPA/HNT.

O 10MPA/HNT mostrou morfologia semelhante à HNT, exibindo também dispersão homogênea de MPA na superfície por EDX. Em 25MPA/HNT e 50MPA/HNT foram detectadas amostras de MPA heterogeneamente dispersas, explicando a razão das interações entre a superfície de MPA e HNT como não-uniforme (como revelado por MEV e MET). As micrografias de MET confirmaram a morfologia tubular das amostras à base de HNT, com aglomerações nos sólidos carregados acima de 10% de MPA, indicando a impregnação heterogênea de MPA no suporte, bem como mostrando tubos emaranhados. Os estados de oxidação dos elementos na superfície dos catalisadores também cooperaram com a análise, indicando as espécies nos sólidos e colaborando para confirmar a presença das fases determinadas por DRX e FTIR. Após a calcinação, as propriedades texturais aumentaram, fazendo supor que o grau de acidez dos sólidos é proporcional a suas propriedades texturais, dando melhor acessibilidade aos poros do sólido semicristalino.

O desempenho catalítico na esterificação do glicerol com ácido acético mostrou que os tratamentos de extração e refluxo com conversão elevada de glicerol e seletividade de diacetina em diferentes proporções molares de glicerol para ácido acético,  $T=80\text{ }^\circ\text{C}$  por 6 h usando 75 mg de catalisador foram obtidos usando o catalisador 50MPA/HNT, devido a suas propriedades texturais e elevada quantidade de sítios ácidos em comparação com os outros sólidos sintetizados.

## 4 CONCLUSÕES GERAIS

Durante a valorização da biomassa vegetal em diferentes tipos de produtos de alto valor agregado, um número crescente de matérias-primas tem sido adotado. Paralelamente, tem-se incentivado a descobrir rotas químicas de valorização tanto de matérias-primas de primeira quanto de segunda geração. No tocante à catálise, vários estudos têm sido realizados com o intuito de encontrar os melhores catalisadores, e determinar as melhores condições reacionais, para que a formação de valiosos compostos químicos seja realizada.

No caso da valorização de biomassa lignocelulósica, catalisadores ácidos são os recomendados para as reações orgânicas cujo objetivo seja a produção de monômeros de cadeia menor. A partir do estudo com catalisadores de  $\text{TiO}_2$  dopados com Nb, concluiu-se que os sólidos mantiveram a fase anatase do  $\text{TiO}_2$  em sua estrutura, sem traços de  $\text{Nb}_x\text{O}_y$  (indicativo de uma dispersão extremamente Nb), e uma diminuição do tamanho do cristalito foi observada quando o teor de Nb em peso aumentou. O aprimoramento das propriedades texturais e de acidez/basicidade do  $\text{TiO}_2$  foi observado com o aumento do teor de Nb no  $\text{TiO}_2$  (especialmente a basicidade, que foi confirmada pela formação de hexoses e celobiose (mecanismo catalisado por sítios básicos) a partir da reação-modelo de conversão de DHA). Esses resultados mostram que a dopagem com Nb provocou a formação de sítios básicos na superfície sólida, sendo predominantemente tolerantes à água quando comparados aos sítios ácidos, confirmando o aumento das propriedades ácido-base.

Similarmente, a valorização do glicerol obtido através da produção do biodiesel foi conduzida na presença de catalisadores heterogêneos, à base de nanotubos de haloisita com acidez dependente da quantidade de heteropoliácido impregnado no suporte. Com uma maior acidez se comparado aos demais sólidos sintetizados, pode-se obter uma quantidade razoável de triacetina ao fim das seis horas de reação, permitindo inferir que as condições impostas para que a reação ocorra favorecem a formação de acetinas com baixa porcentagem a subprodutos. De certa forma, esse resultado é promissor no contexto da valorização do glicerol, uma vez que é um subproduto com bastante dificuldade de descarte e sem aplicação no setor industrial.

O desenvolvimento de novos catalisadores heterogêneos para conversão de biomassa é um tópico amplamente estudado, mas neste trabalho foram propostos novos métodos de síntese para obtenção de catalisadores estáveis e eficientes, e estudar seu comportamento em reações de conversão de trioses de primeira e segunda geração. Esse é mais um passo em direção à valorização da biomassa, cujo aumento será expressivo nos próximos anos.

## 5 PERSPECTIVAS

Durante o desenvolvimento deste trabalho surgem diferentes idéias e possibilidades em relação à valorização da biomassa e materiais mesoporosos, mostrando as grandes perspectivas para futuros projetos de pesquisa nesta área. Sobre os temas estudados e discutidos neste trabalho, outros testes poderiam ser realizados para trabalhos futuros utilizando os mesmos materiais:

- Aumentar o tempo de reação de acetilação do glicerol, a fim de obter o intervalo de tempo de formação da triacetina;
- Técnicas para melhor compreensão da superfície/estrutura dos materiais  $x\text{-Nb/TiO}_2$ , como a microscopia eletrônica de varredura acoplado a espectroscopia de energia dispersiva de raios-X;
- Aplicação da série  $x\text{-Nb/TiO}_2$  na conversão da celulose;
- Estudo dos sítios básicos que promove a formação de produtos condensados.

## REFERÊNCIAS

- ABDOULI, I.; ETERNOT, M.; DAPPOZZE, F.; GUILLARD, C.; ESSAYEM, N. Comparison of hydrothermal and photocatalytic conversion of glucose with commercial TiO<sub>2</sub>: Superficial properties-activities relationships. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 137, p. 268-277, 2021.
- ABDOULI, I.; DAPPOZZE, F.; ETERNOT, M.; GUILLARD, C.; ESSAYEM, N. TiO<sub>2</sub> Catalyzed Dihydroxyacetone (DHA) Conversion in Water: Evidence That This Model Reaction Probes Basicity in Addition to Acidity. **Molecules**, [s.l.], v. 27(23): 8172, 2022.
- AL-ZAQRI, N.; ALSALME, A.; ADIL, S. F.; ALSALEH, A.; ALSHAMMARI, S. G. Comparative catalytic evaluation of nickel and cobalt substituted phosphomolybdic acid catalyst supported on silica for hydrodesulfurization of thiophene. **Journal of Saudi Chemical Society**, [s.l.], v. 21, p. 965-973, 2017.
- ALBUQUERQUE, E. M.; BORGES, L. E. P.; FRAGA, M. A.; SIEVERS, C. Relationship between Acid-Base Properties and the Activity of ZrO<sub>2</sub>-Based Catalysts for the Cannizzaro Reaction of Pyruvaldehyde to Lactic Acid. **ChemCatChem**, [s.l.], v. 9, 2675, 2017.
- ALBDIRY, M.T.; YOUSIF, B.F. Role of silanized halloysite nanotubes on structural, mechanical properties and fracture toughness of thermoset nanocomposites. **Materials & Design**, [s.l.], v. 57, p. 279-288, 2014.
- ALVES, A.R.; COUTINHO, A.D.R. The Evolution of the Niobium Production in Brazil. **Materials Research**, [s.l.], v. 18(1), p. 106-112, 2015.
- ALVES, N.F.; NETO, A.B.S.; BESSA, B.S.; FILHO, J.M.; OLIVEIRA, A.C. Binary oxides with defined hierarchy of pores in the esterification of glycerol. **Catalysts**, [s.l.], v. 6(10), 151, 2016.
- ARANTES, A.C.C.; BIANCHI, M.L. Heteropoly acids: Utilization in Biodiesel and Bioethanol Production and Reuse of Glycerol. **Revista Virtual de Química**, [s.l.], v. 5, n. 5, p. 959-972, 2013.
- ASAWANONDA, P.; TAYLOR, C.; OBERLENDER, S.; The use of dihydroxyacetone for photoprotection in variegated Porphyria. **International Journal of Dermatology**, [s.l.], v. 38, p. 916-925, 1999.
- ATIA, H.; ARMBRUSTER, U.; MARTIN, A. Dehydration of glycerol in gas phase using heteropolyacid catalysts as active compounds. **Journal of Catalysis**, [s.l.], v. 258, p.71-82, 2008.
- BAGHERI, S.; JULKAPLI, N.M.; YEHYE, W.A. Catalytic conversion of biodiesel derived raw glycerol to value added products. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 41, p. 113-127, 2015.

BAGHERI, S.; JULKAPLI, N.M.; YEHYE, W.A. Catalytic conversion of biodiesel derived raw glycerol to value added products. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 41, p. 113-127, 2015.

BALAGA, V.; PEDADA, J.; FRIEDRICH, H. Tuning surface composition of Cs exchanged phosphomolybdic acid catalysts in C[*s*bn $\delta$ ]H bond activation of toluene to benzaldehyde at room temperature. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s.l.], v. 425, p. 116-123, 2016.

BALARAJU, M.; NIKHITHA, P.; JAGADEESWARAIAH, K. Acetylation of glycerol to synthesize bioadditives over niobic acid supported tungstophosphoric acid catalysts. **Fuel Processing Technology**, [s.l.], v. 91, n. 2, p. 249-253, 2010.

BAUER, R., KATSIKIS, N., VARGA, S., HEKMAT, D. Study of the inhibitory effect of the product dihydroxyacetone on *Gluconobacter oxydans* in a semi-continuous two-stage repeated-fed-batch process. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, [s.l.], v. 5, p. 37-43, 2005.

BELVER, C.; MUÑOZ, M.A.B.; VICENTE, M.A. Chemical Activation of a Kaolinite under Acid and Alkaline Conditions. **Chemistry of Materials**, [s.l.], v. 12, p. 2033-2043, 2002.

BERTOLINO, V.; CAVALLARO, G.; LAZZARA, G. Biopolymer-Targeted Adsorption onto Halloysite Nanotubes in Aqueous Media. **Langmuir**, [s.l.], v. 33, n. 13, p. 3317-3323, 2017.

BHORODWAJ, S.K.; DUTTA, D.K. Activated clay supported heteropoly acid catalysts for esterification of acetic acid with butanol. **Applied Clay Science**, [s.l.], v. 53, n. 2, p. 347-352, 1 ago. 2011.

BRAGG, W.L. **Atomic structure of minerals**. Londres: Cornell University Press, 1937.

BRIGWATERM A.V.. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 91, n. 87-102, 2003.

BUMBRAH, G.S.; SHARMA, R.M. Raman spectroscopy – Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse. **Egyptian Journal of Forensic Sciences**, [s.l.], v. 6, n. 3, p. 209-215, 2016.

CAETANO, C.S.; FONSECA, I.M.; RAMOS, A.M.; VITAL, J.; CASTANHEIRO, J.E. Esterification of free fatty acids with methanol using heteropolyacids immobilized on silica. **Catalysis Communications**, [s.l.], v. 9, p. 1996-1999, 2008.

CALLISTER, W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2002.

CARMO, A.C.Jr.; SOUZA, L.K.C.; COSTA, C.E.F.; LONGO, E.; ZAMIAN, J.R.; FILHO, G.N.R. Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicate Al-MCM-41. **Fuel**, [s.l.], v. 88, p. 461-468, 2008.

CARP, O.; HUISMAN, C.L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, [s.l.], v. 32, p. 33-177, 2004.

CHAIMAN, S.W.B. Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee on clay minerals. **American Mineralogist**, [s.l.], v. 65, p. 1-7, 1980.

CHAMBOM, F.; RATABOUL, F.; PINEL, C.; CABIAC, A.; GUILLON, E.; ESSAYEM, N. Cellulose hydrothermal conversion promoted by heterogeneous Brønsted and Lewis acids: Remarkable efficiency of solid Lewis acids to produce lactic acid. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 105, p. 171-181, 2011.

CHEN, Q.; XHU, R.; FU, H. From natural clay minerals to porous silicon nanoparticles. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 260, p. 76-83, 2018.

CHENG, H.N., DOEMENY, L.J., GERACI, C.L., SCHMIDT, D. G. Nanotechnology overview: opportunities and challenges. **ACS Symposium Series**, [s.l.], v. 1220, p. 1-12, 2016.

CHITNIS, S.R.; SHARMA, M.M. Industrial applications of acid-treated clays as catalysts. **Reactive & Functional Polymers**, [s.l.], v. 32, p. 93-115, 1997.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. 1. ed. São Paulo: Editora Moderna, 1981.

COELHO, A.C.; SANTOS, P.D. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, [s.l.], v. 30, p. 146-152, 2007.

CUENTAS-GALLEGOS, A.K.; FRAUTO, C.; ORTIZ-FRADE, L.A.; OROZCO, G. Raman spectra of hybrid materials based on carbon nanotubes and Cs<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>. **Vibrational Spectroscopy**, [s.l.], v. 51, p. 49-54, 2011.

CYCHOSZ, K.A.; GUILLET-NICOLAS, R.; CARCÍA-MARTINEZ, J.; THOMMES, M. Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials. **Chemical Society Reviews**, [s.l.], v. 46, p. 389-414, 2007.

DA SILVA, W.L.; LANSARIN, M.A.; STEDILE, F.C.; DOS SANTOS, J.H.Z. The potential of chemical industrial and academic wastes as a source of supported photocatalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s.l.], v. 393, p. 125-133, 2014.

DAMYANOVA, S.; CUBEIRO, M.L.; FIERRO, J. L.G. Acid-redox properties of titania-supported 12-molybdophosphates for methanol oxidation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s.l.], v. 42, p.85-100, 1999.

DE CLIPPEL, F.; DUSSELIÉ, M.; VAN ROMPAEY, R.; VANELDEREN, P.; DIJKMANS, J.; MAKSHINA, E.; GIEBELER, L.; OSWALD, S.; BARON, G.V.; DENAYER, J.F.M.; PESCARMONA, P.P.; JACOBS, P.A.; SELS, B.F. Fast and selective sugar conversion to alkyl lactate and lactic acid with bifunctional carbon-

silica catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, [s.l.], v. 134, p. 10089-10101, 2012.

DELPARISH, A.; AVCI, A.K. Modeling of intensified glycerol steam reforming in a heat-exchange integrated microchannel reactor. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 299, p. 328-338, 2018.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, [s.l.], v. 48, p. 53-229, 2003.

DIMOPOULOS, T. **All-oxide solar cells**. Barcelona: The Future of Semiconductor Oxides in Next-Generation Solar Cells, p. 439-480, 2018.

DOUCHA, J.; HAMDANIA, M.; FESSI, H.; ELAISSARI, A. Acid–base behavior of a colloidal clays fraction extracted from natural quartz sand: Effect of permanent surface charge. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, [s.l.], v. 338, p. 51-60, 2009.

DOLLISH, F.R.; FATELEY, W.G.; BENTLEY, F.F. **Characteristic Raman frequencies of organic compounds**. Nova York: Wiley, 1974.

DOSUNA-RODRÍGUEZ, I.; GAIGNEAUX, E. M. Glycerol acetylation catalysed by ion exchange resins. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 195, n. 1, p. 14-21, 2012.

DU, Y.L.; DENG, Y.; ZHANG, M.S. Variable-temperature Raman scattering study on anatase titanium dioxide nanocrystals. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, [s.l.], v. 67, p. 2405-2408, 2006.

DUAN, J.; KIM, Y.T.; LOU, H.; HUBER, G.W. Hydrothermally Stable Regenerable Catalytic Supports for Aqueous-Phase Conversion of Biomass. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 234, p. 66-74, 2014.

EVANS, R.C. **An Introduction to Crystal Chemistry**. 2. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1964.

FENG, J.; ZHANG, X.; ZHUO, R.; Construction of functional aliphatic polycarbonates for biomedical applications. **Progress in Polymer Science**, [s.l.], v. 37, p. 211-236, 2012.

FERREIRA, P.; FONSECA, I.; RAMONS, A. Acetylation of glycerol over heteropolyacids supported on activated carbon. **Catalysis Communication**, [s.l.], v. 12, p. 573-576, 2011.

FERREIRA, P.P.L. **Pirólise rápida de borracha residual de pneus inservíveis (BRPI) utilizando catalisadores de Fe**. 2016. 119 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Tecnologia de Materiais, Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

FESQ, H.; ABECK, R.; BROCKOW, K.; MEMPEL, M.; STROM, K.; Dihydroxyacetone in a New Formulation – A Powerful Therapeutic Option in Vitiligo. **Dermatology**, [s.l.],

v. 203, p. 241-243, 2001.

FUERTE, A.; HERNÁNDEZ-ALONSO, M.D.; MAIRA, A.J.; MARTÍNEZ-ARIAS, A.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M.; CONESA, J.C.; SORIA, J. Visible light-activated nanosized doped-TiO<sub>2</sub> photocatalysts. **Chemical Communications**, [s.l.], v. 24, p. 2718-2719, 2001.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, [s.l.], v. 238, n. 5358, p. 37, 1972.

GALADIMA, A.; MURAZA, O. Ring opening of hydrocarbons for diesel and aromatics production: Design of heterogeneous catalytic systems. **Fuel**, [s.l.], v. 181, p. 618-629, 2016.

GARRIGUE, P.; DELVILLE, M.-H.; LABRUGÈRE, C.; CLOUTET, E.; KULESZA, P. J.; MORAND, J. P.; KUHN, A. Top-Down Approach for the Preparation of Colloidal Carbon Nanoparticles. **Chemistry of Materials**, [s.l.], v. 16, p. 2984-2986, 2004.

GIAMELLO, E.; DI VALENTIN, C.; FINAZZI, E.; PACCHIONI, G.; SELLONI, A.; LIVRAGHI, S.; PAGANINI, M.C. N-doped TiO<sub>2</sub>: theory and experiment. **Chemical Physics**, [s.l.], v. 339, p. 44-56, 2007.

GOLE, J.L.; BURDA, C.; SAMIA, A.C.S.; LOU, Y.; CHEN, X., Formation of oxynitride as the photocatalytic enhancing site in nitrogen-doped titânia nanocatalysts: comparison to a commercial nanopowder. **Advanced Functional Materials**, [s.l.], v. 15(1), p. 41-49, 2005.

GONZALEZ, G.A.; ALVARADO, M.; RAMOS, M.A.; BERHAULT, G.; CHIANELLI, R. R. Stacking height effect and hydrogen activation calculations on the Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/MoS<sub>2</sub> catalyst via computational transition states. **Computational Materials Science**, [s.l.], 123, p. 93-105, 2016.

GÖPEL, W., ANDERSON, J., FRANKEL, D., JAEHNIG, M., PHILLIPS, K., SCHÄFER, J., AND ROCKER, G. Surface defects of TiO<sub>2</sub>(110): A combined XPS, XAES AND ELS study. **Surface Science**, [s.l.], v. 139(2), p. 333-346, 1984.

GRAVELLE, P.C. Application of adsorption calorimetry to the study of heterogeneous catalysis reaction. **Thermochimica Acta**, [s.l.], v. 96(2), p. 365-376, 1985.

GRIM, E.R., **Applied Clay Mineralogy**. 1. ed. Nova York: McGraw Book Company, 1962.

GUTIÉRREZ-ANTONIO, C.; GÓMEZ-CASTRO, F.I.; DE LIRA-FLORES, J.A.; HERNÁNDEZ, S. A review on the production processes of renewable jet fuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 79, p. 709-729, 2017.

HANAOR, D.A.H.; SORRELL, C.C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, [s.l.], v. 46(4): p. 855-874. 2010.

HART, M.P.; BROWN, D.R. Surface acidities and catalytic activities of acid-activated clays. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s.l.], v. 212, p. 315-321, 2004.

HERMAN, G.S.; DOHNÁLEK, Z.; RUZYCKI, N.; DIEBOLD, U. Experimental Investigation of the Interaction of Water and Methanol with Anatase-TiO<sub>2</sub>(101). **The Journal of Physical Chemistry B**, [s.l.], v. 107, n. 12, p. 2788-2795, 2003.

HERNÁNDEZ-CORTEZ, J.G.; LÓPEZ-SALINA, E.; MANRÍQUEZ, M.; TOLEDO, J.A.; CORTES-JACOME, M.A. Acid and base properties of molybdophosphoric acid supported on zirconia: Characterized by IR spectroscopy, TPD and catalytic activity. **Fuel**, [s.l.], v. 100, p. 144-151, 2012.

HOLM, M.S.; SARAVANAMURUGAN, S.; TAARNING, E. Conversion of sugars to lactic acid derivatives using heterogeneous zeotype catalysts. **Science**, [s.l.], v. 328, p. 602-605, 2010.

HOSSAIN, M.A.; MILLS, N.K.; MOLLEY, A.M.; RAHAMAN, M.S.; TULAPHOL, S.; LALVANI, S.B.; DONG, J.; SUNKARA, M.K.; SATHITSUKSANOH, N. Catalytic isomerization of dihydroxyacetone to lactic acid by heat treated zeolites. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 611, 117979, 2021.

HU, Z.C.; SHEN, Y.C.; ZHENG, Y.G.; Use of glycerol for producing 1,3-dihydroxyacetone by *Gluconobacter oxydans* in an airlift bioreactor. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 102, p. 7177-7182, 2011.

HUANG, M.Y.; HAN, X.; YAN, W.; CHEN, K. Heteropolyacid-based ionic liquids as efficient homogeneous catalysts for acetylation of glycerol. **Journal of Catalysis**, [s.l.], v. 320, n. 1, p. 42-51, 2014.

HUYNH, Q.; SCHUURMAN, Y.; DELICHERE, P. Study of Te and V as counter-cations in Keggin type phosphomolybdic polyoxometalate catalysts for isobutane oxidation. **Journal of Catalysis**, [s.l.], v. 261, n. 2, p. 166-176, 2009.

IIZUKA, T.; OGASAWARA, K.; TANABE, K. Acidic and catalytic properties of niobium pentaoxide. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, [s.l.], v. 56, p. 2927-2931, 1983.

INNOCENTI, G.; PAPADOPOULOS, E.; FORNASARI, G.; CAVANI, F.; MEDFORD, A.J.; SIEVERS, C. Continuous Liquid-Phase Upgrading of Dihydroxyacetone to Lactic Acid over Metal Phosphate Catalysts. **ACS Catalysis**, [s.l.], v. 10, n. 11936-1195, 2020.

IVANOV, S.; BARYLYAK, A.; BESAHA, K.; BUND, A.; BOBITSKI, Y.; WOJNAROWSKA-NOWAK, R.; YAREMCHUK, I.; KUS-LIŚKIEWICZ, M. Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Properties of Sulfur and Carbon Co-doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. **Nanoscale Research Letters**, [s.l.], v. 11(1): 140, 2016.

JANOWSKI, F.; SOFIANOS, A.; WOLF, F. The role of acidity of MoO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> catalysts. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, [s.l.], v. 12(2) p. 157-163, 1979.

JARAMILLO, A.F.; BAEZ-CRUZ, R.; MONTOYA, L.F.; MEDINAM, C.; PÉREZ-TIJERINA, E.; SALAZAR, F.; ROJAS, D.; MELENDREZ, M.F. Estimation of the surface interaction mechanism of ZnO nanoparticles modified with organosilane groups by Raman Spectroscopy. **Ceramics International**, [s.l.], v. 43, n. 15, p. 11838-11847, 2017.

JOLIMAITRE, E.; DELCROIX, D.; ESSAYEM, N.; PINEL, C.; BESSON, M. Dihydroxyacetone conversion into lactic acid in an aqueous medium in the presence of metal salts: influence of the ionic thermodynamic equilibrium on the reaction performance. **Catalysis Science & Technology**, [s.l.], v. 8, 1349-1356, 2018.

JOUSSEIN, E.; PETIT, S.; CHURCHMAN, J.; THENG, B.; RIGHI, D.; DELVAUX, B. Halloysite clay minerals - a review. **Clay Minerals**, [s.l.], v. 40, p. 383-426, 2005.

KABYEMELA, B.M.; ADSCHIRI, T.; MALALUAN, R.; ARAI, K. Degradation Kinetics of Dihydroxyacetone and Glyceraldehyde in Subcritical and Supercritical Water. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 36(6), p. 2025-2030, 1997.

KALE, S.; UMBARKAR, S.; DONGARE, M. Selective formation of triacetin by glycerol acetylation using acidic ion-exchange resins as catalyst and toluene as an entrainer. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 490, p. 10-16, 25 jan. 2015.

KANG, Z.; LIU, Y.; TSANG, C.H.A.; MA, D.D.D.; WANG, E.; LEE, S.-T. Heteropolyacid-assisted fabrication of carbon nanostructures under ambient conditions. **Chemical Communications**, [s.l.], p.413-415, 2009.

KHAN, I.; SAEED, K.; KHAN, I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. **Arabian Journal of Chemistry**, [s.l.], v. 12, n. 7, p. 908-931, 2019.

KHAYOON, M.S.; TRIWAHYONO, S.; HAMEED, B. Improved production of fuel oxygenates via glycerol acetylation with acetic acid. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 243, p. 473-484, 2014.

KHAYOON, M.S.; HAMEED, B.H. Acetylation of glycerol to biofuel additives over sulfated activated carbon catalyst. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 102, n. 19, p. 9229-9235, 2011.

KIM, I.; KIM, J.; LEE, D. Sulfonic acid functionalized deoxycellulose catalysts for glycerol acetylation to fuel additives. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 482, p. 31-37, 2014a.

KIM, I.; KIM, J.; LEE, D. A comparative study on catalytic properties of solid acid catalysts for glycerol acetylation at low temperatures. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 148-149, p. 295-303, 2014b.

KIRUMAKKI, S.R.; NAGARAJU, N.; CHARY, K.V.R. Esterification of alcohols with acetic acid over zeolites H $\beta$ , HY and HZSM5. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 299, p. 185-192, 2006.

- KOITO, Y.; NAKAJIMA, K.; KITANO, M.; HARA, M. Efficient Conversion of Pyruvic Aldehyde into Lactic Acid by Lewis Acid Catalyst in Water. **Chemistry Letters**, [s.l.], v. 42, p. 873-875, 2013.
- KOMANOYA, T.; SUZUKI, A.; NAKAJIMA, K.; KITANO, M.; KAMATA, K.; HARA, M. A Combined Catalyst of Pt Nanoparticles and TiO<sub>2</sub> with Water-Tolerant Lewis Acid Sites for One-Pot Conversion of Glycerol to Lactic Acid. **ChemCatChem**, [s.l.], v. 8, p. 1094-1099, 2016.
- KONWAR, D.; GOGOI, P.K.; GOGOI, P.; BORAH, G.; BARUAH, R.; HAZARIKA, N.; BORGOHAIN, R. Esterification of carboxylic acids by acid activated Kaolinite clay. **Indian Journal of Chemical Technology**, [s.l.], v. 15, p. 75-78, 2008.
- KONWAR, L.J.; MÄKI-ARVELA, P.; BEGUM, P.; KUMAR, N.; THAKUR, A.J.; MIKKOLA, J.-P.; DEKA, R. C.; DEKA, D. Shape selectivity and acidity effects in glycerol acetylation with acetic anhydride: Selective synthesis of triacetin over Y-zeolite and sulfonated mesoporous carbons. **Journal of Catalysis**, [s.l.], v. 329, p. 237-247, 2015.
- KOUZNETSOV, V.V.; MERCHAN, D.; MARTÍNEZ, C.A.; MACIAS, M.A.; ROUSSEL, P.; GAUTHIER, G. Grinding and Milling: Two Efficient Methodologies in the Solvent-Free Phosphomolybdic Acid-Catalyzed and Mechanochemical Synthesis of *cis*-4-Amido-*N*-yl-2-methyl-tetrahydroquinolines. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s.l.], 2016.
- KUGLER, R.L.; PASHIN, J. C. Reservoir heterogeneity in Carter Sandstone. North Blowhorn Creek oil unit and vicinity, Black Warrior Basin, Alabama. **Alabama Geological Survey, Tuscaloosa**, 1<sup>a</sup> Edição, Tuscaloosa, Alabama, 1992.
- LAMBERT, J.F.; MILLMAN, W.S.; FRIPIAT, J.J. Revisiting Kaolinite Dehydroxylation: A <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al MASNMR Study. **Journal of the American Chemical Society**, [s.l.], v. 111, p. 3511-3522, 1989.
- LEVIS, S.R.; DEASY, P.B. Characterisation of halloysite for use as a microtubular drug delivery system. **International Journal of Pharmaceutics**, [s.l.], v. 243, p. 125-134, 2002.
- LESSING, P.A. Mixed-Cation Oxide Powders Via Polymeric Precursors. **American Ceramic Society Bulletin**, [s.l.], v. 68(5), p. 10002, 1989.
- LI, H.; VRINAT, M.; BERHAULT, G.; LI, D.; NIE, H.; AFANASIEV, P. Hydrothermal Synthesis and Acidity Characterization of TiO<sub>2</sub> Polymorphs. **Materials Research Bulletin**, [s.l.], v. 48 (9), p. 3374-3382, 2013.
- LI, X.; YU, J.; LOW, J.; FANG, Y.; XIAO, J.; CHEN, X. Engineering heterogeneous semiconductors for solar water splitting. **Journal of Materials Chemistry A**, [s.l.], v. 3, n. 6, p. 2485-2534, 2015.
- LI, H.; YANG, S.; RIISAGER, A.; PANDEY, A.; SANGWAN, R.S.; SARAVANAMURUGAN, S.; LUQUE, R. Zeolite and Zeotype-Catalysed

Transformations of Biofuranic Compounds. **Green Chemistry**, [s.l.], v. 18, p. 5701-5735, 2016.

LIMA, C.L.; VASCONCELOS, S.; FILHO, J.M. Nanocasted oxides for gas phase glycerol conversion. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 399, n. 1-2, p. 50-62, 2011.

LIN, C-Y.; HUANG, T-H. Cost-benefit evaluation of using biodiesel as an alternative fuel for fishing boats in Taiwan. **Marine Policy**, [s.l.], v. 36, n. 103-107, 2012.

LIN, H.Y.; C.Y. SHIH. Efficient one-pot microwave-assisted hydrothermal synthesis of M (M = Cr, Ni, Cu, Nb) and nitrogen co-doped TiO<sub>2</sub> for hydrogen production by photocatalytic water splitting. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s.l.], v. 411: p. 128-137, 2016.

LIN, R.; HU, L.; WANG, J.; ZHANG, W.; RUAN, S.; ZENG, Y.J.-J. Raman scattering enhancement of a single ZnO nanorod decorated with Ag nanoparticles: synergies of defects and plasmons. **Optics Letters**, [s.l.], v. 43, p. 2244-2247, 2018.

LIU, M.; JIA, Z.; JIA, D. Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite. **Progress in Polymer Science**, [s.l.], v. 39, n. 8, p. 1498-1525, 2014.

LOPERA, A.A.; CHAVARRIAGA, E.A.; ESTUPIÑAN, H.A.; VALENCIA, I.C.; PAUCAR, C.; GARCIA, C.P. Synthesis and spectroscopic characterization of nanoparticles of TiO<sub>2</sub> doped with Pt produced via the self-combustion route. **Journal of Physics D - Applied Physics**, [s.l.], v. 49(20), 205501, 2016.

LUKACEVIC, I.; GUPTA, S.K.; JHA, P.K.; KIRIN, D. Lattice dynamics and Raman spectrum of rutile TiO<sub>2</sub>: The role of soft phonon modes in pressure induced phase transition. **Materials Chemistry and Physics**, [s.l.], v. 137, p. 282-289, 2012.

MARCI, G.; GARCÍA-LOPEZ, E.; VAIANO, V.; SARNO, G.; SANNINO, D.; PALMISANO, L. Keggin heteropolyacids supported on TiO<sub>2</sub> used in gas-solid (photo)catalytic propene hydration and in liquid-solid photocatalytic glycerol dehydration. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 281 p. 60-70, 2017.

MARTINUZZI, I.; AZIZI, Y.; ZAHRAA, O. Deactivation study of a heteropolyacid catalyst for glycerol dehydration to form acrolein. **Chemical Engineering Science**, [s.l.], v. 134, p. 663-670, 2015.

MASSARO, M.; CAMPOFELICE, A.; COLLETTI, C. Functionalized halloysite nanotubes: Efficient carrier systems for antifungine drugs. **Applied Clay Science**, [s.l.], v. 160, p. 186-192, 2018.

MCNAUGHT, A. D.; WILKINSON, A. **Compendium of Chemical Terminology**. 2. ed. [s.l.]: Blackwell Science, 1997.

MELLOR, P., LORD, R.A., JOÃO, E., THOMAS, R., HURSTHOUSE, A. Identifying non-agricultural marginal lands as a route to sustainable bioenergy provision - a

review and holistic definition. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 135 n. 110220, 2021.

MELO, V.F.; WYPYCH, F. Caulinita e Haloisita. *In*: MELO, V.F.; ALLEONI, L.R.F., **Química e mineralogia do solo**: Conceitos básicos - Parte 1. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009, v.1. p.427-504.

MOGHAYEDI, M.; GOHARSHADI, E.; GHAZVINI, K. Improving antibacterial activity of phosphomolybdic acid using graphene. **Materials Chemistry and Physics**, [s.l.], v. 188, p. 58–67, 2017.

MIDDLEMAS, S.; FANG, Z.Z.; FAN, P. A new method for production of titanium dioxide pigment. **Hydrometallurgy**, [s.l.], v. 131, p. 107-113, 2013.

MISHRA, R., JAIN, S.R., KUMAR, A. Microbial production of dihydroxyacetone. **Biotechnology Advances**, [s.l.], v. 26, p. 293-303, 2008.

MORENO-MARRODAN, C.; BARBARO, P.; CAPORALI, S.; BOSSOLA, F. Low-Temperature Continuous-Flow Dehydration of Xylose Over Water-Tolerant Niobia-Titania Heterogeneous Catalysts. **ChemSusChem**, [s.l.], v. 11(20), p. 3649-3660, 2018.

MOREAU, C.; LECOMTE, J.; ROUX, A. Determination of the Basic Strength of Solid Catalysts in Water by Means of a Kinetic Tracer. **Catalysis Communication**, [s.l.], v. 7, p. 941-944, 2006.

MURAYAMA, T.; NAKAJIMA, K.; HIRATA, J.; OMATA, K.; HENSEN, E.J.M.; UEDA, W. Hydrothermal Synthesis of a Layered-Type W-Ti-O Mixed Metal Oxide and Its Solid Acid Activity. **Catalysis Science & Technology**, [s.l.], v. 7(1), p. 243-250, 2017.

MURRAY, H.H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. **Applied Clay Science**, [s.l.], v. 17, p. 207-221, 2000.

MUTHU, R.N.; RAJASHABALA, S.; KANNAN, R. Synthesis, characterization of hexagonal boron nitride nanoparticles decorated halloysite nanoclay composite and its application as hydrogen storage medium. **Renewable Energy**, [s.l.], v. 90, p. 554-564, 2016.

NAKAJIMA, K.; HIRATA, J.; KIM, M.; GUPTA, N.K.; MURAYAMA, T.; YOSHIDA, A.; HIYOSHI, N.; FUKUOKA, A.; UEDA, W. Facile Formation of Lactic Acid from a Triose Sugar in Water over Niobium Oxide with a Deformed Orthorhombic Phase. **ACS Catalysis**, [s.l.], n. 8, p. 283-289, 2018.

NIKOLLA, E.; ROMAN-LESHKOV, Y.; MOLINER, M.; DAVIS, M.E. "One-pot" synthesis of 5-(hydroxymethyl)furfural from carbohydrates using tin-beta zeolite. **ACS Catalysis**, [s.l.], v. 1, p. 408-410, 2011.

NASCIMENTO, J.P.S.; OTON, L.F.; OLIVEIRA, A.C.; RODRIGUEZ-AGUADO, E.;

RODRIGUEZ-CASTELLÓN, E.; ARAUJO, R.S.; SOUZA, M.S.; LANG, R. Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> by CO over Doubly Promoted MeMo/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Catalysts (Me = Pt, Ni, or Co). **Catalysis**, [s.l.], v. 10, n. 9, 1048, 2020.

NG, K.-M.; -TING, Y.; LAU, R.; CHAN, C.-M.; WENG, L.-T.; WUE, J. Surface studies of halloysite nanotubes by XPS and ToF-SIMS. **Surface and Interface Analysis**, [s.l.], v. 43, p. 795-802, 2011.

NGUETNKAM, J.P.; KAMGAC, R.; VILLIÉRAS, F.; EKODECKD, G.E.; RAZAFITIANAMAHARAVO, A.; YVON, J.Y. Assessment of the surface areas of silica and clay in acid-leached clay materials using concepts of adsorption on heterogeneous surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s.l.], v. 289, p. 104-115, 2005.

NICKEL, E. The Definition of a Mineral. **The Canadian Mineralogist**, [s.l.], v. 33, p. 689-690, 1995.

NIU, J.-Y.; SHAN, B.-Z.; YOU, X.-Z.; FUN, H.-K.; YIP, B.-C. Crystal structure and properties of a mixed-valence polyoxometalate based on H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> and N-methylisoquinoline iodide. **Transition Metal Chemistry**, [s.l.], v. 24, p. 108-114, 1999.

NOWAK, I; ZIOLEK, M.; Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 12, p.3603-3624, 1999.

OHSAKA, T.; IZUMI, F.; FUJIKI, Y. Raman spectrum of anatase, TiO<sub>2</sub>. **Journal of Raman Spectroscopy**, [s.l.], v. 7, p. 321-324, 1978.

OHSAKA, T. Temperature Dependence of the Raman Spectrum in Anatase TiO<sub>2</sub>. **Journal of the Physical Society of Japan**, [s.l.], v. 48, p.1661-1668, 1980.

OI, L.E.; CHOO, M.Y.; LEE, H.V.; ONG, H.C.; HAMID, S.B.A.; JUAN, J.C. Recent Advances of Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) for Green Organic Synthesis. **RSC Advances**, [s.l.], v. 6, p. 108741-108754, 2016.

OKADA, K.; SHIMAI, A.; TAKEI, T.; HAYASHI, S.; YASUMORI, A.; MACKENZIE, K.J.D. Preparation of microporous silica from metakaolinite by selective leaching method. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 21, p. 289-296, 1998

OKOYE, P.U.; ABDULLAH, A.Z.; HAMEED, B.H. A review on recent developments and progress in the kinetics and deactivation of catalytic acetylation of glycerol - A byproduct of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 74, n. December 2016, p. 387-401, 2017.

OKOYE, P.U.; HAMEED, B.H. Review on recent progress in catalytic carboxylation and acetylation of glycerol as a byproduct of biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 53, p. 558-574, 2016.

PAGÁN-TORRES, J.Y.; WANG, T.; GALLO, R.M.J.; SHANKS, H.B.; DUMESIC, A.J.

Synthesis of Highly Ordered Hydrothermally Stable Mesoporous Niobia Catalysts by Atomic Layer Deposition. **ACS Catalysis**, [s.l.], v. 2, p. 930-934, 2012.

PASBAKHS, P.; CHURCHMAN, G. J.; KEELING, J. L. Characterisation of properties of various halloysites relevant to their use as nanotubes and microfibre fillers. **Applied Clay Science**, [s.l.], v. 74, p. 47-57, 2013.

POPA, A.; SASCA, V.; KIS, E.E.; NEDUCIN, R.M.; BOKOROV, M.T.; HALASZ, J. J. Structure and texture of some Keggin type heteropolyacids supported on silica and titania. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, [s.l.], v. 7, p.3169, 2005.

QUYNH BUI, N.; FONGARLAND, P.; RATABOUL, F.; DARTIGUELONGUE, C.; CHARON, N.; VALLÉE, C.; ESSAYEM, N. FTIR as a simple tool to quantify unconverted lignin from chars in biomass liquefaction process: Application to SC ethanol liquefaction of pine wood. **Fuel Processing Technology**, [s.l.], v.134, p. 378-386, 2015.

RADTKE, A. 1D Titania Nanoarchitecture as Bioactive and Photoactive Coatings for Modern Implants: A Review. **Application of Titanium Dioxide**, [s.l.], p. 73-102, 2017.

RAHMAN, M.B.A.; TAJUDIN, S.M.; HUSSEIN, M.Z.; RAHMAN, R N.Z.R.A.; BASRI, SALLEH, A.B.S.; BARIA, M. Application of natural kaolin as support for the immobilization of lipase from *Candida rugosa* as biocatalyst for effective esterification. **Applied Clay Science**, [s.l.], v. 29, p. 111-116, 2005.

RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2007.

REYES-CORONADO, D.; RODRIGUEZ-GATTORNO, G.; ESPINOSA-PESQUEIRA, M.E.; CAB, C.; DE COSS, R.; OSKAM, G. Phase-pure TiO<sub>2</sub> nanoparticles: anatase, brookite and rutile. **Nanotechnology**, [s.l.], v. 19 145605, 2008.

REDDY, C.R.; BHAT, Y.S.; NAGENDRAPP, B.S.; PRAKASH, J. Brønsted and Lewis acidity of modified montmorillonite clay catalyst determined by FTIR spectroscopy. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 141, p. 157-160, 2008.

RODRIGUES, A.G.; GALZERANI, J.C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, [s.l.], v. 34(4), p. 1-9, 2012.

ROPERS, M.-H.; TERRISSE, H.; MERCIER-BONIN, M.; HUMBERT, B. Titanium Dioxide as Food Additive. **Application of Titanium Dioxide**, [s.l.], 2017.

RYU, H. W., WEE, Y. J., KIM, J. N. Biotechnological Production of Lactic Acid and Its Recent Applications. **Food Technology and Biotechnology**, [s.l.], v. 44 (2), p. 163-172, 2006.

SAHNOUNE, M.; TAGUET, A.; OTAZAGHINE, B.; KACI, M.; LOPEZ-CUESTA, J.-M. Effects of functionalized halloysite on morphology and properties of polyamide-

11/SEBS-g-MA blends. **European Polymer Journal**, [s.l.], v. 90, p. 418-430, 2017.

SALVADOR, A.; PASCUAL-MARTI, M.C.; ADELL, J.R.; REQUENI, A.; MARCH, J.G. Analytical methodologies for atomic spectrometric determination of metallic oxides in UV sunscreen creams. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, [s.l.], v. 22, n.2, p. 301-306, 2000.

SÁNCHEZ, R. M.T.; BASALDELLA, E.I.; MARCO, J.F. The Effect of Thermal and Mechanical Treatments on Kaolinite: Characterization by XPS and IEP Measurements. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s.l.], v. 215, p. 339-344, 1999.

SANDESH, S.; MANJUNATHAN, P.; HALGERI, A.B.; SHANBHAG, G.V. Glycerol acetins: fuel additive synthesis by acetylation and esterification of glycerol using cesium phosphotungstate catalyst, **RSC Advanced**, [s.l.], v. 5, p. 104354-104362, 2015.

SANTOS, F.A.; QUEIRÓZ, J.H.; COLODETTE, J.L.; FERNANDES, S.A.; GUIMARÃES, V.M.; REZENDE, S.T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, [s.l.], v. 35, n. 5, p.1004-1010, 2012.

SANTOS, K.M.A.; ALBUQUERQUE, E.M.; BORGES, L.E.P.; FRAGA, M.A. The Role of Brønsted and Water-Tolerant Lewis Acid Sites in the Cascade Aqueous-Phase Reaction of Triose to Lactic Acid. **Molecular Catalysis**, [s.l.], v. 458, p. 198-205, 2018.

SANTOS, P.S. **Ciência e Tecnologia de argilas**. São Paulo: Edgard Blücher LTDA, v. 1, 1989.

SARAJI, M.; JAFARI, M.T.; MOSSADDEGH, M. Chemically modified halloysite nanotubes as a solid phase microextraction coating. **Analytica Chimica Acta**, [s.l.], v. 964, p. 85-95, 2017.

SEJIDOVA, F.T.; MANSOORIB, Y.; GOODARZIAN N. Esterification reaction using solid heterogeneous acid catalysts under solvent-less condition. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s.l.], v. 240, p. 186-190, 2005.

SETO, H.; CRUZ-CUMPLIDO, M.I.; FRIPIAT, J.J. Reactivity of a long-spacing ammonium-propionate-kaolinite intercalate toward diol, diamines and quaternary ammonium salts. **Clay Minerals**, [s.l.], v. 13, p. 309-323, 2007.

SHIMURA, K.; MIYAZAWA, T.; HANAOKA, T.; HIRATA, S. Fischer–Tropsch synthesis over TiO<sub>2</sub> supported cobalt catalyst: Effect of TiO<sub>2</sub> crystal phase and metal ion loading. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 460, p. 8-14, 2013.

SILVA, A.N.; PINTO, R.C.F.; FREIRE, P.T.C.; JUNIOR, J.A.L.; OLIVEIRA, A.C.; FILHO, J.M. Temperature and high pressure effects on the structural features of catalytic nanocomposites oxides by Raman spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s.l.], v. 138, n. 763-773, 2015.

SOMA, M.; CHURCHMAN, G.J.; THENG, B.K.G. X-ray photoelectron spectroscopic analysis of halloysites with different composition and particle morphology. **Clay Minerals**, [s.l.], v. 27, p.413-421, 1992.

SONG, K.; BARTEAU, M.A. Redox properties of Keggin-type heteropolyacid (HPA) catalysts: effect of counter-cation, heteroatom, and polyatom substitution. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s.l.], v. 212(1-2), p. 229-236, 2004.

SOUZA, R.O.L.; FABIANO, D.P.; FECHE, C.; RATABOUL, F.; CARDOSO, D.; ESSAYEM, N. Glucose–fructose isomerisation promoted by basic hybrid catalysts. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 195, p. 114-119, 2012.

SUDARSANAM, P.; LI, H.; SAGAR, T.V. TiO<sub>2</sub>-based water tolerant acid catalysts for biomass-based fuels and chemicals. **ACS Catalysis**, [s.l.], v. 10, p. 9555-9584, 2020.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-Based Diesel Fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 4, p. 111-133, 2000.

TAARNING, E.; SARAVANAMURUGAN S.; HOLM, M.S.; XIONG, J.; WEST, R.M.; CHRISTENSEN, C.H. Zeolite-Catalyzed Isomerization of Triose Sugars. **ChemSusChem**, [s.l.], v. 2(7), p. 625-627, 2009.

TELES, C.A.; RABELO-NETO, R.C.; LIMA, J.R.; MATTOS, L.V.; RESASCO, D.E.; NORONHA, F.B. The Effect of Metal Type on Hydrodeoxygenation of Phenol Over Silica Supported Catalysts. **Catalysis Letters**, [s.l.], v. 146, n. 10, p. 1848-1857, 2016.

ULLAH, H.; KHAN, I.; YAMANI, Z.H.; QURASHI, A. Sonochemical driven ultrafast facile synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles: growth mechanism structural electrical and hydrogen gas sensing properties. **Ultrasonics Sonochemistry**, [s.l.], v. 34, p. 484-490, 2017.

VARMA, R. S. Clay and clay-supported reagents in organic synthesis. **Tetrahedron**, [s.l.], v. 58, p. 1235-1255, 2002.

VELUTURLA, S.; NARULA, A.; RAO D, S.; SHETTY, S.P. Kinetic study of synthesis of bio-fuel additives from glycerol using a heteropolyacid. **Resource-Efficient Technologies**, [s.l.], v. 3, p. 337-341, 2017.

VERCHÈRE, A.; PAILHÈS, S.; LE FLOCH, S.; COTTRINO, S.; DEBORD, R.; FANTOZZI, G.; MISRA, S.; CANDOLFI C.; LENOIR, B.; DANIELE, S.; MISHRA, S. Optimum in the thermoelectric efficiency of nanostructured Nb-doped TiO<sub>2</sub> ceramics: from polarons to Nb-Nb dimers. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s.l.], v. 22, p. 13008-13016, 2020.

WAN DAUD, W.R.; DJUNED, F.M. Cellulose acetate from oil palm empty fruit bunch via a one step heterogeneous acetylation. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 132, p. 252-260, 2015.

WANG, X.; SONG, Y.; HUANG, L.; HUANG, C.; LI, C. Tin modified Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as an efficient solid acid catalyst for the catalytic conversion of triose sugars to lactic acid. **Catalysis Science & Technology**, [s.l.], v. 9, p. 1669-1679, 2019.

WEAVER, C. E. **Clays, Muds and Shales**. 1. ed. Amsterdã: Elsevier, 1989.

WEN, J.; LI, X.; LIU, W.; FANG, Y.; XIE, J.; XU, Y. Photocatalysis fundamentals and surface modification of TiO<sub>2</sub> nanomaterials. **Chinese Journal of Catalysis**, [s.l.], v. 36, n. 12, p. 2049-2070, 2015.

WEI, S., SONG, Q., WEI, D. Production of Gluconobacter oxydans Cells from Low-cost Culture Medium for Conversion of Glycerol to Dihydroxyacetone. **Preparative Biochemistry & Biotechnology**, [s.l.], v. 37: 113-121, 2007.

WEST, R.M.; HOLM, M. S.; SARAVANAMURUGAN, S.; XIONG, J.; BEVERSDORF, Z.; TAARNING, E.; CHRISTENSEN, C.H. Zeolite H-USY for the production of lactic acid and methyl lactate from C3-sugars. **Journal of Catalysis**, [s.l.], v. 269, p. 122-130, 2010.

WHITE, R.D.; BAVYKIN, D.V; WALSH, F.C. The stability of halloysite nanotubes in acidic and alkaline aqueous suspensions. **Nanotechnology**, [s.l.], v. 23, n. 6, p. 65705, 2012.

WONG, W.Y., LIM, S., PANG, Y.L., SHUIT, S.H., CHEN, W.H., LEE, K.T. Synthesis of renewable heterogeneous acid catalyst from oil palm empty fruit bunch for glycerol-free biodiesel production. **Science of The Total Environment**, [s.l.], v 727, n. 138534, 2020.

WULF, H.C.; PETERSEN, A.B.; GNIADDECKI, R.; GAJKOWSKA, B. Dihydroxyacetone, the active browning ingredient in sunless tanning lotions, induces DNA damage, cell-cycle block and apoptosis in cultured HaCaT keratinocytes. **Mutation Research**, [s.l.], v. 560, p. 173-186, 2004.

WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K.G. **Clay Surfaces: Fundamentals and Applications**. 1. ed. Amsterdã: Elsevier, 2004.

XIONG, H.; PHAM, H.N.; DATYE, A.K. Hydrothermally Stable Heterogeneous Catalysts for Conversion of Biorenewables. **Green Chem.**, [s.l.], v. 16, p. 4627-4643, 2014.

XU, C.Y.; ZHANG, P.X.; YAN, L. Blue shift of Raman peak from coated TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Journal of Raman Spectroscopy**, [s.l.], v. 32, p. 862-865, 2001.

XU, L.; YANG, X.; YU, X.; GUO, Y. Preparation of mesoporous polyoxometalate-tantalum pentoxide composite catalyst for efficient esterification of fatty acid. **Catalysis Communications**, [s.l.], v. 9, p. 1607-1611, 2008.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; HO LEE, D.; XHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, [s.l.], v. 86, n. 12-13, p.1781-1788,

2007.

YENDLURI, R.; OTTO, R.; DE VILLIERS, M. Application of halloysite clay nanotubes as a pharmaceutical excipient. **International Journal of Pharmaceutics**, [s.l.], v. 521, n. 1–2, p. 267–273, 15 abr. 2017.

YUAN, P.; TAN, D.; ANNABI-BERGAYA, F. Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects. **Applied Clay Science**, [s.l.], v. 112, p. 75-93, 2015.

YOUNG, Z.D.; HANSPAL, S.; DAVIS, R.J. Aldol Condensation of Acetaldehyde over Titania, Hydroxyapatite, and Magnesia. **ACS Catalysis**, [s.l.], v. 6 (5), p. 3193-3202, 2016.

YU, C.; HYODO, T.; SHIMIZU, Y.; EGASHIRA, M. Preparation of thermally stable mesoporous TiO<sub>2</sub> powder and its gas sensor application. **Electrochemistry**, [s.l.], v. 71, n. 6, p. 475-480, 2003.

YURDAKOÇ, M.; AKÇAY, M.; TONBUL, Y.; YURDAKOÇ, K. Acidity of silica alumina catalysts by amine titration using Hammett Indicators and FT-IR Study of Pyridine Adsorption. **Turkish Journal of Chemistry**, [s.l.], vol. 23, pp. 319-327, 1999.

ZALESKA, A., Doped-TiO<sub>2</sub>: A Review. **Recent Patents on Engineering**, [s.l.], v. 2(3), p. 157-164. 2008.

ZALLEN, R.; M.P. MORET. The optical absorption edge of brookite TiO<sub>2</sub>. **Solid State Communications**, [s.l.], v. 137, p., 154-157, 2006.

ZELIKIN, A.N.; PUTNAM, D.; ZAWANEH, P.N. A Functionalizable Biomaterial Based on Dihydroxyacetone, an Intermediate of Glucose Metabolism. **Biomacromolecules**, [s.l.], v. 7, p. 3239-3244, 2006.

ZHANG, H.; BANFIELD, J.F., Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. **Journal of Materials Chemistry**, [s.l.], v. 8(9), p. 2073-2076, 1998.

ZHANG, S.; LIU, S.; HU, W.; ZHU, X.; QU, R.; WU, W.; ZHENG, C.; GAO, X. New Insight into Alkali Resistance and Low Temperature Activation on Vanadia-Titania Catalysts for Selective Catalytic Reduction of NO. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 466, p. 99-109, 2019.

ZHOU, L.; AL-ZAINI, E.; ADESINA, A.A. Catalytic characteristics and parameters optimization of the glycerol acetylation over solid acid catalysts. **Fuel**, [s.l.], v. 103, p. 617-625, 2013.

## APÊNDICE A – INFORMAÇÕES SUPLEMENTARES DOS CATALISADORES TiO<sub>2</sub> COMERCIAIS

Neste apêndice, são apresentados os sólidos comerciais TiO<sub>2</sub> P25 (*Evonik*) e TiO<sub>2</sub> G5 (*CRISTAL ACTIV™*). Foram realizadas algumas técnicas de caracterização nos materiais com o intuito de estabelecer correlação com o sólido sintetizado via método sol-gel quanto aos desempenhos catalíticos na reação de transformação da dihidroxiacetona sob condições brandas em meio aquoso, apresentados no Capítulo I.

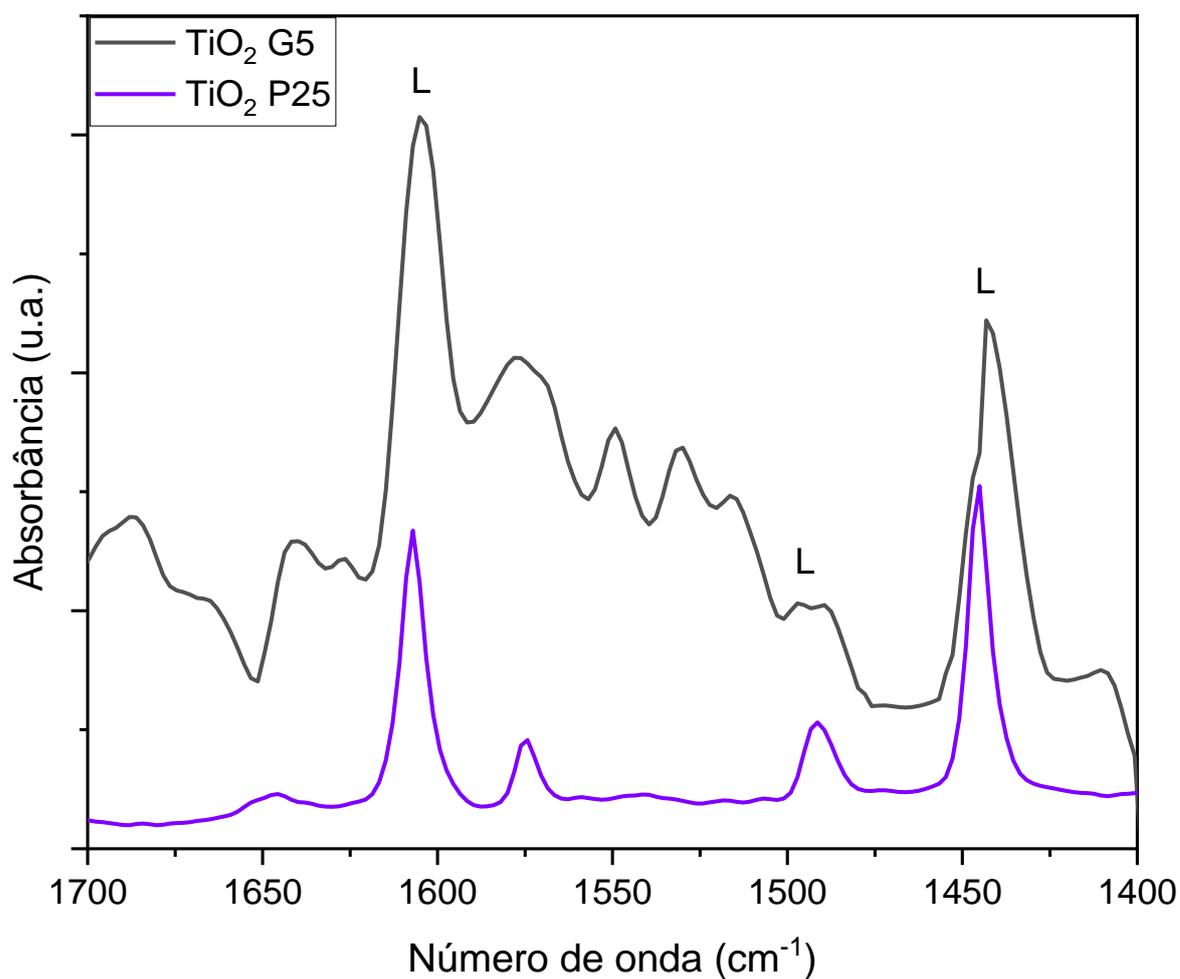
Tabela A- 1 – Propriedades texturais dos catalisadores TiO<sub>2</sub> comerciais.

<b>Amostras</b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>S<sub>ext</sub><sup>a</sup> (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Ø<sub>micro</sub><sup>a</sup> (nm)</b>	<b>Ø<sub>meso</sub><sup>b</sup> (nm)</b>
<b>TiO<sub>2</sub> G5</b>	347	124	1.4	> 3
<b>TiO<sub>2</sub> P25</b>	59	-	-	> 4

<sup>a</sup>Método *t*-plot. <sup>b</sup>Estudo a partir do método BJH.

Fonte: Dados de pesquisa.

Figura A- 1 – Espectros FTIR-Py dos catalisadores TiO<sub>2</sub> comerciais após dessorção de piridina a 150 °C.



Condições: Discos autossuportadas de TiO<sub>2</sub> submetidos a vácuo por 1 h a 150 °C (espectros de referência). Saturação com vapor de piridina em temperatura ambiente. Espectros de diferença registrados após dessorção sob vácuo por 1 h a T=150 °C.

Fonte: Dados de pesquisa.

## APÊNDICE B – ARTIGOS PUBLICADOS E APRESENTAÇÕES EM CONGRESSOS

Aqui são apresentados os artigos e apresentações em congressos produzidos no período do doutorado. O quarto artigo (relacionado ao projeto do Capítulo I) ainda está em processo de redação.

- **Artigos científicos relacionados ao presente trabalho**

NETO, A. B. S.; OLIVEIRA, A. C.; ESSAYEM, N.; MISHRA, S. Sol-Gel controlled dispersion of Nb within TiO<sub>2</sub> to obtain water tolerant catalysts with tunable acid-base properties for dihydroxyacetone transformation. **Applied Catalysis A: General**, v. 658, 119165, 2023.

NETO, A. B. S.; DA CRUZ, M. G. A.; JEANNEAU, E.; OLIVEIRA, A. C.; ESSAYEM, N.; MISHRA, S. Designed sol-gel precursors for atomically dispersed Nb and Pb within TiO<sub>2</sub> as catalysts for dihydroxyacetone transformation. **Dalton Transactions**, v. 50, p. 1604-1609, 2021.

NETO, A. B. S.; OLIVEIRA, A. C.; RODRIGUEZ-CASTELLÓN, E.; CAMPOS, A. F.; FREIRE, P. T. C.; SOUSA, F. F. F.; FILHO, J. M.; ARAUJO, J. C. S.; LANG, R. A comparative study on porous solid acid oxides as catalysts in the esterification of glycerol with acetic acid. **Catalysis Today**, v. 349, p. 57-67, 2020.

- **Artigos científicos de trabalhos secundários**

ARAÚJO, J. C. S.; OTON, L. F.; BESSA, B.; NETO, A. B. S.; OLIVEIRA, A. C.; LANG, R.; OTUBO, L.; BUENO, J. M. C. The role of Pt loading on La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support for methane conversion reactions via partial oxidation and steam reforming. **Fuel**, v. 254, p. 115681-115681, 2019.

DA SILVA, A. N.; NETO, A. B. S.; OLIVEIRA, A. C.; JUNIOR, M. C.; JUNIOR, J. A. L.; FREIRE, P. T. C.; FILHO, J. M.; OLIVEIRA, A. C.; LANG, R. Raman studies of nanocomposites catalysts: temperature and pressure effects of CeAl, CeMn and NiAl oxides. **Spectrochimica Acta Part A – Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 198, p. 160-167, 2018.

- **Apresentações em congressos**

Efeito de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> dopadas com Nb na conversão seletiva de dihidroxiacetona em ácido láctico. *In: 21º Congresso Brasileiro de Catálise (CBCat), 2021, online.*

Application of aluminosilicate nanotubes containing MPAs in the acetylation of glycerol. *In: XXVIII International Materials Research Congress (IMRC), 2019, Cancún, Mexico.*

Synthesis and application of TiO<sub>2</sub>-based catalysts for triose sugar conversion in water. *In: XXVIII International Materials Research Congress (IMRC), 2019, Cancún, Mexico.*

Hydrothermal conversion of dihydroxyacetone (DHA) using Al, Pb or Nb doped TiO<sub>2</sub> catalysts obtained by sol-gel synthesis. *In: II French Conference on Catalysis (FCCat), 2019, Fréjus, France.*