



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Catalisadores anfifílicos de NbO_2OH suportados em vermiculita aplicados à reação de cetalização e esterificação.

DÉBORA LUÍSA ROSENDO TOMÉ DE MIRANDA

SAPIENTIA ÆDIFICAT

João Pessoa- PB
Julho – 2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Catalisadores anfifílicos de NbO_2OH suportados em vermiculita aplicados à reação de cetalização e esterificação.

Débora Luísa Rosendo Tomé de Miranda*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do DQ/CCEN/UFPB, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Química, na área de Química Inorgânica.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Paula de Melo Alves Guedes.
Coorientadora: Dr^a Danniely de Melo Ribeiro.

Área de concentração: Química Inorgânica
* Bolsista CNPq

João Pessoa- PB
Julho – 2019

Catalisadores anfifílicos de NbO₂OH suportados em vermiculita aplicados a reação de cetalização e esterificação.

Dissertação de Mestrado apresentada pela aluna Débora Luísa Rosendo Tomé de Miranda e aprovada pela banca examinadora em 25 de julho de 2019.

Profa. Dra. Ana Paula de Melo Alves Guedes
Orientadora/Presidente

Profa. Dra. Danniely de Melo Ribeiro
2^a. Orientadora

Profa. Dra. Marta Célia Dantas Silva
Examinadora

Profa. Dra. Maria Gardênnia da Fonseca
Examinadora

Prof. Dr. Claudio Gabriel Lima Junior
Examinador

**Catalogação na publicação
Seção de Catalogação e Classificação**

M672c Miranda, Débora Luisa Rosendo Tomé de.

Catalisadores anfifílicos de Nb₂O₅H suportados em vermiculita aplicados a reação de cetalização e esterificação. / Débora Luisa Rosendo Tomé de Miranda.

- João Pessoa, 2019.
106 f. : il.

Orientação: Ana Paula de Melo Alves Guedes.

Coorientação: Danniely de Melo Ribeiro.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN.

1. vermiculita. 2. anfifílico. 3. oxihidróxido de nióbio. 4. esterificação. 5. cetalização. I. Guedes, Ana Paula de Melo Alves. II. Título.

UFPB/BC

“Nada na vida deve ser temido, só deve ser entendido. Agora é a hora de entender mais, para que possamos ter menos medo.”

Marie Curie (1867 – 1934)

DEDICATÓRIA

*A Deus, por me conceder sabedoria.
A Anunciada e Tomé,
por toda dedicação e esforço durante toda minha vida.
A Ramon, pelo amor,
cumplicidade, apoio e paciência incondicional.*

AGRADECIMENTOS

“Gratidão é o segredo. Tanto pelas coisas boas que aconteceram, quanto pelas coisas que no final viraram lições.” - Autor desconhecido.

- ❖ A meu Deus e Senhor, que me deu o dom da vida, força e luz para seguir todos os dias e vencer todas as batalhas. Obrigada meu Pai por ser meu sustento e minha luz em cada passo da minha jornada. A minha Mãezinha do Céu, por ser minha intercessora, obrigada por me fazer sentir tua presença me confortando sempre.
- ❖ Aos meus amados pais, Anunciada Rosendo e Severino Tomé, serei grata até o fim dos meus dias, por todo amor, por toda dedicação, pelos sacrifícios que passamos para hoje chegarmos aqui, pelo apoio e incentivo. Eu amo vocês e tenho o maior orgulho e a maior honra em ser filha de vocês. Tudo isso é por nós.
- ❖ A meu melhor amigo, marido, e companheiro de vida, Ramon Miranda, eu não sei como teria enfrentando tanta coisa sem você do meu lado. Obrigada por me aguentar mesmo nos dias mais difíceis, por me dar seu amor, colo, carinho, por sempre me incentivar e acreditar em mim. Eu te amo e estou contigo para o que der e vier.
- ❖ A minha irmã, amiga, parceira, meu orgulho, Elizabeth Rosendo. Eu sou tão feliz de dividir contigo essa jornada da vida. Obrigada por tudo, te amo. E a minha madrinha Elisanjela Rosendo, por ser mais que madrinha, ser uma segunda mãe pra mim, por ser aquele ser de luz que Deus coloca na nossa trajetória e que amo com todo meu coração.
- ❖ A minha imensa e amada família, meus avôs Antônia (D. Toinha), João e Tomé (in memorian), minha vó Iraci, meus tios e tias, primos e primas, aos meus padrinhos Antonieta, Antônio, Auxiliadora e Beth Borba, vocês são à base da minha existência, obrigada por serem sempre tão presentes, por torcerem, chorarem e se alegrarem comigo. Aos meus afilhados Jonas, Maria Alice, Maria Clara, Matheus Henrique e Vinícius por serem alegria na minha vida e razão de muitos dos meus sorrisos.
- ❖ Aos meus amigos queridos, Adriele, Cláudia, Clara, Igor, Jean (meu cunhado querido), Jéssica, Luiz Paulo, Rafael (in memoriam) e Tatiane, obrigado por serem presentes de Deus na minha vida.
- ❖ A minha orientadora, Prof^a Dr^a Ana Paula, por quem tenho grande admiração. Obrigada por ter me dado um voto de confiança, por ter acredito em mim para o desenvolvimento desse projeto. Obrigada pela compreensão, apoio e incentivo. É um prazer trabalhar com a senhora e poder conhecer também o ser humano maravilhoso que és.
- ❖ A minha coorientadora Dr^a Danniely (Danny), a quem tenho um carinho enorme. Obrigada por me ajudar desde o início da minha jornada na pesquisa e também por ser um abraço amigo em momentos difíceis da jornada.

- ❖ Um agradecimento especial a Prof^a Dr^a Ieda Maria, a quem sou grata não só pela contribuição no meu trajeto profissional, mas também pessoal, por ter me apoiado e me ajudado nas turbulências do caminho. Em nome dela agradeço a todos os professores que passaram pelo meu caminho do ensino infantil a pós-graduação.
- ❖ Aos amigos que a pós-graduação me trouxe e que levo para vida, Adervando (Kiko), Adriana, Ana Zélia, Deoclécio, Gilmário (Neen), Marcella, Nayara, Rayssa e minha parceira de jornada Vanessa, a vocês obrigada pelo carinho, apoio, preocupação e acolhimento, por dividirem os sorrisos e as lágrimas, agradeço por ter vocês na minha vida e por serem luz nessa trajetória.
- ❖ A todos os colegas do NPE-LACOM: Alex, Ana Rita, André, Anderson, Denise, Dr^a Márcia Rejane, Graycy, Gabi, Ícaro, Jordan, Juliana, Laís, Leo, Luiz Humberto, Luzia, Mariana, Maristela, Nadja, Rafael (pela disponibilidade de sempre), Raquel, Suellen, Thiago e Whanderson, pelo apoio nessa caminhada. Aos funcionários do LACOM Fernando e Josilda (D. Jô).
- ❖ Aos professores da banca de defesa e de qualificação, Prof^a Dr^a Marta Célia, Prof^a Dr^a Maria Gardênnia, Prof^o Dr^o Claudio Gabriel e Prof^o Dr^o Ary Maia, obrigada pelas contribuições dadas a este trabalho.
- ❖ Aos que fazem o PPGQ. Ao Marcos, que sempre esteve disposto a nos ajudar e todos os professores que lutam por uma educação pública e de qualidade.
- ❖ Ao LASOM, na pessoa do Prof^o Dr^o Claudio Gabriel, onde foram realizadas as reações de cetalização e ao Rhuan pela ajuda e suporte no laboratório. Obrigada por nos abrir as portas e está sempre a disposição em nos auxiliar nesse trabalho.
- ❖ Ao Lucas (LAMAB – CT – UFPB) pelas análises de Potencial Zeta.
- ❖ Ao Victor Hugo (LCCQS – UFPB) pelas análises de cromatografia gasosa.
- ❖ A Elania Maria Fernandes (Central Analítica – UFRN) e Nayara Pinheiro, pelas análises de RMN ¹H e ¹³C.
- ❖ Ao LABPEMOL – UFRN pelas análises de DRX.
- ❖ Ao LSR – CT – UFPB pelas análises termogravimétricas e de MEV.
- ❖ Ao CNPq pela bolsa de pesquisa.

Sonhar, viver, e todo dia agradecer.

RESUMO

Argilas e argilominerais como suporte para óxidos metálicos vêm sendo obtidos, uma vez que nesses sistemas há um aumento dos sítios disponíveis para aplicação em reações de catálise, oxidação, fotocatálise, etc. Entre os óxidos, os de nióbio tem despertado interesse dos pesquisadores por apresentarem excelentes propriedades catalíticas e oxidativas, além de serem abundantes no Brasil. Neste cenário, o presente trabalho teve como objetivo sintetizar compósitos de oxihidróxido de nióbio suportados em vermiculita com caráter anfílico, que foram aplicados na esterificação do ácido graxo e na cetalização do glicerol. O glicerol é um polialcool obtido como subproduto da produção do biodiesel e corresponde a cerca de 10% em massa de todo óleo processado. O excesso de glicerol no mercado pode torna-lo um passivo ambiental e acarretar danos à natureza. No caso das duas reações estudadas seria reduzido à quantidade de glicerol que hoje é incinerada por falta de utilização. Os compósitos foram preparados através do método de precipitação-deposição. Em seguida, foram caracterizados por difratometria de Raio-X (DRX), espectroscopia de absorção do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TG), espectroscopia Raman, espectroscopia no UV-Visível, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e potencial zeta. Os testes de esterificação do ácido oleico indicaram a formação esperada do oleato de metila, confirmadas através de FTIR, RMN ^1H e ^{13}C e quantificadas por análise titulométrica, chegando a percentuais de conversão de 82% e 97%. Os testes de cetalização do glicerol indicaram a formação esperada do solketal, obtidos isoladamente, confirmados por FTIR, RMN ^1H e ^{13}C , cromatografia de camada delgada e CG-FID, com rendimento percentual de produto isolado variando entre 86% e 92%. Os resultados demonstraram que compósitos de oxihidróxido de nióbio suportado em vermiculita anfílica são bons catalisadores para reações de interesse industrial e que envolvem o glicerol.

Palavras – chave: vermiculita, anfílico, oxihidróxido de nióbio, esterificação, cetalização.

ABSTRACT

The use of clays and clays minerals as a support for metal oxides has been frequently performed due to an increase in the quantity of available reactive sites for application in catalysis, oxidation, photocatalysis, etc. Among the oxides, the niobium oxides have arisen as important materials for researchers because of their excellent catalytic and oxidative properties, besides the great abundance of niobium in Brazil. In this scenario, the objective of this present work was to synthesize, by the precipitation-deposition method, niobium oxyhydroxide composites supported in vermiculite with amphiphilic character, with application in the fatty acid esterification and the glycerol ketalization. Glycerol is a polyalcohol obtained as a byproduct of biodiesel production and corresponds to about 10% by weight of all processed oil. Excess glycerol in the market can make it an environmental liability and cause damage to nature. In the case of the two reactions studied would be reduced to the amount of glycerol that is incinerated today due to lack of use. The composites were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, thermogravimetric (TG) spectroscopy, Raman spectroscopy, UV-Visible spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and zeta potential. Tests for the oleic acid esterification indicated the production of methyl oleate, which was expected and confirmed by FTIR, ¹H and ¹³C NMR and quantified by titration analysis, reaching 82% and 97% of conversion. Glycerol ketalization tests indicated the expected formation of solketal, confirmed by FTIR, ¹H and ¹³C NMR, thin layer chromatography and CG-FID, leading to 86% and 92% of conversion of the isolated product. The results demonstrated that niobium oxyhydroxide composites supported on amphiphilic vermiculite are good catalysts for possible industrial reactions involving the glycerol.

Key words: vermiculite, amphiphilic, niobium oxyhydroxide, esterification, ketalization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Modelo estrutural da meia célula da vermiculita.	26
Figura 2. Esquema de organofilização em argilas e argilominerais lamelares.....	30
Figura 3. Molécula de surfactante.	31
Figura 4. Estrutura do oxihidróxido de nióbio.	34
Figura 5. Estrutura geral da reação de acetalização do glicerol.	36
Figura 6. Estrutura geral da reação de cetalização do glicerol.	37
Figura 7. Reação de esterificação de um ácido graxo.	38
Figura 8. Vermiculita sódica não moída (a) e moída com granulometria malha 100 (b)....	43
Figura 9. Fluxograma do procedimento de preparação da vermiculita sódica.	43
Figura 10. Fluxograma do procedimento da preparação da vermiculita organofílica.	44
Figura 11. Fluxograma do procedimento da preparação do material VNb	45
Figura 12. Oxihidróxido de nióbio (a) sólido e (b) em solução.	45
Figura 13. Fluxograma do procedimento da preparação do oxihidróxido de nióbio.	46
Figura 14. Fluxograma do procedimento do oxihidróxido de nióbio organofílico.	46
Figura 15. Fluxograma do procedimento da preparação dos catalisadores D0, D1 e D2 ..	47
Figura 16. Proposta do catalisador anfifílico de NbO_2OH suportado em vermiculita.	48
Figura 17. Reação de esterificação do ácido oleico com etanol.	51
Figura 18. Difratograma de Raio – X da vermiculita sódica.....	56
Figura 19. Difratograma de Raio - X da vermiculita organofílica.	57
Figura 20. Difratograma de Raio - X do material VNb.....	58
Figura 21. Difratograma de Raio - X dos catalisadores D0 e D2.....	58
Figura 22. Difratograma de Raio - X do catalisador D1.	59
Figura 23. Difratograma de Raio-X dos compostos de nióbio, NbO_2OH e Nborg.	59
Figura 24. Modelo proposto para o catalisador D0, com base no difratograma de Raio-X.60	
Figura 25. Modelo proposto para o catalisador D2, com base no difratograma de Raio-X.60	
Figura 26. Modelo proposto para o catalisador D1, com base no difratograma de Raio-X.61	
Figura 27. Curvas termogravimétricas da (a) vermiculita sódica, (b) vermiculita organofílica.....	61
Figura 28. Curvas termogravimétricas do (a) oxihidróxido de nióbio e (b) oxihidróxido de nióbio anfifílico	64
Figura 29. Curvas termogravimétricas dos catalisadores (a) D0, (b) D2 e (c) D1.	65

Figura 30. Curvas das medidas de potencial Zeta para os suportes (a) VNa, (b) VNb e (c) Vorg.....	66
Figura 31. Interação da superfície dos suportes com a fonte precursora de nióbio.....	68
Figura 32. Micrografia eletrônica de varredura do catalisador D0.....	69
Figura 33. Micrografia do catalisador D1.	70
Figura 34. Micrografia eletrônica de varredura do catalisador D2.....	70
Figura 35. Micrografia eletrônica de varredura dos catalisador D0, D1 e D2.	71
Figura 36. Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier dos materiais na região de 4000 – 2000 cm ⁻¹	71
Figura 37. Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier dos materiais na região de 2000 – 500 cm ⁻¹	72
Figura 38. Espectros Raman (a) dos suportes VNa, Vorg e VNb, (b) do oxidróxido de nióbio (NbO ₂ OH) e do oxidróxido de nióbio organofílico (Nb _{org}) e (c) dos compósitos D0, D2 e D1.....	74
Figura 39. Espectros de absorbância de UV-Vis RD dos materiais.....	76
Figura 40. FTIR do ácido oleico e dos produtos da reação com todos os materiais, no sistema.....	77
Figura 41. FTIR do ácido oleico e dos produtos da reação com os catalisadores D0, D1 e D2, no sistema com etanol.....	78
Figura 42. FTIR do ácido oleico e dos produtos da reação com os catalisadores D0 e D2, no sistema com butanol.	80
Figura 43. Espectros de RMN ¹ H do oleato de metila obtido na reação com os catalisadores D0 e D2 (CDCl ₃ , 500 MHZ).	81
Figura 44. Espectros de RMN ¹³ C do oleato de metila obtido na reação com os catalisadores D0 e D2 (CDCl ₃ , 500 MHZ).....	82
Figura 45. FTIR do ácido oleico e dos produtos da reação com os catalisadores D0 e D2, no sistema com butanol nos testes de reuso.	83
Figura 46. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier – FTIR dos produtos reacionais e do solketal comercial.	84
Figura 47. Reação de hidrólise do solketal.....	85
Figura 48. Espectros de RMN ¹ H do solketal obtido na reação com os catalisadores D0 e D2 (CDCl ₃ , 500 MHZ).	86
Figura 49. Espectros de RMN ¹³ C do solketal obtido na reação com os catalisadores D0 e D2 (CDCl ₃ , 500 MHZ).	87

Figura 50. Cromatografias do solketal comercial e do solketal obtido pela reação usando o catalisador D0.....	88
Figura 51. Cromatografia do solvente DCM.....	88
Figura 52. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier – FTIR do produto reacional obtido do teste de reuso e do solketal comercial.....	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Faixas de temperatura e suas respectivas perdas de massas para a vermiculita sódica, a vermiculita organofílica e o compósito vermiculita-nióbio de acordo com os resultados de termogravimetria.....	62
Tabela 2. Faixas de temperatura e suas respectivas perdas de massas para o oxihidróxido de nióbio e o oxihidróxido de nióbio organofílico de acordo com os resultados de termogravimetria.....	64
Tabela 3. Faixas de temperatura e suas respectivas perdas de massas para os catalisadores (a) D0, (b) D2 e (c) D1 de acordo com os resultados de termogravimetria.....	64
Tabela 4. Testes realizados utilizando ácido oleico + etanol, com todos os catalisadores a uma temperatura de 55 °C.....	78
Tabela 5. Rendimento percentual dos produtos isolados obtidos das reações de cetalização.....	84

LISTA DE SIGLAS

- CBMM** – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
- CCD** – Cromatografia de Camada Delgada
- CG – FID** – Cromatografia Gasosa com detector por ionização em chama
- CTAB** – Brometo de cetiltrimetilamônio
- CTC** – Capacidade de troca catiônica
- D0** – Vermiculita organofílica modificada com nióbio
- D1** – Vermiculita modificada com nióbio e surfactante em uma etapa (one pote)
- D2** – Vermiculita modificada com nióbio e surfactante em duas etapas
- DAC** – Cloreto de dodecilamônio
- DCM** - Diclorometano
- DP** – Método de deposição – precipitação
- DRX** – Difratograma de Raio – X
- DTG** - “Derivative thermogravimetry” – Termogravimetria derivada
- FTIR** – Espectroscopia de absorção do infravermelho por transformada de Fourier
- IUPAC** - “International Union of Pure and Applied Chemistry” – União Internacional da Química Pura e Aplicada
- MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura
- NbO₂OH** – Oxihidróxido de nióbio
- Nborg** – Oxihidróxido de nióbio organofílico
- PCZ** – Ponto de Carga Zero
- RF** – Fator de Retenção
- RMN** ¹³C – Ressonância Magnética Nuclear de carbono
- RMN** ¹H – Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio
- TG** - Análise Termogravimétrica
- UV – Vis RD** – Espectroscopia de UV-Vis por Refletância Difusa
- VNa** – Vermiculita sódica
- VNb** – Vermiculita modificada com nióbio
- Vorg** – Vermiculita organofílica

Sumário

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVO	21
2.1	Objetivos Específicos	21
3	REFERENCIAL TEÓRICO	23
3.1	Catalisadores suportados	23
3.1.1	Métodos de dispersão de metais na preparação de catalisadores suportados	24
3.1.1.1	Método de coprecipitação	24
3.1.1.2	Método de precipitação – deposição	24
3.1.1.3	Método de impregnação	25
3.2	Argilas e argilominerais como suporte	25
3.2.1	Vermiculita	26
3.3	Modificação química em argilas e argilominerais	28
3.3.1	Organofilização	29
3.2.3	Surfactantes	31
3.4	Óxidos de nióbio	32
3.4.1	Oxihidróxido de nióbio	33
3.5	Catálise ácida	34
3.5.1	Reação de cetalização	36
3.5.2	Reação de esterificação	38
4	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	42
4.1	Reagentes	42
4.2	Preparação dos materiais e síntese dos catalisadores	42
4.2.1	Preparação da vermiculita sódica (VNa)	42
4.2.2	Síntese da vermiculita organofílica	44
4.2.3	Síntese do material VNb	44
4.2.4	Síntese o oxihidróxido de nióbio e do oxihidróxido de nióbio organofílico	45
4.2.5	Síntese dos catalisadores D0, D1 e D2	47

4.3 Caracterização dos materiais	48
4.3.1 Difratometria de raios-X (DRX).....	48
4.3.2 Análise termogravimétrica (TG/DTG)	48
4.3.3 Medida de potencial Zeta	49
4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	49
4.3.5 Espectroscopia de absorção do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	49
4.3.6 Espectroscopia RAMAN	50
4.3.7 Espectroscopia do UV-Visível por reflectância difusa	50
4.4 Aplicações	50
4.4.1 Testes de esterificação.....	50
4.4.2 Testes de cetalização	52
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1 Caracterização dos materiais	56
5.1.1 Difratograma de Raio-X (DRX)	56
5.1.2 Análise termogravimétrica	61
5.1.3 Medida de potencial Zeta	66
5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	68
5.1.5 Espectroscopia de absorção do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	71
5.1.6 Espectroscopia Raman	73
5.1.7 Espectroscopia do UV-Visível por reflectância difusa (UV-Vis RD)	75
5.2 Aplicações	77
5.2.1 Investigação da atividade catalítica de D0, D1 e D2 - Testes de esterificação	77
5.2.2 Investigação da atividade catalítica de D0, D1 e D2 - Testes de cetalização.....	84
6 CONCLUSÕES	91
7 PERSPECTIVAS FUTURAS.....	92
REFERÊNCIAS	93

Capítulo I

*Introdução e
Objetivos*

1 INTRODUÇÃO

A catálise é de extrema importância para a indústria química, cerca de 80% dos produtos químicos industriais passam por pelo menos uma etapa, em sua fabricação, por um processo catalítico (BERNARDO-GUSMÃO; PERGHER; SANTOS, 2017). O mercado global de catalisadores, incluindo sua regeneração, girou em torno de 25 bilhões de dólares em 2014, com uma projeção de crescimento anual de cerca de 4% até 2024 (SUBRAMANIAN, 2015). A utilização de processos catalíticos constitui um dos doze princípios da Química Verde, mas correlaciona-se intimamente com vários outros tais como: maior seletividade atômica, economia de energia e rotas sintéticas mais curtas (SHELDON, 2016).

A busca por catalisadores com propriedades específicas para determinadas condições reacionais tem direcionado os grupos de pesquisa para síntese de novos catalisadores. Uma propriedade que ganha destaque é o caráter anfifílico do catalisador, ou seja, que ele seja capaz de interagir entre dois meios com polaridades distintas, ficando localizado na interface entre os meios (DE OLIVEIRA et al., 2014), protegendo os sítios ativos da desativação, por compostos como a água ou outros que possam vir ser formados nas reações.

Diversos tipos de sílicas e aluminossilicatos estão sendo aplicados atualmente na catálise, como exemplo, as zeólicas, MCM-41, SBA-15, argilas, entre outros. Entre os aluminossilicatos, as argilas naturais destacam-se por serem materiais interessantes, que apresentam características como serem materiais sustentáveis, abundantes na crosta terrestre, apresenta alta capacidade de troca catiônica e possuem baixo valor comercial (BATISTA, 2014). Entre as argilas e argilominerais mais exploradas para pesquisa, pode-se citar a vermiculita, um aluminossilicato de alumínio, ferro e magnésio, formada por alteração hidrotermal de minerais como mica e biotita (HONGO et al., 2012). No Brasil, as reservas desse argilomineral localizam-se nos estados de Goiás, Pernambuco, Paraíba e Bahia (PAULA, 2013).

A vermiculita tem sido apresentada na literatura para utilização como adsorvente e catalisador, especialmente por sua elevada capacidade de troca catiônica, causada por substituições isomórficas entre as camadas octaédricas e tetraédricas. Contudo, em alguns casos, a alta capacidade de troca catiônica (CTC) não é suficiente para a retirada de poluentes e modificações são necessárias na sua estrutura, tais como: calcinação, organofilização, pilarização, tratamentos com ácidos inorgânicos fortes e inserção de óxidos sobre a sua

superfície para a formação de materiais compósitos, a fim de melhorar a eficiência da vermiculita como catalisador e/ou adsorvente (LIU et al., 2014).

A incorporação de óxidos metálicos com a proposta de formação de materiais compósitos está entre as modificações que podem ser feitas na vermiculita, e é importante, pois atrela as propriedades de dois materiais distintos, podendo assim desenvolver um material que atuaria como um bom adsorvente e/ou catalisador. No entanto, poucos estudos usando como fase ativa o oxihidróxido de nióbio (NbO_2OH) são encontrados na literatura (ARAÚJO, 2016; BATISTA et al., 2017; CASTRO, 2017).

Fatores socioeconômicos, políticos e principalmente ambientais, aliados ao desenvolvimento tecnológico, têm despertado interesse na utilização de insumos renováveis que substituam ao menos parcialmente o uso de combustíveis fósseis. Entre os vários tipos de combustíveis renováveis, os biocombustíveis líquidos, como bioetanol e biodiesel tem sido de grande destaque como alternativas para substituir combustíveis usados no setor de transporte, como gasolina e diesel (HOSSEINZADEH-BANDBAFHA et al., 2018).

Um dos ésteres muito importantes na literatura é o biodiesel, que é um combustível renovável, obtido através das reações de esterificação que consiste na conversão de ácidos graxos livres, presentes no óleo vegetal ou na gordura animal com álcoois de cadeira curta utilizando catalisadores ácidos, em alquil ésteres, tendo como subproduto da reação a água (KNOTHE et al., 2006; OLIVEIRA, 2014), ou através da reação de transesterificação de óleos vegetais com álcoois (metanol e etanol), através de um catalisador básico (OLIVEIRA, 2014). O aumento na produção destes ésteres ocasiona um excesso de glicerol no mercado, uma vez que é o principal subproduto obtido, um valor de aproximadamente 10% em massa do valor do biodiesel produzido (BEATRIZ; ARAÚJO; DE LIMA, 2011; CASTRO, 2017; PEITER et al., 2016). No Brasil, o glicerol gerado na produção do biodiesel, chamado de glicerina loira, possui baixo valor agregado, podendo se tornar até mesmo um passivo ambiental, esse subproduto não é completamente absorvido pelo mercado e os custos com o seu refinamento são bastante onerosos (CASTRO, 2017). Como forma de minimizar o desperdício desse produto, tem crescido o incentivo a pesquisa e o desenvolvimento na geração de vários produtos e processos a partir do glicerol.

A conversão do glicerol pode ser realizada por meio de diversas reações catalíticas como: a desidratação, a oxidação, a hidrogenólise, acetilação, acetalização e a reforma a vapor do glicerol (MANJUNATHAN et al., 2015). Dentre essas reações, a reação de cetalização, tem chamado atenção pela possibilidade da aplicação dos produtos formados como aditivos para combustíveis. Para que essa reação ocorra de forma rápida e com um rendimento

satisfatório é necessário o uso de catálise homogênea ou heterogênea ácida (CASTRO, 2017). Por esse motivo os catalisadores ácidos a serem aplicados necessitam de um estudo mais detalhado.

Neste contexto, o trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar novos materiais compostos de oxihidróxido de nióbio/vermiculita/surfactante, por diferentes rotas de síntese a fim de obter materiais com características anfifílicas. Pretende-se avaliar a eficiência catalítica dos novos catalisadores tanto na esterificação de ácidos graxos, a fim de obter o biodiesel, tendo a água, e não o glicerol como subproduto, ao mesmo tempo em que visa tratar o glicerol que ainda venha a ser produzido das reações de transesterificação, através da conversão de glicerol em solketal.

2 OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo geral a síntese e o estudo de novos catalisadores de nióbio suportados em vermiculita, com propriedades anfífilicas, para aplicação em reações orgânicas, que ocorrem via catálise ácida, como a cetalização do glicerol e a esterificação do ácido oleico na geração de produtos com maior valor agregado.

2.1 Objetivos Específicos

- Sintetizar catalisadores com fase ativa de oxihidróxido de nióbio, suportados em vermiculita natural modificada através da inserção de agentes surfactantes;
- Avaliar a influência de rotas de síntese diversas nas características estruturais e na atividade catalítica dos catalisadores.
- Aplicar os catalisadores sintetizados em reações que ocorrem via catálise ácida, como a cetalização do glicerol e a esterificação do ácido oleico;
- Realizar testes de reutilização e regeneração dos catalisadores que apresentarem melhor atividade catalítica.

Capítulo II

Referencial

teórico

3 REFERENCIAL TEÓRICO

Os processos catalíticos heterogêneos são bastante empregados na indústria química, e acontecem quando catalisadores e reagentes estão em fases diferentes. A catálise heterogênea possui algumas vantagens em relação à homogênea, como a facilidade em separar o catalisador do meio reacional e reutilizá-lo (SILVA; RODRIGUES; NONO, 2008). A atividade catalítica de um catalisador heterogêneo comumente está ligada com a sua área específica, diâmetro de poro e com os sítios ácidos, básicos, metálicos e oxidantes encontrados na sua superfície (ÖZKAR, 2009).

A busca por catalisadores com propriedades específicas para determinadas condições reacionais tem direcionado os estudos para síntese de novos catalisadores, e uma dessas propriedades é que o catalisador possua caráter anfílico, ou seja, consiga interagir entre dois meios com polaridades distintas, ficando localizado na interface entre os meios (DE OLIVEIRA et al., 2014), protegendo os sítios ácidos da desativação por compostos como a água, que podem vir a ser formada na reação. A partir dessa reflexão, segue o referencial teórico utilizado nesse trabalho.

3.1 Catalisadores suportados

Os catalisadores sólidos podem ser classificados como catalisadores mássicos ou suportados, e há ainda um terceiro tipo que é o catalisador aglomerado. Os catalisadores mássicos são um conglomerado formado de grãos da fase ativa pura ou quase pura, onde as composições da superfície e do interior das partículas são pouco distintas ou, pelo menos, tem natureza química semelhante e toda a sua massa é constituída por substâncias ativas. Os catalisadores aglomerados são constituídos por uma mistura de suporte e massa ativa, em geral obtida por precipitação - deposição sendo a fase ativa altamente dispersa em todo o sistema e não somente na superfície (SCHMAL, 2011). Já os catalisadores suportados são aqueles onde a natureza da superfície das partículas contendo a fase ativa é quimicamente diferente do interior. De maneira geral o suporte não é uma fase ativa, entretanto serve para aumentar a área e dispersar a fase ativa, que pode ser um metal ou óxido metálico. O interior ou suporte é geralmente um composto que sozinho não pode fazer a transformação química desejada. O uso de um suporte ou carreador para a fase ativa metálica, a qual na maioria das vezes é de valor comercial elevado, confere ao catalisador porosidade, maior resistência mecânica e proporciona uma maior distribuição da fase ativa, possibilitando a obtenção de uma maior área superficial ativa (MEZALIRA, 2007). O tamanho das partículas do metal e

sua localização no suporte (superfície externa ou interior de poros) afetam as propriedades e as performances do catalisador, onde um aumento da dispersão metálica com decréscimo do tamanho da partícula geralmente resulta em maior atividade catalítica. Se o suporte for inativo do ponto de vista catalítico, o catalisador será dito monofuncional e, se ativo, o catalisador será bifuncional.

3.1.1 Métodos de dispersão de metais na preparação de catalisadores suportados

O processo de preparação de um catalisador requer um conhecimento básico dos fenômenos químicos, físico-químicos e de engenharia de processos. O preparo de um catalisador envolve duas etapas, não independentes, a primeira envolvendo os fenômenos químicos, reações e cinética e a segunda envolve os processos de tratamento térmico (SCHMAL, 2011).

No caso dos catalisadores suportados, os mesmos são constituídos de duas fases, sendo uma fase o suporte e a outra o material ativo. Os catalisadores suportados podem ser obtidos pelos métodos de coprecipitação, deposição-precipitação ou impregnação.

3.1.1.1 Método de coprecipitação

O método de coprecipitação consiste em um precipitado com duas fases ativas, partindo de dois precursores diferentes e um agente precipitante (SCHMAL, 2011). É um método simples, que não apresenta muitas etapas e as mesmas são simples de serem realizadas. Contudo, é possível que algumas partículas de metal ou óxido metálico fiquem encravadas dentro do suporte, ficando assim indisponíveis para catalisar a reação desejada (OLIVEIRA, 2009).

3.1.1.2 Método de precipitação – deposição

O método de precipitação – deposição (DP) é um método híbrido, onde se utiliza suportes em pó que podem ser adicionados à solução precipitante, onde o suporte fica em suspensão, sobre a qual será depositada o agente precipitante. Esse método permite a obtenção de fases ativas superficiais homogêneas e altamente dispersas. Essa preparação precisa considerar alguns parâmetros, como o pH da solução e da superfície externa do suporte. É importante que a etapa de nucleação ocorra sobre o suporte e não na solução, gerando assim pequenos cristais superficiais distribuídos de forma homogênea, e impedindo o crescimento de grandes cristais. Por esse motivo a adição do agente precipitante deve ser feita lentamente

e com forte agitação da solução. Esse método é visto como o mais adequado quando se deseja obter distribuição de pequenos cristais sobre suportes predefinidos ou pré-moldados (SCHMAL, 2011).

3.1.1.3 Método de impregnação

O método de impregnação consiste em partir de uma solução do metal com concentração suficiente para atingir determinado teor sobre um suporte, variando tempo, temperatura e pH, a fim de adsorver a fase ativa, de modo que após a secagem e calcinação o metal esteja fixado e estável. Neste método o suporte pode ser inerte ou parcialmente ativo, desde que apresente propriedades bem definidas, o mais importante é que seja pré-moldado ou extrudado, impregnando-se o precursor sobre o mesmo. Neste caso, a impregnação é feita com uma solução buscando preencher os poros, precisando para tanto, conhecer previamente o tamanho dos mesmos (SCHMAL, 2011).

3.2 Argilas e argilominerais como suporte

Entre as décadas de 1980 e 1990, houve um grande aumento na utilização de reagentes e catalisadores suportados. As vantagens destes catalisadores incluem baixo custo, alta reatividade e a facilidade para purificação dos produtos da reação, uma vez que é formado um sistema heterogêneo (BRIGATTI et al., 2013).

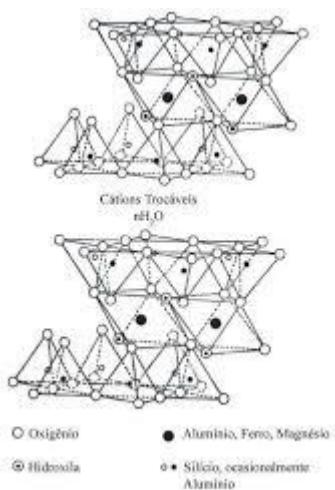
Propriedades como área superficial relativamente alta, estrutura cristalina e composição química adequada, dentre outras, permite que os sítios ativos sejam expostos na maior área possível e consequentemente aumentar a atividade do catalisador (MEZALIRA, 2007). Tais propriedades fazem com que as argilas sejam apropriadas para o uso como suportes, pois possuem uma área específica geralmente mediana, por sua estrutura cristalina e sua porosidade que podem ser alteradas de forma controlada através de tratamentos químicos, obtendo-se assim materiais mais apropriados para o uso como catalisadores. (BERGAYA; LAGALY, 2013; BRIGATTI et al., 2013).

No uso de argilas como suporte, há a possibilidade da adsorção do componente ativo sobre a superfície externa do suporte, em vez de ser meramente encapsulados como um catalisador intercalado, sendo assim não são observadas mudanças notáveis nas distâncias interlamelares. Nesse caso, a espécie ativa pode ser imobilizada através de ligações químicas ou interações mais fracas, tais como: ligações de hidrogênio, efeito doador-aceitador e adsorção física (BRIGATTI et al., 2006).

3.2.1 Vermiculita

A vermiculita é um silicato hidratado de formato lamelar contendo quantidades variáveis de magnésio, alumínio e ferro, que possui meia fórmula $[(\text{Mg,Fe})_3(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, faz parte do grupo dos argilominerais que tem estrutura cristalina do tipo 2:1, com duas folhas de tetraedros de silício tetracoordenado e uma folha de octaedros de alumínio hexacoordenado entre elas, como visto na Figura 1, que pode ser dioctaédrica, mas predominantemente trioctaédrica (BRIGATTI et al., 2013; UGARTE; SAMPAIO; FRANÇA, 2008).

Figura 1. Modelo estrutural da meia célula da vermiculita.



Fonte: PERALTA (2009)

A vermiculita em sua estrutura apresenta moléculas de água entre suas lamelas, o que favorece a obtenção de espaçamentos basais da ordem de 1,4nm, a depender da sua hidratação. As folhas octaédricas e tetraédricas são constituídas por íons oxigênio e íons hidroxila, ao redor de pequenos cátions, principalmente Si^{+4} e Al^{+3} nos grupos tetraédricos, e Al^{+3} ou Mg^{+2} nos grupos octaédricos (UGARTE; SAMPAIO; FRANÇA, 2005).

A vermiculita pode derivar da biotita, flogopita e outros minerais pelo processo de intemperismo, alterações hidrotérmicas de baixa temperatura e de troca catiônica, fazendo com que ela apresente minerais interestratificados em sua estrutura, gerando modificações durante o passar do tempo para a sua formação (UGARTE; SAMPAIO; FRANÇA, 2005). A biotita possui composição estrutural semelhante a da vermiculita, sendo um argilomineral

lamelar do tipo 2:1, mas apresenta composição interlamelar diferente, contendo apenas cátions de potássio (K^+) não hidratados como compensadores de cargas presentes nas lamelas.

A vermiculita é um argilomineral utilizado nas mais diversas aplicações, desde a construção civil, usada como isolante térmico e acústico de paredes e agregados leves para concreto, na agricultura para germinação de sementes e condicionador de solos ácidos e argilosos e na indústria da adsorção de óleos, pesticidas e metais pesados. O Brasil possui cerca de 10% das reservas mundiais de vermiculita, que estão concentradas, principalmente, nos estados da Paraíba, Goiás e Piauí. Em termos de produção do argilomineral, o Brasil ocupava em 2015, a quarta posição mundial, com cerca de 5% de toda produção, devido principalmente ao grande crescimento do setor nos últimos anos (ARAÚJO, 2016; OLIVEIRA, 2015). De acordo com o IBRAM, em seu relatório sobre a economia mineral do Brasil divulgado em 2018, segundo estudos da USGS (2015) a vermiculita ocupava a terceira colocação dos minerais mais exportados pelo Brasil, ficando atrás apenas do nióbio e dos minérios de ferro (IBRAM, 2018).

Dois tipos de argilominerais existem associados à vermiculita, a vermiculita trioctaédrica e dioctaédrica. Uma vez que uma célula unitária com seis sítios octaédricos possui todos os seus sítios ocupados por cátions de Mg^{2+} , chama-se de vermiculita trioctaédrica, porém, quando ao invés do Mg^{2+} encontra-se Al^{3+} no lugar, somente dois terços dos sítios são ocupados devido íons de carga mais elevada do Al^{3+} , sendo assim chamada de vermiculita dioctaédrica.

As propriedades particulares das argilas, associadas à granulometria, tornam as mesmas objetos de estudo de diversos grupos de pesquisa por todo o mundo. Além das aplicações citadas anteriormente, os argilominerais também são estudados para utilização como catalisadores heterogêneos e suportes catalíticos (ARAÚJO, 2016; BATISTA et al., 2017; CHEN et al., 2010; GARRIDO-RAMÍREZ; THENG; MORA, 2010; HERNEY-RAMIREZ; VICENTE; MADEIRA, 2010; OLIVEIRA, 2015).

A vermiculita é atrativa para a catálise, por apresentar características necessárias para aplicações com rendimentos satisfatórios em algumas reações químicas muito empregadas na indústria, ou em modelos de processos reacionais ligados ao meio ambiente (OLIVEIRA, 2015). Entretanto, esse argilomineral pode sofrer modificações tanto por processos químicos quanto físicos, visando obter melhores propriedades catalíticas para ampliar as suas aplicações.

3.3 Modificação química em argilas e argilominerais

A modificação química das argilas permite o aperfeiçoamento de suas propriedades físico-químicas, agregando funcionalidades aos materiais para uso em diversos tipos de aplicações tecnológicas (BARUEL et al., 2018; BRITO, 2019; BRITO et al., 2018). Diversas propriedades destes materiais estão sendo exploradas e melhoradas por intermédio de modificações de naturezas diversas. Desta forma, as modificações físico-químicas, podem ser através da ativação ácida, tratamento térmico, troca iônica de espécies inorgânicas e orgânicas, por pilarização, silanização ou intercalação de espécies orgânicas (BARUEL et al., 2018).

A interação entre a estrutura do argilomineral e o agente modificador pode ocorrer por diferentes formas, como ligações covalentes, atrações eletrostáticas, ligações de hidrogênio, transferência de cargas, interação íon-dipolo, forças de Van der Waals, entre outras (RUIZ-HITZKY et al., 2005; BRITO, 2019) e o local da incorporação e/ou ponto de ligação desses agentes modificadores na estrutura das argilas também podem ser diferentes, como por exemplo na região interlamelar (através de troca iônica ou outro tipo de intercalação), na superfície carregada negativamente, nas regiões de bordas através dos grupos silanóis ou aluminóis, entre outros (LAGALY et al, 2013).

A ativação ácida é uma modificação química muito utilizada em argilominerais, visando tanto aplicações industriais quanto científicas. O processo de ativação consiste em tratar o sólido com um ácidos minerais, comumente HCl , H_2SO_4 ou HNO_3 . O principal intuito da ativação ácida é o aumento da área superficial do argilomineral, porosidade ou aumento de seus sítios ácidos (CARRADO; KOMADEL, 2009; SURENDRA et al., 2017; JAVED et al., 2018)

Outra modificação importante é o tratamento térmico, que modifica a estrutura dos argilominerais, e as diversas formas de aquecimento e resfriamento produzem efeitos distintos no material. O resfriamento da argila em temperaturas em torno de -5 °C faz com que a água de hidratação congele, em menores temperaturas -60 °C há formação de um filme que separa a superfície do mineral do gelo (MCELWEE; HELMY; FADEEV, 2005). Durante o aquecimento de argilas e argilominerais, diferentes reações termoquímicas ocorrem e a sequência de transição de fase e a composição das fases dependem do tipo e da composição das mesmas, assim como, do tratamento térmico (LI et al., 2009). Quando as argilas são submetidas a temperaturas acima de 1000 °C, comumente, a microestrutura final apresenta diferentes formas de cristais de mulita e grãos de quartzo não dissolvidos, dispersos na matriz

vítrea. A formação desta fase é influenciada pelas interações entre os diversos óxidos presentes na composição e pode ser afetada por qualquer variação no tratamento térmico. O tamanho e a forma dos cristais estão associados à fluidez da matriz líquida das quais estes precipitaram, a temperatura e a composição (GONÇALVES et al., 2014).

A modificação conhecida como pilarização de argilas é um método bastante usado em catálise heterogênea. Para tal é necessário que o material de partida seja uma esmectita, que apresente propriedades de troca iônica e inchamento, essenciais nesse processo. Argilas pilarizadas são materiais com estruturas abertas e rígidas obtidas pela intercalação de espécies volumosas nos espaços interlamelares, comumente apresentam altas áreas superficiais, superiores a $200 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$, grandes volumes de poro e tamanhos de poro ajustáveis, além de proverem acidez superficial forte e pilares de óxidos metálicos cataliticamente ativos (VICENTE; GIL; BERGAYA, 2013).

Outro método para modificação de argilas é a sua silanização. Neste método é utilizado um organosilano, contendo ao menos dois grupos reacionais, um que possa se condensar com os grupos hidroxila da argila, formando ligações covalentes entre o silano e os grupos funcionais presentes na superfície das lamelas do mineral, e outro grupo reacional que reagirá ou apresentará forte interação com o meio no qual a argila será incorporada. A reação de silanização é irreversível, diferentemente da troca catiônica, devido às ligações covalentes formadas entre a argila e o silano (BARUEL et al., 2018).

Por fim, uma modificação em argilas e argilominerais bastante difundida é a reação de troca catiônica, que envolve um processo reversível, onde um cátion presente em uma determinada solução pode ser trocado pelos íons de mesma carga presentes na região interlamelar de um determinado tipo de argila ou argilomineral (BERGAYA et al., 2013). Esse processo é controlado por difusão, estequiométrico, e em grande parte dos casos há seletividade de um cátion em detrimento de outro (BRIGATTI et al., 2013).

3.3.1 Organofilização

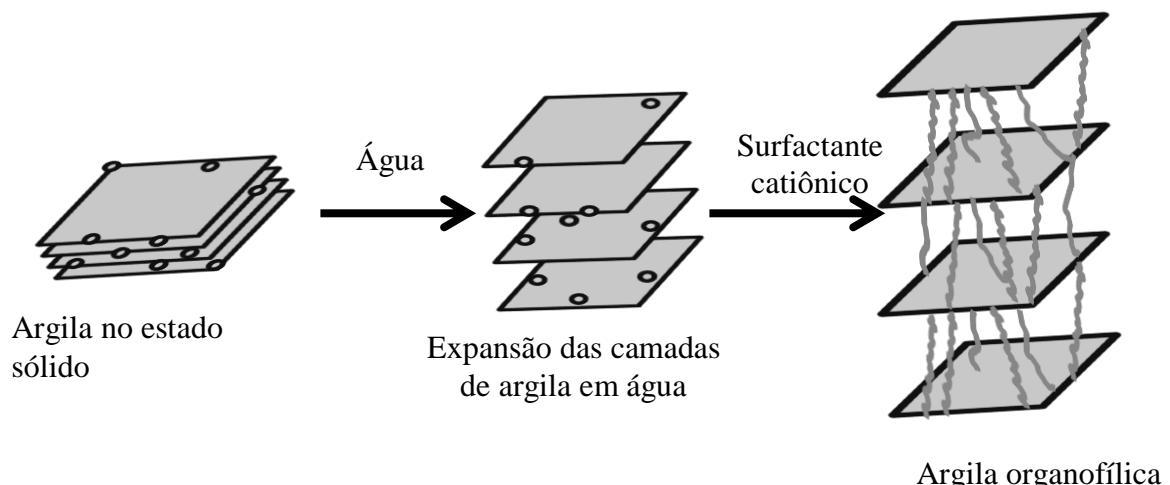
As argilas, de forma geral têm camadas expansivas, e entre essas camadas, existem cátions inorgânicos de forma a compensar a carga negativa dessas camadas. Esses cátions sofrem hidratação forte, tornando o espaço interlamelar das argilas hidrofílico. Assim sendo, as argilas naturais apresentam afinidade fraca com compostos orgânicos hidrofóbicos, sendo raramente usadas para a adsorção de poluentes orgânicos (SANTOS, 2016; ZHU et al., 2009).

O tratamento das argilas naturais com cátions orgânicos tem atraído interesse de pesquisadores, e um parâmetro importante que vem sendo estudado é o aumento do

espaçamento interlamelar (KOOLI; YAN, 2013). Uma das formas de aprimorar a afinidade com compostos orgânicos seria a troca de seus cátions inorgânicos por cátions orgânicos. De tal modo, as argilas organofílicas sintetizadas através desse tratamento são hidrofóbicas, uma vez que seus cátions orgânicos são fracamente hidratados, entretanto apresentam grande afinidade por compostos orgânicos (ZHU et al., 2014). A inserção do surfactante entre as camadas da argila aumenta a distância interlamelar e a afinidade com compostos orgânicos (NGUYEN, 2013).

As organofilização das argilas podem ser feitas utilizando diferentes surfactantes. A primeira forma seria usando um cátion orgânico que contenha pelo menos uma cadeia alquila longa e a segunda um cátion orgânico com radicais alquila pequenos e compactos (ZHU et al., 2014). O processo de modificação fundamenta-se na reação de troca de cátions Na^+ , Ca^{2+} ou K^+ pelo cátion orgânico presente na solução que está em contato com a argila (KOOLI; YAN, 2013) como mostra a Figura 2.

Figura 2. Esquema de organofilização em argilas e argilominerais lamelares.



Fonte: Adaptado de PAIVA; MORALES; DÍAZ, (2008).

O espaçamento basal da argila natural antes de ser modificada é menor quando comparada com a argila organofílica. Quando acontece a intercalação do surfactante entre as camadas da argila, transformam-se as propriedades de superfície de hidrofílica para hidrofóbica, além de aumentar o espaçamento basal显著mente, (ZHU et al., 2007). Tendo como base o espaço interlamelar ocupado pelo surfactante é possível propor vários modelos de como esses surfactantes estão intercalados (HE et al., 2006).

De acordo com Maia (2014), a monocamada e a bicamada são formadas normalmente quando o surfactante é constituído por íons de alquilamônio de cadeia curta, e o espaçamento basal é de aproximadamente 1,4 nm para monocamadas e de 1,8 nm para bicamadas. A

pseudo-tricamada são formadas por surfactante que apresentem pelo menos uma cadeia longa, e essa estrutura apresenta três camadas alquílicas torcidas com um espaçamento basal de aproximadamente 2,2 nm. Já o arranjo do tipo parafina é formado quando o surfactante é constituído de duas cadeias alquílicas longas.

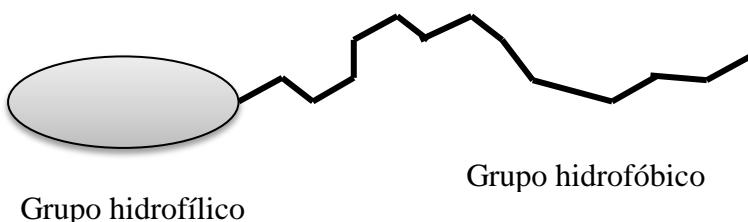
O espaçamento basal dessas estruturas aumenta linearmente com o comprimento das cadeias alquila (LAGALY; OGAWA; DÉKÁNY, 2013). O arranjo, além do tipo, também depende da concentração do surfactante. Concentrações diferentes do mesmo surfactante podem gerar arranjos diferentes (LOPES et al., 2010).

A inserção de surfactantes orgânicos no espaço interlamelar da argila expande entre o plano d002, que é característico da vermiculita. Existem alguns métodos de obtenção desse tipo de argila, um deles conduz-se em dispersar a argila em água quente, adicionar o surfactante sob agitação por um tempo, depois lavar e secar (LOPES et al., 2010).

3.2.3 Surfactantes

Os surfactantes são substâncias naturais ou sintéticas que se apresentam como moléculas anfifílicas, ou seja, moléculas que possuem em sua estrutura duas solubilidades diferentes associadas, sendo assim possuem duas regiões com características distintas: uma polar, hidrofílica e outra apolar, lipofílica ou hidrofóbica, como mostrado na Figura 3. (OLIVEIRA, 2013; SANTOS, 2016).

Figura 3. Molécula de surfactante.



Fonte: Adaptado de (SANTOS, 2016).

A região apolar é frequentemente uma cadeia hidrocarbonada, enquanto a região polar pode ser iônica, aniônica ou catiônica, não-iônica ou de natureza anfótera. De acordo com a carga do grupo polar da molécula (grupo hidrofílico), os surfactantes podem ser classificados em quatro classes: aniônicos, catiônicos, anfóteros e não-iônicos.

Os surfactantes aniônicos são os que possuem um ou mais grupos funcionais que, ao se ionizarem em solução aquosa, fornecem íons carregados negativamente na superfície ativa.

Os surfactantes aniônicos são a classe mais utilizada nas aplicações industriais, devido a seu baixo custo de manufatura e a sua ampla utilização em qualquer tipo de detergente. Os surfactantes catiônicos são aqueles que possuem um ou mais grupamentos funcionais que, ao se ionizarem em solução aquosa, fornecem íons carregados positivamente na superfície ativa (parte polar). Os principais representantes desta classe são os sais quaternários de amônio, como, por exemplo, o cloreto de dodecilamônio (DAC) e o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB).

Os surfactantes não-iônicos têm estrutura análoga aos aniônicos e catiônicos, contudo, em soluções aquosas, não formam íons. Na ausência de carga eletrostática, as interações entre as cabeças dos surfactantes não-iônicos são dominadas por impedimento estérico. Os surfactantes anfóteros são aqueles que possuem cargas positivas e negativas, e quando em solução aquosa exibem características aniônicas ou catiônicas, dependendo das condições de pH da solução. A combinação de qualquer grupo aniônico e catiônico agrupados em uma única molécula anfifílica confere-lhes caráter anfótero, permitindo classificá-los como moléculas zwitteriônicas (OLIVEIRA, 2013).

3.4 Óxidos de nióbio

No passado o nióbio foi um material pouco utilizado, devido a seu custo elevado, o que restringia seu uso para produção de superligas e aço inoxidáveis. Isso porque esse metal era obtido por meio do tratamento de um mineral pouco abundante conhecido como columbita-tantalita $(Fe, Mn)(Nb, Ta_2)O_6$ (PEREIRA JÚNIOR, 2013).

Porém na década de 50 foi descoberto no Brasil e Canadá, reservas de outro mineral, o pirocloro $(Na_3, Ca)_2(Nb, Ti)(O, F)_7$, onde o nióbio está presente na forma de óxido, e isso levou a uma melhoria na disponibilidade e consequentemente no preço desse metal (NOGUEIRA; RAMALHO, 2011; PEREIRA JÚNIOR, 2013; SOUSA; FERNANDES; GUERRA, 2013).

Atualmente o Brasil possui 98% das reservas mundiais de nióbio, seguido pelo Canadá e a Austrália com 1,5% e 0,5%, respectivamente. As reservas brasileiras estão distribuídas nos estados de Minas Gerais (Araxá), Goiás, Amazonas, Rondônia e Paraíba. O Brasil também é o maior produtor de nióbio do mundo, produzindo 91%, produção esta, concentrada nos estados de Minas Gerais e Goiás (GIBSON; KELEBEK; AGHAMIRIAN, 2015). No ano de 2012, a Companhia Brasileira de Metalurgia (CBMM), Mineração Anglo American Brasil Ltda. e Mineração Taboca (LIMA, 2010), responsáveis pela produção de pirocloro, totalizaram 95,52% da produção mundial, equivalente a 82.214 toneladas de nióbio (PEREIRA JÚNIOR, 2013).

O nióbio vem se destacando na forma de óxido, especialmente nas pesquisas científicas na área de catálise heterogênea. O pentóxido de nióbio ou óxido de nióbio desidratado (Nb_2O_5) é um material multifuncional, estável termodinamicamente, além disso, é um óxido anfótero, que adsorve cátions em meio básico e ânions em meio ácido (RODRIGUES; DA SILVA, 2009) e assim como o nióbio metálico é insolúvel em água. O Nb_2O_5 exibe considerável área específica, alta atividade e seletividade catalítica em virtude da presença de sítios ácidos fortes na sua superfície (DE ANDRADE et al., 2014), por isso, tem sido utilizado com êxito como catalisador em reações de alquilação (YAMASHITA et al., 2006), desidratação (LIU et al., 2013), esterificação (BASSAN et al., 2013), aplicação em dispositivos ópticos e eletrocrônicos (DHAWAN; DHAWAN; VEDESHWAR, 2014; RANI et al., 2013) e na fotocatálise (SREETHAWONG et al., 2013). O oxihidróxido de nióbio (NbO_2OH) também é insolúvel em meio aquoso, formado a partir da hidrólise de um complexo de nióbio sendo um precipitado de coloração branca, de elevada acidez (KITANO et al., 2014), sobretudo na sua forma hidratada $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{.nH}_2\text{O}$ (ácido nióbico/pentóxido de nióbio hidratado) (DURÃES et al., 2013; BATISTA, 2014).

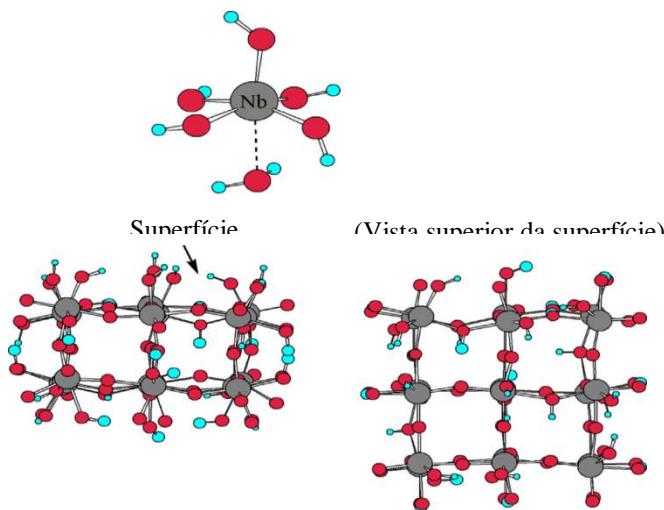
3.4.1 Oxihidróxido de nióbio

O NbO_2OH é um material amorfó dependendo da temperatura de aquecimento, que apresenta algumas estruturas octaédricos NbO_6 com elevadas distorções, diretamente relacionados a acidez de Lewis por possuírem ligações $\text{Nb}=\text{O}$ (BARROS et al., 2008; LADERA et al., 2012). O NbO_2OH pode ser sintetizado a partir da hidrólise de um complexo de nióbio solúvel em água, como o oxalato amoniacial de nióbio, que gera um precipitado branco insolúvel em meio aquoso e com elevada acidez (BATISTA, 2014; LOPES et al., 2015).

Estudos recentes tem mostrado que o oxihidróxido de nióbio possui uma alta atividade catalítica em reações de oxidação para a degradação de compostos orgânicos (HEITMANN et al., 2016; OLIVEIRA; SILVA; PEREIRA 2015), e de oxihidróxido de nióbio modificado com surfactantes em estudos de dessulfuração de óleo (DE OLIVEIRA et al., 2014), para seletividade de compostos orgânicos (CHAGAS et al., 2013) e acetalização do glicerol gerando produtos de alto valor agregado (CASTRO, 2017). As propriedades ácidas do oxihidróxido de nióbio e a hidrofobicidade parcial gerada pela presença do surfactante, observadas nesses catalisadores, são potenciais para utilização em catálise ácida e em reações envolvendo sistemas bifásicos.

O oxihidróxido de nióbio, NbO_2OH , apresenta propriedades físicas e químicas que o torna promissor nas áreas de catálise, fotoeletroquímica, entre outras. Ele pode atuar também como ácido de Brønsted. Em reações com compostos carbonilados o nióbio quela com o oxigênio da carbonila, através de uma quelação duro-duro ativando a carbonila (CASTRO, 2017), já em reações de esterificação ele atuaria protonando o oxigênio do ácido carboxílico. A estrutura do oxihidróxido de nióbio está apresentada na Figura. 4.

Figura 4. Estrutura do oxihidróxido de nióbio.



Fonte: OLIVEIRA et al.,(2014)

Com intuito de estudar e conhecer a eficiência de catalisadores heterogêneos, especificamente do oxihidróxido de nióbio suportado em argila natural ou organofílica, algumas reações orgânicas que ocorrem via catálise ácida foram selecionadas como reações modelo, tais como a cetalização e a esterificação e serão discutidas a seguir.

3.5 Catálise ácida

Diversas reações orgânicas tanto em escala industrial, quanto em escala laboratorial podem ocorrer via catálise ácida ou básica. Os catalisadores ácidos, apesar de apresentarem uma estreita distribuição de produtos, normalmente conduzem à formação de subprodutos, além de serem extremamente corrosivos, danificando o processo produtivo. Esses fatores, portanto, têm limitado o uso de catalisadores ácidos em aplicações industriais. Já os catalisadores básicos, apesar de fornecerem uma distribuição de produtos menos estreita, não conduzem à formação de subprodutos, facilitando o processo de separação (MARTINS; CARDOSO, 2005). Reações de transesterificação para produção de biodiesel, por exemplo,

ocorrem via catálise ácida ou básica, porém o método via catálise básica é predominante na produção comercial (NAVAJAS et al., 2010; PINTO et al., 2005).

Uma alternativa para melhor utilização da catálise ácida é a síntese de catalisadores que possuam o caráter ácido, mas que por sua vez, não sejam corrosivos como grande parte dos ácidos minerais utilizados atualmente. O NbO_2OH , como visto anteriormente, atua como um ácido de Brønsted, é um material não tóxico e não corrosivo.

A proposta, neste trabalho, foi avaliar a atividade desse catalisador suportado e com características anfifílicas em reações modelos que ocorressem via catálise ácida e que tivesse a formação de água como subproduto, para avaliar a influência das propriedades anfifílicas dos materiais. Assim, as reações modelo escolhidas foram às reações de cetalização e de esterificação, aonde a água que venha a ser formada pode ocasionar problemas tanto no decorrer da reação, quanto ao produto formado. Na cetalização a água gerada desloca o equilíbrio da reação no sentido da formação de reagentes, de modo que se a água não for retirada do meio reacional a formação dos cetais não será favorecida. Já na esterificação a água formada tende a inativar os sítios ácidos, fazendo com que a reação não se processe de maneira satisfatória, além de que o biodiesel não pode ficar em contato com uma quantidade maior que em torno de 3% de água, o que provocaria reação de saponificação (SEBASTIÃO et al., 2018).

Outra motivação para a escolha destas reações modelo é que devido o desenvolvimento da produção de biodiesel nas últimas décadas, aumentou o acúmulo de glicerol, subproduto da reação de transesterificação. Estudos indicam que a cada 90 m^3 de biodiesel produzidos, são gerados 10 m^3 de glicerol aproximadamente, ou seja, a cada tonelada de óleo processada, 90% em massa equivalem de fato ao biodiesel, enquanto 10% são equivalentes à formação de glicerina como subproduto. Esse material residual também é chamado de glicerina loira, apresentando teor de glicerol de aproximadamente 80% e ainda contém água, resíduos de ácidos graxos e sais (CASTRO, 2017; GONÇALVES et al., 2008; KAUTZ, 2015; TAN; ABDUL AZIZ; AROUA, 2013).

Por causa da grande quantidade de glicerol produzido no Brasil, cerca de 30 mil toneladas por ano, o mercado não está conseguindo absorver toda produção, sendo assim se faz necessária novas aplicações, evitando desta forma a sua incineração e desperdício do subproduto. A excedente produção de glicerol tem causado à queda drástica em seu preço. Portanto a busca por opções para o bom emprego do glicerol enquadra-se no contexto de tecnologias limpas, buscando proporcionar a agregação de valor a este triol, permitindo assim o desenvolvimento sustentável do setor de biocombustíveis e a viabilidade econômica das

plantas processadoras de biodiesel. (KAUTZ, 2015; RUIZ, et. al., 2010; YAZDANI; GONZALEZ, 2007).

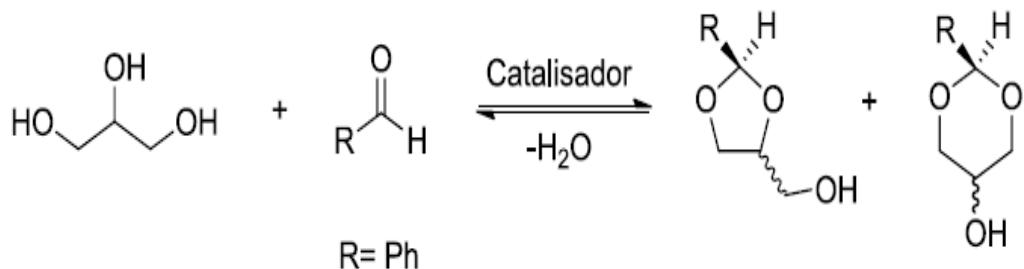
As reações modelo escolhidas podem contornar o problema do acúmulo do glicerol por duas vias: beneficiando e atribuindo valor agregado ao mesmo, pela cetalização ou não gerando o glicerol como subproduto na produção do biodiesel, pela esterificação.

3.5.1 Reação de cetalização

O glicerol é um triol que possui três grupos hidroxila e produtos químicos de alto valor agregado podem ser obtidos a partir dele, por meio de vários tipos de reações químicas promovidas pela conversão catalítica. Modificações químicas devem ocorrer para que novos grupos sejam inseridos na sua estrutura, através de reações como acetalização, cetalização, esterificação, eterificação, entre outras, fazendo com que tenham outras aplicações na área de materiais orgânicos.

A acetalização ou a cetalização são reações que acontecem quando álcoois reagem com aldeídos ou cetonas gerando os acetais ou cetais, respectivamente. Sendo assim, a reação do glicerol com aldeídos, a acetalização, fornece dois acetais, um anel de 5 membros e outro anel de 6 membros (KAUTZ, 2015; MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009), como mostrado na Figura 5.

Figura 5. Estrutura geral da reação de acetalização do glicerol.

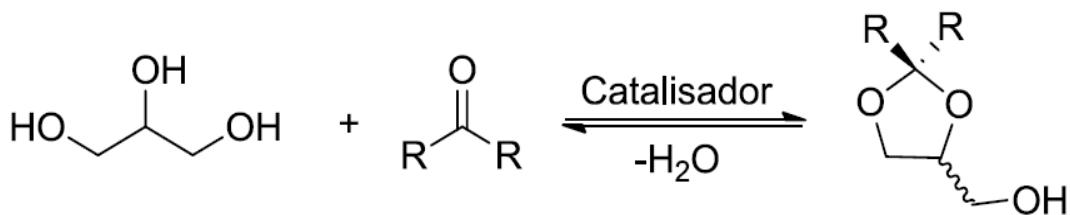


Fonte: KAUTZ (2015)

Já as reações com cetonas, as chamadas reações de cetalização, formam quase que exclusivamente o anel de 5 membros, como mostrado na Figura 6 (KAUTZ, 2015; MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009). Estas reações são bastante empregadas na síntese orgânica com o propósito de proteger o grupo carbonila em aldeídos e cetonas. Além disso, é uma rota alternativa para a proteção do glicerol, onde pode ocorrer a proteção de dois grupos hidroxilas. Além disso, estas reações também são consideradas reversíveis, o qual é deslocado

no sentido dos produtos (cetais cílicos), através da remoção da água formada durante a reação, pela formação da mistura azeotrópica com tolueno ou pentano (KAUTZ, 2015; SOUSA, 2011). Caso a água formada não seja removida do meio reacional a conversão completa em cetais não é observada. Por isso à remoção da água formada é fundamental, seja pelo uso de solventes ou de equipamentos como o Dean-Stark, que funciona como uma “armadilha” de destilação para retirada da água de um sistema reacional.

Figura 6. Estrutura geral da reação de cetalização do glicerol.



Fonte: KAUTZ (2015)

A cetalização do glicerol apresenta como produto o solketal (2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol). Entre as utilizações possíveis do solketal, destacar-se o seu uso como aditivos em combustíveis, uma vez que ele é completamente solúvel em gasolina, mesmo apresentando elevado teor de etanol, em torno de 25%, conferindo-lhe assim características como alta octanagem, pois aumenta seu poder antetonante e diminui a formação de goma no motor por ter potencial antioxidante. Ao ser adicionado ao biodiesel, o solketal leva a uma redução na viscosidade e do ponto de congelamento (CLIMENT; CORMA; VELTY, 2004; MONBALIU et al., 2011; RUIZ et al., 2010; SIVAIAH et al., 2012). A literatura ainda apresenta o uso versátil do solketal também como solvente e plastificante na indústria de polímeros e como agente de suspensão e solubilização em preparações farmacêuticas (MAKSIMOV et al., 2011).

Deve-se observar que assim como em reações de eterificação que envolvem álcoois, aldeídos ou cetonas, como a cetalização, a formação do éter de glicerol também acarreta à formação de moléculas de água, que, na presença do catalisador ácido, atuam no equilíbrio da reação, tais moléculas de água podem criar uma camada de solvatação na superfície, enfraquecendo os sítios ácidos dos catalisadores heterogêneos (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

Desta maneira, diversos grupos de pesquisa vêm trabalhando na busca de formas de diminuir a influência da água, seja por meio da adição de solventes orgânicos, como benzeno, tolueno, clorofórmio e diclorometano, para realizar a extração do produto, ou ainda utilizando

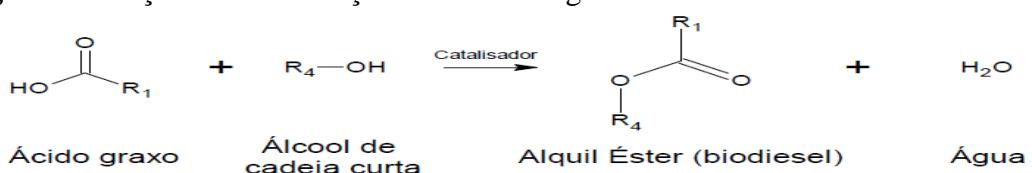
sistemas em refluxo (DEUTSCH; MARTIN; LIESKE, 2007) ou utilizando catalisadores com propriedades hidrofóbicas, com o intuito de diminuir a interação da água com a superfície do catalisador (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009; VICENTE et al., 2010). No trabalho de Mota e colaboradores (2009) foram utilizados catalisadores parcialmente hidrofóbicos de zeólita β modificando a proporção de Si/Al para uma razão molar igual a 16/1, e foi observada uma conversão 90% do glicerol com benzaldeído, sem ser necessário o uso de solventes (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009). Já no trabalho de Vicente e colaboradores (2010) foram estudados catalisadores baseados em sílicas mesoporosas hidrofobizadas, obtidas pela funcionalização com ácido arenosulfônico (hidrofobizado Ar-SBA-15), apresentando conversão de glicerol maior que 80% (VICENTE et al., 2010).

Por meio destes e de outros estudos se torna evidente que o emprego de catalisadores ácidos com propriedades anfifílicas é uma extraordinária alternativa para a elevação do rendimento na obtenção do produto desejado e, consequentemente, melhor aproveitamento na conversão do glicerol.

3.5.2 Reação de esterificação

A esterificação, assim como a transesterificação, é uma importante reação para o processo de produção do biodiesel, e consiste na conversão de ácidos graxos livres, como o ácido oleico, ácido linoleico e o ácido esteárico, presentes no óleo vegetal ou na gordura animal em alquil ésteres, entretanto como estes ésteres não se encontram ligados à molécula de glicerol, essa molécula não aparece como subproduto da reação, e sim a água, como pode ser observado na Figura 7. Essa reação é empregada principalmente quando as matérias-primas disponíveis apresentam alta concentração de ácidos graxos livres, uma vez que se forem transesterificados na presença de um catalisador básico poderão reagir com o mesmo neutralizando-os em uma reação de saponificação, por esse motivo na reação de esterificação geralmente são utilizados catalisadores ácidos, a fim de evitar que essa reação ocorra (KNOTHE et al., 2006; OLIVEIRA, 2014).

Figura 7. Reação de esterificação de um ácido graxo.



Fonte: KNOTHE et al. (2006).

A reação de esterificação é normalmente catalisada por ácidos fortes, sendo o ácido sulfúrico o mais utilizado (LOTERO.; LIU., 2005). Porém, o uso desses ácidos fortes como catalisadores criam problemas ambientais sérios, como a contaminação de efluentes, corrosão das estruturas envolvidas no processo produtivo, dificuldade de reciclagem do catalisador, ou ainda problemas químicos, como reações secundárias que podem vir a ocorrer. Diante deste cenário o uso de catalisadores ácidos sólidos apresentam vantagens como uma fácil separação do meio, ausência de problemas de corrosão, redução do número de etapas de purificação dos produtos, possibilidade de serem reutilizados e a viabilização da produção do biocombustível por processos contínuos (BRUM et al., 2011; LOTERO.; LIU., 2005).

Sendo assim, catalisadores heterogêneos ácidos que promovam ao mesmo tempo reações de transesterificação de triglicerídeos e esterificação dos ácidos graxos livres são substitutos promissores dos catalisadores homogêneos com caráter básico. Devido à tamanha diversidade de catalisadores que podem ser empregados nesse processo, é possível uma gama variada de estudos, visando às vantagens e desvantagens que necessitam serem trabalhadas, a fim de se obter um catalisador que possua uma maior quantidade de vantagens e um menor número de desvantagens.

Existe um amplo e longo caminho na busca em obter um catalisador heterogêneo otimizado para o processo de produção de biodiesel. Entretanto apesar das dificuldades encontradas, existe um interesse crescente no desenvolvimento de um catalisador heterogêneo que atenda a todas ou a maioria das características essenciais (HELWANI et al., 2009).

A literatura apresenta que para a reação de esterificação de ácidos graxos, alguns sólidos ácidos já estão sendo empregados como catalisadores, como por exemplo, zeólitas (KISS et al., 2006), catalisadores à base de zircônia (BRUM et al., 2011), catalisadores poliméricos, como resinas de troca iônica (CORDEIRO et al., 2011; TESSER et al., 2010), uso da resina sulfônica Amberlyst 35 (REIS et al., 2015) e utilizando estearato / palmitato de zinco em camadas (DE PAIVA et al., 2015).

A literatura reporta também o uso de catalisadores a base de nióbio ($\text{Nb}_2\text{O}_5\text{.nH}_2\text{O}$) para a produção de biodiesel a partir dos ácidos graxos destilados do óleo de palma (dendê) (DABDOUB; BRONZEL, 2009; HAGEN, 2006) e do Nb_2O_5 para formação do oleato de metila através da reação de esterificação do ácido oleico (OLIVEIRA, 2014).

Como apresentado no referencial teórico, as argilas e argilominerais podem passar por modificações visando o aperfeiçoamento de suas propriedades físico-químicas, agregando funcionalidades e podem ser usadas como suporte para óxidos metálicos. Sendo assim nosso trabalho apresenta como proposta sintetizar o compósito oxihidróxido de nióbio/vermiculita,

usando a vermiculita sódica e organofílica, através do método de precipitação-deposição, variando as rotas de síntese, além de testar a eficiência dos mesmos nas reações orgânicas de cetalização do glicerol e na esterificação do ácido oleico (ácido graxo).

Capítulo III

*Metodología
experimental*

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Esta seção tem a finalidade de descrever os procedimentos experimentais utilizados na preparação da vermiculita sódica, na organofilização dos materiais, na síntese dos compostos de oxihidróxido de nióbio, bem como as caracterizações e as reações nas quais esses materiais foram aplicados e avaliados.

4.1 Reagentes

A vermiculita utilizada neste trabalho foi proveniente da cidade de Santa Luzia, localizada no estado da Paraíba, Brasil. Para a preparação e avaliação da eficiência dos catalisadores foi necessário utilizar os seguintes reagentes:

- Limpeza do argilomineral e obtenção da forma sódica: Acetato de sódio P.A. (ANALYTICALS, 99%), ácido acético glacial P.A. (QHEMIS, 99%), peróxido de hidrogênio P.A. (SIGMA, 30%) e cloreto de sódio P.A. (VETEC, 99%).
- Catalisadores de nióbio/surfactante/argilomineral: Oxalato amoniacial de nióbio (CBMM, 99%), hidróxido de sódio P.A. (SYNTH, 99%); brometo de cetiltrimetrilamônio (AMRESCO).
- Testes catalíticos: Reação de cetalização: Glicerina P.A. (Anidrol, 99,5%), Acetona P.A. (ALPHATEC, 99,8%) e 2,2-Dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol (solketal comercial) (Sigma-Aldrich $\geq 97,0\%$). Reação de esterificação: Ácido oleico P.A. (CRQ), álcool etílico P.A. (Anidrol, 99,5%) e álcool butílico P.A. (Vetec, 99,4%).

4.2 Preparação dos materiais e síntese dos catalisadores

Serão apresentadas as sínteses dos compostos de oxihidróxido de nióbio suportados em vermiculita, bem como a preparação de seus suportes.

4.2.1 Preparação da vermiculita sódica (VNa)

Primeiramente a vermiculita foi pré-tratada para retirada da matéria orgânica, para que a mesma não pudesse interferir na caracterização e em modificações futuras do argilomineral. Para isso, 400 g da vermiculita foram lavadas exaustivamente com água destilada e em seguida secos por dois dias a 25 °C. Logo após a vermiculita foi adicionada a 250 mL de uma solução tampão (pH 5) de acetato de sódio e ácido acético, sob agitação e aquecimento de 40 °C. Depois disso, foram adicionados 240 mL de H₂O₂ – 30% e mantiveram-se as condições

por três dias. Após esse tempo, o sólido foi lavado com água destilada para remoção do excesso da solução tampão e do peróxido.

Após a remoção da matéria orgânica, a vermiculita foi dispersa em 500 mL uma solução de NaCl a 1 mol L⁻¹ durante 360 horas sob agitação a 40 °C, de maneira que o sólido obtido apresentasse uma quantidade elevada de íons sódio (Na⁺) localizadas no espaço interlamelar. Por fim, a vermiculita foi lavada com água destilada para retirada do excesso de íons cloreto e seca em estufa a 100 °C por 24 horas sendo obtida a vermiculita sódica, monoiônica (ALVES, 2009) mostrada na Figura 8 (a). O sólido obtido foi moído, peneirado em peneira de malha 100, e em seguida, designado de VNa para vermiculita sódica, Figura 8 (b). O fluxograma do procedimento é mostrado pela Figura 9.

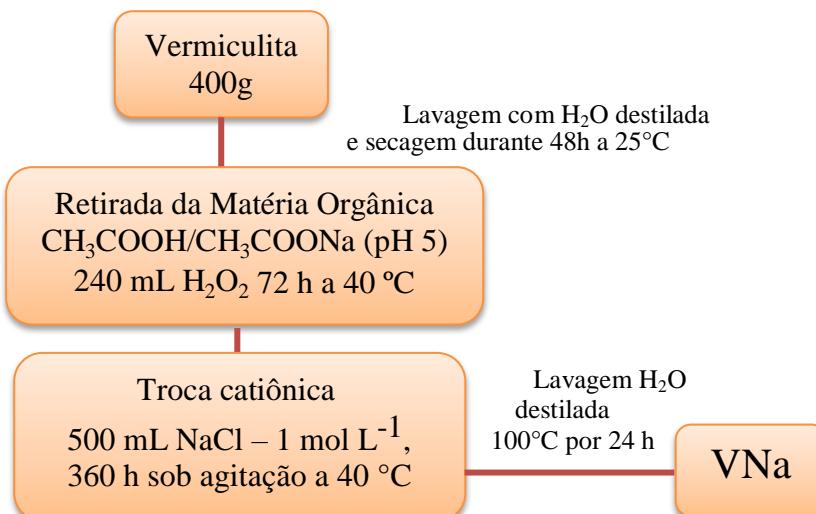
Figura 8. Vermiculita sódica não moída (a) e moída com granulometria malha 100 (b).



(a)

(b)

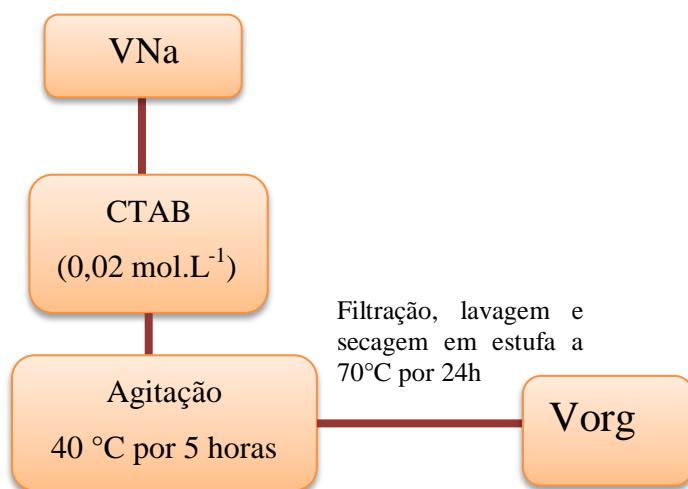
Figura 9. Fluxograma do procedimento de preparação da vermiculita sódica.



4.2.2 Síntese da vermiculita organofílica

A síntese da vermiculita organofílica foi realizada dispersando inicialmente 5 g de vermiculita sódica em 250 mL de uma solução de brometo de cetiltrimetilâmônio (CTAB) à 0,02 mol L⁻¹. A suspensão ficou em agitação a 250 rpm durante 5 horas a 40 °C, em mesa agitadora. Na sequência, a argila organofertilizada foi separada por filtração comum e lavada várias vezes com água destilada. Por fim, a argila organofílica obtida, foi levada a estufa a uma temperatura de 70 °C durante 24 horas para secagem, e nomeada de Vorg. O fluxograma do procedimento é mostrado pela Figura 10.

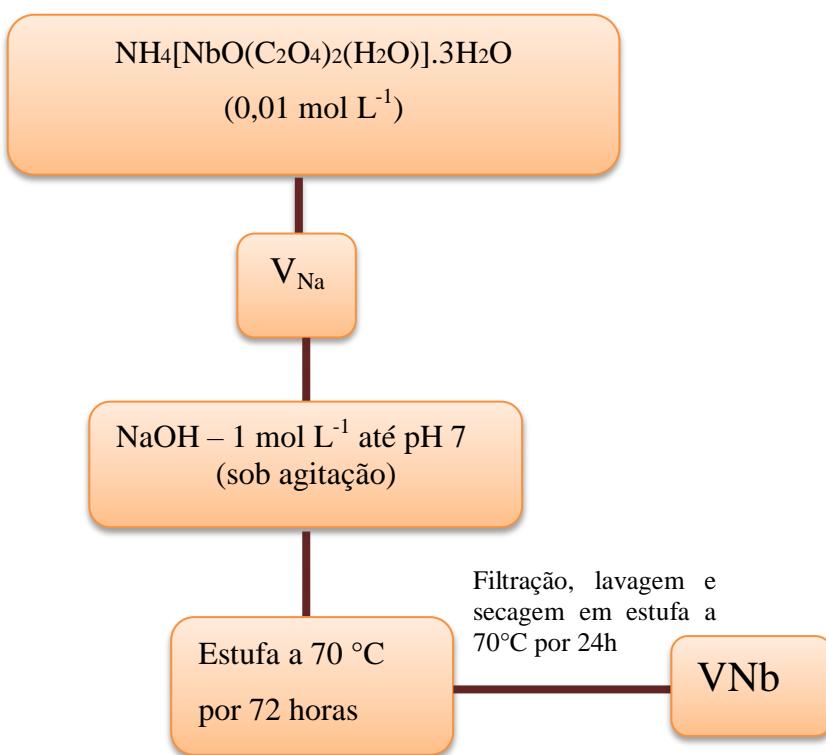
Figura 10. Fluxograma do procedimento da preparação da vermiculita organofílica.



4.2.3 Síntese do material VNb

Adicionou-se 100 mL da solução do sal precursor $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})].3\text{H}_2\text{O}$ 0,01 mol L⁻¹ a 2 g de VNa hidratada. Em seguida, com a solução em agitação a 300 rpm foi adicionado lentamente NaOH a 1 mol L⁻¹ até a solução atingir pH 7,0. Logo depois a mistura foi colocada em estufa a 70°C durante 72 horas. Após esse período o sólido foi separado por filtração comum, lavado exaustivamente com água destilada, e seco em estufa a 70 °C por 24 horas. Assim foi obtido o material, nomeado como VNb. O fluxograma do procedimento é mostrado pela Figura 11.

Figura 11. Fluxograma do procedimento da preparação do material VNb



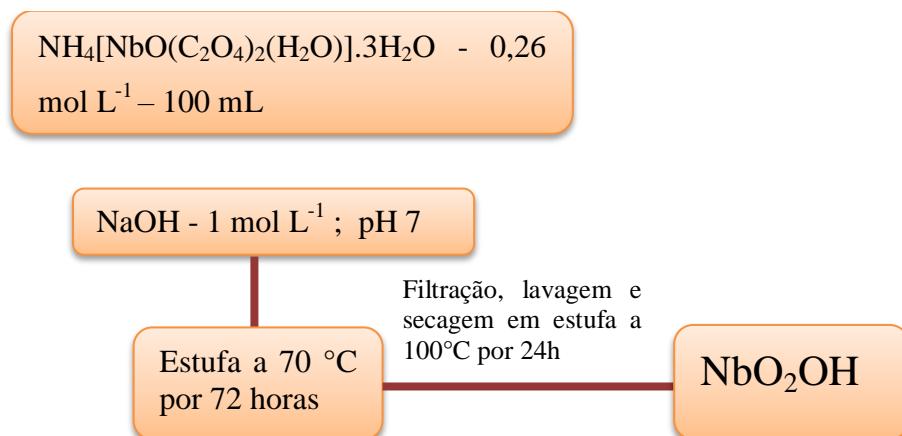
4.2.4 Síntese o oxihidróxido de nióbio e do oxihidróxido de nióbio organoffílico

Para síntese do oxihidróxido de nióbio foi adicionado lentamente aproximadamente 20 mL NaOH a 1 mol L⁻¹ em 100 mL de uma solução de $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})].3\text{H}_2\text{O}$ a 0,26 mol L⁻¹ até alcançar pH 7, a 65 °C e agitação constante. Posteriormente, o sistema foi levado à estufa durante 72 horas há 70 °C. Em seguida, o sólido foi separado por decantação e lavado com água destilada e seco em estufa a 100 °C por 24 horas (CHAGAS et al., 2013). O sólido obtido apresentou coloração branca, sendo pastoso em solução aquosa, como mostrado na Figura 12 (a) e (b). O fluxograma do procedimento é mostrado pela Figura 13.

Figura 12. Oxihidróxido de nióbio (a) sólido e (b) em solução.

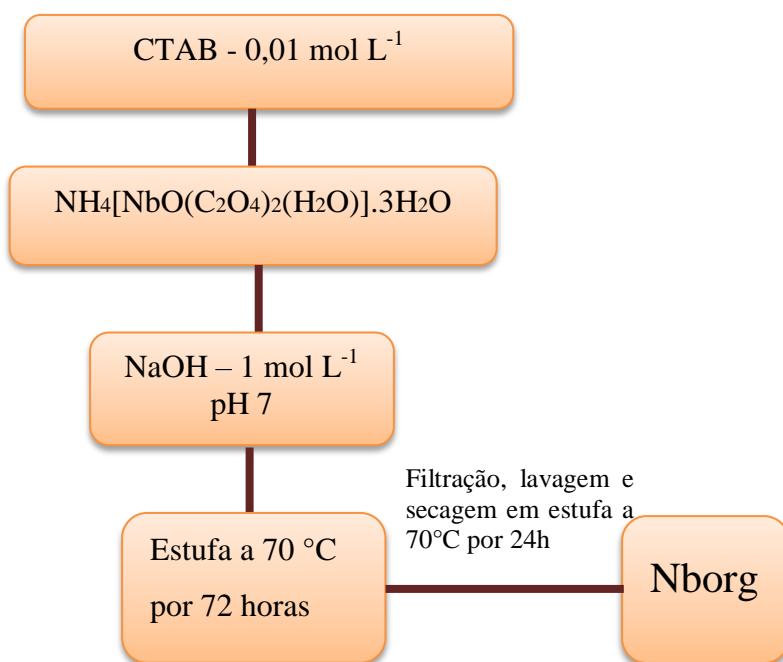


Figura 13. Fluxograma do procedimento da preparação do oxihidróxido de nióbio.



Já a síntese do oxihidróxido de nióbio organofílico, inicialmente, adicionou-se em um elermeyer, 100 mL da solução de CTAB a 0,01 mol L⁻¹, depois adicionou-se 3,75 g de $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})].3\text{H}_2\text{O}$, que equivale a massa usada para a preparação de 100 mL de uma solução 0,1 mol L⁻¹. Em seguida, com agitação de 300 rpm, foi adicionado lentamente NaOH a 1 mol L⁻¹ até a solução atingir pH 7,0. Após essa etapa, o sistema foi levado à estufa por 72 horas e o procedimento seguiu tal como o descrito anteriormente, obtendo-se o sólido nomeado Nborg. O fluxograma do procedimento é mostrado pela Figura 14.

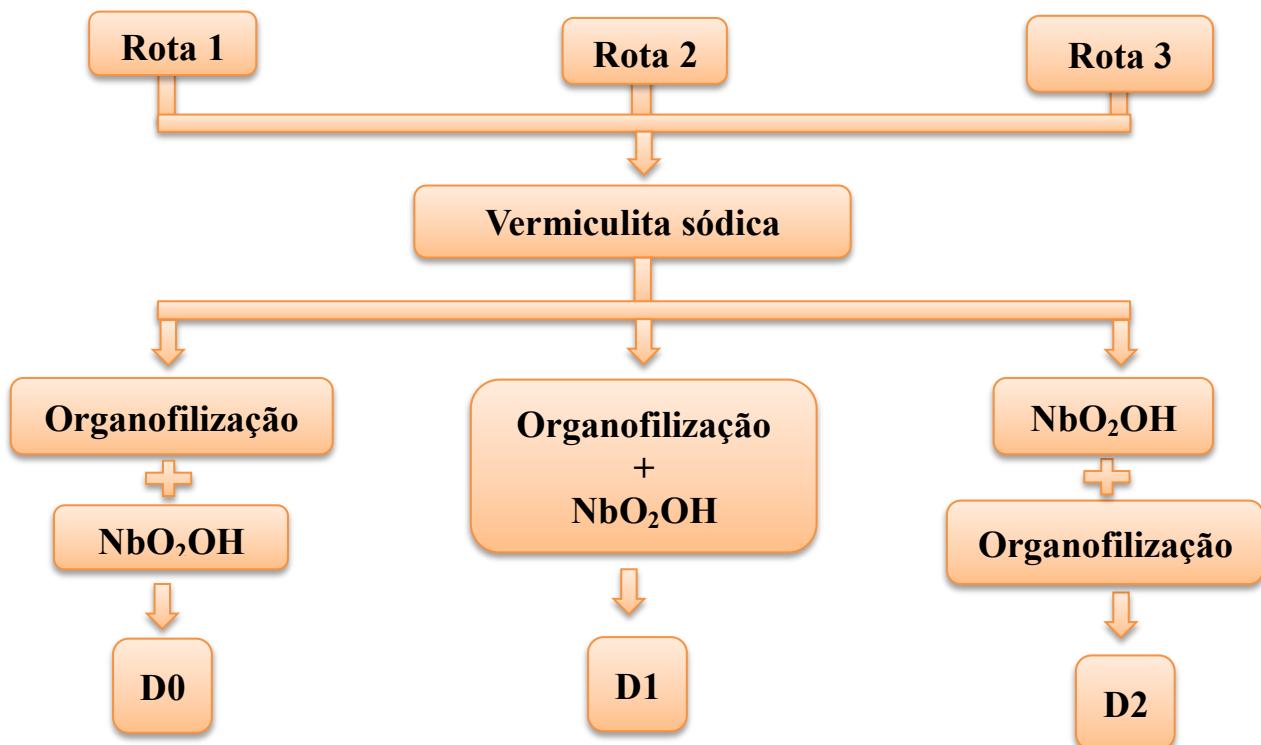
Figura 14. Fluxograma do procedimento do oxihidróxido de nióbio organofílico.



4.2.5 Síntese dos catalisadores D0, D1 e D2.

Os catalisadores foram obtidos utilizando três rotas de síntese que estão apresentadas no fluxograma da Figura 15. As condições reacionais foram mantidas para os três catalisadores, a concentração de $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})].3\text{H}_2\text{O}$ foi de 0,01 mol L⁻¹, a de CTAB a 0,01 mol L⁻¹ e a massa do suporte foi de 2 gramas em todos os catalisadores. O que difere nas três rotas são as ordens de adição dos componentes. Ao final dessas etapas de adição todos os sistemas foram colocados em estufa a 70 °C durante 72 horas. Após esse período, os sólidos foram separados por filtração comum, lavados com água destilada, e secos em estufa a 70 °C por 24 horas. os compostos foram denominados D0, D1 e D2.

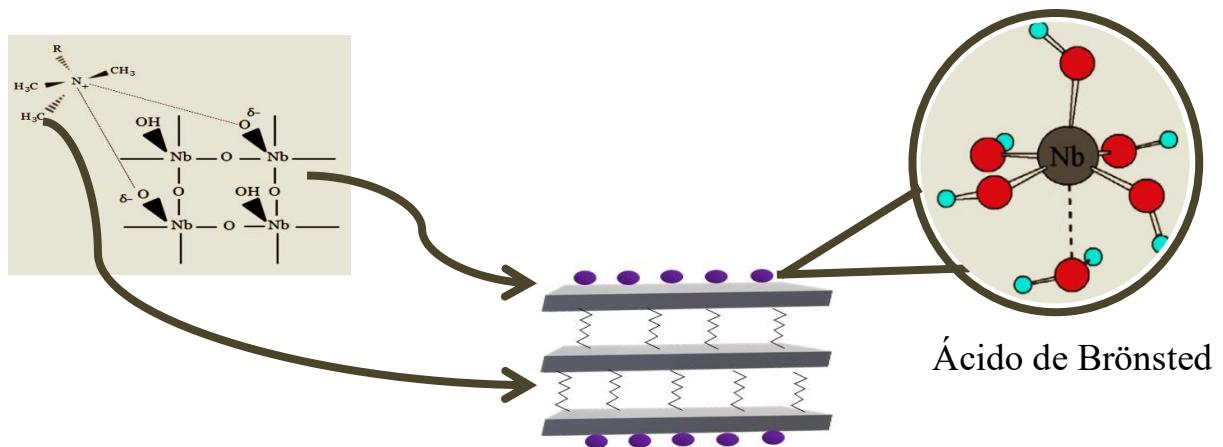
Figura 15. Fluxograma do procedimento da preparação dos catalisadores D0, D1 e D2.



Em resumo, na síntese de D0, foi realizada primeiramente a etapa de organofilização da vermiculita, seguida da incorporação do oxihidróxido de nióbio. Em D1, foram realizadas em uma única etapa o agente surfactante e a hidrólise do oxihidróxido de nióbio e em D2 a primeira etapa consistiu na incorporação do oxihidróxido de nióbio e a posterior organofilização. O objetivo com as variações nas rotas de síntese é direcionar o surfactante

para a região interlamelar da vermiculita, enquanto o oxihidróxido de nióbio seria direcionado para a superfície, como fase ativa, como apresentado na Figura 16.

Figura 16. Proposta do catalisador anfílico de NbO_2OH suportado em vermiculita.



Fonte: Elaboração própria

4.3 Caracterização dos materiais

4.3.1 Difratometria de raios-X (DRX)

Os difratogramas dos vários materiais foram obtidos a partir de um difratômetro da BRUKER modelo D2 Phaser, trabalhando com uma diferença de potencial no tubo de 30 kV, corrente elétrica de 10 mA, abertura da fenda de $0,15^\circ$ e passo $0,02^\circ$ utilizando um detector Lynxeye. A varredura foi feita na faixa 2θ de 2 a 70 graus. A radiação utilizada foi a $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) com um filtro de níquel. As análises foram realizadas no Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL) da UFRN. A partir da Lei de Bragg, Equação 1, foram calculados os distanciamentos basais referentes a cada reflexão.

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Equação 1.

sendo n um número inteiro, λ o comprimento de onda da radiação incidente (Cu), d a distância entre os planos e θ o ângulo de incidência.

4.3.2 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

As medidas termogravimétricas (TG) dos sólidos foram realizadas em um equipamento DTG-60H da Shimadzu. A análise foi realizada em cadinhos de alumina, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ no intervalo de temperatura de 20 a

900°C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. As análises foram realizadas no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) no Departamento de Engenharia Mecânica (DEM) /CT – UFPB.

4.3.3 Medida de potencial Zeta

Os materiais particulados quase sempre adquirem carga elétrica superficial (positiva ou negativa) quando em contato com um solvente líquido, gerando assim, forças de atração e repulsão eletrostáticas. O potencial zeta (ZP) possibilita estudar a natureza e a magnitude destas cargas superficiais e avaliar a estabilidade de suspensões coloidais (MALAFATTI, 2016; MASCARENHAS, 2017)

As curvas das variações de pH dos sólidos foram obtidas utilizando o método do estado sólido (CRISTIANO et al., 2011). Preparou-se uma suspensão com concentração de 0,05 g/L, os sólidos foram suspensos em uma solução de nitrato de sódio (0,1 mmol), e foram mecanicamente agitadas em um banho termostatizado a 25 °C por 30 minutos para a dispersão, e teve o pH variado entre 1, 3, 4, 6 (da solução), 9, 11 e 13, pela adição de solução de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio, ambas a 0,1 molL⁻¹, conforme pH ácido ou básico, respectivamente. A medida de potencial zeta das amostra V_{Na}, VNb e Vorg em suspensão foi realizada em um equipamento Malvern Instruments – Zetasizer Nano ZS90. As análises foram realizadas no Laboratório de materiais e biossistemas (LAMAB) – CT/UFPB.

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio utilizado foi do tipo LEO 1430. Utilizou-se nas imagens o detector de elétrons secundários. Um detector de elétrons secundários (SE) captura a reflexão dos elétrons, transformando em imagem. As imagens foram obtidas utilizando-se uma distância focal (WD) de 5mm, uma tensão entre 15kV e o tamanho do ponto (spot size) que variou entre 1 e 100 µm. As análises foram realizadas no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) no Departamento de Engenharia Mecânica (DEM) /CT – UFPB.

4.3.5 Espectroscopia de absorção do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As análises foram realizadas em um Espectrofotômetro Shimadzu modelo IR Prestige-21. A faixa de análise realizada foi na região de 4000 - 400 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹ e 32 acumulações. Para o preparo da amostra, ela foi dispersa em KBr (grau de pureza espectroscópico) na proporção 1:100 mg para confecção de pastilhas de 1,2 cm de diâmetro.

As análises foram realizadas no Núcleo de Pesquisa e Extensão - Laboratório de Combustíveis e Materiais (NPE-LACOM) da UFPB.

4.3.6 Espectroscopia RAMAN

O equipamento utilizado foi o Renishaw inVia Raman Microscope com laser de 514 nm na faixa de 0 a 4000 cm^{-1} . As análises foram realizadas no Núcleo de Pesquisa e Extensão - Laboratório de Combustíveis e Materiais (NPE-LACOM) da UFPB.

4.3.7 Espectroscopia do UV-Visível por reflectância difusa

Os espectros de reflectância difusa dos materiais foram registrados no intervalo espectral de 190 a 1600 nm em um espectrofotômetro UV-3600 Shimadzu do Laboratório de Espectroscopia Molecular do Departamento de Química da UFPB, utilizando uma esfera integradora, modelo ISR-3100.

4.4 Aplicações

4.4.1 Testes de esterificação

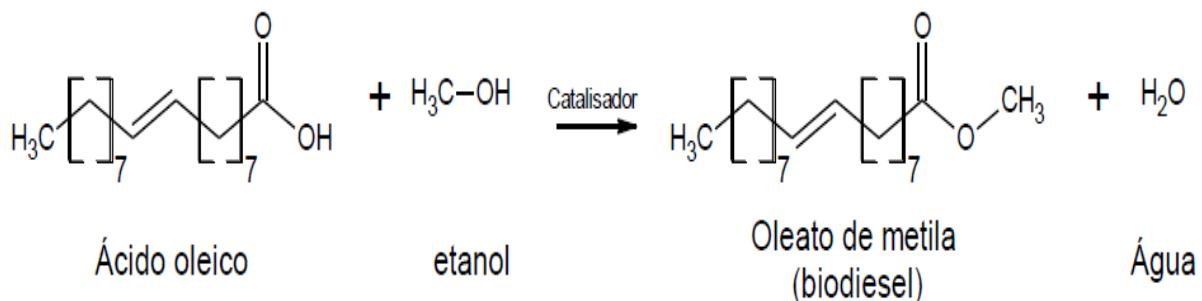
A reação de transesterificação do óleo vegetal em biodiesel é relativamente complexa devido a sua composição química, que é formada por uma mistura de triacilglicerídeos com uma grande variedade de ácidos graxos, além de outras substâncias não glicerídicas. Sendo assim adotou-se um procedimento experimental já utilizado por diversos outros pesquisadores (OLIVEIRA, 2014; GONÇALVES, RAMOS, et al., 2011; LEÃO, 2009; MARCHETTI eERRAZU, 2008), para avaliar o potencial do catalisador, que consiste em estudar uma reação modelo similar à reação de transesterificação do óleo vegetal, usando a reação de esterificação de um ácido graxo.

Para o presente trabalho foi usado o ácido oleico, nome IUPAC ácido (9Z)-9-octadecenóico, como molécula modelo no estudo catalítico, pelo fato de ser um ácido graxo presente na maioria dos óleos vegetais usados na produção de biodiesel (KNOTHE et al., 2006).

Dessa maneira a reação química estudada foi à reação de esterificação do ácido oleico com o etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) e com butanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) na presença de todos os materiais em estudo, formando oleato de metila e água, conforme pode ser visto na Figura 17. Esta reação além de simplificar o meio reacional para testar o potencial catalítico dos

compostos, também simplifica a análise inicial dos produtos reacionais utilizando técnicas básicas de química analítica quantitativa.

Figura 17. Reação de esterificação do ácido oleico com etanol.



Fonte: KNOTHE et al. (2006).

Para estes testes foi estabelecida uma proporção de 1:4 ácido oleico: álcool, utilizando 200 mg de catalisador, na temperatura do meio reacional estável em 55 °C (etanol) e 110 °C (butanol), em constante agitação mecânica de 250 RPM. O tempo de reação foi mantido por 2 horas a contar da adição dos reagentes e do catalisador. Após esse tempo foi feita a separação do catalisador do meio reacional através de filtração a vácuo, e posteriormente foi realizada a retroevaporação do álcool residual e da água gerada na reação, utilizando uma bomba a vácuo e banho térmico a temperatura próxima a 120 °C para garantir a evaporação de toda água e álcool, sem provocar a evaporação dos demais componentes das amostras.

Inicialmente, foram testados todos os materiais de estudo, VNa, Vorg, VNb, NbO₂OH, Nborg, D0, D1 e D2, no sistema com etanol. Os catalisadores que apresentaram percentual de conversão, mesmo que relativamente pequenos foram testados também na presença do butanol, para avaliar o efeito da temperatura, haja vista que o butanol tem ponto de ebulição mais elevado que o etanol, permitindo um aumento na temperatura do sistema reacional sem que o álcool seja evaporado.

Logo em seguida, a conversão do ácido oleico na reação de esterificação foi obtida avaliando por análise titulométrica do ácido oleico residual no produto reacional.

O valor de acidez do ácido oleico puro foi tomado como padrão e, portanto, foi medido em triplicata como forma de identificar a acidez do ácido residual obtido em cada reação. Para análise da acidez, uma amostra de 1,0 mL do líquido reacional é dissolvida em um erlenmeyer contendo 50 mL de álcool etílico (CH₃CH₂OH), 1,0 mL de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ e 1mL de fenolftaleína. O ácido residual é neutralizado por uma solução alcalina de NaOH 0,2 mol.L⁻¹, previamente padronizada, através de titulação, até que se atinja, o ponto de

equivalência utilizando a fenolftaleína, cuja mudança de cor atinge a coloração rosa após o ponto de equivalência. A conversão do ácido oleico na reação foi calculada em relação à massa de ácido oleico residual na amostra, conforme a Equação (2).

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{m_{\text{ác. oleico}}^i - m_{\text{ác. oleico}}^f}{m_{\text{ác. oleico}}^i} \times 100 \quad \text{Equação (2)}$$

Onde: $m_{\text{ác. oleico}}^i$: massa de ácido oleico inicial na amostra de 1,0mL (em gramas)

$m_{\text{ác. oleico}}^f$: massa de ácido oleico residual na amostra após a reação (em gramas)

A massa de ácido oleico residual na amostra foi determinada pelo volume de solução de NaOH 0,2 mol.L⁻¹ usada para neutralizar a amostra, conforme a Equação (3).

$$m_{\text{ác. oleico}}^f = MM_{\text{ác. oleico}} \cdot VNaOH \cdot C_{\text{NaOH}} \quad \text{Equação (3)}$$

Onde: $MM_{\text{ác. oleico}}$: massa molar de ácido oleico

$VNaOH$: volume da solução de NaOH utilizada para neutralizar a amostra (em litros)

C_{NaOH} : concentração da solução de NaOH (0,2 mol.L⁻¹)

Todas as análises, tanto o valor da acidez do ácido oleico puro quanto da acidez das amostras dos experimentos, foram realizadas em triplicata.

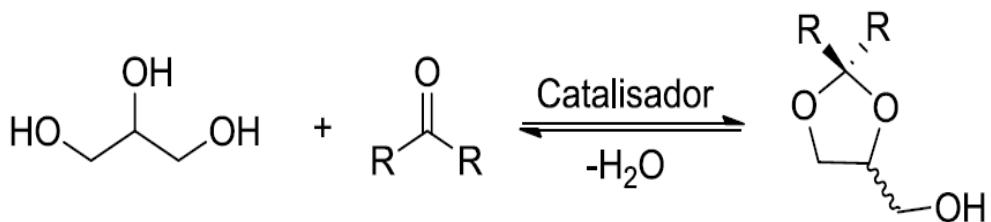
Em seguida todas as amostras foram encaminhados a Espectroscopia de absorção do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), que tem como objetivo a determinação dos grupos funcionais de um dado material, uma vez que cada grupo absorve em frequência característica de radiação na região do IV. As análises foram feitas em um Espectrofotômetro Shimadzu modelo IR Prestige-21, com acessório de reflectância total atenuada (ATR) acoplado, analisando a região 4000 - 600 cm⁻¹, resolução de 4 cm⁻¹, com 20 acumulações no modo de transmitância. As análises foram realizadas no Núcleo de Pesquisa e Extensão - Laboratório de Combustíveis e Materiais (NPE-LACOM) da UFPB.

As amostras que apresentaram melhores resultados também foram encaminhadas para caracterização por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ¹H e ¹³C.

4.4.2 Testes de cetalização

A reação química estudada foi a cetalização do glicerol com acetona, na presença do catalisador formando Solketal e água, apresentada na Figura 26.

Figura 26. Reação de cetalização do glicerol com acetona.



Fonte: KAUTZ (2015).

As reações foram realizadas na presença de glicerina e acetona (2-propanona), formando um sistema bifásico. Em um balão foram colocados a glicerina, a acetona, pentano e o catalisador. Utilizou-se uma razão molar 1: 10 de glicerol: acetona, 200 mg de catalisador, a 75°C por 6 horas, em banho térmico, com um sistema de refluxo, sob agitação constante, como representado no esquema da Figura 27.

Figura 27. Representação esquemática do sistema para a reação de cetalização.



Incialmente foi feita a remoção do catalisador do meio reacional através de filtração a vácuo. Posteriormente o isolamento do produto foi feito, primeiramente, adicionando 182 mg de acetato de sódio (0,002 mol.L⁻¹) e 20 mL de água ao balão, que ficou sob agitação durante cinco minutos. Em seguida, a mistura reacional foi filtrada e evaporada em evaporador rotatório. Foi adicionado 100 mL de diclorometano usado como fase orgânica em uma extração líquido-líquido juntamente com 100 mL de uma solução de bicarbonato ácido de sódio (NaHCO₃) 10% (SOUSA, 2011). Duas fases foram observadas, uma fase orgânica e uma fase aquosa. Abriu-se a torneira pra eliminar a água e o mesmo processo de lavagem com água foi repetido 3 vezes. A fase aquosa foi recolhida e em seguida a fase orgânica. Na fase orgânica foi adicionada uma pequena quantidade de sulfato de sódio (Na₂SO₄) para retirar qualquer traço de água da amostra. A solução foi filtrada novamente, o acetato foi retroevaporado a fim de obter o produto isolado. A formação do produto foi acompanhada por CCD (Cromatografia de Camada Delgada), que é uma técnica de adsorção líquido-sólido,

onde a separação se dá pela diferença de afinidade dos componentes de uma mistura pela fase estacionária (DEGANI; Q.; VIEIRA, 1998) utilizando como eluente acetato de etila/ hexano na proporção de 7:3 (SOUSA, 2011), utilizando um padrão de Solketal comercial comparando a RF (Fator de Retenção) de ambos.

Os produtos que apresentaram fator de retenção semelhante ao comercial foram encaminhados a Espectroscopia de absorção do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), que tem como objetivo a determinação dos grupos funcionais de um dado material, uma vez que cada grupo absorve em frequência característica de radiação na região do IV. Assim, um gráfico de intensidade de radiação versus frequência, o espectrograma de IV, permite caracterizar os grupos funcionais de um padrão ou de um material desconhecido. As análises foram feitas em um Espectrofotômetro Shimadzu modelo IR Prestige-21, com acessório de reflectância total atenuada (ATR) acoplado, analisando a região 4000 - 600 cm⁻¹, resolução de 4 cm⁻¹, com 20 acumulações, no modo de transmitância. As análises foram realizadas no Núcleo de Pesquisa e Extensão - Laboratório de Combustíveis e Materiais (NPE-LACOM) da UFPB.

Para análise dos produtos que obtiveram melhor resultado também foi realizada a Cromatografia Gasosa (CG-FID), que é uma técnica analítica amplamente utilizada, usada para determinar a composição de uma mistura de produtos químicos, a cromatografia gasosa utiliza uma variedade de gases para o seu funcionamento, de acordo com o analisador e o tipo de detector específico. Os compostos aos serem analisados interagem com as paredes da coluna, a qual é revestida com diferentes fases estacionárias. Isto faz com que cada composto "elui" em um tempo diferente, conhecido como tempo de retenção do composto. A comparação de tempos de retenção é que dá a Cromatografia Gasosa sua eficiência analítica. Nas nossas análises foi usado um detector por ionização em chama (FID), onde foi injetado um volume de 1 μL, pelo modo de injeção split, a temperatura de 350°C e pressão de 10psi, o gás de arraste foi o hélio, atmosfera de ar sintético e hidrogênio para manutenção da chama, a coluna usada foi a HP-5 da Agilent. O solvente utilizado foi o diclorometano (DCM). As análises foram realizadas no Laboratório de Compostos de Coordenação e Química de Superfície (LCCQS) da UFPB.

As amostras que apresentaram melhores resultados também foram encaminhadas caracterização por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ¹H e ¹³C. As análises foram realizadas no Laboratório de Isolamento e Síntese de Compostos Orgânicos (LISCO) da UFRN.

Capítulo IV

*Resultados e
Discussões*

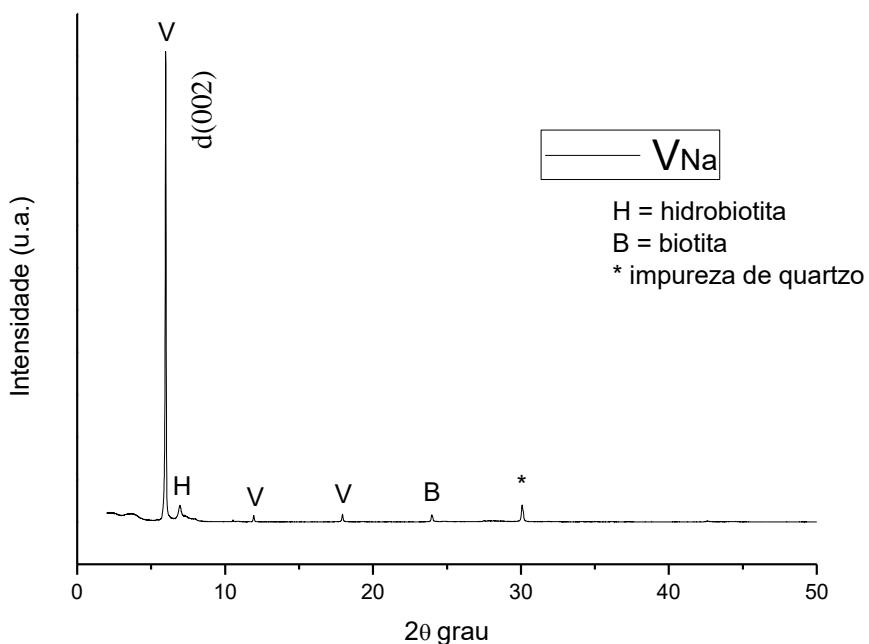
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos materiais

5.1.1 Difratograma de Raio-X (DRX)

A vermiculita, por ser um material lamelar, permite duas possibilidades de reações de modificação, as quais envolvem a superfície externa tanto quanto a região interlamelar. Por isso, se tornou essencial a caracterização dos materiais por difratometria de Raios-X. O difratogramas da vermiculita sódica (VNa) utilizada como suporte para os catalisadores está apresentado na Figura 18.

Figura 18. Difratograma de Raio – X da vermiculita sódica.

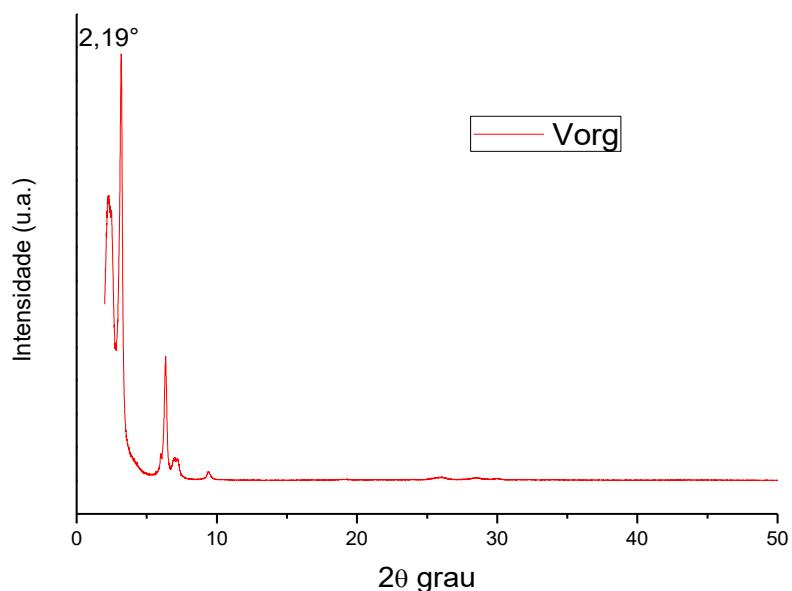


O primeiro pico representa a reflexão no plano principal da vermiculita sódica $d(002)$, correspondendo a $2\theta 5,94^\circ$ equivalente a uma distância interlamelar de 1,48 nm. Este valor corrobora com a literatura (ALVES, 2009; ARAÚJO, 2016). Mais reflexões atribuídas a vermiculita são observadas em $2\theta 11,96^\circ$ e $2\theta 17,77^\circ$ (SANTOS et al., 2016). A vermiculita também é formada por diversos minerais como clorita, biotita, piroxenita, flopita, talco e outros argilominerais (UGARTE; SAMPAIO; FRANÇA, 2005; ARAÚJO, 2016). É possível observar uma reflexão característica da biotita em $2\theta 23,9^\circ$. O suporte em estudo mostrou reflexão em $2\theta 6,9^\circ$ atribuído ao mineral interestratificado do tipo hidrobiotita que é formado

de vermiculita/biotita. Reflexões características da hidrobiotita também foram identificadas em demais trabalhos da literatura (ARAÚJO, 2016; SANTOS et al., 2016; SIS; UYSAL, 2014). A reflexão em 2θ 30,2° é referente a impureza de quartzo.

O difratograma da vermiculita após inserção do surfactante CTAB está apresentado na Figura 19.

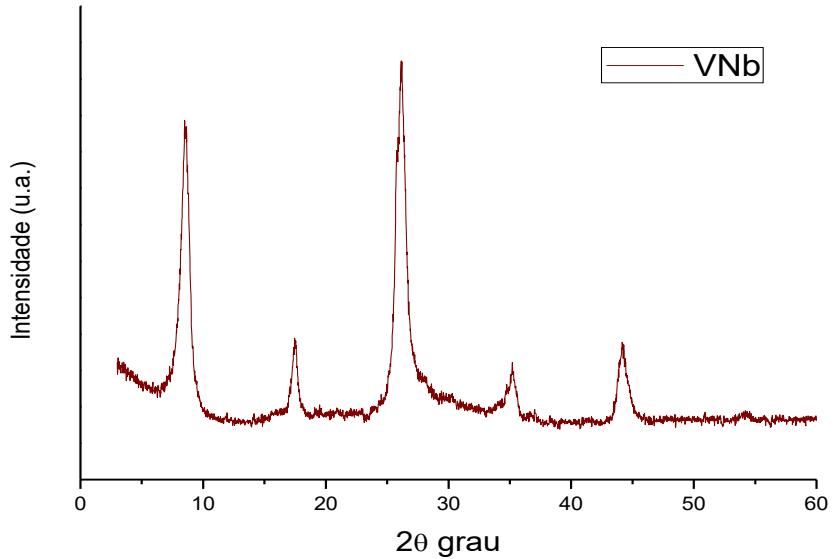
Figura 19. Difratograma de Raio - X da vermiculita organofílica.



Comparando-se os difratogramas da vermiculita modificada com surfactante com a vermiculita sódica, pode-se dizer que, do ponto de vista estrutural, o material não sofreu alterações significativas. Porém observou-se uma diminuição nos valores de 2θ , passando de 5,94° a 2,19°, e um aumento no espaçamento basal da vermiculita organofílica, de 1,48 nm para 4,02 nm, um indicativo que o surfactante possa ter intercalado nas lamelas da vermiculita, levando a esse aumento considerável em seu espaçamento basal.

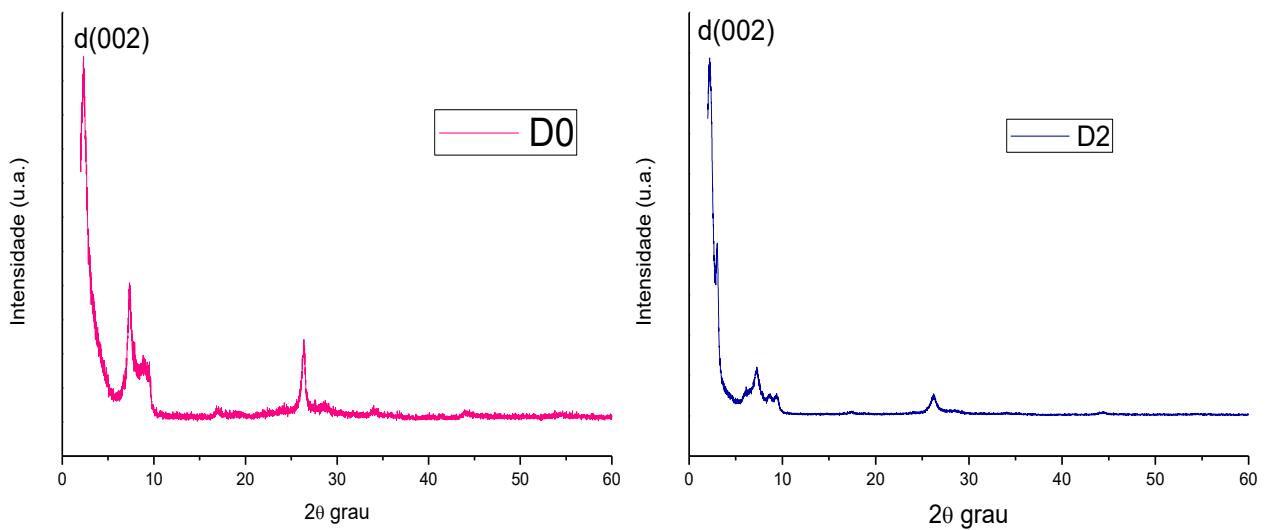
No padrão de DRX do material VNb (Figura 20) é possível observar o alargamento e a diminuição da reflexão $d(002)$, que pode ser explicado pela presença do oxihidróxido de nióbio. Ocorreu um aumento no ângulo de difração, para 2θ 8,55°, e consequentemente, a diminuição do seu espaçamento basal de 1,48 nm para 1,03 nm. Essa diminuição pode ser justificada pela perda de água interlamelar da vermiculita (RANELOVIC et al., 2014). O difratograma não apresentou nenhuma reflexão característica do oxihidróxido de nióbio, possivelmente pelo material conter maior quantidade de argila.

Figura 20. Difratograma de Raio - X do material VNb.



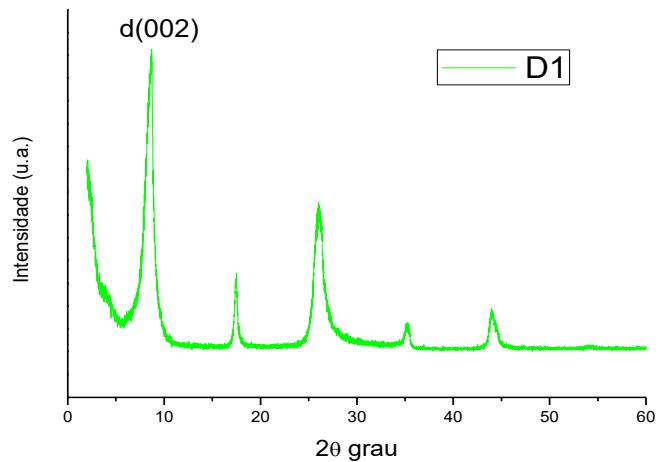
Nos difratogramas dos catalisadores D0 (Figura 21 (a)) e D2 (Figura 21 (b)), observou-se um deslocamento do pico de reflexão principal $d(002)$ para um valor menor de 2θ , e consequentemente, um aumento no espaçamento basal, de 1,48 nm para 3,97 nm e 3,96 nm, respectivamente, comportamento esse semelhante ao da vermiculita organofílica, indicando que nesses dois catalisadores o CTAB está intercalado entre as lamelas da vermiculita. Nesses dois materiais acredita-se que o surfactante preferiu o espaço interlamelar ao invés da superfície da vermiculita, possivelmente deixando os sítios ativos de nióbio disponíveis na superfície.

Figura 21. Difratograma de Raio - X dos catalisadores D0 e D2.



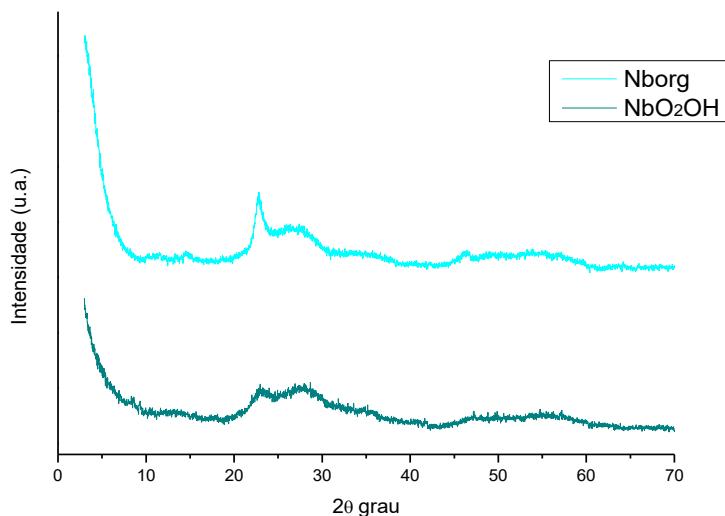
Para o catalisador D1 (Figura 22) o espaçamento basal diminuiu em relação à vermiculita sódica, passando de 1,48 nm para 1,03nm, indicando uma possível desidratação da vermiculita. Nesse mesmo material, não apareceram picos que caracterizassem uma possível intercalação do surfactante, levando a concluir que por essa rota de síntese o surfactante preferiu a interação com a superfície da vermiculita e possivelmente com os sítios ativos de nióbio superficiais, os obstruindo e prejudicando sua atividade catalítica.

Figura 22. Difratograma de Raio - X do catalisador D1.



O difratograma do oxihidróxido de nióbio, apresentado na Figura 23 mostra reflexões largas indicativas de um material amorfo (LOPES et al., 2015). Nos materiais que contém oxidróxido de nióbio não apresentaram reflexões características dele, justamente por apresentar estrutura amorfa, portanto, para visualizar a presença do NbO_2OH nas argilas modificadas foi necessário fazer a análise na técnica de espectroscopia de adsorção na região do infravermelho.

Figura 23. Difratograma de Raio-X dos compostos de nióbio, NbO_2OH e Nborg.



No compósito D1, percebe-se que o perfil se assemelha ao VNb, sugerindo assim que o CTAB não está intercalando nas lamelas da vermiculita, mas pode estar interagindo com o nióbio na superfície do material, isso poderia justificar uma ausência de atividade catalítica desse material na reação de estudo, uma vez que o surfactante provavelmente está obstruindo os sítios ativos de nióbio. Já nos catalisadores D0 e D2, percebe-se um aumento no espaçamento basal da vermiculita, sugerindo a intercalação do CTAB, fazendo com que os sítios ativos de nióbio ficassesem disponíveis na superfície, justificando assim a maior atividade dos catalisadores na reação em estudo.

Sendo assim, podemos concluir que a rota de síntese influencia diretamente na disposição desses materiais na estrutura da vermiculita, originando materiais com estruturas diferenciadas, comportamentos térmicos diferentes e diferenças na sua atividade catalítica.

Com base nas análises de Difratogramas de Raio-X, foram propostos modelos de como o CTAB e o oxihidróxido de nióbio estariam interagindo na vermiculita sódica. Através dos modelos apresentados nas Figuras 24 e 25 podemos observar que para os catalisadores D0 e D2 os sítios de nióbio estão disponíveis na superfície da argila, enquanto o surfactante prefere o espaço interlamelar. Já no modelo proposto para o catalisador D1 apresentado na Figura 26 foi possível observar que o CTAB está interagindo com o oxihidróxido de nióbio na superfície, e com isso os sítios ativos estariam sendo obstruídos.

Figura 24. Modelo proposto para o catalisador D0, com base no difratograma de Raio-X.

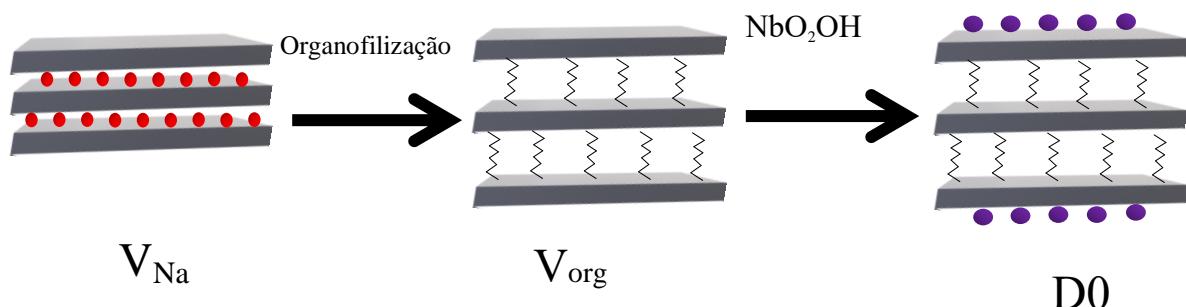


Figura 25. Modelo proposto para o catalisador D2, com base no difratograma de Raio-X.

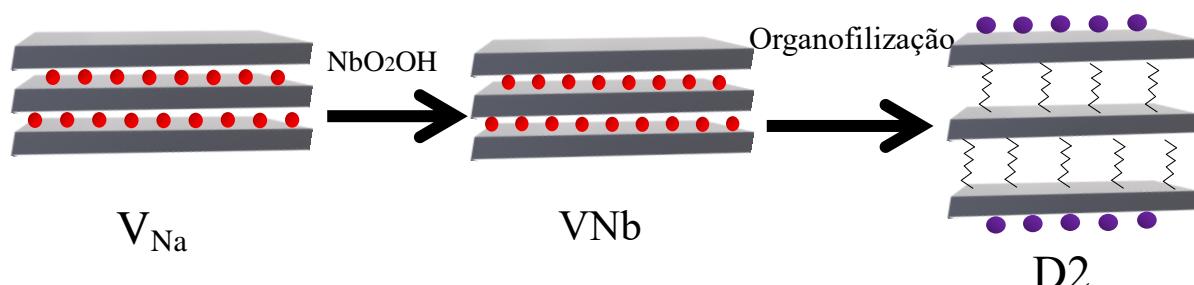
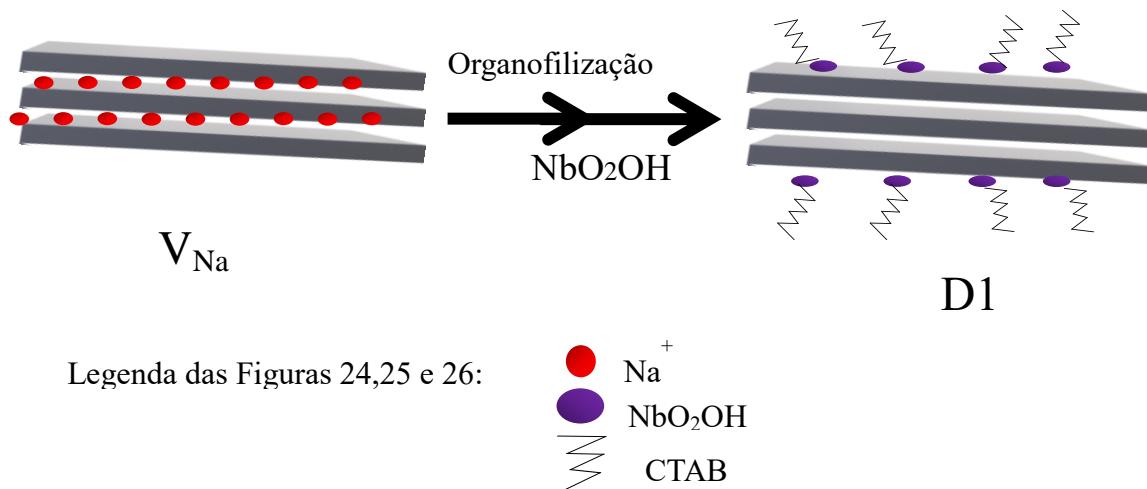


Figura 26. Modelo proposto para o catalisador D1, com base no difratograma de Raio-X.

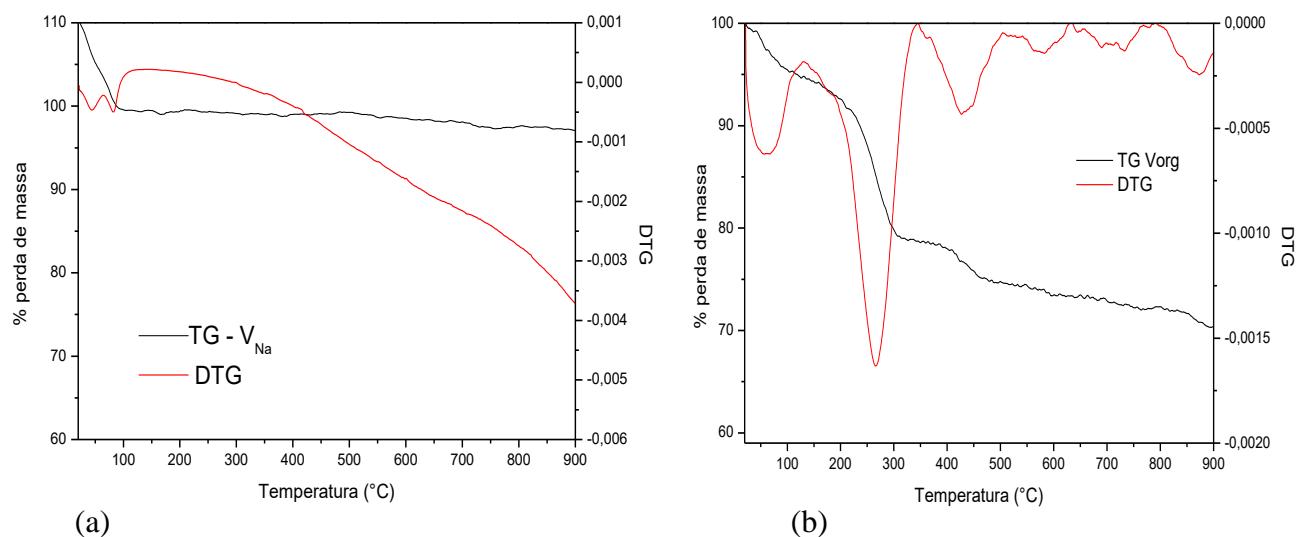


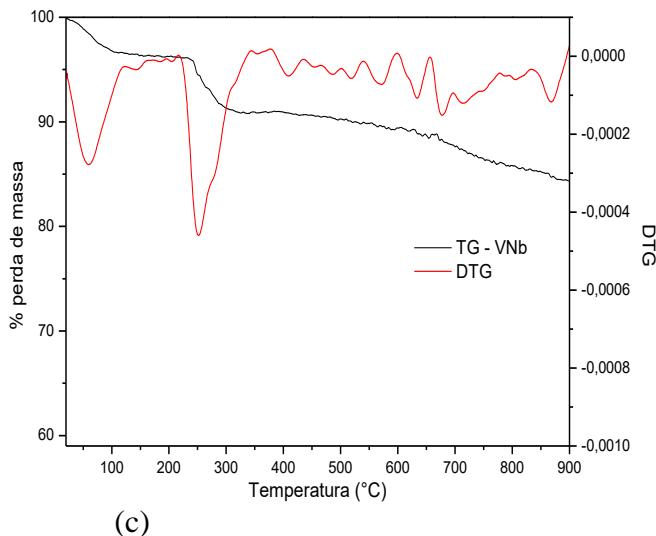
Fonte das figuras 24, 25 e 26: Elaboração própria

5.1.2 Análise termogravimétrica

A Figura 27 (a), (b) e (c) mostra, respectivamente, as curvas termogravimétricas da vermiculita sódica, da vermiculita organofílica e da vermiculita-nióbio, já na Figura 28 (a) e (b) observamos respectivamente as curvas do oxihidróxido de nióbio e do nióbio organofílico, e por fim na Figura 29 (a), (b) e (c) temos as curvas termogravimétricas dos catalisadores D0, D1 e D2, sucessivamente. Na Tabela 1 estão apresentados os valores de perda de massa com relação ao respectivo evento de cada material.

Figura 27. Curvas termogravimétricas da (a) vermiculita sódica, (b) vermiculita organofílica e (c) da vermiculita-nióbio.





(c)

Tabela 1. Faixas de temperatura e suas respectivas perdas de massas para a vermiculita sódica, a vermiculita organofílica e o compósito vermiculita-nióbio de acordo com os resultados de termogravimetria.

Amostras	Faixa de temperatura (°C)				Perda de massa (%)				
	Evento	I	II	III	IV	I	II	III	IV
VNa		22 - 62	62 - 102	-	-	7,16	4,04	-	-
Vorg		22 - 120	192 - 339	341 - 505	-	5,01	15,3	5,16	-
VNb		22 - 113	225 - 322	386 - 653	667 - 698	3,39	5,37	2,9	1,3

A curva termogravimétrica da VNa (Figura 27 (a)) apresentou dois eventos de perdas de massa, equivalentes a 11,2% em massa, na faixa de 22 – 102 °C, atribuídos à sua desidratação, sendo a primeira etapa uma perda referente a moléculas de água adsorvida na superfície do material por meio de ligações de hidrogênio e a segunda relacionada à água de coordenação encontrada no seu espaço interlamelar (ALVES et al., 2014).

Observa-se na Figura 27 (b) e na Tabela 1, que a porcentagem de perda de massa na vermiculita antes da organofuncionalização é bem menor que após a mesma, chegando a Vorg a uma perda de massa total de 25,47%, inferindo a eficiência da incorporação dos surfactantes na sua estrutura. Observa-se que o primeiro evento de perda de massa, relacionada à água é menos evidente na vermiculita organofílica, quando comparadas com a vermiculita pura, isso porque a incorporação dos surfactantes tende a diminuir o caráter hidrofílico das argilas, segundo já reportado na literatura (BRITO, 2019; MOSLEMIZADEH et al., 2016; SANTOS et al., 2018). A segunda e terceira etapas de perda de massa observadas nas argilas organofílicas são atribuídos a eventos relacionados à decomposição do surfactante e

corroboram com trabalhos já reportados na literatura (BRITO, 2019; PARK; AYOKO; FROST, 2011; TALEB et al., 2018; ZHU et al., 2012).

Os trabalhos de MA et al. (2015) e BRITO (2019) mostram que é possível observar um pico na DTG em temperatura de aproximadamente 300 °C, que foi atribuído à saída do surfactante. Neste trabalho tal pico também foi observado com grande intensidade para todos os materiais organofuncionalizados (em relação ao segundo evento de perda de massa), entretanto não é observado apenas uma etapa de perda relacionada ao surfactante, o que pode ser indicativo de que os surfactantes podem ter interagido com as camadas da vermiculita. A literatura reporta que com o aumento da quantidade de surfactante nos materiais, a tendência é que surjam novas etapas de perda de massa atribuídas ao mesmo, uma vez que o aumento da concentração de surfactante propicia a interação entre o surfactante e as lamelas do argilomineral, podendo ocorrer, por exemplo, interações por forças de Van der waals (PARK; AYOKO; FROST, 2011; TEPPEN; AGGARWAL, 2007). Sendo assim, haverá a necessidade de uma maior quantidade de energia para liberar a parte que está interagindo com as lamelas, surgindo novas etapas de perda de massa em intervalos de temperatura mais elevados (BRITO, 2019).

Diferentemente da curva termogravimétrica da VNa, o material VNb apresentou quatro eventos de perdas de massa, na faixa de 21 – 698 °C, assemelhando-se ao oxihidróxido de nióbio. A primeira etapa de perda se refere à água presente na superfície do material, e pode-se notar que a perda referente à água interlamelar da vermiculita sódica não aparece, corroborando com os dados do DRX, que indicaram uma diminuição do espaçamento basal em função da saída de água interlamelar.

Na Figura 28 (a) observamos a curva termogravimétrica do oxihidróxido de nióbio, com quatro perdas de massa entre 22 – 870 °C. A primeira perda é referente à água presente na superfície do material. A partir de 241 °C inicia-se a segunda perda, referente à água ligada quimicamente e a desidroxilação das hidroxilas estruturais ligadas ao metal, características do oxihidróxido de nióbio, o que corresponde a 10,7% em massa (CHAGAS et al., 2013). A terceira perda vai de 560 - 605 °C, podendo ser atribuída tanto à condensação das hidroxilas que permaneceram na estrutura quanto a impurezas do precursor do nióbio equivalente a 4,56% (TAGLIAFERRO; DA SILVA; DA SILVA, 2005). A quarta perda corresponde a 2,2% em massa, e está na faixa de 612 – 695 °C, que está relacionada à matéria orgânica residual do precursor do nióbio (BARROS et al., 2008).

O oxihidróxido de nióbio organofílico (Figura 28 (b)) apresentou perfil semelhante ao oxihidróxido de nióbio, com quatro eventos de perda de massa em semelhantes regiões de temperatura.

Figura 28. Curvas termogravimétricas do (a) oxihidróxido de nióbio e (b) oxihidróxido de nióbio anfifílico.

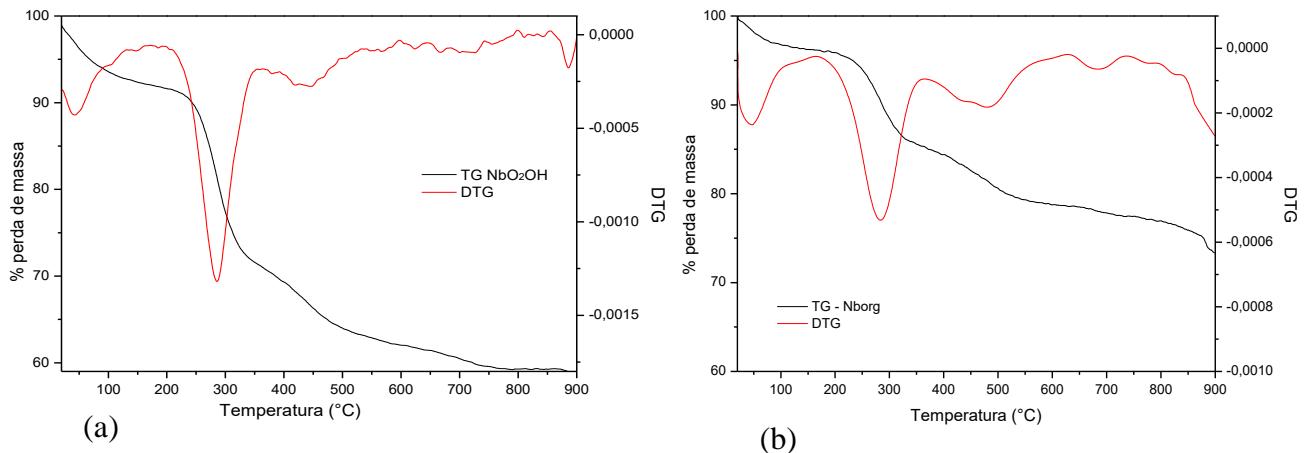


Tabela 2. Faixas de temperatura e suas respectivas perdas de massas para o oxihidróxido de nióbio e o oxihidróxido de nióbio organofílico de acordo com os resultados de termogravimetria.

Amostras	Faixa de temperatura (°C)				Perda de massa (%)			
	Evento I	II	III	IV	I	II	III	IV
NbO_2OH	22 - 80	241 - 307	560 - 605	612 - 695	7,83	10,7	4,56	2,24
Nborg	22 - 70	228 - 341	416 - 473	633 - 731	5,11	20,9	4,81	1,26

Tabela 3. Faixas de temperatura e suas respectivas perdas de massas para os catalisadores (a) D0, (b) D2 e (c) D1 de acordo com os resultados de termogravimetria.

Amostras	Faixa de temperatura (°C)				Perda de massa (%)			
	Evento I	II	III	IV	I	II	III	IV
D0	22 - 90	184 - 321	387 - 492	616 - 699	4,76	13,6	4,17	1,47
D2	21 - 79	212 - 332	406 - 483	-	3,8	8,51	3,01	-
D1	20 - 77	215 - 311	-	-	2,78	13,95	-	-

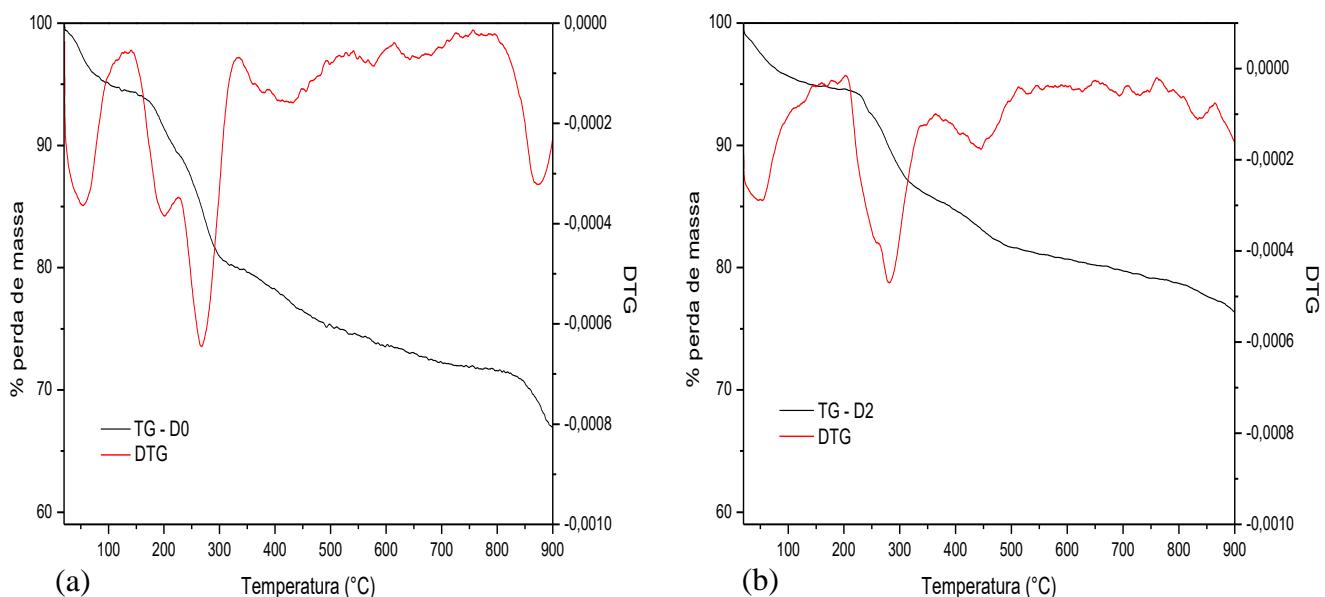
O catalisador D0 (Figura 29 (a)) apresentou quatro eventos de perda de massa, apresentando um perfil semelhante à vermiculita organofílica, e ao oxihidróxido de nióbio. A primeira perda de massa é relativa à água na superfície do material. A segunda perda de massa

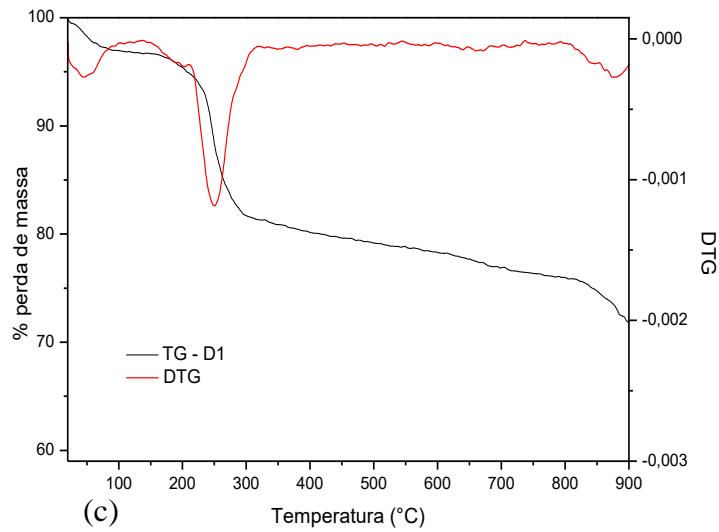
está relacionada tanto a água ligada quimicamente e a desidroxilação das hidroxilas estruturais ligadas ao metal, quanto à decomposição do surfactante. O terceiro e quarto evento de perda de massa entre 387 – 699 °C também são atribuídos à saída do surfactante e a condensação das hidroxilas que permaneceram na estrutura quanto a impurezas do precursor do nióbio (4,17% em massa) e a matéria orgânica residual do precursor do nióbio (1,47% em massa).

O catalisador D2 (Figura 29 (b)) apresentou três eventos de perda de massa, apresentando comportamento semelhante aos três primeiros eventos de perda de massa do catalisador D0. Não foi possível observar o quarto evento de perda de massa em torno de 616 °C, o que pode ser indicativo que nesse catalisador não teria matéria orgânica residual do precursor de nióbio ou ainda que todo surfactante já tivesse saído nos dois eventos anteriores. Nos catalisadores D0 e D2 ocorreram mais de um evento de perda de massa, associados à decomposição do CTAB, indicando que a interação do surfactante possa ter ocorrido também com as camadas da vermiculita.

Por fim, o catalisador D1 (Figura 29 (c)) apresentou apenas dois eventos de perda da massa, o primeiro referente à água adsorvida na superfície e o segundo atribuído a saída do surfactante. Acredita-se a partir deste resultado e dos resultados de DRX que o CTAB nesse catalisador estaria localizado majoritariamente na superfície do material e não intercalado nas lamelas da vermiculita e por isso teria saído em um único evento, e não em várias etapas, que como apresentado anteriormente é um indicativo que o surfactante poderia ter interagido com as camadas da vermiculita.

Figura 29. Curvas termogravimétricas dos catalisadores (a) D0, (b) D2 e (c) D1.



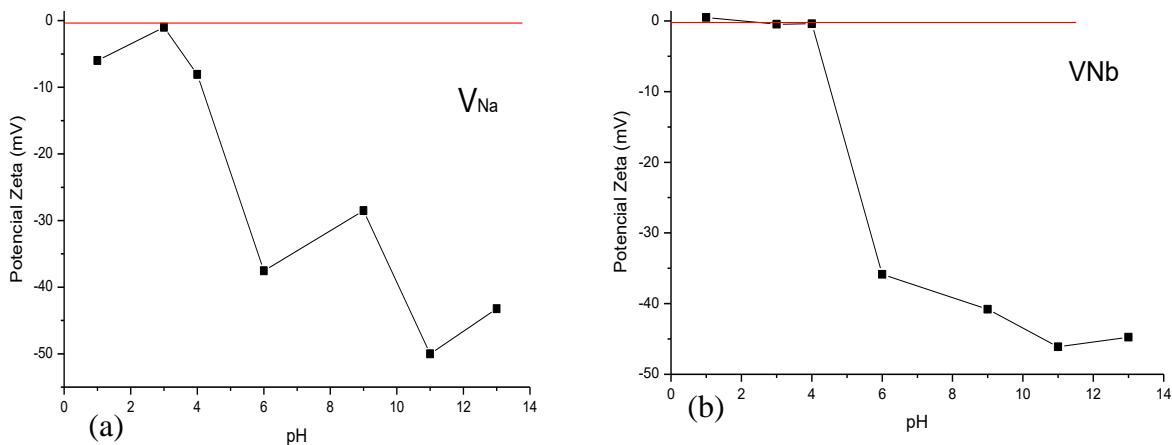


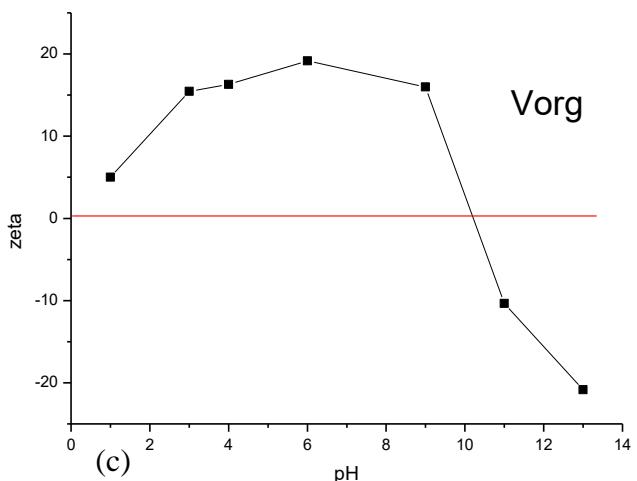
5.1.3 Medida de potencial Zeta

O ponto de carga zero (PCZ) se refere ao pH no qual a quantidade de cargas positivas e negativas do material se igualam e como consequência a carga total é igual a zero (MCCAFFERTY, 2010). Essa análise é comumente usada para quantificar ou definir as propriedades eletrocinéticas de uma superfície (YAGUB et al., 2014). Sendo assim, para valores de potencial zero abaixo do pH 7, a superfície deve estar carregada positivamente e acima deste valor negativamente.

A medida do potencial Zeta é uma análise que nos indica como está a superfície do material em valores variáveis de pH, e demonstra como está a carga de determinadas superfícies. Podemos observar nas Figuras 30 (a) VNa, (b) VNb e (c) Vorg, como está a carga na superfície de cada um dos materiais que foram utilizados como suporte para a síntese dos catalisadores.

Figura 30. Curvas das medidas de potencial Zeta para os suportes (a) VNa, (b) VNb e (c) Vorg.





Por causa das substituições isomórficas de Al^{3+} por Mg^{2+} na camada octaédrica e de Si^{4+} por Al^{3+} na camada tetraédrica a carga da superfície da vermiculita sódica é sempre negativa em meio aquoso e independente do valor de pH (SWARTZEN-ALLEN; MATIJEVIĆ, 1974). Entretanto a incorporação de surfactantes na região interlamelar da vermiculita pode provocar modificações na carga superficial da mesma, passando de negativa para parcialmente ou totalmente positiva. Esses resultados corroboram com alguns trabalhos reportados na literatura, os quais relatam que à medida que se aumenta a concentração de surfactante no sólido, ele pode ir adquirindo uma superfície cada vez mais positiva (BRITO, 2019; MA et al., 2011; TUNÇ; DUMAN; KANCI, 2012).

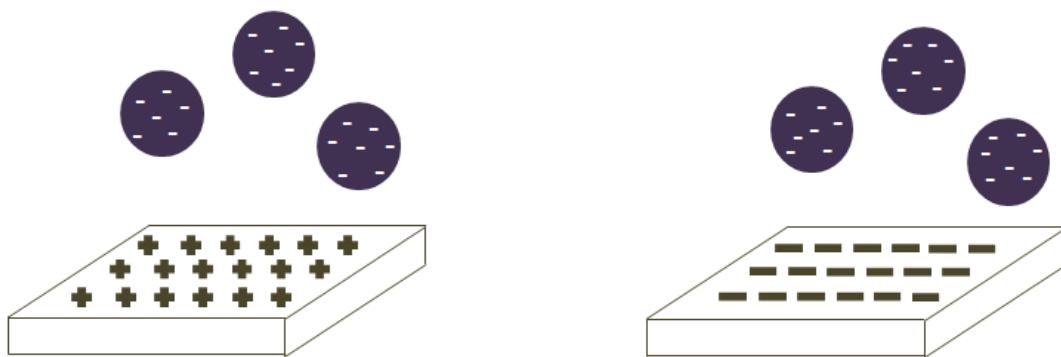
Sendo assim com a incorporação do surfactante esperava-se uma modificação na carga superficial da vermiculita, passando de negativa para positiva. No presente trabalho foi observada que a vermiculita sódica apresenta toda a superfície carregada negativamente, a vermiculita modificada com nióbio apresentou um potencial zero de 2,5, provavelmente devido à inserção do óxido metálico, porém em todos os outros valores de pH acima do ponto de carga zero a superfície é negativa. Já a vermiculita organofílica apresenta ponto de carga zero de 10,1. Sendo assim, grande parte da superfície da vermiculita organofílica está carregada positivamente, e somente após o pH de 10,1 a superfície assume carga negativa. Esse comportamento pode indicar que parte do surfactante possa ter sido incorporada na superfície da vermiculita.

A partir dos dados da carga superficial dos suportes, podemos sugerir como estão se dando as interações das cargas superficiais com os precursores de nióbio.

Na primeira hipótese, quando a carga superficial é positiva, ao utilizar uma fonte de nióbio aniónica, como o oxalato amoniacial de nióbio, ocorra inicialmente uma interação do precursor com a superfície e posterior hidrólise e formação do NbO_2OH , como mostrado na

Figura 31 (a). Neste caso a formação do oxihidróxido de nióbio ocorre na superfície do suporte, proporcionando uma maior distribuição da fase ativa, e consequentemente mais sítios ácidos estariam disponíveis. A segunda hipótese, quando a carga superficial é negativa e a fonte de nióbio aniónica, a hidrólise e formação do NbO_2OH ocorre em solução e posteriormente se deposita sobre o suporte, como esquematizado na Figura 31 (b). Nesta hipótese a formação do oxihidróxido de nióbio ocorre na solução e ao se depositar na superfície do suporte não teria uma boa distribuição da fase ativa, e consequentemente seria menos eficiente nas reações catalíticas.

Figura 31. Interação da superfície dos suportes com a fonte precursora de nióbio.



Fonte: Elaboração própria.

A partir dessas hipóteses de interação, usando uma fonte precursora de nióbio aniónica, como o oxalato amoniacal de nióbio, é possível concluir que as modificações que atribuem a vermiculita uma superfície carregada positivamente direcione a formação de um catalisador com maior dispersão da fase ativa, e ao ter mais sítios ativos disponíveis, seja mais eficiente nas reações catalíticas, e esse comportamento foi observado nas avaliações de atividade catalítica realizadas nesse trabalho.

5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os catalisadores D0, D1 e D2, foram caracterizados por esta técnica a fim de observar a morfologia desses materiais. De acordo com a literatura, a vermiculita sódica apresenta forma bem definida com estrutura lamelar, que é uma característica de argilominerais da classe dos filossilicatos (ARAUJ0, 2016; BATISTA, 2014; ROSSETTO et al., 2009). O oxihidróxido de nióbio, segundo a literatura apresenta partículas de tamanho e formas variadas (ARAUJ0, 2016; BATISTA, 2014).

Analizando as micrografias do material D0, D1 e D2 observa-se que nos materiais apresentados nas Figura 32, 33 e 34, respectivamente, os materiais apresentam placas sobrepostas, como mostra o resultado de DRX, e que ao redor das lamelas há uma formação de aglomerados com partículas de forma e tamanhos irregulares que são resultantes da adição do oxihidróxido de nióbio no suporte. Porém observa-se que no material D1 formaram-se duas fases, indicando que o oxihidróxido de nióbio e o CTAB não intercalaram na lamelas da vermiculita, formando aglomerados esbranquiçados sobre a superfície da argila, ou seja, preferiram a superfície do argilomineral. Para os catalisadores D0 e D2 é possível observar que as partículas de nióbio estão bastante homogêneas, indicando assim uma boa dispersão do oxihidróxido de nióbio na superfície do suporte. Também não se observa nesses materiais a formação de aglomerados esbranquiçados sobre a superfície, indicando a formação de um material com boa dispersão, tanto do nióbio, quanto do CTAB na vermiculita.

Nas imagens comparativas dos catalisadores, apresentadas na Figura 35 podem observar a vermiculita, identificando-se os filossilicatos com sua característica clivagem basal. Nas amostras D1 podemos observar a formação de aglomerados esbranquiçados indicando um material de densidade diferente da vermiculita, que se pode atribuir ao oxihidróxido de nióbio, um indicativo que o mesmo, nesse material, está localizado na superfície desse material. Já nos catalisadores D0 e D2 estes aglomerados não foram observados, indicando que nesses materiais o oxihidróxido de nióbio está disperso na superfície, não formando aglomerados. Essa informação corrobora com os resultados de DRX e com as hipóteses de síntese propostas via resultados de medida de potencial Zeta.

Figura 32. Micrografia eletrônica de varredura do catalisador D0.

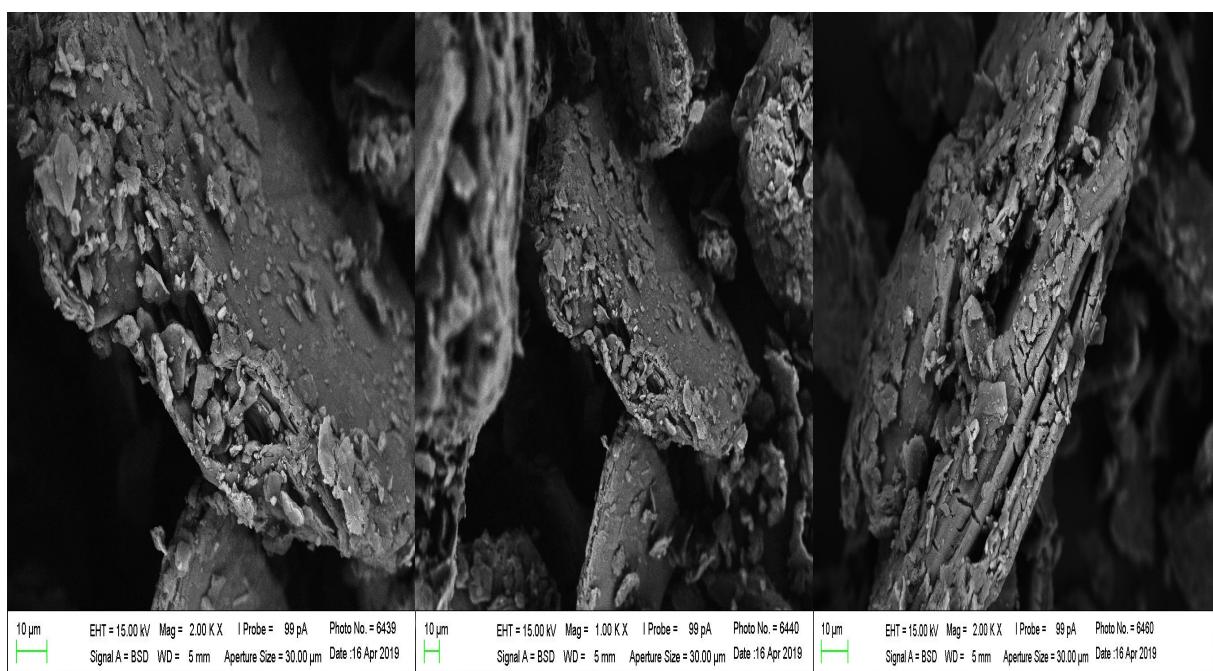


Figura 33. Micrografia do catalisador D1.

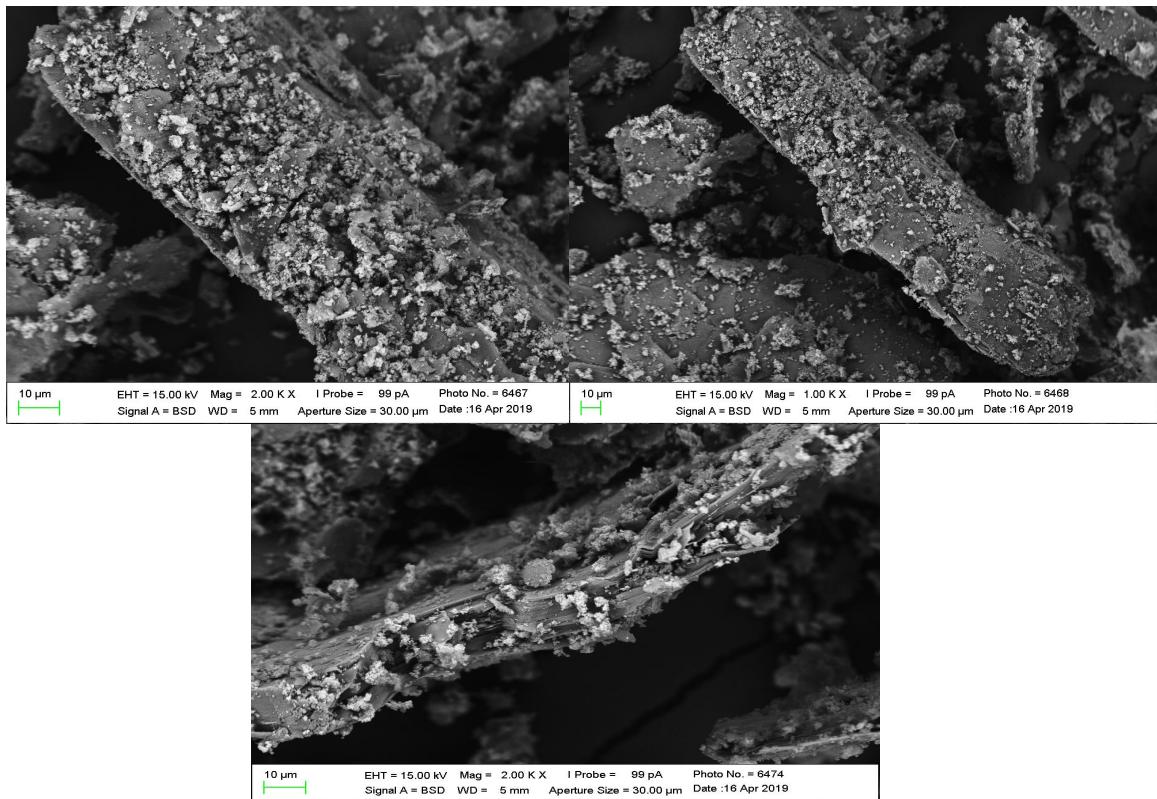


Figura 34. Micrografia eletrônica de varredura do catalisador D2.

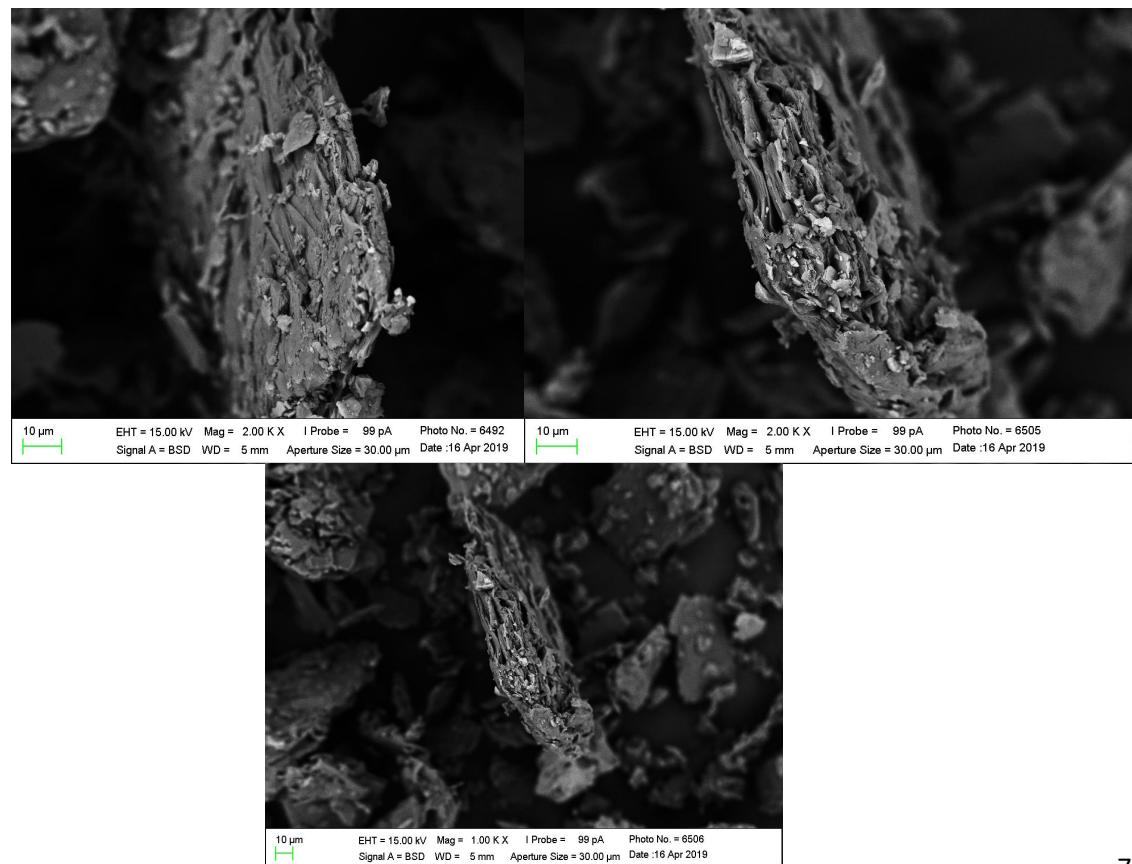
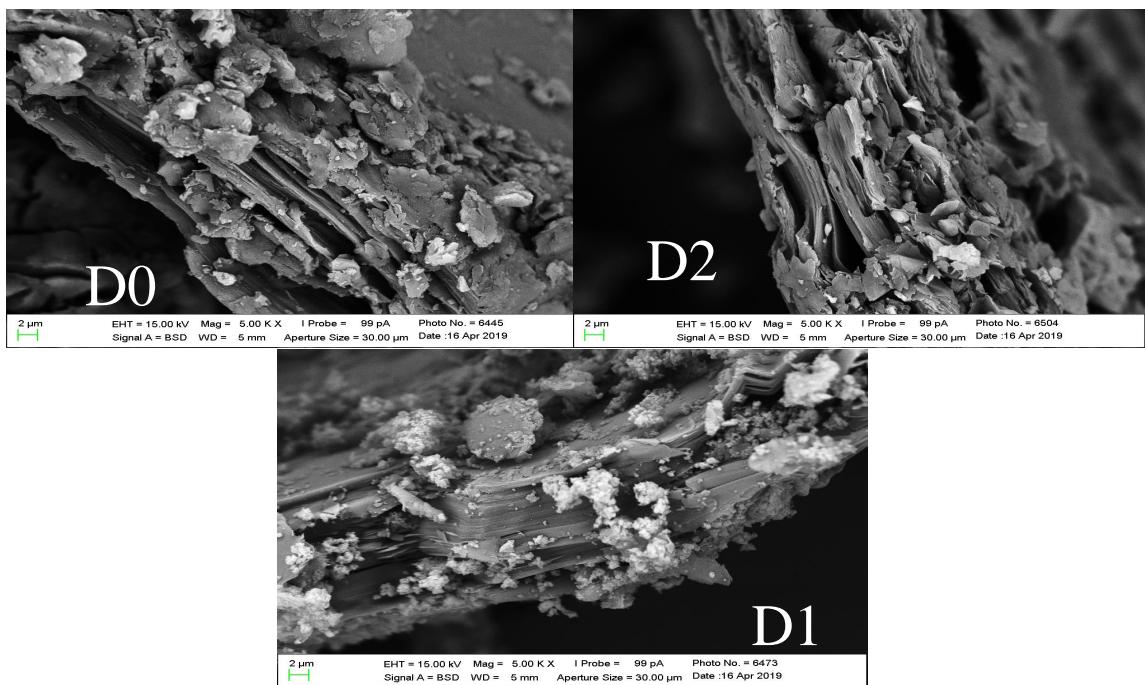


Figura 35. Micrografia eletrônica de varredura dos catalisador D0, D1 e D2.



5.1.5 Espectroscopia de absorção do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho de todos os materiais obtidos estão apresentados na Figura 36 na região de $4000 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ e na Figura 37, na região de $2000 - 500 \text{ cm}^{-1}$.

Figura 36. Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier dos materiais na região de $4000 - 2000 \text{ cm}^{-1}$.

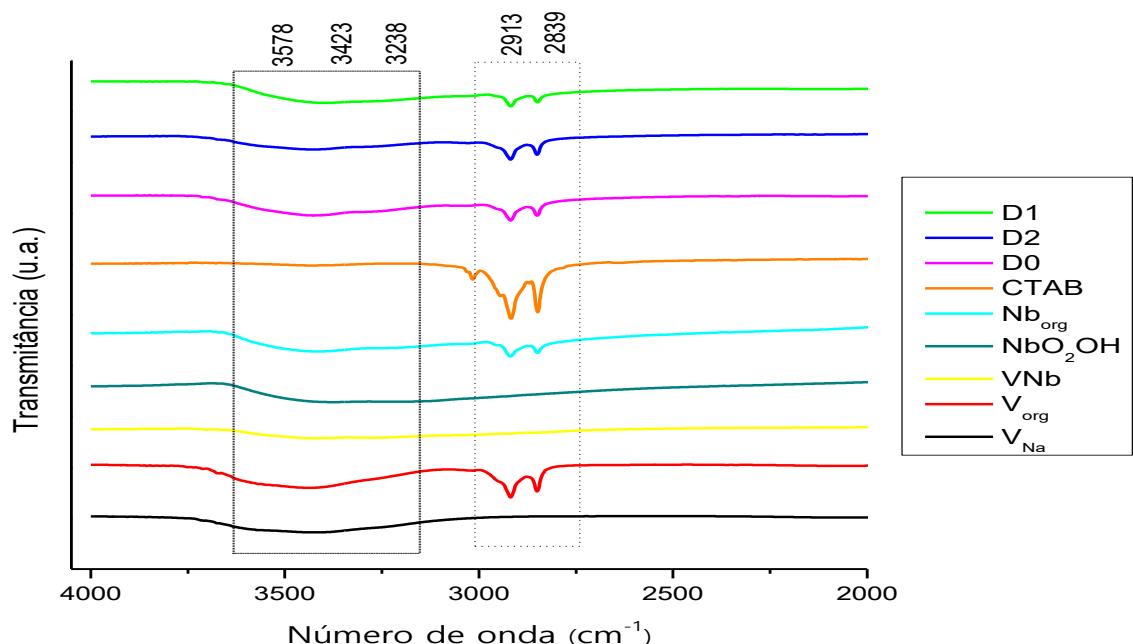
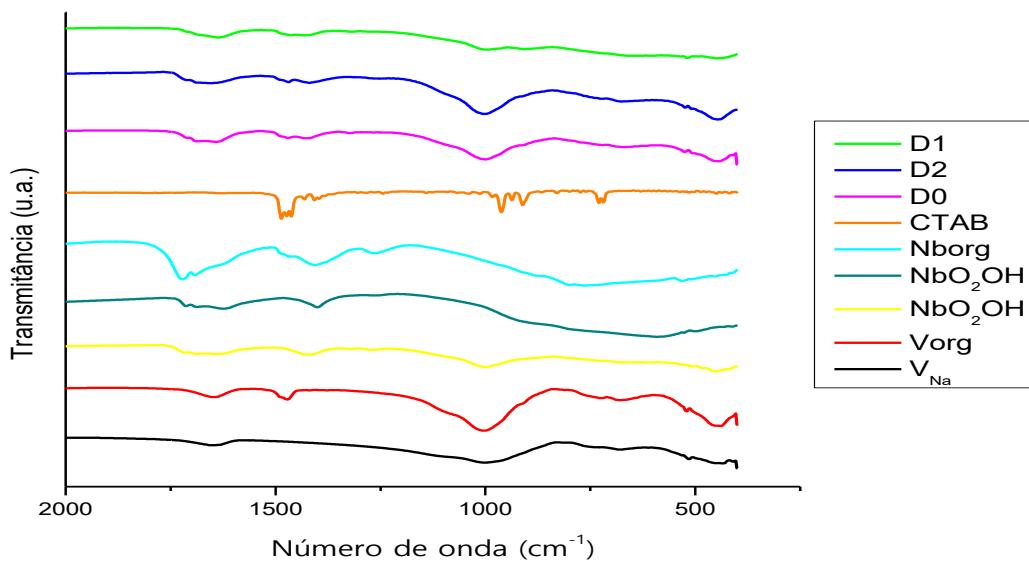


Figura 37. Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier dos materiais na região de 2000 – 500 cm⁻¹.



Todos os materiais que contém a vermiculita sódica em sua composição, bem como os materiais contendo nióbio (VNb, D0, D1 e D2) apresentaram bandas em torno de 3578-3238 cm⁻¹, que são referentes ao estiramento OH da água adsorvida sobre a superfície do material. De acordo com HEITMANN et al. (2016) e ESTEVES et al. (2008) a banda na região de 3246 cm⁻¹ também é característica do oxihidróxido de nióbio e é atribuída ao estiramento do grupo OH do Nb-OH do próprio material. As bandas características da argila vermiculita estão na posição 3423 cm⁻¹ e em 1643 cm⁻¹ que são, respectivamente, algumas das bandas referentes ao estiramento e a deformação do grupo OH da água adsorvida no material.

Os espectros dos compósitos sintetizados apresentaram tanto bandas referentes à argila quanto ao oxihidróxido de nióbio, porém em intensidades menores, bem como apresentaram bandas referentes ao surfactante usado no processo de organofilização das amostras, o CTAB. As vibrações, em 2921 – 2927 cm⁻¹ e 2851 – 2853 cm⁻¹ correspondem aos modos de alongamento CH₂ assimétricos e simétricos respectivamente do sal de amônio. As intensidades das vibrações dependem fortemente do aumento de surfactante carregado. Nas argilas organofílicas as frequências são menores, 2917 e 2849 cm⁻¹ e esses valores se aproximam dos encontrados para nossas amostras com CTAB. Isso implica que alguns surfactantes intercalados são removidos junto com as hidroxilas (XUE et al., 2007). As bandas intensas em torno de 1010 cm⁻¹ são alusivas à vibração da ligação do Si-O, e ao estiramento assimétrico Si-O-Si. O estiramento vibracional atribuído ao grupo Al-O, nos sítios tetraédricos, aparecem em 680 cm⁻¹, indicando a presença de alumínio nas camadas de

tetraedros do mineral de argila. As bandas intensas em torno de 453 cm^{-1} e 447 cm^{-1} são relacionadas à vibração do grupo ($\nu - \text{Si}_2\text{O}_5$) (BATISTA, 2014). No compósito D1 podemos observar uma diminuição da intensidade da banda de 1008 cm^{-1} , bem como o “desaparecimento” das bandas em 689 e 453 cm^{-1} . As bandas em 1643 - 1687 cm^{-1} são atribuídas à deformação angular e axial dos grupos O-H da água, respectivamente. As bandas nas posições 1406cm^{-1} e 1421cm^{-1} são associadas a impurezas oriundas do sal precursor do nióbio (ESTEVES et al., 2008), que de acordo com LEITE et al., (2006) podem contribuir para a estabilização do óxido de nióbio.

No espectro do material NbO_2OH e Nb , é observado uma banda em 510 cm^{-1} que é atribuído as vibrações angulares Nb-O-Nb (ESTEVES et al., 2008), porém ela não é observada com tanta intensidade nos materiais contendo a vermiculita, provavelmente, devido ao efeito de sobreposição. Ainda no oxihidróxido de nióbio, há bandas em 535cm^{-1} e 866 cm^{-1} que podem estar atribuídas a estrutura amorfa do material (ESTEVES et al., 2008), corroborando com os resultados de DRX. As bandas em 556cm^{-1} e 749cm^{-1} nos materiais D0 e D2 são referentes também às vibrações angulares Nb-O-Nb. Observa-se que no compósito D1 essa banda não foi evidente.

5.1.6 Espectroscopia Raman

Para complementar a análise de DRX e FTIR, a espectroscopia Raman (Figura 38) foi usada para os catalisadores, especialmente os contendo oxihidróxido de nióbio, porque é uma técnica particularmente sensível para detectar a presença de aglomerados de óxidos de nióbio na forma amorfa.

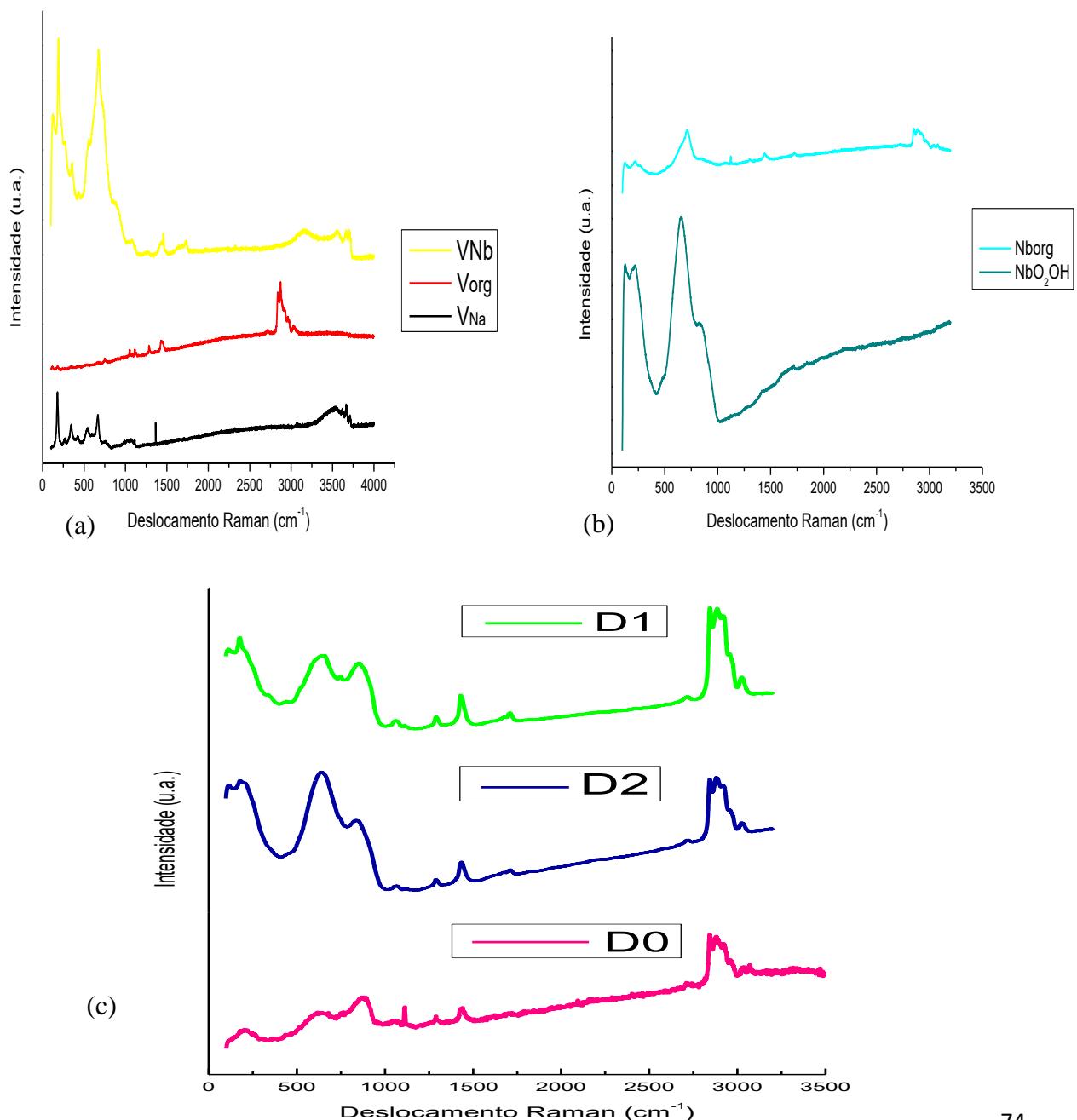
O espectro de NbO_2OH mostrou um grupo de sinais com máximos em cerca de 117 e 220 cm^{-1} e uma banda larga centrada em 654 cm^{-1} . De acordo com a literatura todos esses sinais podem ser atribuídos a diferentes modos vibracionais de óxido de nióbio (BATISTA, 2018; CHAN et al., 2017; DWORAKOWSKA et al., 2017; MÉNDEZ et al., 2017).

Assim, o primeiro grupo de sinais (entre 100 e 300 cm^{-1}) é característico da flexão dos modos de ligações Nb – O – Nb e O – Nb – O. O sinal mais intenso, em aproximadamente 660 cm^{-1} , corresponde às distorções do modo de alongamento simétrico das ligações O – Nb – O encontradas em espécies NbO_6 coordenadas octaédricamente (CHAN et al., 2017).

SHIGUIHARA (2010) resume as atribuições na região de aproximadamente 400 - 800 cm^{-1} correspondentes às vibrações simétricas e antissimétricas das ligações Nb-O, que é atribuída aos octaedros levemente distorcidos (OLD), e a região correspondente à faixa de 850 - 1000cm^{-1} , são característicos dos octaedros altamente distorcidos (OAD), que apresentam

estiramento simétrico apresentado por ligações Nb-O mais curtas. As bandas em torno de 950-990cm⁻¹ atribuídas às vibrações de alongamento de ligações terminais Nb=O. Além disso, as bandas de 680-770 cm⁻¹ e 530-570 cm⁻¹ representam os modos de alongamento NbO₆ simétrico dos octaedros. No material Nborg percebe-se comportamento similar ao oxihidróxido de nióbio, porém com menor intensidade, o que pode ser justificado pela presença do surfactante.

Figura 38. Espectros Raman (a) dos suportes VNa, Vorg e VNb, (b) do oxidróxido de nióbio (NbO₂OH) e do oxidróxido de nióbio organofílico (Nborg) e (c) dos compósitos D0, D2 e D1.



O suporte vermiculita, consistindo principalmente de sílica, exibe bandas que variam de 150 a 600 cm⁻¹, com as bandas centradas em 189, 237, 363 e 441 cm⁻¹ característica dos grupos O – H – O (onde O é o oxigênio apical do tetraedro SiO₄ e H é o hidrogênio do OH), vibração de deformação de ligações O – Si – O, deformação vibração das ligações Si-O-Si e vibração de deformação das ligações O-Si-O, respectivamente (BATISTA, 2018; RITZ; ZDRÁLKOVÁ; VALÁSKOVÁ, 2014). Bandas com um máximo de 503 e 577 cm⁻¹ podem estar relacionadas com as vibrações simétricas de alongamento das ligações Si-O-Si e sílica amorfa, respectivamente (BATISTA, 2018; MÉNDEZ et al., 2017). Nos espectros Raman é possível observar que tanto a vermiculita pura quanto as que passaram por modificações apresentaram vibrações nas regiões características, com exceção da Vorg, que só apresentou vibrações na região entre 752 – 1420 cm⁻¹, porém com intensidades muito baixas (SALES, 2009). As bandas que aparecem na região de 2860 cm⁻¹ são referentes ao surfactante CTAB.

Ao comparar o espectro dos catalisadores D0, D1 e D2 com o suporte V_{Na}, o não aparecimento das bandas atribuídas às ligações Si-O-Si e O-Si-O do suporte foi observado, prevalecendo os modos de flexão de Nb – O – Nb e O – Nb – O. Isto pode ser devido a forte interação dos grupos silanóis na superfície da vermiculita com o oxihidróxido de nióbio depositado. Por outro lado, a faixa mais intensa de NbO₂OH (654 cm⁻¹) não pôde ser observado no espectro de D0, sugerindo que neste catalisador as espécies de oxihidróxido de nióbio não apresentam cristalinidade e são altamente dispersas (MÉNDEZ et al., 2017), corroborando os dados de DRX e das propostas de interação a partir da medida de potencial Zeta, que indicavam tal dispersão. Já nos catalisadores D1 e D2 essa faixa mais intensa é observada, porém como intensidade menor que o observado no NbO₂OH, indicando uma menor dispersão das partículas de oxihidróxido de nióbio nesse suporte.

5.1.7 Espectroscopia do UV-Visível por reflectância difusa (UV-Vis RD)

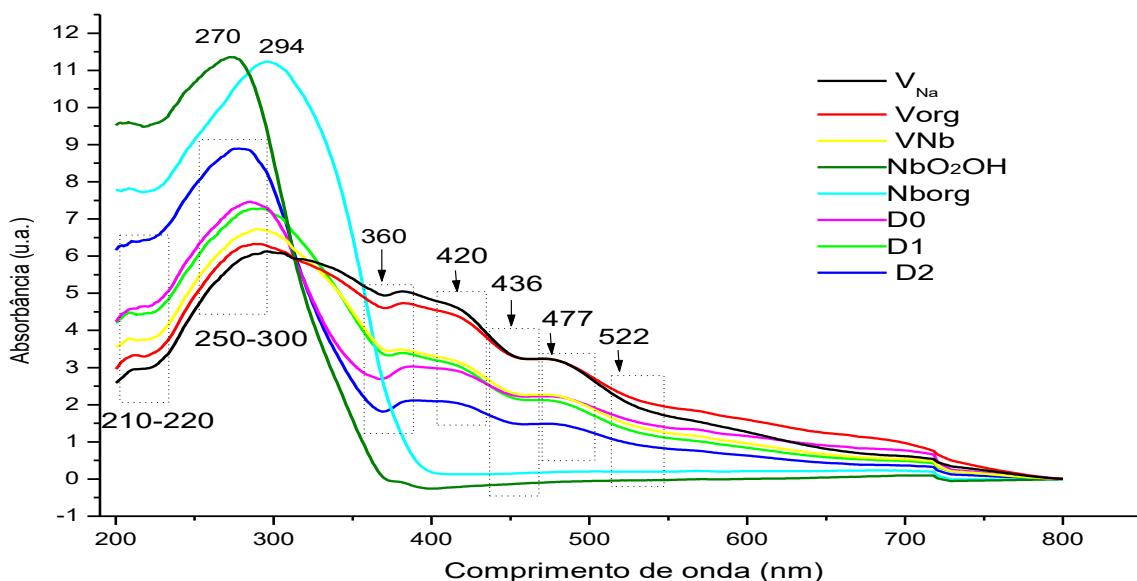
Os espectros de absorbância de UV-Vis RD dos suportes VNa, Vorg e VNb, dos oxihidróxido de nióbio e do oxihidróxido de nióbio organofílico, e dos compósitos D0, D1 e D2 são mostrados na Figura 39.

A espectroscopia de reflectância UV-difusa nos sólidos visa mostrar as transições de óxidos de metais e íons em ambiente restrito, como estrutura MCM, zeólitas e argilas/argilominerais (RAO; MISHRA, 2005).

Os espectros UV-Vis no estado sólido com o corante apresentaram bandas de baixa intensidade a 212 e 250 nm para a vermiculita sódica, as quais foram atribuídas para as

bandas de transferência de carga de oxigênio para silício e oxigênio e alumínio, respectivamente (QUEIROGA et al., 2019).

Figura 39. Espectros de absorbância de UV-Vis RD dos materiais.



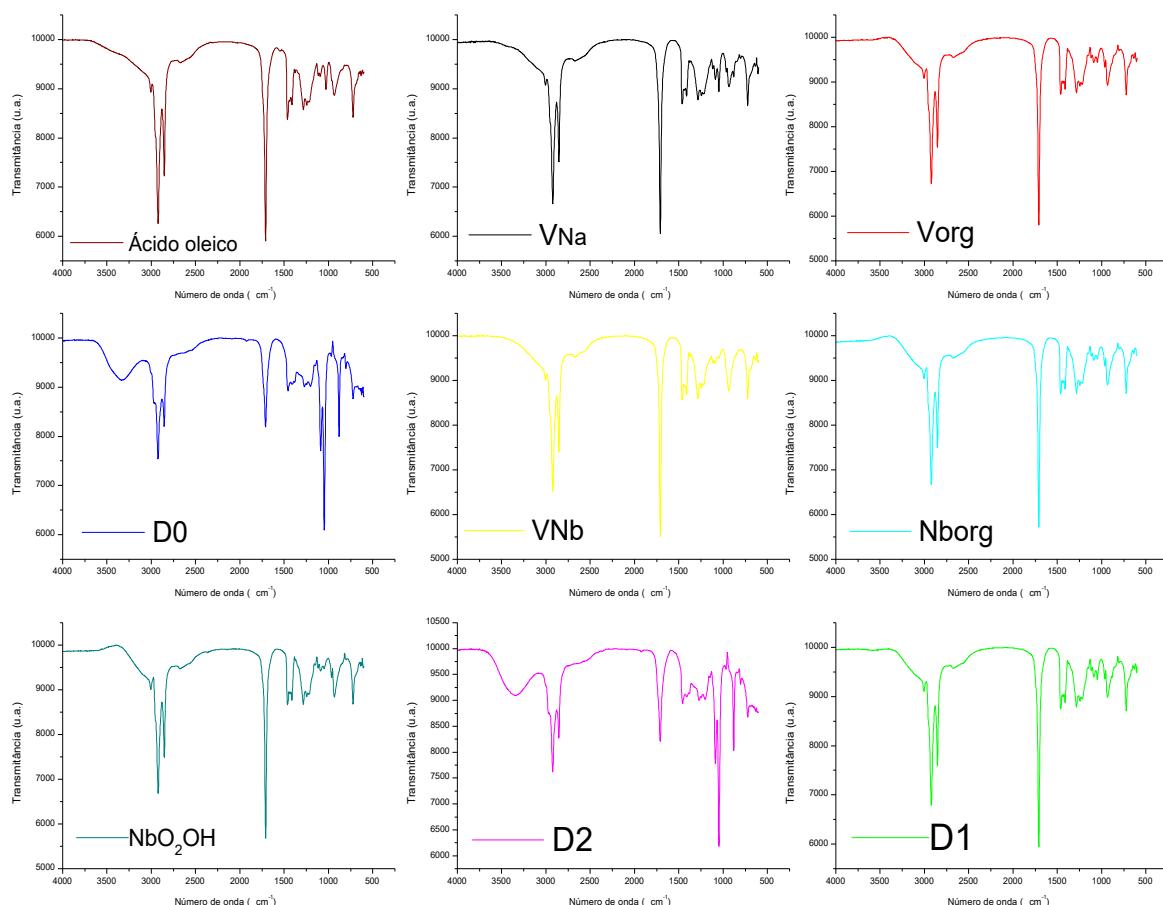
A partir dos resultados espectroscopia UV-Vis RD pode - se deduzir que na região de 520 nm encontra - se partículas de óxido de nióbio e em 430 nm, é uma banda de $Nb=O$ em espécies monoméricas ou oligoméricas. As bandas na região de 430 nm e 520 nm são ligações $Nb=O$ e NbO_4 tetraédrico e um octaedro polimérico NbO_6 , respectivamente. A posição do pico desloca um comprimento de onda maior com uma redução na quantidade carregada de óxido de nióbio (TANAKA et al., 1993). A literatura mostra uma banda na região de 289 nm que refere-se ao óxido de nióbio (NORONHA et al., 2000). Nos materiais em estudo foi possível observar as bandas na região de 289 nm para o NbO_2OH e para o $Nborg$, em 270 nm e 294 nm respectivamente. Nos materiais suportados há uma diminuição na intensidade das bandas dessa região e não se pode assegurar que se trata das bandas do óxido de nióbio, uma vez que a quantidade de nióbio nesses materiais é baixa, e essas transições podem estar encobertas por transições da vermiculita, que deve prevalecer uma vez que o suporte se encontra em maior quantidade nesses materiais. Nos materiais VNb , $D0$, $D1$ e $D2$ é possível observar bandas na região em torno de 440 nm e 518 nm que a literatura reporta como sendo $Nb=O$ e NbO_4 tetraédrico e um octaedro polimérico NbO_6 , respectivamente.

5.2 Aplicações

5.2.1 Investigaçāo da atividade catalítica de D0, D1 e D2 - Testes de esterificação

Inicialmente os testes de esterificação foram realizados utilizando os catalisadores D0, D1 e D2 e também com os compostos de nióbio, NbO_2OH e Nborg , e os suportes VNa, Vorg e VNb, a fim de observar a real influência de cada um dos compostos no resultado da esterificação. Primeiramente foram realizados os testes de esterificação utilizando o álcool etílico, e os espectros de FTIR dos produtos para cada catalisador usado estão apresentados na Figura 40. Podemos observar inicialmente que os espectros dos produtos obtidos das reações utilizando os catalisadores D0 e D2 apresentam um comportamento diferente que os demais líquidos reacionais analisados.

Figura 40. FTIR do ácido oleico e dos produtos da reação com todos os materiais, no sistema com etanol.



A partir dos dados obtidos na análise titulométrica foi calculada a conversão do ácido oleico, e esses valores estão apresentados na Tabela 4.

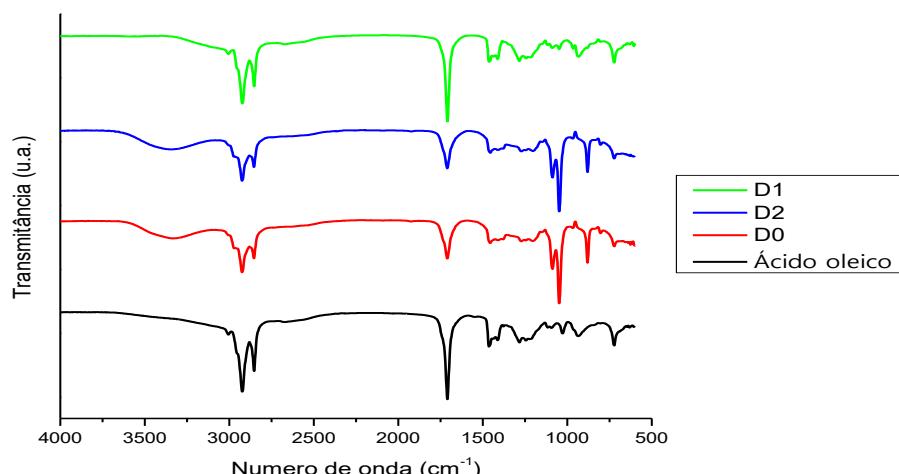
Tabela 4. Testes realizados utilizando ácido oleico + etanol, com todos os catalisadores a uma temperatura de 55 °C.

Amostra	Percentual de Conversão (Titulação)
Ácido oleico	PADRÃO
Ácido oleico + etanol	-*
VNa	3,2%
Vorg	0%
VNb	2,5%
NbO ₂ OH	0,6%
Nborg	1,9%
D0	26,7%
D1	3,8%
D2	31,8%

Observando os percentuais de conversão podemos observar que a vermiculita sódica (VNa), o NbO₂OH, bem como Vorg, VNb, Nborg, apresentaram percentual de conversão pequenos, próximo de zero ou até nenhuma conversão, indicando que esses materiais isolados não apresentam atividade catalítica para essa reação. Através dos espectros de FTIR é possível perceber que nesses materiais não houve praticamente nenhuma conversão, uma vez que os espectros apresentam o mesmo perfil do ácido oleico. Quando analisamos os três catalisadores, D0, D1 e D2, podemos observar que os catalisadores D0 e D2 apresentaram uma atividade catalítica mais evidente que as demais, enquanto o D1 apresentou atividade próxima a apresentada pela VNa e já através do FTIR pode - se notar mudanças no comportamento do espectro para esses dois catalisadores, indicando a formação de um material diferente do precursor.

Os resultados de FTIR dos produtos reacionais obtidos da reação com os três catalisadores, D0, D1 e D2, estão melhores apresentadas na Figura 41.

Figura 41. FTIR do ácido oleico e dos produtos da reação com os catalisadores D0, D1 e D2, no sistema com etanol.



No espectro de infravermelho do ácido oleico comercial, podemos observar a banda estiramento principal em $\sim 1710\text{cm}^{-1}$ que é característica da ligação carbonílica C=O de ácidos carboxílicos. Podemos observar bandas entre $2926 - 2855\text{ cm}^{-1}$, a literatura relata que as bandas entre $2960 - 2850\text{ cm}^{-1}$ são referentes às ligações C-H de compostos alifáticos de carbonos primários e secundários. Entre $1470 - 1430\text{ cm}^{-1}$ são bandas referentes a ligações CH₂ e quando temos $-(\text{CH}_2)_n$ com $n > 3$, outra banda surge na região de $\sim 720\text{ cm}^{-1}$ devido a deformação angular de cadeia. Na região de 1420 cm^{-1} e $1320 - 1200\text{ cm}^{-1}$ aparecem duas bandas de deformações axial, devido ao acoplamento da deformação angular no plano da ligação O-H e a deformação axial de C-O, característica de ácidos carboxílicos, foram observadas tais bandas experimentalmente em 1410 cm^{-1} e $1284 - 1221\text{ cm}^{-1}$. Já o estiramento em $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$, observando experimentalmente em $\sim 1023\text{ cm}^{-1}$ é referente a ligação C-O de álcool primário e a banda em $\sim 920\text{ cm}^{-1}$ (929 cm^{-1}) é característica da ligação O-H para ácidos carboxílicos (PAVIA et al., 2015).

No espectro do infravermelho do produto da reação, observamos o estiramento C=O que aparece na faixa de $1750 - 1735\text{ cm}^{-1}$ características de ésteres alifáticos normais. No nosso material observamos que esse estiramento aparece em $\sim 1731\text{ cm}^{-1}$, o que se justifica pela presença de um grupo retirador de elétrons como o grupo de alcoxi (-O-CH₃), que faz com que a banda se desloque para um comprimento de onda menor. Esse estiramento confirma a estrutura de éster com um grupo metílico terminal ($1740 - 1715\text{ cm}^{-1}$ na literatura). O estiramento em 1719 cm^{-1} é característico da conjugação C=O com C=C em ésteres. O estiramento em $\sim 1687\text{ cm}^{-1}$ corresponde a ligação C=C. As bandas entre $2960 - 2850\text{ cm}^{-1}$ correspondem à ligação C-H em compostos alifáticos de carbonos primários e secundários, observamos tais bandas em $2926 - 2863\text{ cm}^{-1}$ em nossos materiais. As bandas entre $1470 - 1430\text{ cm}^{-1}$ correspondem à deformação angular de $-(\text{CH}_2)_n$. Quando n é > 3 , aparecem bandas na região por volta de 720 cm^{-1} , indicando deformação angular de cadeia. As bandas na região de $1268 - 1182\text{ cm}^{-1}$ e de $1095 - 1087\text{ cm}^{-1}$ são características das ligações C-O de ésteres alifáticos. E as bandas na região entre $881 - 874\text{ cm}^{-1}$ são características de grupos R₂C=CH₂ (PAVIA et al., 2015). O espectro do produto obtido apresenta todas as bandas características de um éter metílico, indicando a formação de oleato de metila.

Nos testes feitos com etanol para os compósitos D0 e D2 podemos notar uma banda fina em $\sim 3352\text{ cm}^{-1}$ de O-H, um indicativo que algum resíduo de etanol possa ter restado na solução. Também podemos observar que nos produtos obtidos da reação com etanol temos uma banda acentuada na região de $\sim 1710\text{ cm}^{-1}$, característica da ligação C=O de ácidos

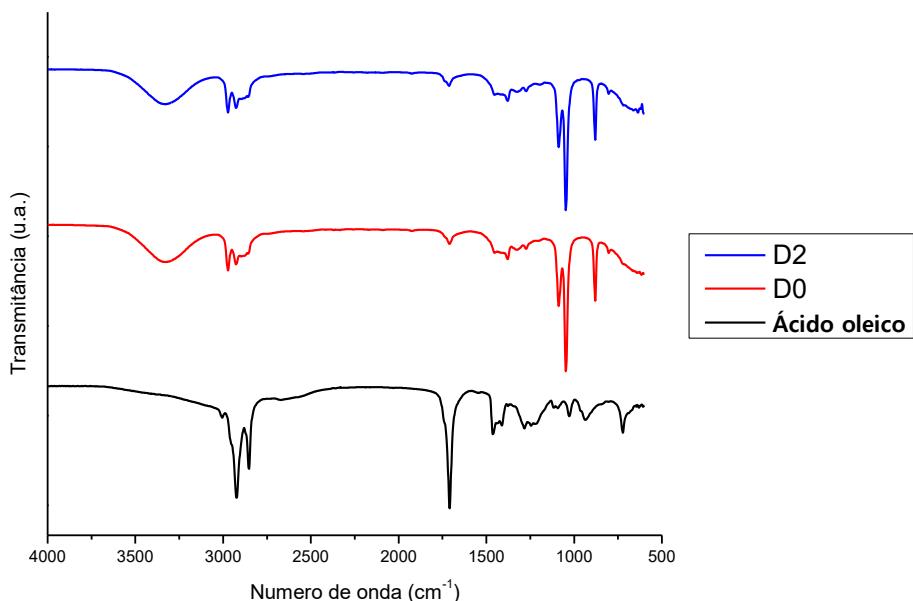
carboxílicos, corroborando com os resultados da titulação, uma vez que na titulação identificamos a acidez do ácido residual para calcular a conversão, e com os resultados obtidos para esses dois catalisadores no sistema com etanol, a conversão foi relativamente baixa, e provavelmente uma quantidade considerável de ácido oleico ainda está presente no meio reacional.

Com os dois catalisadores que produziram os melhores resultados nos testes com o etanol (D0 e D2), foi realizado testes de como esses catalisadores se comportariam ao reagir com um álcool de cadeira maior e com uma temperatura mais elevada, uma vez que a literatura indica que resultados melhores podem ser obtidos devidos provavelmente a maior temperatura da reação. Os testes foram realizados a uma temperatura em torno de 100 °C, temperatura essa próxima ao ponto de ebulição do butanol (117,7 °C), a fim de maximizar a reação.

Nestes testes os catalisadores D0 e D2 apresentaram percentuais de conversão de 82,6% e 97,3%, respectivamente, indicando que a mudança do álcool e a consequente elevação da temperatura elevou a conversão do ácido oleico em oleato de metila.

Os resultados dos FTIR dos produtos reacionais obtidos da reação com os catalisadores D0 e D2 estão apresentados na Figura 42.

Figura 42. FTIR do ácido oleico e dos produtos da reação com os catalisadores D0 e D2, no sistema com butanol.



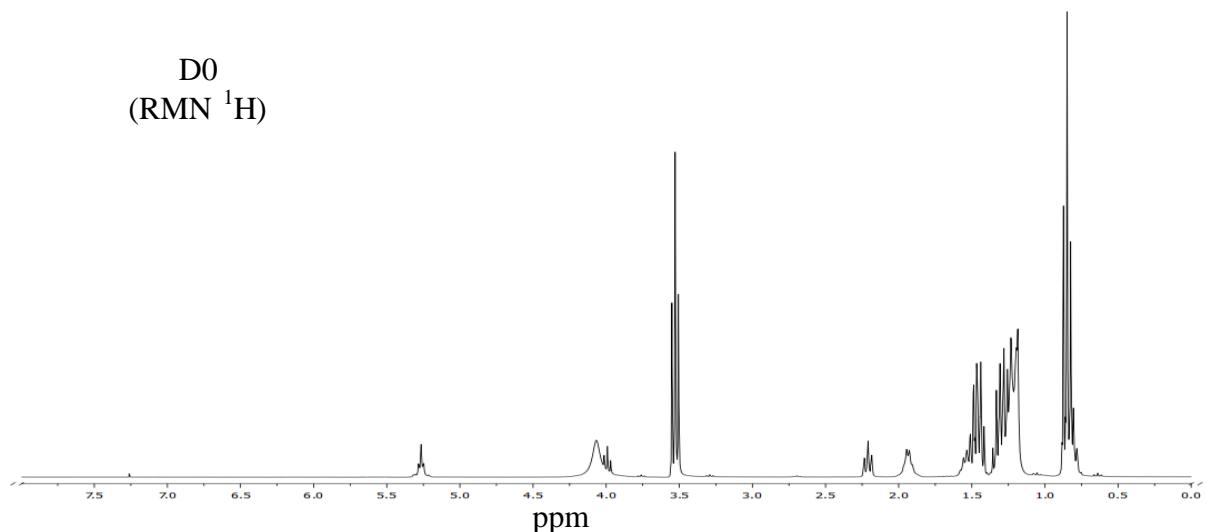
Nos testes de esterificação com os catalisadores D0 e D2, no sistema usando butanol (Figura 42), não foi observado uma banda acentuada na região de 1710 cm^{-1} do ácido carboxílico e o surgimento de uma banda bem acentuada na região de $1750 - 1735\text{ cm}^{-1}$ características de ésteres alifáticos normais, indicando que praticamente todo o ácido oleico foi convertido em oleato de metila (biodiesel), corroborando com os resultados da análise titulométrica, que para estes sistemas apresentaram altos valores de conversão.

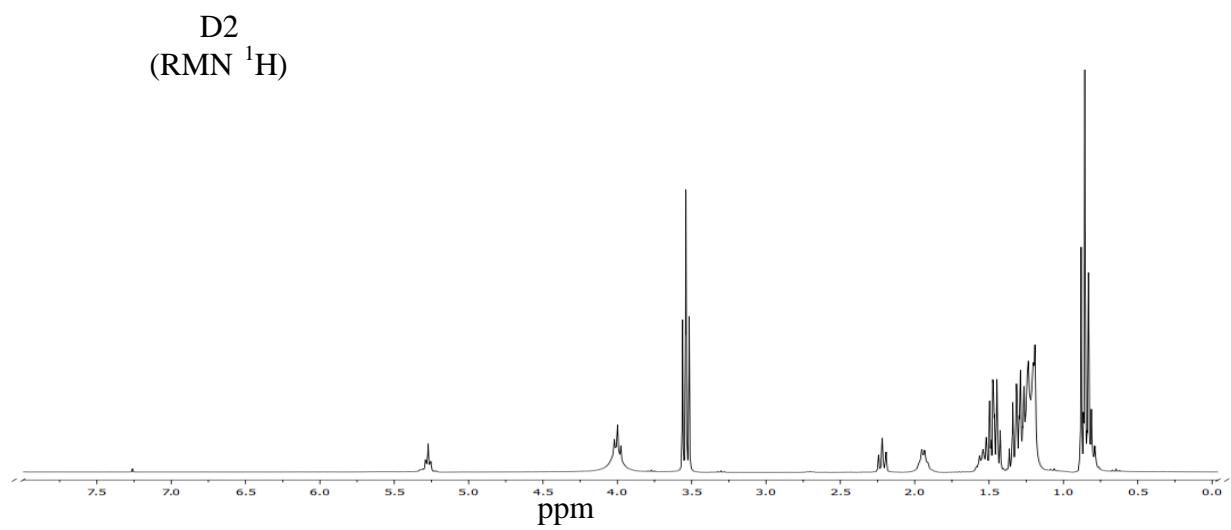
Foi observado um considerável aumento no percentual de conversão quando comparado aos resultados utilizando etanol, indicando que a temperatura tem influência significativa nesta reação. Sendo assim, os melhores resultados foram obtidos no sistema com butanol, devido à maior temperatura de reação, comparada com a do outro álcool testado, como relata a literatura (SARAVANAN et al., 2010; SARKAR; GHOSH; P. PRAMANIK, 2010). Resultados similares foram encontrados nas reações de esterificação do ácido láurico com metanol, etanol e butanol catalisada por fosfato de nióbio (BASSAN et al., 2013).

Os produtos obtidos das reações com os catalisadores D0 e D2 no sistema com butanol foram encaminhados à análise de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C .

Nos espectros de RMN ^1H (Figura 43) é possível observar o sinal localizado em 0,8 ppm referente aos hidrogênios do primeiro grupo metila da molécula e também o sinal em 3,7 ppm referente aos hidrogênios da metila ligada ao oxigênio. Em 5,3 ppm temos um sinal que pode ser atribuído aos hidrogênios da ligação dupla e na região entre 2,4 e 1,3 ppm temos vários sinais atribuídos os demais hidrogênios presente na molécula.

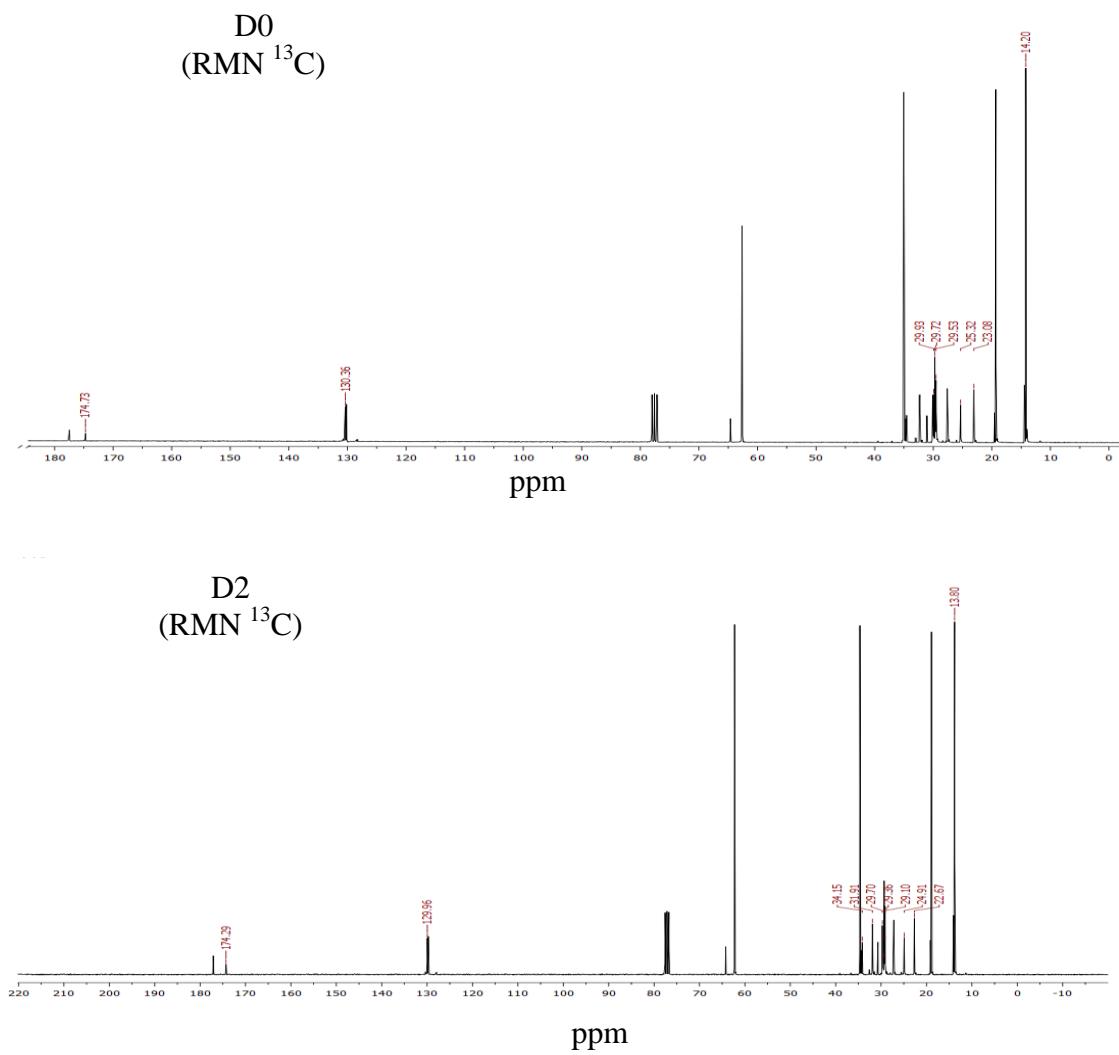
Figura 43. Espectros de RMN ^1H do oleato de metila obtido na reação com os catalisadores D0 e D2 (CDCl_3 , 500 MHZ).





Na Figura 44 estão apresentados os espectros de RMN ^{13}C para os produtos da esterificação utilizando D0 e D2 como catalisadores.

Figura 44. Espectros de RMN ^{13}C do oleato de metila obtido na reação com os catalisadores D0 e D2 (CDCl_3 , 500 MHZ).

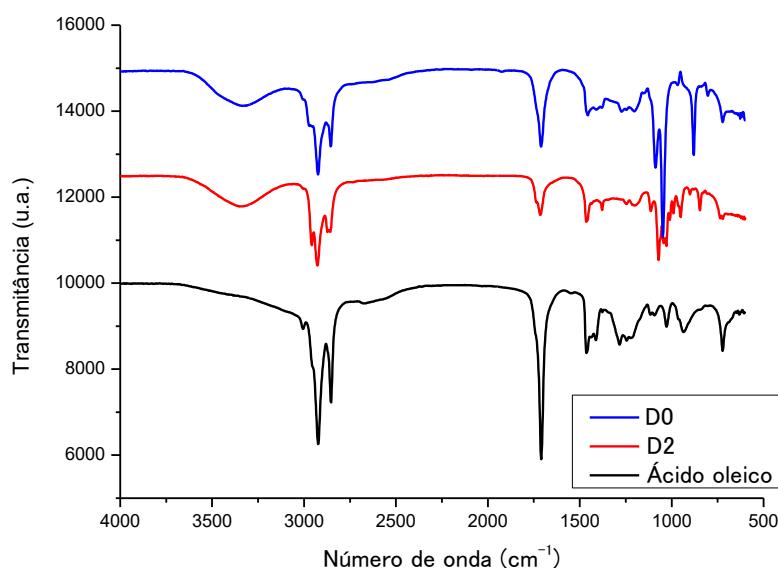


É possível observar a presença de um sinal de C em torno de 174 ppm, que é atribuído ao carbono da carbonila do éster. Na região de 130 ppm temos um sinal que corresponde aos dois carbonos da ligação dupla. O sinal na região de 14 ppm é referente ao carbono do primeiro grupo metila, já o sinal na região de 33 ppm é referente ao carbono ligado a carbonila. Esperava-se que aparecesse em 51 ppm um sinal referente ao carbono da metila ligada ao oxigênio do éster. Os sinais que aparecem na região de 35 a 25 ppm correspondem aos demais carbonos da estrutura do oleato de metila.

Os sinais dos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C observados nos produtos obtidos pelas reações deste trabalho estão de acordo com os reportados na literatura (ALMEIDA et al., 2011; MARIATH, 2011; MENDES, 2012; OLIVEIRA; DAVID; DAVID, 2016; URIOSTE et al., 2008)

Para os catalisadores D0 e D2 foram realizados testes de reuso, onde os mesmos apresentaram percentual de conversão de 67% e 32% respectivamente. Os resultados dos FTIR dos produtos reacionais obtidos das reações de reuso estão apresentados na Figura 45.

Figura 45. FTIR do ácido oleico e dos produtos da reação com os catalisadores D0 e D2, no sistema com butanol nos testes de reuso.



Sendo assim através das análises dos espectros de FTIR, das análises de RMN de ^1H e ^{13}C podemos inferir que as reações utilizando os catalisadores anfifílicos de nióbio suportados em vermiculita foram bem sucedidas, esterificando o ácido oleico e levando a formação do oleato de metila, um importante éster da composição do biodiesel.

5.2.2 Investigaçāo da atividade catalítica de D0, D1 e D2 - Testes de cetalização

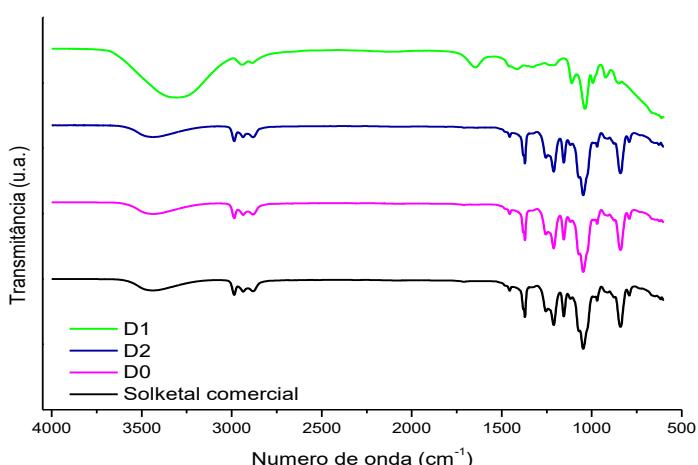
Os testes de cetalização foram realizados apenas com os catalisadores D0, D1 e D2. Após o processo de isolamento do produto desejado foram realizadas imediatamente as análises por CCD (Cromatografia de Camada Delgada) comparando o produto obtido da reação com o catalisador com o solketal padrão (comercial). Para o teste realizado com o catalisador D1, os padrões de referência não coincidiram totalmente, além de uma mancha que surgiu próxima a região do solketal, surgiu ainda uma mancha na base e no topo da placa, indicando que o produto desejado possivelmente não foi obtido, ou ainda, que se foi obtido, não foi obtido como único produto. Já para os testes de CCD feitos comparando os produtos isolados das reações usando os catalisadores D0 e D2 os padrões de referência coincidiram completamente com o do solketal padrão, um forte indicativo que o produto desejado foi obtido. Também foram calculados os percentuais de rendimentos de cada uma das reações, os valores estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Rendimento percentual dos produtos isolados obtidos das reações de cetalização.

Catalisador	Rendimento (%) Produto isolado
D0	92,5%
D1	8,6%
D2	86,1%

Para confirmar a formação ou não do solketal foram feitas análises de FTIR, os resultados estão apresentados na Figura 46.

Figura 46. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier – FTIR dos produtos reacionais e do solketal comercial.

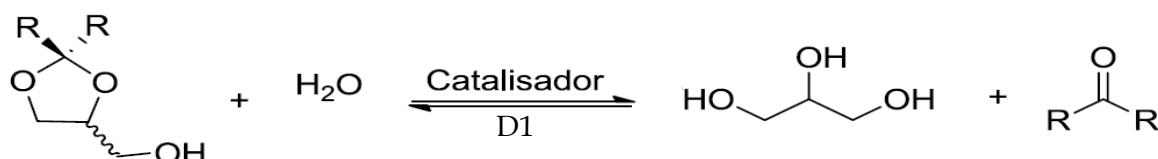


O espectro na região do infravermelho para o 2 etil-2-metil-1,3-dioxolan-4-il metanol (solketal) apresenta uma banda na região de 3436 cm⁻¹ referente ao estiramento da ligação O-H. Bandas na região de 2987, 2978 e 2936 e 2882 cm⁻¹ tem suas atribuições referentes ao estiramento da ligação C-H com hibridização sp³ (JULIO, 2015). Segundo PAVIA et al. (2015), os cetais apresentam em torno de 4 ou 5 bandas na região de aproximadamente 1200 a 1020 cm⁻¹, que são atribuídas ao estiramento da ligação C-O-C de cetal, o que está de acordo com as bandas observadas acima para o produto de cetalização do glicerol com a acetona utilizando os catalisadores D0 e D2. Os resultados do FTIR corroboram os resultados da CCD. Com base nos resultados apresentados podemos inferir que quando utilizados os catalisadores D0 e D2 na reação de cetalização, não só obtivemos o solketal, comprovado via as técnicas de CCD e FTIR, bem como foram obtidos bons rendimentos do produto. Já o produto formado da reação com o catalizador D1, não apresenta as bandas características do solketal, um indicativo de que com esse catalisador o produto obtido não foi o desejado.

As reações de cetalização foram realizadas sem a presença do Dean-Stark ou qualquer outro artifício para retirar a água do meio reacional, e a reação procedeu, obtendo de rendimento percentual do produto isolado de 92% e 86%, quando utilizados D0 e D2, respectivamente. Esse resultado nos leva a considerar que os compósitos D0 e D2 estão atuando não só como catalisadores, mas como uma “armadilha”, um captador natural de água, devido provavelmente à capacidade de adsorção da vermiculita.

Já a não obtenção do produto desejado usando o catalisador D1 pode estar relacionada à reação de hidrólise de cetais. Uma vez que esse catalisador não teria capacidade de funcionar como um captador natural da água formada, e como a mesma não foi retirada do meio reacional, a reação inversa ocorre, ou seja, a formação de cetais não é favorecida, como mostrado na Figura 47.

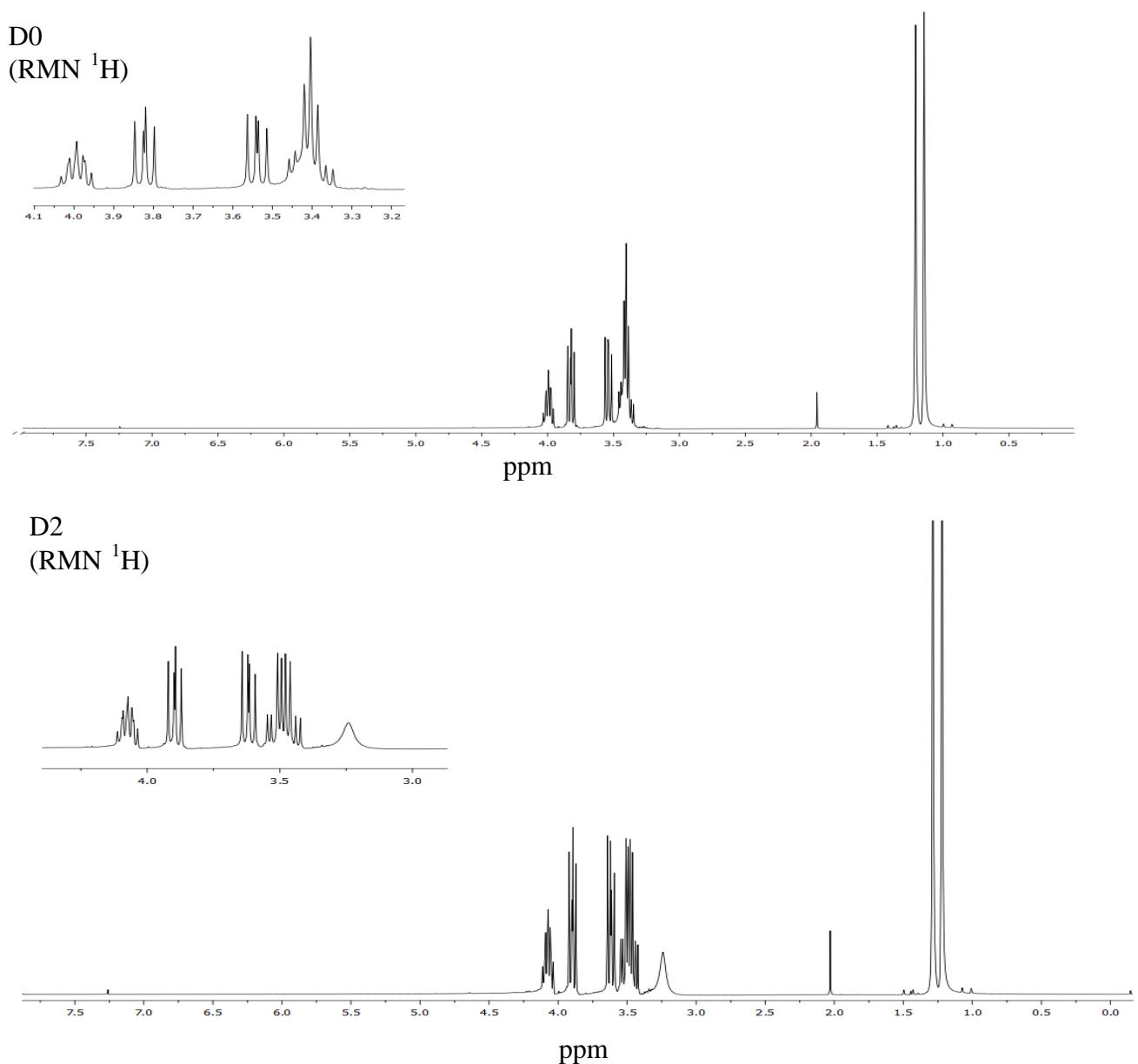
Figura 47. Reação de hidrólise do solketal.



Para os produtos obtidos da reação utilizando os catalisadores D0 e D2 foi realizada análise de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de hidrogênio e carbono.

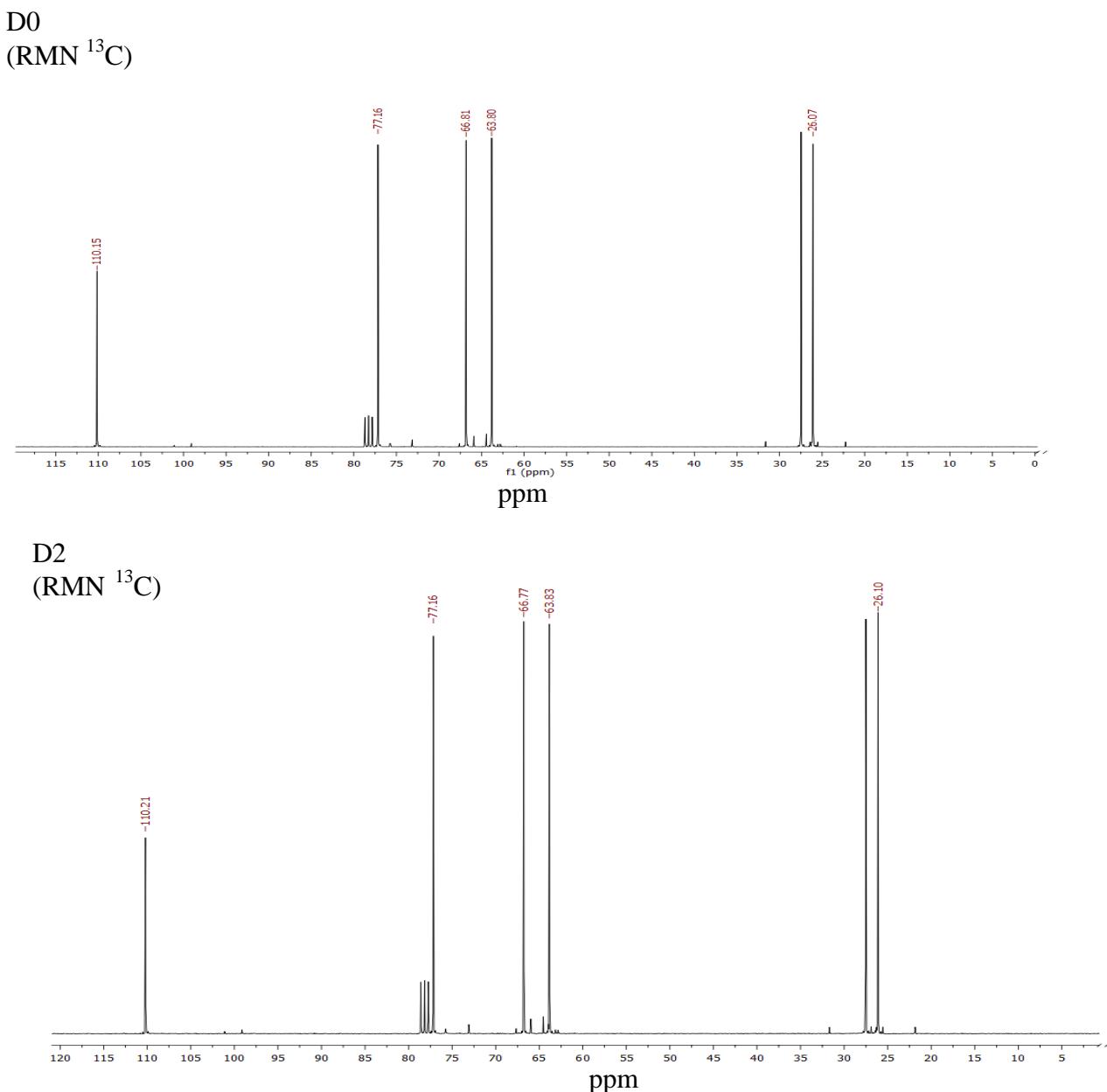
Nos espectros de RMN ^1H para os produtos das reações apresentados na Figura 48 podemos observar dois simpletos localizados em 1,2 e 1,3 ppm referentes a três hidrogênios atribuídos aos hidrogênios das metilas do grupo cetal. Observa-se também o sinal em 3,6 ppm referente ao hidrogênio da hidroxila. No espectro podemos observar o aparecimento de mais três sinais em 4, 3,8 e 3,6 ppm que são atribuídos aos outros hidrogênios da molécula. Como esses hidrogênios são diastereotópicos, ou seja, ao serem substituídos geram moléculas diastereoisoméricas entre si, são átomos que parecem similares, mas na realidade não são relacionados por operação de simetria (SILVA et al., 2008).

Figura 48. Espectros de RMN ^1H do solketal obtido na reação com os catalisadores D0 e D2 (CDCl_3 , 500 MHZ).



Na Figura 49 estão apresentados os espectros de RMN ^{13}C para os produtos da cetalização utilizando D0 e D2 como catalisadores.

Figura 49. Espectros de RMN ^{13}C do solketal obtido na reação com os catalisadores D0 e D2 (CDCl_3 , 500 MHZ).



É possível observar a presença de um sinal de C em torno de 110 ppm, que é atribuído ao carbono ligado aos dois oxigênios no cetal. Na região de 25 e 26 pp, temos dois sinais que são atribuídos aos carbonos das metilas do grupo cetal. Nos espectros também podemos observar a presença de sinais em 77, 66,7 e 63,8 ppm, referentes aos carbonos do anel do cetal.

Os sinais dos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C observados nos produtos obtidos pelas reações deste trabalho estão de acordo com os reportados na literatura (BEATRIZ; ARAÚJO; DE LIMA, 2011; DOS SANTOS, 2009; KAUTZ et al., 2015; SANTOS, 2016).

Para o catalisador D0, que apresentou maior valor de rendimento do solketal, foi realizado o teste de CG – FID, tal análise também foi feita para o solketal comercial a fim de comparar os valores de tempo de retenção. As cromatografias para o solketal comercial e para o solketal obtido pela reação usando a D0 como catalisador estão apresentados na Figura 50. Na Figura 51 está a cromatográfica do solvente DCM.

Figura 50. Cromatografias do solketal comercial e do solketal obtido pela reação usando o catalisador D0.

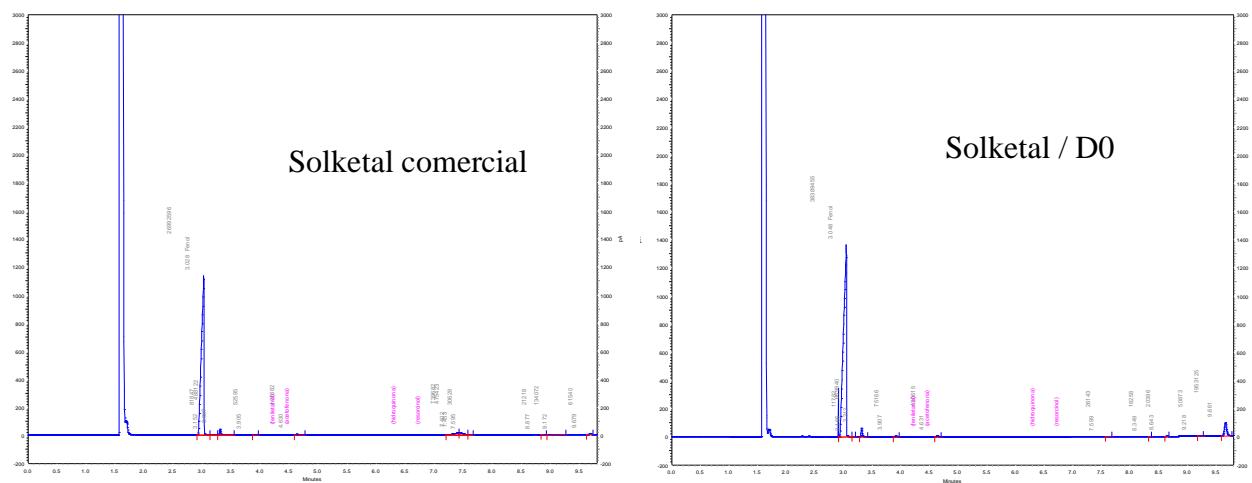
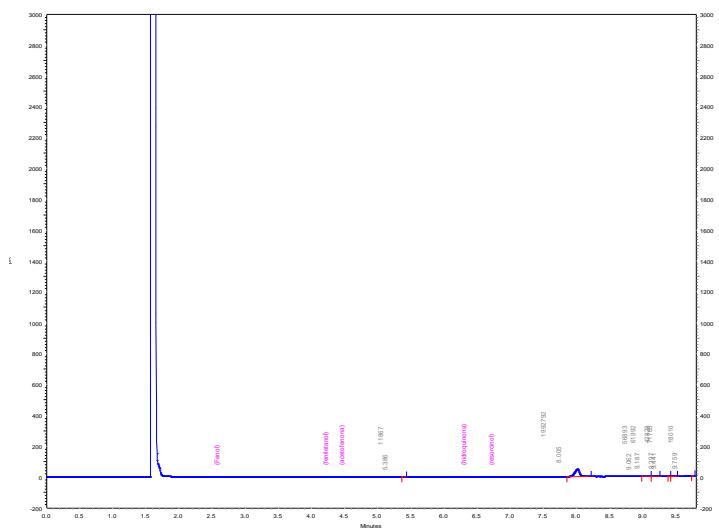


Figura 51. Cromatografia do solvente DCM.

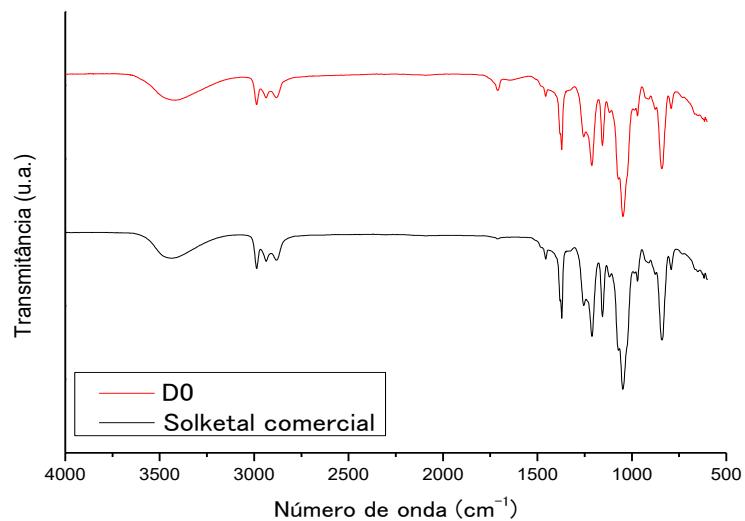


A partir dos dados fornecidos pela CG - FID, temos que o tempo de retenção para o solketal comercial é de 3,085s e para o sintetizado através da reação com o catalisador D0 é

de 3,048s, ou seja, eles apresentam tempo de retenção similares, o que indica que o produto obtido da nossa reação é de fato o solketal. Além do tempo de retenção, os dois produtos analisados apresentaram valores de áreas similares, que é um indicativo da pureza do produto analisado. Sendo assim, o solketal comercial apresentou valor de área de 95% e o obtido de nossa reação 92,85%, indicando que os produtos apresentam purezas semelhantes.

Para o catalisador D0 foram realizados testes de reuso, onde o mesmo apresentou percentual de conversão de produto isolado de 69,5%. O resultado do FTIR do produto obtido da reação de reuso está apresentado na Figura 52.

Figura 52. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier – FTIR do produto reacional obtido do teste de reuso e do solketal comercial.



Sendo assim através das análises dos espectros de FTIR, das análises de RMN de ^1H e ^{13}C e da CG – FID, podemos inferir que as reações utilizando os catalisadores anfifílicos de nióbio suportados em vermiculita foram bem sucedidas, cetalizando o glicerol e levando a formação do solketal, fazendo assim com que um subproduto da indústria do biodiesel seja convertido em um produto de alto valor agregado.

Capítulo V

*Conclusões e
Perspectivas
futuras*

6 CONCLUSÕES

A preparação dos compósitos D0, D1 e D2 foram bem sucedidas, uma vez que as técnicas de caracterização utilizadas no trabalho (DRX, FTIR, TG, UV-Vis RD, Raman e MEV) confirmaram a presença tanto da vermiculita sódica quanto do oxihidróxido de nióbio.

De acordo os difratogramas de Raio - X podemos inferir onde está ocorrendo a interação tanto do surfactante quanto do oxihidróxido de nióbio. A localização do surfactante na estrutura é um indicativo das propriedades dos materiais, e influencia diretamente a atividade catalítica.

O teste de esterificação mostrou que os melhores resultados foram para os catalisadores D0 e D2, nos dois sistemas analisados (etanol e butanol), indicando o uso de um suporte melhorou o espalhamento das partículas de nióbio, com melhor distribuição da fase ativa e consequentemente mais sítios ativos disponíveis.

Os melhores resultados foram para o sistema ácido oleico/butanol, a 100°C, utilizando os catalisadores D0 e D2, com 82,64% e 97,32% de conversão do ácido oleico, respectivamente.

O teste de cetalização mostrou que os melhores resultados foram para os catalisadores D0 e D2, apresentando rendimento teórico de 94,5% e 86,1% respectivamente.

No catalisador D1 pode-se sugerir que uma interação preferencial do surfactante ao NbO_2OH possa ter tornado indisponíveis os sítios ativos de nióbio, justificando a sua baixa atividade catalítica.

Os resultados obtidos nas duas reações estudadas indicam que estes catalisadores poderão ser empregados em uma vasta gama de reações orgânicas, que ocorram via catálise ácida, e pelo seu caráter anfifílico minimiza os possíveis problemas que à formação de água no meio reacional possa causar ao bom resultado dessas reações.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Neste estudo foi demonstrado que os compósitos de oxihidróxido de nióbio, suportado em vermiculita, com características anfílicas podem ser sintetizados de forma satisfatória.

Catalisadores com tais características foram aplicados de forma satisfatória em reações de cetalização e esterificação, onde ambas ocorrem via catálise ácida e levam a formação de água como subproduto, e que podem causar problemas aos produtos ou ao andamento da reação se permanecer no meio, além de poderem obstruir os sítios catalíticos, provocando sua desativação.

Diante dos resultados, para trabalhos futuros, sugere-se:

- ✓ Variar os suportes e avaliar os efeitos dos mesmos na atividade do material;
- ✓ Avaliar as fontes precursoras de nióbio e sua influência no catalisador;
- ✓ Avaliar o efeito de diferentes surfactantes;
- ✓ Otimizar a síntese dos materiais para as melhores condições reacionais;
- ✓ Realizar a reação em maior escala e avaliar a influência da água no rendimento da reação;
- ✓ Desenvolver trabalhos em parceria para aplicação desses materiais em uma maior gama de reações orgânicas; e
- ✓ Desenvolver estudos teóricos acerca do material, a fim de compreender melhor sua estrutura e suas interações.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, M.F.O., MELO, A.C.R., PINHEIRO, M.L.B., SILVA, J.R.A., SOUZA, A.D.L. Constituintes Químicos e atividade leishmanicida de *Gustavia elliptica* (lecythidaceae). **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1182–1187, 2011.
- ALVES, A. P. D. M. **Vermiculitas tratadas quimicamente na obtenção de sólidos microporosos como precursores para híbridos inorgânico-orgânicos com aplicações adsortivas**. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) - Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2009.
- ALVES, A. P. de M., ARAÚJO, A.S., BEZERRA, F.A., SOUSA, K.S., LIMA, S.J.G., FONSECA, M.G. Kinetics of dehydration and textural characterizations of selectively leached vermiculites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry July**, v. 117, n. 1, p. 19–26, 2014.
- ARAÚJO, M. J. S. M. **Síntese, caracterização e avaliação catalítica de compósitos de nióbio/argila em reações de oxidação**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2016.
- BARROS, I. C. L. BRAGA, V. S., PINTO, D. S., de MACEDO, J. L., FILHO, G. N.R., DIAS, J. A., DIAS, S. C.L. Effects of niobium addition on ZSM-5 studied by thermal and spectroscopy methods. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 109, n. 1–3, p. 485–493, 2008.
- BARUEL, A. F., DUTRA, R.C.L., BALDAN, M.R., LOPES, C.M.A., CASSU, S.N. Organofilização e silanização de argila bentonita. **Química Nova**, v. 41, n. 2, p. 134–139, 2018.
- BASSAN, I. A. L., NASCIMENTO, D. R., SAN GIL, R. A.S., DA SILVA, M. I.P., MOREIRA, C. R. GONZALEZ, W. A., FARO, A. C., ONFROY, T., LACHTER, E. R. Esterification of fatty acids with alcohols over niobium phosphate. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 619–624, 2013.
- BATISTA, L. M. B. **Características estruturais e fotocatalíticas do compósito oxihidróxido de nióbio / vermiculita**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2014.
- BATISTA, L. M. B., DOS SANTOS, A.J., DA SILVA, D. R., ALVES, A. P.de M., GARCIA-SEGURA, S. , MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Solar photocatalytic application of NbO_2OH as alternative photocatalyst for water treatment. **Science of the Total Environment**, v. 596–597, p. 79–86, 2017.
- BATISTA, L. M. B. **Síntese, caracterização e avaliação de compostos de Nióbio como catalisadores para o tratamento de águas e reaproveitamento do glicerol**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2018.
- BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; DE LIMA, D. P. Glicerol: Um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, v. 34, n. 2, p. 306–319, 2011.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. General introduction: Clays, clay minerals, and clay science. In: F. Bergaya; B K G Theng; G Lagaly (Eds.); **Handbook of Clay Science**. v. 5. ed. Elsevier Ltd., p.1-19, 2013.

BERNARDO-GUSMÃO, K.; PERGHER, S. B. C.; SANTOS, E. N. Um panorama da catálise no brasil nos últimos 40 anos. **Química Nova**, v. 40, n. 6, p. 650–655, 2017.

BRIGATTI, M. F.; GALAN, E.; THENG, B K G. Structures and mineralogy of clay minerals. In: F. Bergaya; B K G Theng; G Lagaly (Eds.); **Handbook of Clay Science**. v. 1, p.19-86, 2006.

BRIGATTI, M. F.; GALAN, E.; THENG, B K G. Structures and mineralogy of clay minerals. In: F. Bergaya; B K G Theng; G Lagaly (Eds.); **Handbook of Clay Science**. v. 5, p.21-81, 2013.

BRITO, A. D. F., FILHO, E. C. S., FONSECA, M.G., JABER, M. Organophilic bentonites obtained by microwave heating as adsorbents for anionic dyes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 7080–7090, 2018.

BRITO, D. F. **Bentonitas modificadas com organocátions, metais de transição e silano aplicadas como adsorventes para corantes aniônicos e como materiais hidrofóbicos**. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) - Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2019.

BRUM, S. S., SANTOS, V. C. dos, DESTRO, P., GUERREIRO, M. C. Esterification of fatty acids using sulfated zirconia and composites activated carbon / sulfated zirconia catalysts. **Química Nova**, v. 34, n. 9, p. 1511–1516, 2011.

CARRADO, K. A.; KOMADEL, P. Acid Activation of Bentonites and Polymer-Clay Nanocomposites. **Elements**, v. 5, p. 111–116, 2009.

CASTRO, T. E. DE S. **Catalisadores de nióbio com propriedade anfífilica empregados no estudo de transformação de biomassa**. Tese (Doutorado em Ciências - Química) Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2017.

CHAGAS, P., OLIVEIRA, H. S., MAMBRINI, R., Le HYARIC, M., De ALMEIDA, M. V., OLIVEIRA, L. C.A. A novel hydrofobic niobium oxyhydroxide as catalyst: Selective cyclohexene oxidation to epoxide. **Applied Catalysis A: General**, v. 454, p. 88–92, 2013.

CHAN, X., Pu, T., Chen, X., James, A., Parise, J. B., Kim, D. H., Kim, T. Effect of niobium oxide phase on the furfuryl alcohol dehydration. **Catalysis Communications**, v. 95, p. 65–69, 2017.

CHEN, Q., WU, PI., DANG, Z., ZHU, N., LI, P., WU, JI., WANG, X. Iron pillared vermiculite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for photocatalytic degradation of azo dye reactive brilliant orange X-GN. **Separation and Purification Technology**, v. 71, n. 3, p. 315–323, 2010.

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

CORDEIRO, C. S., DA SILVA, F. R., WYPYCH, F., RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 477–486, 2011.

CRISTIANO, E., HU, Y.J., SIEGFRIED, M., KAPLAN, D., NITSCHE, H. A comparison of point of zero charge measurement methodology. **Clays and Clay Minerals**, v. 59, n. 2, p. 107–115, 2011.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L. Biodeisel: visão crítica do status atual e perspectivas na academina e na indústria. **Quími**, v. 32, n. 3, p. 776–792, 2009.

DE ANDRADE, F. V., DE LIMA, G. M., AUGUSTI, R., COELHO, M. G., ASSIS, Y. P.Q., MACHADO, I. R.M. A new material consisting of TiO_2 supported on Nb_2O_5 as photocatalyst for the degradation of organic contaminants in aqueous medium. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 4, p. 2352–2358, 2014.

DE OLIVEIRA, L. C. A., COSTA, N. T., PLIEGO, J. R., SILVA, A. C., de SOUZA, P. P., PATRÍCIO, P. S. de O. Amphiphilic niobium oxyhydroxide as a hybrid catalyst for sulfur removal from fuel in a biphasic system. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 147, p. 43–48, 2014.

DE PAIVA, E. J. M., CORAZZA, M. L., SIERAKOWSKI, M. R., WÄRNAÅ, J., MURZIN, D.Y., WYPYCH, F., SALMI, T. Influence of two different alcohols in the esterification of fatty acids over layered zinc stearate/palmitate. **Bioresource Technology**, v. 193, p. 337–344, 2015.

DEGANI, A. L. G.; Q., C. B.; VIEIRA, P. C. Cromatografia, um breve ensaio. **Química Nova**, v. 7, n. 7, p. 21–25, 1998.

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

DHAWAN, S.; DHAWAN, T.; VEDESHWAR, A. G. Growth of Nb_2O_5 quantum dots by physical vapor deposition. **Materials Letters**, v. 126, p. 32–35, 2014.

DOS SANTOS, A. F. **Novas Perspectivas da Glicerina – Síntese de Novos Nitratos com Propriedades Farmacológicas e Melhoradores de Cetano**. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) - Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2009.

DURÃES, S. **Efeito da adição dos oxihidróxidos de nióbio na degradação de polipropileno isotático**. In: 12^a Congresso Brasileiro de Polímeros, Florianópolis-SC, 2013.

DWORAKOWSKA, S., Tiozzo, C., NIEMCZYK-WRZESZCZ, M., MICHORCZYK, P., RAVASIO, N., PSARO, R., BOGDAŁ, D., GUIDOTTI, M. Mesoporous molecular sieves containing niobium(V) as catalysts for the epoxidation of fatty acid methyl esters and rapeseed oil. **Journal of Cleaner Production**, v. 166, n. V, p. 901–909, 2017.

ESTEVES, A., OLIVEIRA, L. C.A., RAMALHO, T. C., GONCALVES, M., ANASTACIO, Al. S., CARVALHO, H. W.P. New materials based on modified synthetic Nb_2O_5 as

photocatalyst for oxidation of organic contaminants. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 3, p. 330–332, 2008.

GARRIDO-RAMÍREZ, E. G.; THENG, B. K. G.; MORA, M. L. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions - A review. **Applied Clay Science**, v. 47, n. 3–4, p. 182–192, 2010.

GIBSON, C. E.; KELEBEK, S.; AGHAMIRIAN, M. Niobium oxide mineral flotation: A review of relevant literature and the current state of industrial operations. **International Journal of Mineral Processing**, v. 137, p. 82–97, 2015.

GONÇALVES, J. D. A., RAMOS, A.L.D., ROCHA, L.L., DOMINGOS, A.K., MONTEIRO, R.S., PERES, J.S., FURTADO, N.C., TAFT, C.A., ARANDA, D.A.G. Niobium oxide solid catalyst: esterification of fatty acids and modeling for biodiesel production. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 24, p. 54- 64, 2011.

GONÇALVES, W. P., SILVA, V. J., GOMES, J., MENEZES, R. R., NEVES, G. A., FERREIRA, H. C., SANTANA, L. N. L. Avaliação da influência de diferentes tratamentos térmicos sobre as transformações de fases esmectitas. **Cerâmica**, v. 60, p. 316–322, 2014.

GONÇALVES, V. L. C., PINTO, B. P., SILVA, J. C., MOTA, C. J.A. Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids. **Catalysis Today**, v. 133–135, n. 1–4, p. 673–677, 2008.

GONZALEZ, R.; SHAMS, S. Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry. **Current opinion in biotechnology**, v. 18, n. 3, p. 213-219, 2007.

HAGEN, J. **Industrial Catalysis - A Practical Approach**. 2 Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2006. 525 p. ISBN: 9783527311446.

HE, H., YANG, D., YUAN, P., SHEN, W., FROST, R. L. A novel organoclay with antibacterial activity prepared from montmorillonite and Chlorhexidini Acetas. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 297, n. 1, p. 235–243, 2006.

HEITMANN, A. P., PATRÍCIO, P. S.O., COURA, I. R., PEDROSO, E. F., SOUZA, P. P., MANSUR, H. S., MANSUR, AL., OLIVEIRA, L. C.A. Nanostructured niobium oxyhydroxide dispersed Poly (3-hydroxybutyrate) (PHB) films: Highly efficient photocatalysts for degradation methylene blue dye. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 189, p. 141–150, 2016.

HELWANI, Z., OTHMAN, M. R., AZIZ, N., KIM, J., FERNANDO, W. J.N. Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 363, n. 1–2, p. 1–10, 2009.

HERNEY-RAMIREZ, J.; VICENTE, M. A.; MADEIRA, L. M. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 98, n. 1–2, p. 10–26, 2010.

HONGO, T., YOSHINO, S., YAMAZAKI, A., YAMASAKI, A., SATOKAWA, S. Mechanochemical treatment of vermiculite in vibration milling and its effect on lead (II) adsorption ability. **Applied Clay Science**, v. 70, p. 74–78, 2012.

HOSSEINZADEH-BANDBAFHA, H., TABATABAEI, M., AGHBASHLO, M., KHANALI, M., DEMIRBAS, A. A comprehensive review on the environmental impacts of diesel/biodiesel additives. **Energy Conversion and Management**, v. 174, n. June, p. 579–614, 2018.

IBRAM. Economia Mineral do Brasil - Setembro/2018. p. 1–23, 2018.

JAVED, S. H., ZAHIR, A., KHAN, A., AFZAL, S., MANSHA, M. Adsorption of Mordant Red 73 dye on acid activated bentonite: Kinetics and thermodynamic study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 254, p. 398–405, 2018.

JULIO, A. A. **Reações de cetalização do glicerol e de ferro em reações de oxidação Baeyer-Villiger da cicloexanona.** Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2015.

KAUTZ, J. **Reação de condensação do glicerol com compostos carbonílicos carbonílicos. Síntese, caracterização e aplicação em cristais líquidos.** Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2015.

KAUTZ, J., FELTRIN, W., SALES, E.S., EIFLER-LIMA, V.L., MERLO, A.A. Reação de condensação do glicerol com compostos carbonílicos. Síntese, caracterização e aplicação em cristais líquidos. **Química Nova**, v. 15, n. 00, p. 1–10, 2015.

KISS, A. A., OMOTA, F., DIMIAN, A. C., ROTHENBERG, G. The heterogeneous advantage: Biodiesel by catalytic reactive distillation. **Topics in Catalysis**, v. 40, n. 1–4, p. 141–150, 2006.

KITANO, T., SHISHIDO, T., TERAMURA, K., TANAKA, T. Acid property of $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ prepared by impregnation method by using niobium oxalate solution: Effect of pH on the structure and acid property. **Catalysis Today**, v. 226, p. 97–102, 2014.

KOOLI, F; YAN, L.; Chemical and thermal properties of organoclays derived from highly stable bentonite in sulfuric acid. **Revista Applied Clay Science**. Vol. 83– 84, p. 349 – 356, 2013.

KNOTHE, G., VAN GERPEN, J., KRAHL, J., RAMOS, L.P. (Ed). **The biodiesel handbook.** São Paulo : Edgard Blücher , p. 340, 2006.

LADERA, R., FINOCCHIO, E., ROJAS, S., FIERRO, J. L.G., OJEDA, M. Supported niobium catalysts for methanol dehydration to dimethyl ether: FTIR studies of acid properties. **Catalysis Today**, v. 192, n. 1, p. 136–143, 2012.

LAGALY, G.; OGAWA, M.; DÉKÁNY, I. **Clay mineral-organic interactions.** 2. ed. v. 5 Elsevier Ltd., 2013.

LEÃO, L. S. **Estudo empírico e cinético da esterificação de ácidos graxos saturados sobre o ácido nióbico.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química – EQ. Rio de Janeiro, 2009.

LEITE, E. R., VILA, C., BENTTINI, J., LONGO, E. Synthesis of Niobia Nanocrystals with Controlled Morphology. **Journal of Phisical Chemistry B.**, v. 110, n. 37, p. 18088–18090, 2006.

LI, J., LIN, H., LI, J., WU, J. Effects of different potassium salts on the formation of mullite as the only crystal phase in kaolinite. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, p. 2929–2936, 2009.

LIU, R., WANG, T., LIU, C., JIN, Y. Highly selective and stable CsPW/Nb₂O₅ catalysts for dehydration of glycerol to acrolein. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 34, n. 12, p. 2174–2182, 2013.

LIU, Y., KANG, Y., MU, B., WANG, A. Attapulgite/bentonite interactions for methylene blue adsorption characteristics from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 237, p. 403–410, 2014.

LIMA, J. M. G. **Relatório técnico 20: Perfil da mineração do nióbio**. Brasil. Ministério de Minas e Energia – MME, 2010.

LOPES, C. W., SCHWANKE, A., PERGHER, S. B. C., PENHA, F.G. Aplicação de uma argila organofílica na remoção do corante azul de metileno de soluções aquosas. **Perspectiva, Erechim**, v. 34, n. 127, p. 85–90, 2010.

LOPES, O. F., DE MENDONÇA, V. R., SILVA, F. B. F., PARIS, E. C., RIBEIRO, C. Óxidos de nióbio: Uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatálise heterogênea. **Química Nova**, v. 38, n. 1, p. 106–117, 2015.

LOTERO., E.; LIU., Y. J. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalyst. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 44, p. 5353, 2005.

MA, J., CUI, B., DAI, J., LI, D. Mechanism of adsorption of anionic dye from aqueous solutions onto organobentonite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 2–3, p. 1758–1765, 2011.

MA, L., ZHU, J., HE, H., XI, Y., ZHU, R., TAO, Q., LIU, D. Thermal analysis evidence for the location of zwitterionic surfactant on clay minerals. **Applied Clay Science**, v. 112–113, p. 62–67, 2015.

MAIA, Francisco Álexis Dantas. **Caracterização e aplicação de vermiculita natural e quimicamente modificada na adsorção de azul de metileno**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2014.

MAKSIMOV, A. L., NEKHAEV, A. I., RAMAZANOV, D. N., ARINICHEVA, YU. A., DZYUBENKO, A. A., KHADZHIEV, S. N. Preparation of high-octane oxygenate fuel components from plant-derived polyols. **Petroleum Chemistry**, v. 51, n. 1, p. 61–69, 2011.

MALAFATTI, J. O. D. **Obtenção de blenda biodegradável PLA:amido para a incorporação do micronutriente manganês**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2016.

MANJUNATHAN, P., MARADUR, S. P., HALGERI, A. B., SHANBHAG, G. V. Room temperature synthesis of solketal from acetalization of glycerol with acetone: Effect of crystallite size and the role of acidity of beta zeolite. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 396, p. 47–54, 2015.

MARCHETTI, J. M.;ERRAZU, A. F. Comparison of different heterogeneous catalysts and different alcohols for the esterification reaction of oleic acid. **Fuel**, v. 87, p. 3477-3480, 2008.

MARIATH, R. M. Estudo das propriedades de polímeros obtidos a partir de derivados de óleo vegetal por técnicas de espalhamento de luz. **Revista da Graduação**, v. 4, n. 1, 2011.

MARTINS, L.; CARDOSO, D. Produção de etilenoglicóis e derivados por reações catalíticas do óxido de eteno. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 264–273, 2005.

MASCARENHAS, B. C. “Obtenção e funcionalização da superfície da zeólita FAU particulada e imobilizada em fibras de PLA para a adsorção de corantes”. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2017.

MCCAFFERTY, E. Relationship between the isoelectric point (pHpzc) and the potential of zero charge (Epzc) for passive metals. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 5, p. 1630–1637, 2010.

MCELWEE, J.; HELMY, R.; FADEEV, A. Y. Thermal stability of organic monolayers chemically grafted to minerals. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 285, p. 551–556, 2005.

MENDES, A. N. F. Hidroformilação do oleato de metila catalisada por complexos de ródio. **Química Nova**, v. 35, n. 10, p. 1940–1944, 2012.

MÉNDEZ, F. J., FRANCO-LÓPEZ, O.E., BOKHIMI, X., SOLÍS-CASADOS, D.A., ESCOBAR-ALARCÓN, L., KLIMOVA, T.E. Dibenzothiophene hydrodesulfurization with NiMo and CoMo catalysts supported on niobium-modified MCM-41. **Applied Catalysis B, Environmental**, v. 219, p. 479–491, 2017.

MEZALIRA, D. Z. **Preparação e caracterização de catalisadores metálico suportados para a reação de reforma do gás metano com dióxido de carbono para obtenção do gás de síntese***Journal of Chemical Information and Modeling*. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2007.

MONBALIU, J. C. M., WINTER, M., CHEVALIER, B., SCHMIDT, F., JIANG, Y., HOOGENDOORN, R., KOUSEMAKER, M. A., STEVENS, C. V. Effective production of the biodiesel additive STBE by a continuous flow process. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 19, p. 9304–9307, 2011.

MOSLEMIZADEH, A., KHEZERLOO-YE AGHDAM, S., SHAHBAZI, K., KHEZERLOO-YE AGHDAM, H., ALBOGOHOBIEISH, F. Assessment of swelling inhibitive effect of CTAB adsorption on montmorillonite in aqueous phase. **Applied Clay Science**, v. 127–128, p. 111–122, 2016.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A. D.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da Glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 639–648, 2009.

NAVAJAS, A., CAMPO, I., ARZAMENDI, G., HERNÁNDEZ, W. Y., BOBADILLA, L. F., CENTENO, M. A., ODRIEZOLA, J. A., GANDÍA, L. M. Synthesis of biodiesel from the methanolysis of sunflower oil using PURAL® Mg-Al hydrotalcites as catalyst precursors. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 100, n. 1–2, p. 299–309, 2010.

NGUYEN, V. N., NGUYEN, T.D.C., DAO, T.P., TRAN, H.T., AHN, D.H. Synthesis of organoclays and their application for the adsorption of phenolic compounds from aqueous solution. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. Vol. 19, p. 640 – 644, 2013.

NOGUEIRA, A. E.; RAMALHO, T. C. Photocatalytic Degradation of Organic Compound in Water using Synthetic Niobia : Experimental and Theoretical Studies. **Top Catal**, v. 54, p. 270–276, 2011.

NORONHA, F. B., ARANDA, D A G, ORDINE, A P, SCHMAL, M. The promoting effect of Nb_2O_5 addition to $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts on propane oxidation. **Catalysis Today**, v. 57, p. 275–282, 2000.

OLIVEIRA, J. L. F. DE. **Síntese e caracterização de catalisadores baseados em vermiculita modificada com ferro: aplicação em processos do tipo foto-feton**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2015.

OLIVEIRA, K. C. DE. **Desenvolvimento de novos adsorventes para aplicação na separação dos isômeros do xileno**. Monografia (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2013.

OLIVEIRA, S. A. DE. **Avaliação cinética e potencial do Nb_2O_5** . Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2014.

OLIVEIRA, J. C. S.; DAVID, J. M.; DAVID, J. P. Composição química das cascas das raízes e flores de *Poincianella pyramidalis* (Fabaceae). **Química Nova**, v. 39, n. 2, p. 189–193, 2016.

OLIVEIRA, R. DE L. **Nanocatalisadores de ouro: preparação, caracterização e desempenho catalítico**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de São Paulo - Instituto de Química, São Paulo, 2009.

OLIVEIRA, L. C. A.; SILVA, A. C.; PEREIRA, M.C. Peroxo-niobium oxyhydroxide sensitized TiO_2 crystals. **RSC Advances**. v. 5, p. 44567- 44570, 2015.

ÖZKAR, S. Enhancement of catalytic activity by increasing surface area in heterogeneous catalysis. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 5, p. 1272–1277, 2009.

PAIVA, L. B. DE; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, n. 330, p. 213–226, 2008.

PARK, Y.; AYOKO, G. A.; FROST, R. L. Characterisation of organoclays and adsorption of p-nitrophenol: Environmental application. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 360, n. 2, p. 440–456, 2011.

PAULA, R. F. **Vermiculita**. Brasil. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) - Goiás, 2013.

PAVIA, D. L., LAMPMAN, G., KRIZ, G., VYVYAN, J. **Introdução à espectroscopia**. 2^a ed. Cengage Learning; Tradução da 5^a Edição Norte-Americana, 2015.

PEITER, G. C., ALVES, H.J., SEQUINEL, R., BAUTITZ, I.R. Alternativas para o uso do glicerol produzido a partir do biodiesel. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 5, n. 4, p. 519–537, 2016.

PERALTA, M. M. C. **Tratamento químico de uma vermiculita visando seu uso em compósitos de polipropileno**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.

PEREIRA JÚNIOR, R. F. **Nióbio**. Brasil. Agência Nacional de Mineração, v. 6, n. 2, p. 385–402, 2013.

PINTO, A. C., GUARIEIRO, L.L.N., REZENDE, M.J.C., RIBEIRO, N.M, TORRES, E.A., LOPES, W.A., PEREIRA, P.A.P., ANDRADE, J..B. Polymer Flooding Experiment in Transitional Zone in Daqing Oilfield. **Journal of Daqing Petroleum Institute**, v. 16, n. 6B, p. 1313–1330, 2005.

QUEIROGA, L. N. F., PEREIRA, M.B.B., SILVA, L.S., FILHO, E.C.S., SANTOS, I.M.G., FONSECA, M.G., GEORGELIN, T., JABER, M. Microwave bentonite silylation for dye removal: Influence of the solvent. **Applied Clay Science**, v. 168, p. 478–487, 2019.

RANELOVIC, M. S., PURENOVIC, M. M., MATOVIC, B. Z., ZARUBICA, A. R., MOMČILOVIC, M. Z., PURENOVIC, J. M. Structural, textural and adsorption characteristics of bentonite-based composite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 195, p. 67–74, 2014.

RANI, R. A., ZOOLFAKAR, A. S., OUA, J. Z., FIELD, M. R., AUSTIN, M., KALANTAR-ZADEH, K. Nanoporous Nb₂O₅ hydrogen gas sensor. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 176, p. 149–156, 2013.

RAO, G. R.; MISHRA, B. G. A comparative UV – vis-diffuse reflectance study on the location and interaction of cerium ions in Al- and Zr-pillared montmorillonite clays. **Materials Chemistry and Physics**, v. 89, p. 110–115, 2005.

REIS, M. C., FREITAS, F. A., LACHTER, E. R., GIL, R. A. S. S., NASCIMENTO, R. S. V., POUBEL, R. L., BORRÉ, L. B. Biodiesel production from fatty acids of refined vegetable oils by heterogeneous acid. **Química Nova**, v. 38, n. 10, p. 1307–1312, 2015.

RITZ, M.; ZDRÁLKOVÁ, J.; VALÁSKOVÁ, M. Vibrational spectroscopy of acid treated vermiculites Michal Ritz. **Vibrational spectroscopy**, v. 70, p. 63–69, 2014.

RODRIGUES, L. A.; DA SILVA, M. L. C. P. Adsorção de íons fosfato em óxido de nióbio hidratado **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1206–1211, 2009.

ROSSETTO, E., BERALDIN, R. PENHA, F. G., PERGHER, S. B.C. Caracterização de argilas bentonitas e diatomitas e sua aplicação como adsorventes. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2064–2067, 2009.

RUIZ, V. R., VELTY, A., SANTOS, L. L., LEYVA-PÉREZ, A., SABATER, M. J., IBORRA, S., CORMA, A. Gold catalysts and solid catalysts for biomass transformations: Valorization of glycerol and glycerol-water mixtures through formation of cyclic acetals. **Journal of Catalysis**, v. 271, n. 2, p. 351–357, 2010.

RUIZ-HITZKY, E.; DARDE, M.; ARANDA, P. Functional biopolymer nanocomposites based on layered solids. **Journal Material Chemistry**. v. 15, p. 3650-3662, 2005.

SALES, H. B. **SnO₂ Suportado em Argila para Síntese de Biodiesel**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2009.

SANTOS, A., VIANTE, M., POCHAPSKI, D., DOWNS, A., ALMEIDA, C. Enhanced removal of p-nitrophenol from aqueous media by montmorillonite clay modified with a cationic surfactant. **Journal of Hazardous Materials**, v. 25, p. 257–265, 2018.

SANTOS, G. C. Adsorção de derivados de petróleo com vermiculita organofilizada. **Journal of Economics and Finance**, v. 3, n. 1, p. 56, 2016.

SANTOS, M. C. **Síntese de solketal a partir de glicerol e seu uso como precursor na síntese de ésteres de solketila e monoacilglicerídeos**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. Diamantina, 2016.

SANTOS, S. S. G., PEREIRA, M. B. B., ALMEIDA, R. K. S., SOUZA, A. G., FONSECA, M. G., JABER, M. Silylation of leached-vermiculites following reaction with imidazole and copper sorption behavior. **Journal of Hazardous Materials**, v. 306, p. 406–418, 2016.

SARAVANAN, N., PUHAN, S., NAGARAJAN, G., VEDARAMAN, N. An experimental comparison of transesterification process with different alcohols using acid catalysts. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, n. 7, p. 999–1005, 2010.

SARKAR, A.; GHOSH, S. K.; P. PRAMANIK. Investigation of the catalytic efficiency of a new mesoporous catalyst SnO₂/WO₃ towards oleic acid esterification. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, p. 73–79, 2010.

SEBASTIÃO, J., VIEIRA, C., SOUSA, T. L., ROSAS, L. S., LIMA, A. L., RONCONI, C. M., MOTA, C. J. A. Esterificação e transesterificação homogênea de óleos vegetais contendo alto teor de ácidos graxos livres. **Química Nova**, v. 41, n. 1, p. 10–16, 2018.

SCHMAL, Martin. **Catálise Heterogênea**. Rio de Janeiro : Synergia, 2011.

SHELDON, R. A. Green chemistry , catalysis and valorization of waste biomass. **Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical**, v. 422, p. 3–12, 2016.

SHIGUIHARA, A. L. **Investigação dos processos de intercalação e esfoliação de hexaniobato lamelar e preparação de materiais híbridos com biopolímeros**. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) - Universidade de São Paulo. São Paulo, 2010.

SILVA, J. B.; RODRIGUES, J. A. J.; NONO, M. DO C. DE A. Caracterização de materiais catalíticos. **Qualificação de Doutorado**, p. 71, 2008.

SILVA, R. B., TORRES, J. C., GARDEN, S. J., VIOLANTE, F. DE A., REZENDE, M. J. C., BÁRBARA, V. S., PINTO, A. C. Do isolamento à síntese da Convolutamidina A. **Química Nova**, v. 31, n. 4, p. 924–929, 2008.

SIS, H.; UYSAL, T. Applied Clay Science Removal of heavy metal ions from aqueous medium using Kuluncak (Malatya) vermiculites and effect of precipitation on removal. **Applied Clay Science**, v. 95, p. 1–8, 2014.

SIVAIAH, M. V., MANUEL-ROBLES, S., VALANGE, S., BARRAULT, J. Recent developments in acid and base-catalyzed etherification of glycerol to polyglycerols. **Catalysis Today**, v. 198, p. 305–313, 2012.

SOUSA, R. M. F. DE; FERNANDES, L. E.; GUERRA, W. Nióbio. **Química Nova na Escola**, v. 35, n. 1, p. 68–69, 2013.

SOUSA, S. C. DE O. **Síntese promovida por irradiação de micro-ondas de novos adutos de Morita-Baylis-Hillman hidrossolúveis com potencial atividade antiparasitária: uma proposta para o uso do glicerol**. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) - Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2011.

SREETHAWONG, T., NGAMSINLAPASATHIAN, S., LIM, S.H., YOSHIKAWA, S. Investigation of thermal treatment effect on physicochemical and photocatalytic H₂ production properties of mesoporous-assembled Nb₂O₅ nanoparticles synthesized via a surfactant-modified sol-gel method. **Chemical Engineering Journal**, v. 215–216, p. 322–330, 2013.

SUBRAMANIAN, V. Mercados Globais para Catalisadores: Foco na Regeneração Catalisadora. **Relatório BCC Research**, 2015.

SURENDRA, B. S., VEERABHADRASWAMY, M., ANIL, H. G., KENDAGANNASWAMY, B. K., NAGASWARUPA, H. P., PRASHANTH, S. C. Microwave assisted physico-chemical modification of Bentonite clay: characterization and photocatalytic activity. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, n. 11, p. 11727–11736, 2017.

SWARTZEN-ALLEN, S. L.; MATIJEVIĆ, E. Surface and Colloid Chemistry of Clays. **Chemical Reviews**, v. 74, n. 3, p. 385–400, 1974.

TAGLIAFERRO, G. V.; DA SILVA, M. L. C. P.; DA SILVA, G. L. J. P. Influência do agente precipitante na preparação do óxido de nióbio (V) hidratado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 250–254, 2005.

TALEB, K., PILLIN, I., GROHENS, Y., SAIDI-BESBES, S. Gemini surfactant modified clays: Effect of surfactant loading and spacer length. **Applied Clay Science**, v. 161, n. March, p. 48–56, 2018.

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

TANAKA, T., NOJIMA, H., YOSHIDA, H., NAKAGAWA, H., FUNABIC, T., YOSHIDA, S. Preparation of highly dispersed niobium oxide on silica by equilibrium adsorption method. **Catalysis Today**, v. 16, p. 297–307, 1993.

TEPPEN, B.; AGGARWAL, V. Thermodynamics of organic cation exchange selectivity in smectites. **Clays and Clay Minerals**, v. 55, p. 119–130, 2007.

TESSER, R., CASALE, L., VERDE, D., DI, M., SANTACESARIA, E. Cinética e modelagem da esterificação de ácido graxos em resinas de troca ácida. **Revista de Engenharia Química Elsevier** v. 157, p. 539 - 550, 2010.

TUNÇ, S.; DUMAN, O.; KANCI, B. Rheological measurements of Na-bentonite and sepiolite particles in the presence of tetradecyltrimethylammonium bromide, sodium tetradecyl sulfonate and Brij 30 surfactants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 398, p. 37–47, 2012.

UGARTE, J. F. O.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. Capítulo 32. **Vermiculita**. Rochas e Minerais Industriais – CETEM, 2^a Edição p. 677–698, 2005.

UGARTE, J. F. O.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. Capítulo 38. **Vermiculita**. Rochas e Minerais Industriais – CETEM, 2^a Edição p. 865 - 887, 2008.

URIOSTE, D., CASTRO, M.B.A., BIAGGIO, F.C., CASTRO, H.F. de, Síntese de padrões cromatográficos e estabelecimento de método para dosagem da composição de ésteres de ácidos graxos presentes no biodiesel a partir do óleo de babaçu. **Química Nova**, v. 31, n. 2, p. 407–412, 2008.

VICENTE, M. A.; GIL, A.; BERGAYA, F. **Pillared clays and clay minerals**. 2. ed. Elsevier Ltd., v. 5, 2013.

VICENTE, G., MELERO, J.A.; MORALES, G.; PANIAGUA, M.; MARTIN, E. Acetalisation of bio-glycerol with acetone to produce solketal over sulfonic mesostructured silicas. **Green Chemistry**, v. 12, n. 5, p. 899–907, 2010.

XUE, W., HE, H., ZHU, J., YUAN, P. FTIR investigation of CTAB-Al-montmorillonite complexes. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 67, n. 3–4, p. 1030–1036, 2007.

YAGUB, M. T., SEN, T. K., AFROZE, S., ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172–184, 2014.

YAMASHITA, K., HIRANO, M., OKUMURA, K., NIWA, M. Activity and acidity of $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ and $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$ in the Friedel-Crafts alkylation. **Catalysis Today**, v. 118, n. 3–4 SPEC. ISS., p. 385–391, 2006.

YAZDANI, S. S.; GONZALEZ, R. Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 18, n. 3, p. 213–219, 2007.

ZHU, J., SHEN, W., MA, Y., MA, L., ZHOU, Q., YUAN, P., LIU, D., HE, H. The influence of alkyl chain length on surfactant distribution within organomontmorillonites and their thermal stability. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 109, p. 301–309, 2012.

ZHU, L. et al. Influence of clay charge densities and surfactant loading amount on the microstructure of CTMA-montmorillonite hybrids. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 304, n. 1–3, p. 41–48, 2007.

ZHU, R., ZHU, J., GE, F., YUAN, P. Regeneration of spent organoclays after the sorption of organic pollutants: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 11, p. 3212–3216, 2009.

ZHU, R., CHEN, Q., LIU, H., GE, F., ZHU, L., ZHU, J., HE, H. Applied Clay Science Montmorillonite as a multifunctional adsorbent can simultaneously remove crystal violet, cetyltrimethylammonium, and 2-naphthol from water. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects Molecular dynamics simulati.** v. 89, p. 33–38, 2014.