



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



TESE DE DOUTORADO

**ÓXIDO DE NIÓBIO(V)/FILOSSILICATOS COMO
CATALISADORES ANFIFÍLICOS PARA A PRODUÇÃO
SUSTENTÁVEL DE BIODIESEL.**

DÉBORA LUÍSA ROSENDO TOMÉ DA SILVA

SAPIENTIA AEDIFICAT

**João Pessoa- PB
Dezembro – 2024**



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



TESE DE DOUTORADO

ÓXIDO DE NIÓBIO(V)/FILOSSILICATOS COMO CATALISADORES ANFIFÍLICOS PARA A PRODUÇÃO SUSTENTÁVEL DE BIODIESEL.

Débora Luísa Rosendo Tomé da Silva*

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

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Ana Paula de Melo Alves Guedes.
Segundo Orientador: Prof. Dr. Claudio Gabriel Lima Junior.

Área de concentração: Química Inorgânica
* Bolsista CAPES

SAPIENTIA EDIFICAT

João Pessoa- PB
Dezembro – 2024

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S5866 Silva, Débora Luísa Rosendo Tomé da.
Óxido de nióbio(v)/filossilicatos como catalisadores
anfifílicos para a produção sustentável de biodiesel /
Débora Luísa Rosendo Tomé da Silva. - João Pessoa,
2024.
136 f. : il.

Orientação: Ana Paula de Melo Alves Guedes.
Coorientação: Claudio Gabriel Lima Junior.
Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN.

1. Vermiculita. 2. Bentonita. 3. Ácido nióbico. 4.
Catálise ácida. I. Guedes, Ana Paula de Melo Alves. II.
Lima Junior, Claudio Gabriel. III. Título.

UFPB/BC

CDU 679.867(043)

Óxido de nióbio(v)/filossilicatos como catalisadores anfifílicos para a produção sustentável de biodiesel.

Trabalho de Tese de Doutorado apresentada pela discente **Débora Luísa Rosendo Tomé de Miranda** e aprovada pela Banca Examinadora composta abaixo, realizada no dia 18 de dezembro de 2024.

Documento assinado digitalmente
 **ANA PAULA DE MELO ALVES GUEDES**
Data: 21/01/2025 15:43:24-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^{fa}. Dr^a. Ana Paula de Melo Alves Guedes
DQ/UFPB
Orientadora/Presidente

Documento assinado digitalmente
 **CLAUDIO GABRIEL LIMA JUNIOR**
Data: 20/01/2025 09:16:53-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Claudio Gabriel Lima Junior
DQ/UFPB
2º. Orientador

Documento assinado digitalmente
 **ARUZZA MABEL DE MORAIS ARAÚJO**
Data: 13/01/2025 17:52:01-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^{fa}. Dr^a. Arruza Mabel de Moraes Araújo
DQ/UFRN-RN
Examinadora externa

Documento assinado digitalmente
 **DEOCLECIO FERREIRA DE BRITO**
Data: 13/01/2025 16:32:42-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Deoclecio Ferreira de Brito
DQ/UEPB-CG
Examinador externo

Documento assinado digitalmente
 **MARTA MARIA DA CONCEIÇÃO**
Data: 14/01/2025 12:25:22-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^{fa}. Dr^a. Marta Maria da Conceição
DQ/UFPB
Examinadora interna

Documento assinado digitalmente
 **MARIA GARDENNIA DA FONSECA**
Data: 16/01/2025 09:21:53-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^{fa}. Dr^a. Maria Gardennia da Fonseca
DQ/UFPB
Examinadora interna

“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 Maria Antônia, minha filha amada, que me ensinou
o que é amar e se doar sem medidas.
Para você, meu pequeno girassol, todo meu amor.*

*“Você era uma moça muito esperta
Que fazia e acontecia
Mas não era mãe
Você era uma pessoa encantadora
Trabalhadora, estudiosa
Mas não era mãe
E foi naquele dia
Depois de nove meses
Quando a gravidez chegou no final
Era hora, faz força, ta quase, é agora
Lá de dentro eu ouvi o sinal
Nasceu mamãe, nasceu mamãe
Mamãe nasceu quando eu nasci
Nasceu mamãe”*

Canção de Tiquequê

AGRADECIMENTOS

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

❖ A Deus, que me deu o dom da vida, força e luz para seguir todos os dias e vencer todas as batalhas. A minha Mãezinha Aparecida, por ser minha intercessora, obrigada por me fazer sentir tua presença me fortalecendo sempre.

❖ A minha filha, o amor da minha vida, minha Maria Antônia, que tão pequena me ensina todos os dias o sentido do amor, da entrega mais pura que pode existir. Você é a melhor parte de mim e o melhor e maior presente que a graça divina poderia ter me entregue. Te amo com um amor incondicional e tudo na minha vida será para te honrar.

❖ 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. Por Eu amo vocês e tenho o maior orgulho e a maior honra em ser filha de vocês. Tudo isso é por nós.

❖ A minha irmã, amiga, parceira, meu orgulho, minha ajudante oficial de formatação e figuras, Elizabeth Rosendo. Eu sou tão feliz de dividir contigo essa jornada da vida. Obrigada por tudo, te amo. A minha amada sobrinha Sofia Rosendo, que chegou como a mais linda surpresa que o ano de 2022 nos trouxe. Tia Dinda te ama muito meu amorzinho.

❖ A minha madrinha Elisanjela Rosendo, por ser mais que madrinha, ser uma segunda mãe para 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, meus afilhados Maria Alice, Maria Clara, Sofia, Matheus, Vinícius e Jonas, vocês são à base da minha existência, obrigada por serem sempre tão presentes, por torcerem, chorarem e se alegrarem comigo.

❖ Aos meus amigos queridos, Igor, Thyana Galvão, Adriele, Cláudia, Jean (meu cunhado querido), e tantos outros, obrigada por serem presentes de Deus na minha vida. A Ramon, que durante grande parte dessa jornada de doutorado, me ajudou e impulsionou de diversas formas e foi um grande apoio na conclusão desse ciclo.

❖ A meu time EREM Emiliano Pereira Borges (Ferreiros – PE), que desde junho de 2023 forma minha equipe de trabalho, que apoia e torce por esse momento. Minha equipe de Gestão, Carlos Augusto, Edisando, Adriana Cardoso, Glaucimar, Verônica, Relma, Rogéria e Elaine. Aos meus colegas de trabalho Adriana Gonçalo, Aline, Amanda, Ana Maria, Claudemir, Eduardo, Evandro, José de Farias, Gilmara, Iolanda, Juliana, Maria

Eduarda, Paulinha, Rondinelli, Susy, Valquíria e Vinicius. A Diêgo, que chegou para somar de forma especial na caminhada.

❖ 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 acreditado em mim para o desenvolvimento desse projeto. Obrigada pela compreensão, apoio e incentivo. Foi um prazer trabalhar com a senhora.

❖ A meu coorientador, Prof^o Dr^o Claudio Gabriel, por toda amizade, orientação, ajuda, disponibilidade durante todos esses anos. Obrigada por toda compreensão, apoio e incentivo. Foi um prazer dividir esse caminho de tantos aprendizados com o senhor.

❖ 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. Em especial Adriana, muito obrigada por ser minha escuta em tantos momentos, a Nayara pela ajuda sempre incondicional em tudo e a Kiko que sempre esteve à disposição de me ajudar a resolver tantas coisas a distância.

❖ A todos os colegas do NPE-LACOM: Alex, Ana Rita, André, Anderson, Danny, Denise, Márcia, Graycy, 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 técnicos do LACOM, Saulo e Ginetton e Fernando, muito obrigada pela atenção e disponibilidade de sempre.

❖ Aos professores da banca de qualificação, Prof^a Dr^a Marta Maria, Prof^a Dr^a Maria Gardênnia, obrigada pelas contribuições dadas a este trabalho.

❖ Aos professores da banca de defesa, Prof^a Dr^a Maria Gardênnia, Prof^a Dr^a Marta Maria, Prof^o Dr^o Deoclécio de Brito e Prof^a Dr^a Aruzza Mabel Araujo, obrigada por aceitarem colaborar com a construção desse trabalho nesse processo avaliativo.

❖ Aos que fazem o PPGQ. A 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.

- ❖ Ao Lucas (LAMAB – CT – UFPB) pelas análises de Potencial Zeta.
- ❖ Ao LSR – CT – UFPB pelas análises termogravimétricas e de MEV.
- ❖ A CAPES pela bolsa de pesquisa.

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO.....	15
2.OBJETIVO GERAL.....	19
3.FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
3.1 BIODIESEL	21
3.2 REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO	22
3.3 REAÇÃO DE CETALIZAÇÃO	24
3.3 ÓXIDOS DE NÍOBIO.....	26
3.3.1 Pentóxido de níbio como catalisador ácido	28
3.4 VERMICULITA.....	36
3.5 MONTMORILONITA	37
3.6 ORGANOARGILAS.....	38
3.6.1 Surfactantes aniônicos, catiônicos e neutros	40
3.6.2 Argilas modificadas com surfactantes	42
4.METODOLOGIA EXPERIMENTAL	45
4.1 MATERIAIS	45
4.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	45
4.2.1 Etapas de Síntese	46
4.3 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS	49
4.4 ENSAIOS CATALÍTICOS	50
4.4.1 Reação de Esterificação	51
4.4.2 Reação de Cetalização.....	53
5.RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	56
5.1 CATALISADORES OBTIDOS A PARTIR DA MODIFICAÇÃO DA BENTONITA	56
5.1.1 Difratoograma de raios-X, análise química e morfologia.....	56

5.1.2 Espectroscopia de absorção do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	62
5.1.3 Potencial Zeta	65
5.1.4 Análise Termogravimétrica (TG)	68
5.1.5 Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)	73
5.1.6 Teste de hidrofobicidade	75
5.1.7 Testes de esterificação	77
5.1.8 Testes de cetalização	81
5.2 CATALISADORES OBTIDOS A PARTIR DA MODIFICAÇÃO DA VERMICULITA	83
5.2.1 Difratoograma de raios-X, análise química e morfologia	83
5.2.2 Espectroscopia de absorção do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	88
5.2.3 Potencial Zeta	90
5.2.4 Análise Termogravimétrica (TG)	91
5.2.5 Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)	95
5.2.6 Teste de hidrofobicidade	96
5.2.7 Testes de esterificação	98
5.2.8 Testes de cetalização	99
5.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS	100
6.1 CONCLUSÕES	107
6.2 PERSPECTIVAS FUTURAS	108
REFERÊNCIAS	109

LISTA DE FIGURAS

Figura 3-1 - Reação de esterificação de um ácido graxo	22
Figura 3-2 - Estrutura geral da reação de acetalização do glicerol	24
Figura 3-3 - Estrutura geral da reação de cetilização do glicerol.....	25
Figura 3-4 - Empilhamentos de acordo com o compartilhamento (a) aresta, (b) borda e aresta, (c) bordas das unidades do NbO ₆ e (d) representação dos octaedros distorcidos.	27
Figura 3-5 - Formação de Vacância de Oxigênio/Sítio LA via (a) remoção do sítio BA na forma de água e (b) remoção de oxigênio com formação de Nb ⁴⁺ e deslocamento de prótons.	30
Figura 3-6 - Representação simplificada dos possíveis sítios ácidos no óxido de nióbio. 33	
Figura 4-1 - Representação esquemática da rota de síntese 1, 2 e 3.....	47
Figura 4-2 - Fluxograma das rotas de síntese	48
Figura 4-3 - Reação de esterificação do ácido oleico com etanol.....	51
Figura 4-4 - Reação de cetilização do glicerol com acetona.....	53
Figura 5-1 - Difratoograma de Raio - X da bentonita.....	56
Figura 5-2 - Difratoogramas dos catalisadores BC_01, BC_02 e BC_03	57
Figura 5-3 - Difratoogramas dos catalisadores BS_01, BS_02 e BS_03 e a tabela contendo os valores da análise elementar de carbono.....	59
Figura 5-4 - Espectro e mapa de EDS da BS_02	60
Figura 5-5 - Imagens obtidas por MEV	61
Figura 5-6 - Imagens obtidas por MEV dos catalisadores BC_01, BC_02 e BC_03	61
Figura 5-7 - Imagens obtidas por MEV dos catalisadores BS_01, BS_02 e BS_03	62
Figura 5-8 - Espectro na região do infravermelho dos materiais BC, BC_01, BC_02 e BC_03.....	63
Figura 5-9 - Espectro na região do infravermelho dos catalisadores (a) BS_01, (b) BS_02 e (c) BS_03	65
Figura 5-10 - Medidas de potencial zeta (PCZ) da bentonita pura e modificada com surfactantes e ácido nióbio.....	66
Figura 5-11 - Proposta de interação da superfície dos suportes com a fonte precursora de nióbio.	67
Figura 5-12 - Curvas termogravimétricas da bentonita	68
Figura 5-13 - Curvas termogravimétricas do ácido nióbio e da BNb	68

Figura 5-14 - Curvas termogravimétricas dos sólidos BC, BC_01, BC_02 e BC_03	70
Figura 5-15 -Curvas termogravimétricas dos sólidos BS, BS_01, BS_02 e BS_03.....	72
Figura 5-16 - Teste de hidrofobicidade para B, BC e BS.	75
Figura 5-17 - Teste de hidrofobicidade para BC_01, BC_02 e BC_03.	76
Figura 5-18 - Teste de hidrofobicidade para BS_01, BS_02 e BS_03.	76
Figura 5-19 - Espectro de FTIR do ácido oleico comercial.	78
Figura 5-20 - Espectros de FTIR para esterificação do sistema BC	79
Figura 5-21 - Espectros de FTIR para esterificação do sistema BS.	80
Figura 5-22 - Espectros de FTIR para cetalização do sistema BC.	81
Figura 5-23 - Espectros de FTIR para cetalização do sistema BS.....	82
Figura 5-24 - Difratomogramas de Raio - X da vermiculita pura (a) V e (b) organofilizada com SDS.....	83
Figura 5-25 - Difratomogramas dos catalisadores VS, VS_01, VS_02 e VS_03.....	84
Figura 5-26 - Espectro e mapa de EDS da VS_03.....	85
Figura 5-27 - Imagens obtidas por MEV da (a) Vermiculita e da (b) VS	86
Figura 5-28 - Imagens obtidas por MEV dos sólidos (a) VS_01, (b) VS_02 e (c) VS_03	87
Figura 5-29 - Espectro na região do infravermelho da vermiculita pura, vermiculita organofilizada com SDS e dos catalisadores VS_01, VS_02 e VS_03.....	88
Figura 5-30 - Análises PCZ das vermiculitas pura, VC, VS e VNb.....	91
Figura 5-31 - Curvas termogravimétricas da vermiculita	92
Figura 5-32 - Curvas termogravimétricas da VNb.	92
Figura 5-33 - Curvas termogravimétricas dos sólidos VS, VS_01, VS_02 e VS_03.....	93
Figura 5-34 - Teste hidrofobicidade para a V, VS, VS_01, VS_02 e VS_03.....	96
Figura 5-35 - Valores de ângulos de contato das amostras a base de vermiculita.....	97
Figura 5-36 - Espectros de FTIR para sistema VS.	98
Figura 5-37 - Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier – FTIR dos produtos reacionais e do solketal comercial.....	99
Figura 5-38 - Desempenho catalítico dos materiais na reação de esterificação	104
Figura 5-39 - Desempenho catalítico dos materiais na reação de cetalização	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1 - Exemplos de estudos de catalisadores ácidos a base de Nb ₂ O ₅	35
Tabela 5-1 - Valores para bentonita e seus derivados.	58
Tabela 5-2 - Etapas de perda de massas obtidas por termogravimetria do ácido nióbio e BNb.....	69
Tabela 5-3 -Etapas de perda de massas obtidas por termogravimetria da bentonita e seus derivados modificados com CTAB	71
Tabela 5-4 - Etapas de perda de massas obtidas por termogravimetria da bentonita e seus derivados modificados com SDS.....	73
Tabela 5-5 - Resultados de DLS para bentonita e seus derivados.....	74
Tabela 5-6 - Ângulos de contato da bentonita e seus derivados.....	77
Tabela 5-7 - Etapas de perda de massas obtidas por termogravimetria da vermiculita e seus derivados modificados com SDS.....	94
Tabela 5-8 - Resultados de DLS para vermiculita pura, modificada com nióbio e organofilizada com CTAB e SDS.	95
Tabela 5-9 - Espaçamento basal nos argilominerais modificados com surfactantes CTAB e SDS.	101
Tabela 5.10 - Espaçamento basal nos argilominerais modificados com surfactantes CTAB e SDS.	101
Tabela 5.11 – Medidas de ângulo de contato dos materiais.	103

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

B – Bentonita

BNb – Bentonita modificada com ácido nióbico

BC – Bentonita modificada com CTAB

BC_01 – Bentonita modificada com CTAB e ácido nióbico pela rota 01

BC_02 – Bentonita modificada com CTAB e ácido nióbico pela rota 02

BC_03 – Bentonita modificada com CTAB e ácido nióbico pela rota 03

BS – Bentonita modificada com SDS

BS_01 – Bentonita modificada com SDS e ácido nióbico pela rota 01

BS_02 – Bentonita modificada com SDS e ácido nióbico pela rota 02

BS_03 – Bentonita modificada com SDS e ácido nióbico pela rota 03

CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração

CCD – Cromatografia de Camada Delgada

CG – FID – Cromatografia Gasosa com detector por ionização em chama

CHN – Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio.

CTAB – Brometo de cetiltrimetilamônio

CTC – Capacidade de troca catiônica

DAC – Cloreto de dodecilamônio

DP – Método de deposição – precipitação

DRX – Difratoograma de Raio – X

DLS – Espalhamento dinâmico de luz

EDS – Espectroscopia de raios X por energia dispersiva

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 – Ácido nióbico

PCZ – Pontencial de Carga Zero

RF – Fator de Retenção

SDS – Dodecil sulfato de sódio

TG – Análise Termogravimétrica

DTG – Termogramimetria Derivada

DTA – Análise térmica diferencial

V – Vermiculita

VNb – Vermiculita modificada com ácido nióbico

VC – Vermiculita modificada com CTAB

VC_01 – Vermiculita modificada com CTAB e ácido nióbico pela rota 01

VC_02 – Vermiculita modificada com CTAB e ácido nióbico pela rota 02

VC_03 – Vermiculita modificada com CTAB e ácido nióbico pela rota 03

VS – Vermiculita modificada com SDS

VS_01 – Vermiculita modificada com SDS e ácido nióbico pela rota 01

VS_02 – Vermiculita modificada com SDS e ácido nióbico pela rota 02

VS_03 – Vermiculita modificada com SDS e ácido nióbico pela rota 03

RESUMO

O biodiesel, um biocombustível renovável produzido a partir de óleos vegetais e gorduras animais, destaca-se como uma alternativa sustentável aos combustíveis fósseis. Contudo, sua produção gera grandes volumes de glicerol como subproduto, cuja oferta excede a demanda comercial, resultando em impactos ambientais e econômicos. Materiais com características anfifílicas se apresentam como superfícies eficientes em diferentes meios, tendo vantagens adicionais quando incorporados em argilominerais lamelares. Entre os óxidos metálicos, o nióbio tem se destacado por suas propriedades catalíticas e alta disponibilidade. Este trabalho teve como objetivo sintetizar compostos de ácido nióbico suportados em vermiculita e bentonita, com propriedades anfifílicas, para aplicação na esterificação de ácidos graxos e na cetalização do glicerol. Os compostos foram preparados pelo método de precipitação-deposição, através de três rotas de síntese e utilizando dois tipos distintos de surfactantes, o brometo de cetiltrimetilamônio e o dodecil sulfato de sódio e caracterizados por técnicas como Difração de Raio-X, Espectroscopia de absorção do infravermelho por transformada de Fourier, Potencial de carga zero, Microscopia eletrônica de varredura, análises de composição química, teste de hidrofobicidade, análises termogravimétricas e espalhamento dinâmico de luz. Nos testes de esterificação, foi obtida conversão de até 84% do ácido oleico em oleato de butila, confirmada por FTIR e quantificada por análise titulométrica. Já nos testes de cetalização do glicerol, os resultados chegaram a 89,7% de conversão. Os melhores percentuais de conversão para ambas as reações se deram utilizando os catalisadores oragnifilizados com brometo de cetiltrimetilamônio, via rota 3. Os resultados evidenciam que compostos de ácido nióbico suportados em argilominerais anfifílicos são promissores para reações orgânicas de interesse industrial, apresentando vantagens ambientais como o reaproveitamento de óleos e gorduras, valor agregado ao resíduo glicerol, a substituição de ácidos minerais além de serem produzidos com materiais de baixo custo e alta disponibilidade nacional.

Palavras – chave: vermiculita, bentonita, ácido nióbico, catálise ácida.

ABSTRACT

Biodiesel, a renewable biofuel produced from vegetable oils and animal fats, stands out as a sustainable alternative to fossil fuels. However, its production generates large volumes of glycerol as a by-product, the supply of which exceeds commercial demand, resulting in environmental and economic impacts. Materials with amphiphilic characteristics present themselves as efficient surfaces in different media, having additional advantages when incorporated into lamellar clay minerals. Among metal oxides, niobium has stood out for its catalytic properties and high availability. This work aimed to synthesize niobic acid compounds supported on vermiculite and bentonite, with amphiphilic properties, for application in the esterification of fatty acids and ketalization of glycerol. The compounds were prepared by the precipitation-deposition method, through three synthesis routes and using two different types of surfactants, cetyltrimethylammonium bromide and sodium dodecyl sulfate, and characterized by techniques such as Fourier transform infrared, Zero charge potential, Scanning electron microscopy, chemical composition analysis, hydrophobicity test, thermogravimetric analysis and dynamic light scattering. In esterification tests, conversion of up to 84% of oleic acid into butyl oleate was obtained, confirmed by FTIR and quantified by titration analysis. In the glycerol ketalization tests, the results reached 89.7% conversion. The best conversion percentages for both reactions occurred using catalysts oragnifilized with cetyltrimethylammonium bromide, via route 3. The results show that niobic acid compounds supported on amphiphilic clay minerals are promising for organic reactions of industrial interest, presenting environmental advantages such as the reuse of oils and fats, added value to glycerol residue, the replacement of mineral acids in addition to being produced with high-quality materials. low cost and high national availability.

Keywords: vermiculite, bentonite, niobic acid, acid catalysis.

PREFÁCIO

A fim de proporcionar uma melhor organização e compreensão dos trabalhos desenvolvidos, devido as particularidades de cada etapa de construção, o presente trabalho de tese foi dividido em 5 capítulos.

O Capítulo I é composto de introdução, objetivo geral e objetivos específicos do presente trabalho de tese.

O Capítulo II é composto da fundamentação teórica, tratando dos pontos principais trabalhados, o Biodiesel e a problemática do glicerol, as reações de esterificação e de cetalização, os óxidos de nióbio, e a aplicação do pentóxido de nióbio como catalisador ácido, os suportes vermiculita e bentonita, as organoargilas e os surfactantes e as modificações feitas nas argilas com eles.

O capítulo III tem como foco apresentar a metodologia do trabalho de Tese, a síntese e caracterização dos catalisadores, as reações de esterificação e cetalização.

No capítulo IV são analisados os resultados e realizadas as discussões acerca das caracterizações e dos resultados da atividade catalítica. Por fim será apresentada uma comparação dos resultados obtidos pelos diferentes sistemas estudados e o desempenho nas reações catalíticas.

Por fim, no capítulo V temos as considerações finais do trabalho de tese, bem como as perspectivas futuras que podem ser desenvolvidas a partir deste trabalho.

Capítulo I - Introdução,
objetivo geral e objetivos
específicos.

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel, um biocombustível renovável produzido a partir de óleos vegetais e gorduras animais, é uma alternativa sustentável aos combustíveis fósseis e desempenha um papel crucial na transição para uma matriz energética mais limpa. Sua utilização contribui para a redução das emissões de gases de efeito estufa, a diminuição da dependência de combustíveis fósseis e o fortalecimento das economias locais por meio do aproveitamento de recursos agroindustriais (Sebastião et al., 2018; Zhou et al., 2021). No cenário global, a produção de biodiesel tem crescido significativamente, impulsionada por políticas de incentivo e compromissos ambientais, com expectativas de atingir volumes recordes em resposta à demanda crescente por fontes de energia sustentáveis (Rahul et al., 2024). No Brasil, líder mundial na produção de biodiesel, a expansão da capacidade produtiva reflete a integração de recursos naturais abundantes, como soja e outras oleaginosas, e a busca por maior protagonismo no mercado internacional de energia limpa. Este contexto ressalta a importância do biodiesel como um vetor estratégico para o desenvolvimento sustentável (Silva et al., 2023).

A produção crescente de biodiesel está diretamente associada à geração de glicerol como subproduto, representando cerca de 10% do volume total produzido no processo de transesterificação. Embora o glicerol tenha diversas aplicações industriais, como na fabricação de cosméticos, fármacos e produtos químicos, a quantidade gerada pela indústria do biodiesel excede consideravelmente a demanda comercial. Esse excedente cria desafios significativos, tanto econômicos quanto ambientais (Gondim et al., 2021).

Do ponto de vista econômico, o excesso de oferta reduz o valor de mercado do glicerol bruto, dificultando sua comercialização e limitando o retorno financeiro para os produtores. Já no aspecto ambiental, o descarte inadequado desse subproduto pode gerar impactos negativos, como a contaminação do solo e da água. Esses problemas destacam a necessidade de desenvolver tecnologias e processos que valorizem o glicerol, transformando-o em produtos de maior valor agregado, como compostos químicos, combustíveis alternativos e materiais avançados, promovendo a sustentabilidade da cadeia produtiva do biodiesel.

A literatura reporta o uso de argilas em reações de esterificação e transesterificação, onde argilas modificadas com ácidos auxiliam na produção de ésteres e biodiesel. Além disso, em processos de craqueamento catalítico, as argilas desempenham um papel importante na quebra de hidrocarbonetos pesados em frações

mais leves, como a gasolina. Também são empregadas em reações de oxidação, como na manipulação de compostos orgânicos em águas residuais, e em reações de oxidação, como na síntese de compostos aromáticos. Essas aplicações tornam as argilas versáteis e sustentáveis.

Entre os aluminossilicatos, as argilas naturais se destacam por suas características, sendo materiais abundantes na crosta terrestre e sustentável. Alguns possuem alta capacidade de troca catiônica, o que os torna eficientes em diversas aplicações, como na adsorção de matéria, catálise e purificação. Além disso, devido ao seu baixo custo comercial, as argilas naturais são amplamente utilizadas em uma variedade de processos industriais, oferecendo uma alternativa acessível e ambientalmente amigável (Bergaya et al., 2013a; Baruel et al., 2018). Entre os argilominerais mais estudados, destacam-se a vermiculita e a montmorilonita. A vermiculita é um argilomineral composto por alumínio, ferro e magnésio, formado pela alteração hidrotermal de minerais como mica e biotita (Hongo et al., 2012). Sua estrutura cristalina do tipo 2:1 apresenta carga lamelar negativa, com cátions hidratados trocáveis na região interlamelar (Brigatti et al., 2013). Já a montmorilonita, um componente predominante na argila bentonita, é formada pela alteração de cinzas vulcânicas e é um mineral do tipo 2:1, composto por uma camada octaédrica entre duas folhas tetraédricas. Devido ao processo de substituição isomórfica, as camadas da montmorilonita contêm cargas negativas, que são equilibradas por cátions inorgânicos (Zhu et al., 2014).

As características estruturais desses aluminossilicatos possibilitam a realização de diversas reações de alteração, por meio das quais novas funcionalidades podem ser incorporadas às matrizes precursoras. A capacidade de troca catiônica, a estrutura lamelar e a presença de cátions trocáveis nas regiões interlamelares permitem que esses materiais sejam modificados para otimizar suas propriedades, como a atividade catalítica, a adsorção e a interação com outros compostos. Essas modificações ampliam o campo de aplicação dos argilominerais em processos industriais, tornando-os materiais altamente versáteis e de grande interesse para a pesquisa (Brito et al., 2018; dos Santos et al., 2020; Silva et al., 2021).

Dentre as reações de alteração, a intercalação de surfactantes catiônicos, como os sais de amônio, ou aniônicos, como os compostos de sódio, permite a entrega de materiais funcionais com uma ampla gama de propriedades, que podem ser ajustados conforme a aplicação específica (Moslemizadeh et al., 2016; Guégan, 2019). Quando realizados com esses surfactantes, a evidência confere às características dos materiais como

hidrofobicidade, além de outras propriedades específicas. Esse processo resulta na formação de cálculos organofílicos, ampliando as possibilidades de uso desses materiais em diversas áreas, como catálise, adsorção e purificação (Kooli and Yan, 2013; He et al., 2014; Guégan, 2019).

A incorporação de óxidos metálicos na formação de compostos é uma das modificações realizadas nos argilominerais e desempenha um papel crucial, pois combina as propriedades de dois materiais diferentes. Essa abordagem permite o desenvolvimento de materiais com funções aprimoradas, como a capacidade de adsorção e a atividade catalítica. A união das características dos argilominerais com os óxidos metálicos resulta em compostos que podem ser altamente eficazes em processos industriais, como catálise e remoção de contaminantes, tornando-os opções promissoras para diversas aplicações tecnológicas.

A catálise desempenha um papel fundamental na indústria química, estando envolvida em algum estágio do processamento de mais de 80% de todos os produtos fabricados. Sua importância vai além de contribuições ao sucesso econômico das principais economias globais, pois também possibilita a produção de materiais essenciais para o funcionamento da sociedade moderna (Richard Catlow et al., 2016). Além disso, os processos catalíticos estão alinhados com os princípios da Química Verde, sendo um dos doze princípios dessa abordagem, e estão estreitamente relacionados a outros conceitos-chave, como maior seletividade atômica, economia de energia e rotas sintéticas mais curtas, todos fundamentais para promover a sustentabilidade na indústria (Sheldon, 2016).

Uma classe de materiais que se destaca entre os estudos heterogêneos são os óxidos metálicos, com os óxidos de nióbio ganhando particular relevância. A partir da década de 1990, os materiais à base de nióbio passaram a ser amplamente estudados em catálise heterogênea, após uma publicação de trabalhos pioneiros que revelaram um aumento significativo na atividade catalítica, seletividade e estabilidade química de estudos tradicionais ao se adicionar pequenas frações de nióbio (Tanabe, 1990). Desde então, houve um interesse crescente na aplicação desses materiais, especialmente os óxidos de nióbio, tanto como fase ativa quanto como suporte catalítico, devido às suas excelentes propriedades catalíticas.

Na literatura existem uma série de estudos usando como fase ativa o ácido nióbico/oxihidróxido de nióbio (NbO_2OH) (de Oliveira et al., 2014; Souza et al., 2014,

2015; Padula et al., 2018), porém poucos trabalhos relatam essa fase ativa suportada em argilominerais.

Nessa perspectiva, a obtenção de materiais organofílicos à base de vermiculita e bentonita, modificados com diferentes surfactantes — um aniônico (dodecil sulfato de sódio, SDS) e um catiônico (brometo de cetiltrimetilamônio, CTAB) — e com fase ativa de ácido nióbico, foi proposta neste trabalho de tese. O objetivo foi avaliar as propriedades catalíticas ácidas desses materiais em reações de esterificação do ácido oleico e cetalização do glicerol, buscando melhorar sua eficácia como estratégias para esses processos.

2. OBJETIVO GERAL

Sintetizar novos catalisadores com fase ativa de ácido nióbio suportados em vermiculita e bentonita, com propriedades anfífilas e avaliar a influência dos parâmetros de síntese (suporte/surfactante/fase ativa) na atividade catalítica dos materiais obtidos, atividade esta que será analisada através da aplicação em reações orgânicas, que ocorrem via catálise ácida, como a reação de esterificação e a reação de cetalização do glicerol.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Organofilizar a vermiculita e a bentonita utilizando os surfactantes aniônico dodecil sulfato de sódio (SDS) e o catiônico (brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB));
- Avaliar como os diferentes surfactantes interagem com as superfícies dos argilominerais;
- Sintetizar catalisadores com fase ativa de ácido nióbio, suportados em vermiculita e bentonita organofilizadas por três rotas de síntese distintas;
- Avaliar a influência das rotas de síntese nas características estruturais e na atividade catalítica dos catalisadores; e
- Avaliar a influência na variação do agente surfactante nas características dos materiais sintetizados;
- Avaliar o desempenho catalítico dos materiais em reações via catálise ácida, de esterificação do ácido oleico e cetalização do glicerol.
- Traçar quadro comparativo do desempenho dos catalisadores nas reações de esterificação e cetalização, avaliando a influência dos suportes, dos surfactantes e das rotas de síntese.

Capítulo II –
Fundamentação
teórica.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo apresenta uma breve revisão de alguns pontos essenciais para o entendimento do objeto de estudo desta tese. Primeiramente, serão discutidas reações de esterificação e cetalização com foco na produção sustentável do biodiesel e no aproveitamento do principal resíduo da indústria do biodiesel, o glicerol. Em seguida, será feita uma breve exposição sobre os componentes dos catalisadores desenvolvidos nesta pesquisa.

3.1 BIODIESEL

A crescente demanda por fontes de energia sustentáveis e renováveis tem impulsionado o desenvolvimento de alternativas ao diesel convencional, com o biodiesel se destacando como uma solução promissora (Zhou et al., 2021). O biodiesel é um biocombustível líquido, de queima limpa e renovável produzido a partir de óleos vegetais, gorduras animais ou resíduos, sendo uma alternativa sustentável aos combustíveis fósseis (Sebastião et al., 2018). É considerado uma alternativa potencial ao diesel mineral, especialmente pelas suas propriedades distintas, como compatibilidade do motor, menor desgaste do motor, maior eficiência de combustão, fácil portabilidade, biodegradabilidade, renovabilidade e menor teor de enxofre e aromáticos (Munyentwali et al., 2022).

No Brasil, a produção de biodiesel é consolidada, posicionando o país como um dos maiores produtores globais, ao lado de Estados Unidos, Alemanha e Indonésia (Silva et al., 2023). Em 2023, o Brasil registrou uma produção anual superior a 6 bilhões de litros, impulsionada pela Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio) e pelo uso de misturas obrigatórias (B12, com 12% de biodiesel no diesel).

A produção global de biodiesel tem apresentado um crescimento significativo, impulsionada por políticas de redução de emissões de carbono e pela busca por fontes de energia renováveis. A Europa se destaca como líder em capacidade instalada, enquanto a Ásia é a principal exportadora, com ênfase na produção baseada em óleo de palma. Segundo projeções, a demanda por biocombustíveis na Ásia deve crescer em 38 bilhões de litros entre 2023 e 2028, um aumento aproximado de 30% em relação ao quinquênio anterior. No cenário global, espera-se que a demanda por biocombustíveis alcance 200 bilhões de litros até 2028, com o biodiesel desempenhando um papel central nesse crescimento (Agência Internacional de Energia, 2020; RAHUL et al., 2024).

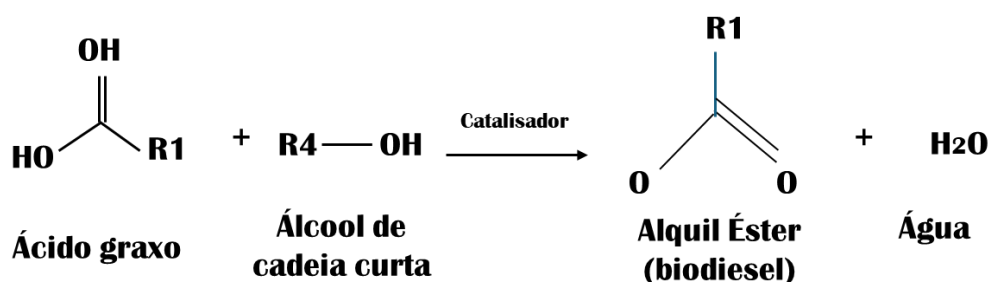
A produção de biodiesel gera aproximadamente 10% de glicerol como subproduto, o que representa um desafio econômico e ambiental. Este composto tem diversas aplicações industriais, incluindo a produção de cosméticos, fármacos, alimentos, e produtos químicos como propilenoglicol e epóxido. No Brasil, a abundância de glicerol vem estimulando pesquisas para seu uso em biotecnologia, incluindo a fermentação para obtenção de etanol e hidrogênio verde (Gondim et al., 2021).

Apesar de sua utilidade, o excedente de glicerol no mercado global, devido ao crescimento da indústria de biodiesel, frequentemente resulta em preços baixos e subutilização. Assim, o desenvolvimento de tecnologias para agregar valor a esse subproduto continua sendo uma área estratégica.

3.2 REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

A esterificação, um processo químico fundamental na produção de biodiesel, envolve a reação de ácidos graxos com álcoois para formar ésteres metílicos ou etílicos, que são os componentes principais do biodiesel (Rovere et al., 2020; Munyentwali et al., 2022). Estes ésteres não são ligados à molécula de glicerol, portanto essa molécula não aparece como subproduto da reação, e sim a água, como pode ser observado na Figura 3.1. Esse tipo de reação é catalisado geralmente por ácidos, como o ácido sulfúrico, que promovem a ativação dos reagentes e aumentam a velocidade da reação.

Figura 3-1 - Reação de esterificação de um ácido graxo



Fonte: Elaborado pela autora.

Este processo não só contribui para a redução das emissões de gases de efeito estufa, mas também oferece uma rota viável para a valorização de óleos e gorduras vegetais ou animais (Kang et al., 2019; Nascimento et al., 2020; Zhou et al., 2021).

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 ele 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; de Oliveira et al., 2014; Rovere et al., 2020).

A esterificação, frequentemente catalisada por ácidos fortes como o ácido sulfúrico, é amplamente utilizada na síntese de ésteres (Loterio. and Liu., 2005). Contudo, o uso desses catalisadores líquidos apresenta desafios ambientais e operacionais significativos, incluindo contaminação de efluentes, corrosão de equipamentos, dificuldade na reciclagem do catalisador e a ocorrência de reações secundárias indesejadas, além da dificuldade na purificação (Hita et al., 2024). Em resposta a essas limitações, os catalisadores ácidos sólidos surgem como uma alternativa promissora. Esses materiais oferecem vantagens importantes, como facilidade de separação do meio reacional, eliminação de problemas de corrosão, simplificação das etapas de purificação, possibilidade de reutilização e viabilidade para aplicação em processos contínuos de produção de biocombustíveis (Loterio. and Liu., 2005; Brum et al., 2011).

A busca por um catalisador heterogêneo otimizado para a produção de biodiesel é um desafio complexo e ainda em desenvolvimento. Apesar das dificuldades envolvidas, há um interesse crescente em criar catalisadores que atendam a todas ou, ao menos, à maioria das características essenciais, como alta atividade catalítica, estabilidade térmica e química, durabilidade, reutilização e compatibilidade com processos contínuos. Esse esforço reflete a necessidade de soluções mais sustentáveis e eficientes para a produção de biocombustíveis, visando superar as limitações associadas aos catalisadores homogêneos e consolidar a viabilidade industrial do processo.

A literatura destaca o uso de diversos sólidos ácidos como catalisadores na reação de esterificação de ácidos graxos, evidenciando avanços significativos na área. Exemplos notáveis incluem as zeólitas (Kiss et al., 2006; Gomes et al., 2021), catalisadores à base de zircônia (Brum et al., 2011), e catalisadores poliméricos, como resinas de troca iônica (Tesser et al., 2010; Cordeiro et al., 2011). Entre os catalisadores poliméricos, a resina sulfônica Amberlyst 35 tem sido amplamente investigada (Reis et al., 2015), assim como compostos em camadas, como estearato e palmitato de zinco (de Paiva et al., 2015). Além disso, catalisadores à base de nióbio, como o $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, têm sido utilizados para produzir biodiesel a partir de ácidos graxos destilados do óleo de palma (Dabdoub and

Bronzel, 2009; Hagen, 2015) e para formar oleato de metila via esterificação do ácido oleico, empregando Nb_2O_5 (de Oliveira et al., 2014). Esses estudos ressaltam o potencial de catalisadores heterogêneos na melhoria da eficiência e sustentabilidade do processo de esterificação.

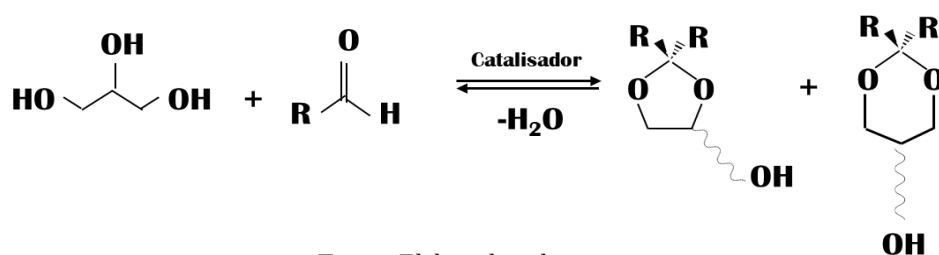
3.3 REAÇÃO DE CETALIZAÇÃO

A cetalização do glicerol tem se tornado um tema de crescente interesse na química orgânica e na engenharia de processos, especialmente devido às suas implicações na valorização de subprodutos da indústria de biodiesel (Souza et al., 2014; Saikia et al., 2022). O glicerol, um álcool tri-hidroxílico, é um subproduto significativo na produção de biodiesel, com uma quantidade crescente sendo gerada à medida que a demanda por biocombustíveis aumenta. No entanto, a presença excessiva de glicerol representa um desafio econômico e ambiental, impulsionando a necessidade de processos eficazes para sua conversão em produtos de maior valor agregado.

As reações com glicerol envolvem a reação deste composto com aldeídos (acetalização) ou cetonas (cetalização) para formar acetais ou cetais, respectivamente.

A reação do glicerol com aldeídos fornece dois acetais, um anel de 5 membros e outro anel de 6 membros (Kautz, 2015; Mota; Silva, C. X. A. D.; Gonçalves, 2009), como mostrado na Figura 3.2.

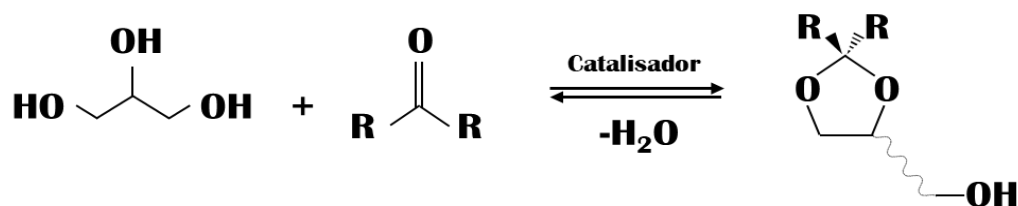
Figura 3-2 - Estrutura geral da reação de acetalização do glicerol



Fonte: Elaborado pela autora.

As reações com cetonas formam quase que exclusivamente o anel de 5 membros, como mostrado na Figura 3.3 (Mota et al., 2009; Kautz et al., 2015).

Figura 3-3 - Estrutura geral da reação de cetalização do glicerol



Fonte: Elaborado pela autora.

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 cíclicos), 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 a 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.

Estes processos não apenas valorizam o glicerol, mas também podem resultar em produtos com propriedades comerciais desejáveis, como o solketal (2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol), um composto amplamente utilizado como solvente e em formulações farmacêuticas e cosméticos, além de seu uso como aditivos em combustíveis (Vasconcelos et al., 2023), 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 antidetonante 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 et al., 2004; Ruiz et al., 2010; Monbaliu et al., 2011; Sivaiah et al., 2012).

A reação de cetalização é favorecida por condições específicas de catalisadores e solventes, o que a torna um campo de estudo promissor para otimizar a eficiência e a sustentabilidade do processo (Souza et al., 2015).

A busca por formas de minimizar a influência da água em processos catalíticos tem sido o foco de diversos grupos de pesquisa. Entre as abordagens empregadas, destacam-se a adição de solventes orgânicos, como benzeno, tolueno, clorofórmio e

diclorometano, para a extração do produto, o uso de sistemas em refluxo (Deutsch et al., 2007) e o desenvolvimento de catalisadores com propriedades hidrofóbicas, capazes de reduzir a interação da água com a superfície catalítica (Mota et al., 2009; Vicente et al., 2010), e por esse motivo foi realizada a organofilização com surfactantes na vermiculita e bentonita, no presente trabalho.

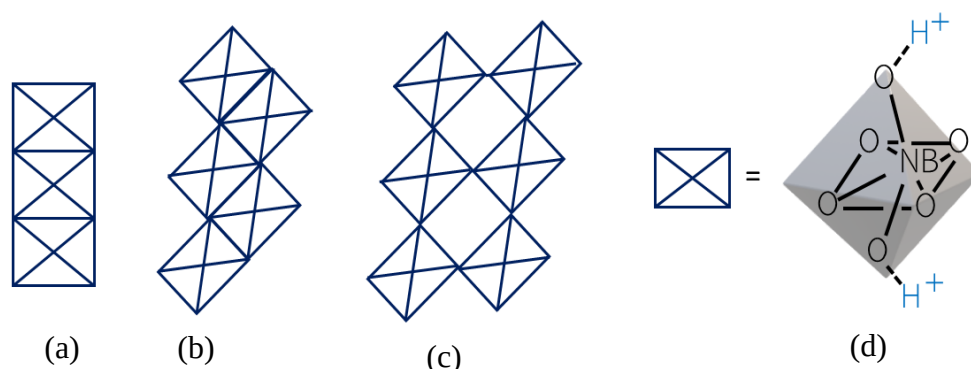
No estudo de Mota et al. (2009), foram utilizados catalisadores parcialmente hidrofóbicos de zeólita β , modificados para alcançar uma razão molar Si/Al de 16/1. Esse sistema demonstrou uma conversão de 90% do glicerol com benzaldeído, sem a necessidade de solventes. Por sua vez, Vicente et al. (2010) investigaram catalisadores baseados em sílicas mesoporosas hidrofobizadas, funcionalizadas com ácido arenosulfônico (Ar-SBA-15). Esses catalisadores alcançaram conversões de glicerol superiores a 80%, destacando-se como uma solução eficaz e sustentável.

Esses estudos evidenciam que o uso de catalisadores ácidos com propriedades anfifílicas representa uma alternativa promissora para otimizar o rendimento na obtenção do produto desejado. Catalisadores com essa característica equilibram afinidades hidrofóbicas e hidrofílicas, favorecendo a interação seletiva com os reagentes e reduzindo os efeitos negativos da presença de água no sistema. Dessa forma, promovem um melhor aproveitamento na conversão do glicerol, aumentando a eficiência e a sustentabilidade dos processos catalíticos.

3.3 ÓXIDOS DE NIÓBIO

O nióbio na forma Nb(V) apresenta uma alta carga e um pequeno raio iônico (0,68 Å), o que o torna suscetível à hidrólise. Quando em sua forma de óxido, o Nb(V) tende a ocupar predominantemente sítios octaédricos, com uma menor proporção em sítios tetraédricos (Ko and Weissman, 1990; Skrodzky et al., 2019). Devido ao tamanho do íon Nb^{5+} , ele não se ajusta especificamente ao centro de um octaedro para formar uma estrutura octaédrica regular. Como resultado, os óxidos de nióbio geralmente são constituídos por unidades octaédricas distorcidas de NbO_6 , organizadas em uma estrutura empilhada, conforme ilustrado na Figura 3.4.

Figura 3-4 - Empilhamentos de acordo com o compartilhamento (a) aresta, (b) borda e aresta, (c) bordas das unidades do NbO₆ e (d) representação dos octaedros distorcidos.



Fonte: Elaborado pela autora.

O Nb₂O₅ é um material termodinamicamente estável e amplamente disponível (Bach et al., 2006), encontrado tanto em sua forma amorfa quanto em uma variedade de polimorfos cristalinos, que podem apresentar até 15 tipos de estruturas diferentes (Skrodczky et al., 2019; Ma et al., 2020). A estrutura cristalina é composta por octaedros de NbO₆ interligados, que passam bordas ou arestas com diferentes níveis de exclusão (Nico et al., 2016; Hidde et al., 2019). As diversas formas estruturais do Nb₂O₅ e de outros óxidos de nióbio apresentam grande semelhança entre si, tornando necessário um controle rigoroso durante sua síntese (Nico et al., 2016). Esse controle pode ser obtido ajustando parâmetros reacionais como temperatura, tempo de ocorrência e natureza do precursor metálico. Precursores como o oxalato amoniacal de nióbio e o pentacloreto de nióbio são amplamente utilizados para a síntese do ácido nióbico (Heitmann et al., 2016; Padula et al., 2018).

As principais fases cristalinas do Nb₂O₅ descritas na literatura incluem o TT-Nb₂O₅, de estrutura pseudohexagonal, formada em baixas temperaturas; o T-Nb₂O₅, de estrutura ortorrômbica, proveniente ao calor o óxido amorfo entre 600°C e 800°C; e o H-Nb₂O₅, com estrutura monoclínica, considerada a fase mais estável, que pode ser obtida ao aquecer o óxido amorfo a aproximadamente 1100°C (Jehng and Wachs, 1991; Zhao et al., 2012).

O ácido nióbico (Nb₂O₅·nH₂O), uma forma amorfa e hidratada do pentóxido de nióbio, também é conhecido como nióbia (Tirsoaga et al., 2021). Este material se destaca

por ser o único ácido sólido tolerante à água (Nakajima et al., 2011; Omata and Nambu, 2020). Enquanto a maioria dos óxidos metálicos ácidos sólidos perdem sua acidez em ambientes aquosos, o $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mantém sua atividade catalítica tanto em meio aquoso quanto em líquidos de diferentes polaridades e proticidades (Carniti et al., 2010).

Quando aquecido a baixas temperaturas (100-300 °C), o pentóxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) apresenta uma acidez elevada, referente ao ácido sulfúrico a 70% (Tanabe, 1990). Estudos de RMN de prótons revelam que a acidez de Brønsted do ácido nióbico é muito alta, possivelmente equiparável aos zeólitos protônicos (Busca, 2007). Um estudo pioneiro de 1983 já destacou as propriedades ácidas e catalíticas do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Iizuka et al., 1983). Desde então, foram realizados esforços significativos para a obtenção de novas morfologias de nano-óxido de nióbio cristalino (ou óxido de nióbio hidratado) com alta área superficial, incluindo nanopartículas (Skrodczky et al., 2019), hastes (R. F. Ali et al., 2017), camadas (Fan et al., 2013; Dong et al., 2017), fios (Zhang et al., 2020) e materiais mesoporosos (Rathnayake et al., 2020; Liu et al., 2023).

As estruturas dos óxidos de nióbio apresentam uma diversidade notável, atribuída às múltiplas possibilidades de ligação entre os octaedros e às características de cisalhamento cristalográfico, que gera uma combinação de diferentes regiões de ligação (Zhao et al., 2012). Além disso, a presença de impurezas e defeitos de oxigênio altera o número de desempenho típico de seis, contribuindo ainda mais para a complexidade estrutural desses materiais (Kreissl et al., 2016). Esses fatores tornam o estudo dos óxidos de nióbio um desafio científico, mas também oferecem oportunidades para explorar propriedades únicas que podem ser aplicadas em diferentes aplicações.

Com base nisso, muitos estudos têm direcionado sua atenção para o uso de óxidos de nióbio em diversas discussões químicas. Essas ações apresentam o potencial de substituição de resíduos tradicionais, que frequentemente são tóxicos e podem gerar impactos negativos no processo produtivo, como maior formação de resíduos de recrutamento ao meio ambiente e à saúde humana. A aplicação do nióbio, com suas propriedades únicas, promove uma alternativa mais sustentável e eficiente para os processos.

3.3.1 Pentóxido de nióbio como catalisador ácido

Tanabe (1990) (Tanabe, 1990) e Iizuka et al. (1983) (Iizuka et al., 1983), no final do século XX, relataram um acréscimo considerável da atividade catalítica, seletividade

e estabilidade química dos catalisadores tradicionais quando pequenas quantidades de nióbio eram adicionadas. Até então, esse metal era usado quase que exclusivamente em ligas metálicas.

Um dos primeiros trabalhos a investigar a natureza dos sítios ácidos dos óxidos de nióbio foi realizado por Ouqour et al. (1993). Neste estudo, a reação de conversão de propan-2-ol em propeno (catalisado por ácido) e / ou acetona (catalisada por redox ou ácido-base) foi utilizada como uma reação modelo para caracterizar propriedades ácido-base dos catalisadores (Ouqour et al., 1993). Os resultados mostraram que os óxidos de nióbio podem atuar tanto como ácidos de Brønsted quanto como ácidos de Lewis, dependendo da temperatura de calcinação à qual o óxido foi submetido. As propriedades ácidas das amostras estudadas foram determinadas por microcalorimetria de adsorção de NH_3 a 100 °C. A concentração total de sítios ácidos foi aproximadamente constante até a temperatura de calcinação de 400 °C e diminuiu acentuadamente acima desse valor. Além disso, a área superficial também diminuiu à medida que a temperatura de calcinação aumentava.

O controle da acidez do material por tratamento térmico pode ser vantajoso, ajustando as propriedades do material às necessidades específicas da reação, como demonstrado por Morawa Eblagon e colaboradores (2020) (Eblagon et al., 2020). Nesse estudo, a acidez do pentóxido de nióbio foi avaliada após tratamento térmico, aquecendo o material entre 300 e 550°C, sob ar ou atmosfera inerte (N_2). O material de partida, pentóxido de nióbio hidratado, apresentou alta área superficial e elevada acidez (2,35 mmol/g). Com o aumento da temperatura de tratamento térmico até 550°C, o $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ foi gradualmente transformado em uma fase pseudo-hexagonal. Como esperado, o aumento da temperatura resultou na diminuição da área superficial e na redução da acidez total dos materiais de óxido de nióbio.

Os testes catalíticos mostraram que o catalisador obtido pela calcinação do ácido nióbico a 300°C apresentou a maior acidez total e foi altamente eficiente na desidratação da frutose para HMF (5-hidroximetilfurfural) em um processo "one-pot" ecologicamente amigável. Em contraste, o ácido nióbico calcinado a temperaturas mais altas (550°C) apresentou uma acidez total muito baixa, o que o torna mais adequado para a isomerização da glicose em frutose, principalmente devido à criação de sítios ácidos de Brønsted por reidratação em água.

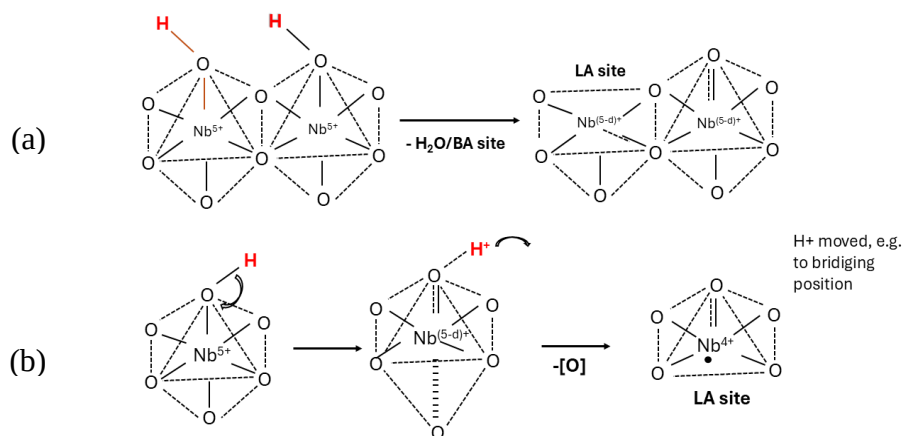
Eblagon et al. (2020) verificaram que apenas o tratamento térmico do ácido nióbico a uma temperatura intermediária de 300°C permitiu atingir um valor adequado

de acidez em sua superfície, o que resultou em conversões aceitáveis de glicose acompanhadas de baixa degradação de HMF para subprodutos. Foi constatado que apenas a remoção parcial de sítios ácidos da superfície de ácido nióbbico permite melhor estabilidade de HMF em água.

A natureza dos sítios ácidos em $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ainda não é completamente compreendida. Estudos sugerem que tanto os sítios ácidos de Brønsted quanto os de Lewis coexistem no $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, e que esses sítios provavelmente correspondem aos grupos OH associados a octaedros NbO_6 e tetraedros altamente polarizados (Lebarbier et al., 2012). A complexidade da estrutura amorfa do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dificulta o ajuste da acidez por meio da manipulação da estrutura.

O tratamento térmico em altas temperaturas, geralmente empregado para induzir modificações estruturais como cristalização e transformações de fase, é geralmente acompanhado por uma diminuição na atividade catalítica. A teoria amplamente aceita sugere que, durante o aquecimento, a desidratação de dois sítios de Brønsted resulta na formação de sítios de Lewis mais fracos (Ward, 1969) (Figura 2.5 (a)). No entanto, estudos recentes indicam que um maior número de sítios de Lewis pode ser gerado após a desidratação em determinadas condições de síntese. O surgimento desses novos sítios é atribuído à redução do nióbio de estado de oxidação V para IV (Kreissl et al., 2016), como ilustrado na Figura 3.5 (b). Essa redução parece ocorrer na presença de estabilizantes ou templates como surfactantes durante a síntese dos óxidos de nióbio, resultando em centros metálicos com coordenações menores após o tratamento térmico.

Figura 3-5 - Formação de Vacância de Oxigênio/Sítio LA via (a) remoção do sítio BA na forma de água e (b) remoção de oxigênio com formação de Nb^{4+} e deslocamento de prótons.



Fonte: Adaptado de (Kreissl et al., 2017).

Os estudos de SiddiKi e colaboradores revelaram que o T-Nb₂O₅ é um catalisador heterogêneo altamente eficaz para reações de substituição nucleofílica de ácidos carboxílicos e seus derivados. Ele é especialmente eficiente em reações de amidação, como a síntese de amidas a partir de aminas com ácidos carboxílicos ou ésteres, e a formação de imidas cíclicas a partir de ácidos dicarboxílicos ou anidridos dicarboxílicos. O Nb₂O₅·nH₂O também mostrou grande eficácia na ciclização de ácidos dicarboxílicos em anidridos cíclicos. Esses catalisadores, que possuem sítios ácidos de Lewis, mostraram-se superiores ao Sc(OTf)₃, um conhecido catalisador homogêneo ácido de Lewis tolerante à água, demonstrando tolerância a inibidores básicos como água e aminas (Ali et al., 2014, 2016; Md. A. Ali et al., 2015; Md. Ayub Ali et al., 2015). Os estudos realizados deram origem a revisão (Siddiki et al., 2019) que foca em reações de substituição nucleofílica de ácidos carboxílicos e seus derivados catalisados pelo Nb₂O₅ e o Nb₂O₅·nH₂O, abordando tanto aspectos experimentais quanto computacionais.

A obtenção de estruturas em escala nanométrica, chamada de nanoarquitetura, pode ser ajustada por meio de técnicas como automontagem e síntese molecular, o que permite a criação de materiais funcionais com propriedades otimizadas (Chhabra and Krishnan, 2023). Um exemplo é o trabalho de Sancho e colaboradores, que prepararam Nb₂O₅ mesoporoso utilizando o método de modelagem neutra. Esse material foi aplicado na desidratação de xilose para a produção de furfural, aproveitando a presença de sítios ácidos de Lewis e Brønsted no Nb₂O₅ (C. García-Sancho, J.M. Rubio-Caballero, J.M. Mérida-Robles, R. Moreno-Tost, J. Santamaría-González, 2014).

O método sol-gel é amplamente utilizado para a produção de materiais mesoporosos, mas geralmente resulta em Nb₂O₅ amorfo. Em contraste, Rathnayake et al. (2020) (Rathnayake et al., 2020) propuseram um método modificado de micela inversa para sintetizar Nb₂O₅ mesoporoso e cristalino, especificamente na forma de TT-Nb₂O₅, com poros de tamanho ajustável. Esse processo utiliza o surfactante não iônico Pluronic 123 (P123), um copolímero tribloco que pode formar micelas inversas em solventes polares próticos, como o 1-butanol. Essas micelas funcionam como nanorreatores, facilitando a migração e estabilização dos íons Nb⁵⁺ no sistema micelar por meio de ligações de hidrogênio. Após o tratamento térmico, o surfactante é removido, resultando em uma estrutura mesoporosa com poros cujo tamanho pode ser ajustado controlando a quantidade e o tamanho do surfactante utilizado. O material obtido mostrou-se um catalisador ácido sólido ecologicamente correto para a hidratação de alcinos, demonstrando excelente atividade catalítica. A alta atividade catalítica foi atribuída aos

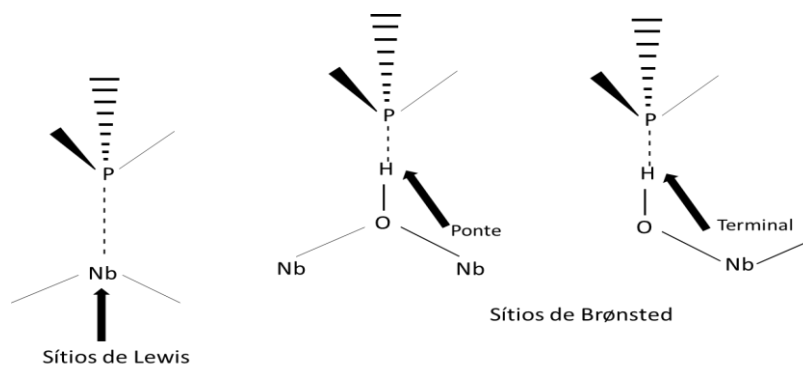
sítios ácidos de Brønsted presentes na estrutura. Além disso, o catalisador pode ser reutilizado por até cinco ciclos sem perda significativa de atividade.

Kreissl e colaboradores (2016) (Kreissl et al., 2016) conduziram uma investigação detalhada para correlacionar a estrutura do óxido de nióbio com seus sítios ácidos, utilizando a conversão de açúcar em HMF como reação modelo. Eles realizaram medições estruturais e estudos de desempenho catalítico para elucidar os detalhes do mecanismo de conversão sobre os óxidos de nióbio. Através dos valores de deslocamento químico de ^{31}P obtidos por RMN, foi possível diferenciar os sítios ácidos de Brønsted (BA) e Lewis (LA) e observar as variações na força ácida de ambos os tipos de sítios. Além das medidas de RMN com TMP (trimetilfosfina), os autores também utilizaram o método de indicadores de Hammett para avaliar a acidez dos materiais. Embora os valores absolutos obtidos por essas duas técnicas não coincidam, as tendências na quantidade de sítios ácidos são consistentes: a quantidade de sítios ácidos totais aumenta na seguinte ordem: $\text{Nb}_2\text{O}_5 < \text{HNb}_3\text{O}_8$ (granel) $< \text{hy-Nb-TEOA}$ (multicamadas) $< \text{hy-Nb}$ (monocamadas) $< \text{Nb}_2\text{O}_5$ mesoporoso (amorfo). Essa tendência parece estar intimamente relacionada com as áreas de superfície dos materiais.

Para hy-Nb e hy-Nb-TEOA suas estruturas se assemelham às do HNb_3O_8 , mas em forma de poucas camadas para hy-Nb e forma de monocamada para hy-Nb-TEOA. É interessante observar uma maior área superficial e maior quantidade de sítios ácidos do hy-Nb em comparação com hy-Nb-TEOA, os autores Hannah Theresa Kreissl et al., 2016 conferem a um maior grau de reempilhamento das camadas e menor porosidade destas últimas. Os materiais cristalinos HNb_3O_8 , hy-Nb e hy-Nb-TEOA contêm ambos os sítios BA fortes e fracos, mas o Nb_2O_5 mesoporoso que possui uma estrutura amorfa parece possuir apenas sítios fracos.

Estudos anteriores (Takagaki et al., 2010; Zheng et al., 2011) indicam que os sítios BA fortemente ácidos em óxidos dos grupos IV a VI da tabela periódica estão associados à ligação de grupos hidroxila entre octaedros com arestas ou faces compartilhadas. Em contraste, os sítios BA mais fracos correspondem a prótons localizados em oxigênios terminais (Figura 3.6). A ressonância magnética nuclear (RMN) sugere que o grau de conectividade dos octaedros NbO_6 nas diferentes formas de óxidos de nióbio é crucial para definir a força desses sítios ácidos. No caso do Nb_2O_5 mesoporoso, a presença de sítios ácidos fracos é atribuída à sua estrutura amorfa, onde a desordem estrutural resulta no compartilhamento desordenado de vértices dos octaedros, levando à predominância de hidroxilas terminais e, conseqüentemente, a sítios BA mais fracos.

Figura 3-6 - Representação simplificada dos possíveis sítios ácidos no óxido de nióbio.



Fonte: Elaborado pela autora.

O aumento na quantidade e força dos sítios ácidos de Brønsted (BA) nos materiais hy-Nb e hy-Nb-TEOA, em comparação com o HNb_3O_8 , foi atribuído à redução na espessura das camadas e ao aumento da distorção estrutural, o que resultou em um maior número de hidroxilas ácidas em ponte (Kreissl et al., 2016). Um estudo subsequente realizado por Kreissl e colaboradores (2017) (Kreissl et al., 2017) demonstra que novos sítios surgem pela presença do nióbio com coordenação inferior a seis, gerado durante o processo de síntese.

Diversos estudos têm se concentrado no desenvolvimento de nanomateriais de pentóxido de nióbio, buscando correlacionar suas distorções estruturais com sua eficácia como catalisadores ácidos (Kreissl et al., 2017; Skrodzky et al., 2019). As sínteses realizadas em solventes orgânicos são abordagens amplamente utilizadas para a produção de nanocristais de óxidos metálicos, com álcoois, aminas e ácidos carboxílicos sendo os solventes mais comuns (Niederberger, M. and Pinna, 2009; Skrodzky et al., 2019), no entanto, ainda é pouco explorada na produção de sólidos ácidos.

Um exemplo é a síntese de nanopartículas de Nb_2O_5 por meio da reação de NbCl_5 com acetofenona, conforme descrito por Skrodzky e colaboradores (2019) (Skrodzky et al., 2019). Essa rota de síntese resultou na obtenção de nanopartículas (1,5–4 nm) de Nb_2O_5 (Nb_2O_5 -NP), esferas de Nb_2O_5 (Nb_2O_5 -NS) e nanopartículas suportadas em óxido de grafeno (Nb_2O_5 -hGO). Os óxidos obtidos apresentaram estruturas ortorrômbicas com diferentes graus de distorção e coordenações insaturadas de nióbio, sendo que a acidez foi altamente sensível às mudanças estruturais dos óxidos. O Nb_2O_5 suportado em grafeno apresentou uma estrutura ortorrômbica com pouca distorção, resultando em um sólido ácido com predominância de hidroxilas terminais que atuam como sítios de ácido de

Brønsted de força média a fraca. Em contraste, os sítios ácidos de Brønsted mais fortes foram atribuídos às distorções nas estruturas ortorrômbricas de Nb₂O₅-NP e Nb₂O₅-NS, enquanto os sítios ácidos de Lewis foram associados às unidades octaédricas altamente distorcidas. A acidez do Nb₂O₅·nH₂O parece ter a mesma origem, no entanto, a síntese em acetofenona produziu compostos (Nb₂O₅-NP e Nb₂O₅-NS) com maior densidade de sítios ácidos, maior força ácida e superior atividade catalítica em comparação com o Nb₂O₅·nH₂O amorfo convencional.

A morfologia das nanopartículas de nióbio tem um impacto significativo em sua eficiência como catalisador. Fuchigami e colaboradores (2020) desenvolveram um catalisador com sítios ácidos de Lewis utilizando pentóxido de nióbio em uma intrincada nanoestrutura tridimensional (3D) com formato pontiagudo. A morfologia precisa do pentóxido de nióbio foi controlada, passando de uma estrutura unidimensional (1D) para uma estrutura 3D complexa, por meio de um processo hidrotérmico assistido por ligantes de ponte, preservando a integridade cristalina. Diferentemente dos nanobastões unidimensionais de pentóxido de nióbio, com eixos maiores e menores, as partículas pontiagudas mantiveram sua estrutura nanoescalada mesmo após a calcinação a 400°C (Fuchigami et al., 2020).

Essas partículas pontiagudas demonstraram a maior taxa de produção de 2-((4-metoxifenil)amino)-2-fenilacetonitrila em uma reação de Strecker, evidenciando sua notável reatividade e estabilidade estrutural. A análise dos sítios ácidos e a espectroscopia Raman revelaram que os nanobastões orientados na direção (001) atuaram como catalisadores ácidos de Lewis, com a acidez atribuída a uma estrutura poliédrica Nb-O flexível em varetas de óxido de nióbio de nanoescala (<10 nm). Este estudo sugere que o pentóxido de nióbio em formato pontiagudo apresenta resistência à sinterização e alta atividade, oferecendo aplicações promissoras como catalisador ácido sólido reciclável e regenerável (Fuchigami et al., 2020).

Diversos fatores influenciam o comportamento dos sítios ácidos nos sólidos, e a atividade catalítica dos Nb₂O₅ é extremamente sensível às condições de síntese. Isso se deve, em parte, à grande variedade de estruturas que podem ser obtidas, que, juntamente com defeitos estruturais, geram um campo de estudo vasto, promissor e desafiador ainda a ser explorado.

Tabela 3-1 - Exemplos de estudos de catalisadores ácidos a base de Nb₂O₅.

Tipo de óxido usado	Aplicação	Referência
TT- Nb ₂ O ₅ – mesoporoso	Hidratação de alcino	Rathnayake et al., 2020
Nb ₂ O ₅ Mesoporoso	Pirólise rápida de lignina de hidrólise enzimática	S. Li et al., 2020
Nb ₂ O ₅	Desidratação de glicose para HMF em água	Eblagon et al., 2020
HY-340 (Nb ₂ O ₅ ·nH ₂ O) and Nb ₂ O ₅	Conversão de frutose de dihidropirimidinonas (DHPMs)	dos Santos et al., 2021
T- Nb ₂ O ₅	Formação de ácido láctico a partir de uma triose Açúcar na água	Nakajima et al., 2018
Nb ₂ O ₅ /H ₂ SO ₄	Reação de hidroxialquilação-alquilação (HAA)	Chhabra and Krishnan, 2023
Nb ₂ O ₅ @ magnetica Nb ₂ O ₅ -SiO ₂ @ nanopartículas magnéticas	Desidratação da glicose para HMF	Tirsoaga et al., 2021
Compósitos xerogel fosforilados com Nb ₂ O ₅	Conversão em cascata de glicose HMF em água pura.	Eblagon et al., 2023
Nb ₂ O ₅	Desidratação da frutose	Carniti et al., 2010
Pt – NbO _x	Redução de oxigênio	Daudt et al., 2020
Nb ₂ O ₅ /PO ₄ ³⁻ ₄	Catálise bifuncional ácido-asoxidativa	Ekhsan et al., 2014
Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	Benzilação de anisol em piridina	Kitano et al., 2014
NbO _x /TiO ₂	Desidratação do metanol em éterdimetílico	Ladera et al., 2012
CsPW/Nb ₂ O ₅	Desidratação de glicerol paraacroleína	Liu et al., 2013
Nb ₂ O ₅	Acetalização do glicerol	Nair et al., 2012
Nb ₂ O ₅ ; H ₂ SO ₄ /Nb ₂ O ₅ ; H ₃ PO ₄ /Nb ₂ O ₅	Benzilação de anisol e tolueno	Rao and Mishra, 2005
Nb ₂ O ₅ /H ₃ PO ₄	Desidratação de sorbitol emissorbida.	Tang et al., 2010
Nb ₂ O ₅ -MoO ₃ ; Nb ₂ O ₅ -WO ₃	Alquilação de Friedel-Crafts.	Yamashita et al., 2006
WO ₃ /Nb ₂ O ₅	Hidroisomerização bifuncionalde n-alcanos.	Yue et al., 2015

Nb ₂ O ₅	Síntese de fluoreto de benzoíla.	Zakzeski et al., 2009
Nb ₂ O ₅ ;NbMCM-41; NbSBA-3; NbSBA-15	Oxidação de metanol, do glicerole da fase líquida do ciclohexeno com peróxido de hidrogênio.	Ziolek et al., 2011

Fonte: Elaborada pela autora.

3.4 VERMICULITA

A vermiculita é um filossilicato com estrutura cristalina do tipo 2:1 que possui carga lamelar negativa (~0,6-0,9 por meia célula unitária) e cátions hidratados trocáveis, comumente Mg²⁺, na região interlamelar, apresentando a meia fórmula [(Mg,Fe)₃[Si,Al]₄O₁₀](OH)₂·4H₂O] (Brigatti et al., 2013).

A vermiculita possui moléculas de água entre suas lamelas, o que proporciona espaçamentos basais em torno de 1,4 nm, dependendo do grau de hidratação (Ugarte et al., 2008). No entanto, as substituições que ocorrem na folha tetraédrica geram cargas mais localizadas, o que limita a expansão lamelar e o intumescimento em água, especialmente quando comparada à montmorilonita (R. A. Schoonheydt and Johnston, 2013; Yang et al., 2015; França, 2021). A vermiculita também é reconhecida por sua elevada capacidade de expansão térmica (Feng et al., 2020) e pela presença de uma região interlamelar, além de superfícies externas e de borda que funcionam como sítios de interação para espécies orgânicas e inorgânicas (Bergaya et al., 2013b; Tournassat et al., 2015). Essas características conferem à vermiculita um amplo potencial para modificações estruturais, possibilitando a funcionalização do material para diversas aplicações.

O Brasil detém cerca de 10% das reservas globais de vermiculita, localizadas principalmente nos estados da Paraíba, Goiás e Piauí. Em 2015, o país ocupava a quarta posição mundial na produção desse argilomineral, representando aproximadamente 5% da produção global, reflexo do crescimento significativo do setor nos últimos anos (Araújo, 2016; Oliveira, 2015) Conforme o relatório sobre a economia mineral do Brasil divulgado pelo IBRAM em 2018, baseado em estudos da USGS (2015), a vermiculita era o terceiro mineral mais exportado pelo país, ficando atrás apenas do nióbio e do minérios de ferro (IBRAM, 2018).

A vermiculita apresenta um grande potencial para aplicações em catálise, devido às suas características estruturais que favorecem rendimentos satisfatórios em diversas

reações químicas, seja na indústria ou em processos reacionais voltados para questões ambientais.

Suas propriedades como aluminossilicato permitem a realização de modificações estruturais, possibilitando a introdução de novas funcionalidades nas matrizes precursoras, ampliando suas inovações e eficiência catalítica (Brito et al., 2018; dos Santos et al., 2020; Silva et al., 2021).

Entre as modificações realizadas na vermiculita, as reações de intercalação com surfactantes catiônicos, como sais de amônio, ou aniônicos, como compostos de sódio, permitem a obtenção de materiais funcionais com propriedades diversas, que podem ser adaptadas conforme a aplicação desejada (Moslemizadeh et al., 2016; Guégan, 2019). Quando é realizada uma intercalação com esses surfactantes, os materiais adquirem características hidrofóbicas, entre outras propriedades, resultando na formação de composições organofílicas (Kooli and Yan, 2013; He et al., 2014; Guégan, 2019).

A incorporação de óxidos metálicos para a formação de compostos é uma das modificações que podem ser feitas nos argilominerais, o que é de grande importância, pois combina as propriedades de dois materiais distintos, criando assim um material com potencial para atuar como excelente adsorvente e/ ou catalisador. Estudo anterior (Miranda, 2019) demonstrou o bom desempenho de argilas vermiculitas em soluções orgânicas, como esterificação e cetalação, quando essas argilas são organofilizadas com sais de amônio quaternário (CTAB), um surfactante catiônico, e incorporado ao sistema de fase ativa de ácido nióbico (Miranda, 2019).

3.5 BENTONITA

A montmorillonita é um argilomineral pertencente ao grupo das esmectitas, cuja estrutura de filossilicato é do tipo 2:1 (TOT), composta por duas folhas tetraédricas (T) intercaladas por uma folha octaédrica (O). A unidade dessa estrutura apresenta seis sítios octaédricos e oito sítios tetraédricos, dos quais apenas quatro dos seis sítios octaédricos são células ocupadas. Por isso, a montmorillonita é definida como dioctaédrica (Brigatti et al., 2013).

O termo "bentonita" é utilizado para designar um produto com alto teor de esmectitas, especialmente a montmorillonita, o principal argilomineral responsável pelas propriedades e características desse tipo de argila. Para ser considerado como bentonita,

a argila deve conter pelo menos 50% de esmectita (Robert A. Schoonheydt and Johnston, 2013).

As bentonitas sódicas são mais valorizadas pela indústria e frequentemente mencionadas na literatura, embora as bentonitas extraídas no Brasil sejam predominantemente cálcicas. Uma característica física marcante das bentonitas, especialmente as sódicas, é a capacidade de expandir significativamente seu volume ao entrar em contato com água (Brigatti et al., 2013).

As reservas mundiais de bentonita são amplamente distribuídas em países produtores e, por essa razão, suas estimativas não são frequentemente atualizadas. No Brasil, as medidas de reservas foram estimadas em 35,7 milhões de toneladas, com as seguintes distribuições estaduais: Paraná concentra 44,7% do total, seguido por São Paulo (24,2%), Paraíba (20,8%), Bahia (8,4%) e Rio Grande do Sul (2,0%). Em termos de produção mundial, houve um aumento de aproximadamente 2,5%, impulsionado principalmente pelo aumento da produção da Grécia, o segundo maior produtor mundial (França, 2021).

As propriedades e características mencionadas, aliadas à alta disponibilidade e à natureza nanométrica da montmorilonita, são fatores-chave que despertam grande interesse por este argilomineral (Jayrajsinh et al., 2017). A montmorillonita é amplamente usada como adsorvente para a remoção de contaminantes orgânicos em soluções aquosas, sendo também aplicada em processos combinados de adsorção e eliminação no tratamento de resíduos. Além disso, serve como suporte catalítico em diversas reações, graças à sua estabilidade térmica, estrutura porosa em nanoescala e morfologia de superfície (Fatimah et al., 2011; Ye et al., 2015; Zhu et al., 2016; Brito, 2019).

As diversas aplicações das bentonitas em diferentes áreas do conhecimento estão geralmente relacionadas aos tipos de modificações estruturais que são realizadas nelas, permitindo que adquiram novas propriedades específicas a cada aplicação. Nesse contexto, a literatura é extensa e aborda diversos estudos sobre as modificações nas estruturas das bentonitas. Ao longo deste trabalho, analisaremos, discutiremos e aplicaremos algumas dessas modificações, explorando suas implicações e potenciais modificações.

3.6 ORGANOARGILAS

As organoargilas são um tipo de material que possuem capacidade de intercalar moléculas orgânicas em sua estrutura de argila, formando um material híbrido. Essas

moléculas orgânicas podem ser compostos orgânicos simples, como alquilamônios ou aminoácidos, ou moléculas mais complexas, como proteínas ou ácidos nucleicos (He et al., 2006; Moslemizadeh et al., 2016; Zhang and Cao, 2019). A intercalação dessas moléculas orgânicas pode alterar significativamente as propriedades físicas e químicas das argilas, tornando-as úteis em uma ampla variedade de aplicações.

As organoargilas têm sido amplamente utilizadas como materiais de enchimento em polímeros, melhorando as propriedades mecânicas, térmicas e de barreira desses materiais (Resende et al., 2010; França et al., 2020). Elas também são utilizadas em cosméticos, como espessantes e estabilizadores, devido à sua capacidade de aumentar a viscosidade e estabilizar emulsões.

Além disso, as organoargilas têm aplicações promissoras na área de adsorção, sendo capazes de remover poluentes orgânicos de soluções aquosas (Zhu et al., 2007; Lopes et al., 2011; Han et al., 2019). Elas também têm sido estudadas como materiais para a liberação controlada de fármacos, onde as moléculas orgânicas intercaladas podem atuar como portadores de medicamentos (Zhang et al., 2017; Karewicz et al., 2021; Pinheiro et al., 2022).

A capacidade de intercalar moléculas orgânicas em sua estrutura permite que elas sejam ajustadas para atender a uma variedade de necessidades específicas em diferentes aplicações (Baruel et al., 2018; Brito et al., 2018).

As modificações físico-químicas podem ocorrer através de diversas formas, dentre elas pode-se citar a 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 ocorre entre a estrutura do argilomineral e o agente modificador de diferentes formas, como por ligações covalentes, atrações eletrostáticas, ligações de hidrogênio, transferência de cargas, interação íon-dipolo, forças de Van der Waals, entre outras (Ruiz-Hitzky et al., 2013) e o local de incorporação e/ou ponto de ligação desses agentes modificadores na estrutura das argilas também podem ser distintos, 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; Miranda, 2019).

De maneira geral, as argilas possuem camadas expansivas, e entre essas camadas, existem cátions inorgânicos a fim de compensar a carga negativa dessas camadas. Uma vez que esses cátions sofrem hidratação forte, tornam o espaço interlamelar das argilas

hidrofílico. Sendo assim, as argilas naturais apresentam afinidade fraca com compostos orgânicos hidrofóbicos, sendo raramente usadas para a adsorção de poluentes orgânicos (Zhu et al., 2009; Santos, 2016).

Existem várias rotas para obter organoargilas, dependendo do tipo de argila e das moléculas orgânicas utilizadas como intercalantes. A troca iônica é uma das rotas mais comuns para a obtenção de organoargilas. Nesta rota, as argilas são tratadas com um sal quaternário de amônio, que substitui os íons de sódio ou cálcio nas camadas da argila. Os sais quaternários de amônio têm uma cabeça hidrofílica (que se liga à argila) e uma cauda hidrofóbica (que se projeta para fora da argila). As caudas hidrofóbicas das moléculas intercalantes são responsáveis por intercalar-se entre as camadas da argila (Xue et al., 2007; Zhang and Cao, 2019).

Na rota de intercalação direta as moléculas orgânicas são adicionadas diretamente à suspensão de argila em solução orgânica. Essa abordagem geralmente é usada com argilas que possuem cargas negativas nas camadas de argila, como a montmorillonita (Paiva et al., 2008; Da Silva and Tavares, 2013)

A intercalação em fase fundida consiste na rota onde as moléculas orgânicas são adicionadas às argilas em estado líquido, em temperaturas acima da temperatura de fusão das moléculas orgânicas. Isso permite que as moléculas orgânicas se intercalem entre as camadas de argila. Esta rota é comumente usada para obter organoargilas com alto grau de intercalação (Jian-ying et al., 2003; Chen et al., 2010).

Na intercalação em solução as argilas são dispersas em um solvente orgânico e as moléculas orgânicas são adicionadas à suspensão. Esta abordagem é usada para intercalar moléculas orgânicas mais complexas, como polímeros (Da Silva and Tavares, 2013). Na rota de intercalação a vácuo as argilas são tratadas em uma câmara de vácuo, com moléculas orgânicas sendo adicionadas ao sistema por sublimação. Esta abordagem é usada para intercalar moléculas orgânicas termicamente instáveis.

Existem diversas rotas para obter organoargilas, cada uma com suas vantagens e desvantagens, dependendo das propriedades das moléculas orgânicas e das argilas. A escolha da melhor rota vai depender do objetivo específico da aplicação.

3.6.1 Surfactantes aniônicos, catiônicos e neutros

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, isso justifica suas duas regiões com características distintas: uma polar, hidrofílica e outra apolar, lipofílica ou hidrofóbica (Xue et al., 2007; Ma et al., 2015; Souza et al., 2015; Santos, 2016).

A região apolar é frequentemente uma cadeia hidrocarbonada, enquanto a região polar pode ser iônica, aniônica ou catiônica, não-iônica ou e de natureza anfótera. Os surfactantes não-iônicos têm estrutura análoga aos aniônicos e catiônicos, contudo, em soluções aquosas, não formam íons. 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 (Felipe and Dias, 2017).

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 e entre os mais utilizados podemos citar o Sulfonato de alquilbenzeno e o Dodecil sulfato de sódio (SDS) (Felipe and Dias, 2017).

O SDS é citado na literatura como sendo um material amplamente utilizado na interação entre surfactantes aniônicos e polímeros neutros hidrossolúveis com finalidade de identificar em solução as propriedades físicas acompanhadas de possíveis mecanismos que interpretem a associação dos surfactantes ao polímero (Modolon et al., 2009).

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. 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) (Felipe and Dias, 2017; Miranda, 2019).

Diversos trabalhos na literatura reportam a intercalação de surfactantes de sais de amônio, como o CTAB, em argilominerais, para obtenção e funcionalização de novos materiais com uma ampla variedade de aplicações, podendo citadas a utilização desses materiais como adsorventes de corantes (Lopes et al., 2010; Brito et al., 2018), fármacos (França, 2021), compostos da indústria petroquímica (Santos, 2016) e adsorção de poluentes orgânicos e inorgânicos (Cao et al., 2019; Guégan, 2019).

Os surfactantes neutros são compostos químicos que possuem uma estrutura anfifílica, ou seja, possuem uma parte hidrofóbica e uma parte hidrofílica, mas com uma carga elétrica neutra. Esses surfactantes têm a capacidade de reduzir a tensão superficial

entre dois líquidos ou entre um líquido e uma superfície sólida, facilitando a dispersão de substâncias insolúveis. Devido à sua natureza não iônica, os surfactantes neutros apresentam baixa toxicidade e boa compatibilidade com uma ampla gama de ingredientes, o que os torna adequados para diversas aplicações na indústria química. A literatura reporta o uso do surfactante neutro TX-100 na atividade interfacial dos surfactantes iônicos SDS, CTAB e SDBS na interface ar/água (Parra et al., 2020).

3.6.2 Argilas modificadas com surfactantes

O tratamento de argilas naturais com cátions orgânicos tem se mostrado uma abordagem promissora para a obtenção de materiais com novas propriedades, atraindo o interesse de pesquisadores. Um parâmetro importante nesse processo é o aumento do espaçamento interlamelar da argila, que tem sido amplamente estudado (Kooli and Yan, 2013). O processo de organofilização das argilas pode ser realizado utilizando diferentes agentes surfactantes, sendo uma possibilidade o uso de cátions orgânicos com uma cadeia alquila longa ou, alternativamente, cátions com radicais alquila pequenos e compactos (He et al., 2014). A modificação ocorre por meio da troca iônica, onde cátions como Na^+ , Ca^{2+} ou K^+ são substituídos por cátions orgânicos presentes na solução que interage com a argila (Kooli and Yan, 2013).

De maneira geral, o espaçamento basal da argila natural é menor quando comparada com a argila modificada por meio da organofilização. Para o processo de organofilização das argilas um grupo de compostos essenciais são os surfactantes, que são compostos com caráter anfifílicos que contém pelo menos um grupo hidrofílico (cabeça polar) e outro grupo hidrofóbico (cauda apolar) em sua estrutura (Agrawal and Verma, 2020).

A partir da intercalação dos surfactantes entre as camadas da argila, as propriedades da superfície do material mudam de hidrofílica para hidrofóbica, além de aumentar o espaçamento basal significativamente (Zhu et al., 2007), além de aumentar a afinidade com compostos orgânicos (Nguyen et al., 2013). A partir do espaço interlamelar ocupado pelo surfactante é possível propor diversos modelos de como esses surfactantes estão intercalados (He et al., 2014).

A formação de diferentes estruturas de camadas em materiais modificados com surfactantes depende das características das cadeias alquilas presentes. Quando o surfactante é composto por íons de alquilamônio de cadeia curta, formam-se monocamadas e bicamadas, com espaçamentos basais de aproximadamente 1,4 nm para

monocamadas e 1,8 nm para bicamadas. Por outro lado, a pseudo-tricamada é formada por surfactantes que possuem pelo menos uma cadeia longa, resultando em três camadas alquílicas torcidas, com um espaçamento basal de cerca de 2,2 nm. O arranjo tipo parafina ocorre quando o surfactante contém duas cadeias alquílicas longas, e o espaçamento basal dessas estruturas tende a aumentar linearmente conforme o comprimento das cadeias alquila (Lagaly and Dékány, 2013; Maia, 2014; Miranda, 2019).

Além do tipo, o arranjo, depende também da concentração do surfactante, onde temos que concentrações diferentes do mesmo surfactante podem gerar diferentes arranjos (Lopes et al., 2010).

Um parâmetro crucial no processo de organofilização é o valor da Capacidade de Troca Catiônica (CTC), que define a quantidade de cátions que podem ser inseridos na região interlamelar dos argilominerais. À medida que a concentração de surfactante aumenta, os cátions inorgânicos presentes nas camadas interlamelares são gradualmente substituídos até que a CTC do argilomineral seja completamente alcançada. No entanto, quando a concentração de surfactante ultrapassa a capacidade de troca catiônica, o cátion orgânico é incorporado como par iônico, associado ao ânion correspondente, por meio de interações hidrofóbicas entre as cadeias alquílicas. Esse processo pode resultar em uma modificação estrutural adicional da argila, influenciando suas propriedades físico-químicas (Lagaly et al., 2013; He et al., 2014; Guégan, 2019).

Capítulo III –

Metodologia

experimental.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Este capítulo apresenta o procedimento de síntese, as caracterizações realizadas e as aplicações catalíticas. Inicialmente, serão descritos os materiais utilizados, seguidos pelo detalhamento do procedimento experimental empregado na obtenção dos catalisadores, desenvolvido a partir de três rotas. Em seguida, serão apresentadas as técnicas de caracterização dos sólidos e, por fim, os testes catalíticos realizados, envolvendo a esterificação do ácido oleico e a cetalização do glicerol.

4.1 MATERIAIS

A vermiculita utilizada neste trabalho foi proveniente da cidade de Santa Luzia, localizada no estado da Paraíba, Brasil. A bentonita utilizada neste trabalho foi adquirida da Sigma Aldrich.

Para a preparação dos catalisadores foi necessário utilizar os seguintes reagentes:

- Fonte de nióbio: Oxalato amoniacal de nióbio (CBMM, 99%)
- Surfactantes: Brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) (AMRESCO); Dodecil Sulfato de sódio (SDS).
- Demais reagentes para síntese: Hidróxido de sódio P.A. (SYNTH, 99%).
- Materiais para testes catalíticos de esterificação: Ácido oleico P.A. (CRQ e álcool butílico P.A. (Vetec, 99,4%), álcool etílico P.A. (Anidrol, 99,5%), hidróxido de sódio P.A. (SYNTH, 99%) e solução de fenolftaleína.
- Materiais para testes catalíticos 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 CATALISADORES

A síntese dos catalisadores foi realizada em duas etapas principais: organofilização e precipitação-deposição do óxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) sobre os sólidos, por meio da hidrólise do precursor de nióbio com a adição de hidróxido de sódio (NaOH). Todas as rotas utilizaram vermiculita (V) ou bentonita (B) como suporte, com 2 gramas de massa por catalisador. Foi empregada uma solução de oxalato amoniacal de nióbio (precursor aniônico) na concentração de $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, além de dois

surfactantes: cloreto de cetiltrimetilamônio (CTAB, catiônico) e dodecil sulfato de sódio (SDS, aniônico), ambos a $0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

4.2.1 Etapas de Síntese

i. Organofilização

A organofilização foi realizada dispersando 2 g do sólido em 250 mL de solução surfactante a $0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. A organofilização foi realizada considerando 200% da CTC. A suspensão foi mantida sob agitação de 250 rpm a $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 5 horas. Após isso, o sólido foi separado por filtração, lavado várias vezes com água destilada e seco em estufa a $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 horas e posteriormente desaglomerados. Os sólidos modificados com CTAB foram identificados pela letra "C", e aqueles obtidos com SDS, pela letra "S".

ii. Precipitação e Deposição do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (PD do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)

Nesta etapa, os sólidos foram colocados em contato com 100 mL de solução de oxalato amoniacal de nióbio. A solução de NaOH a $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ foi adicionada lentamente por gotejamento, até atingir pH 7, a $65 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sob agitação constante. Após essa etapa, os sólidos foram mantidos em estufa a $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 72 horas, seguidos por filtração, lavagem com água destilada e secagem em estufa a $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 horas.

A ordem das etapas foi variada para avaliar sua influência no material final:

Rota 1 (One-Pot): A organofilização e a precipitação-deposição do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ foram realizadas em uma única etapa. Vermiculita ou bentonita, surfactante (CTAB ou SDS) e oxalato amoniacal de nióbio foram misturados simultaneamente, seguidos pela adição de NaOH ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) por gotejamento até pH 7. O sistema foi mantido a $65 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sob agitação, seguido por estufa a $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 72 horas. Os sólidos resultantes foram lavados, filtrados e secos a $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 horas. Essa rota resultou nos catalisadores do tipo 01.

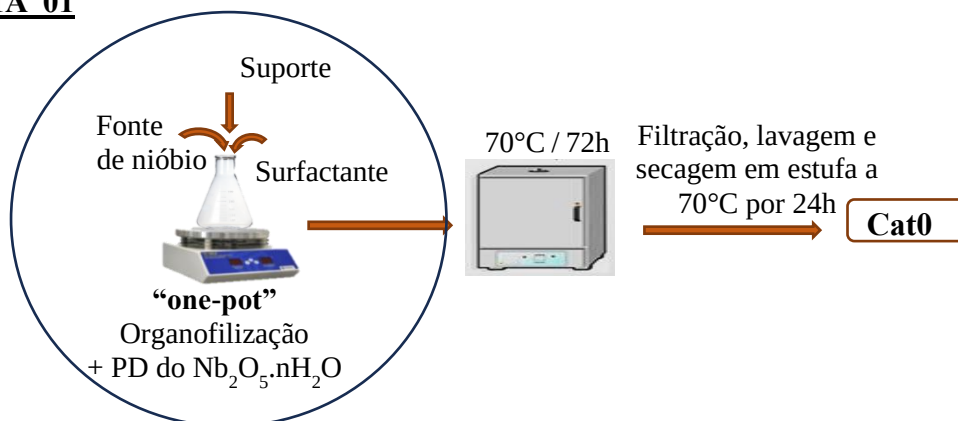
Rota 2: Inicialmente, foi feita a incorporação do ácido nióbico no suporte, seguida pela organofilização. Essa rota resultou nos catalisadores do tipo 02.

Rota 3: Primeiro foi realizada a organofilização do suporte, seguida pela incorporação do ácido nióbico. Essa rota resultou nos catalisadores do tipo 03.

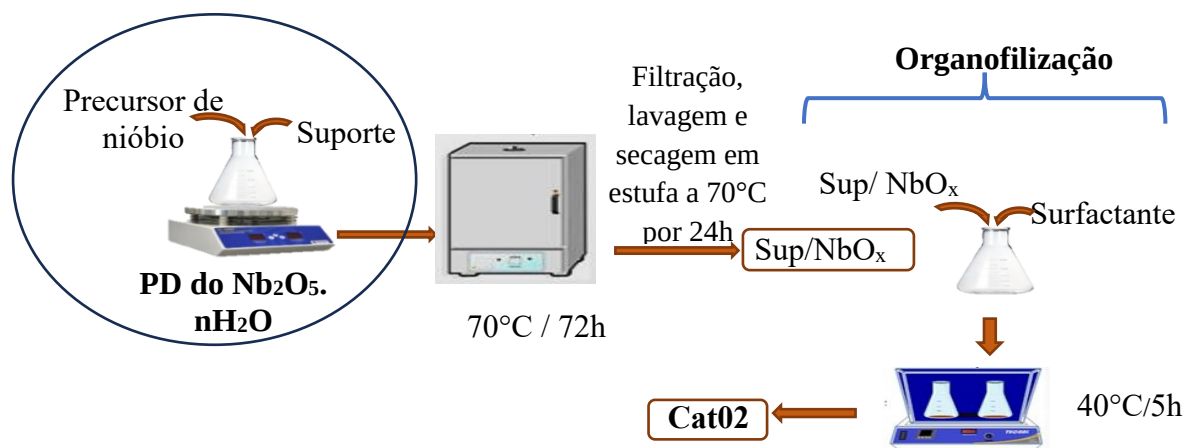
Uma representação esquemática das rotas é apresentada nas Figuras 4.1.

Figura 4-1 - Representação esquemática da rota de síntese 1, 2 e 3

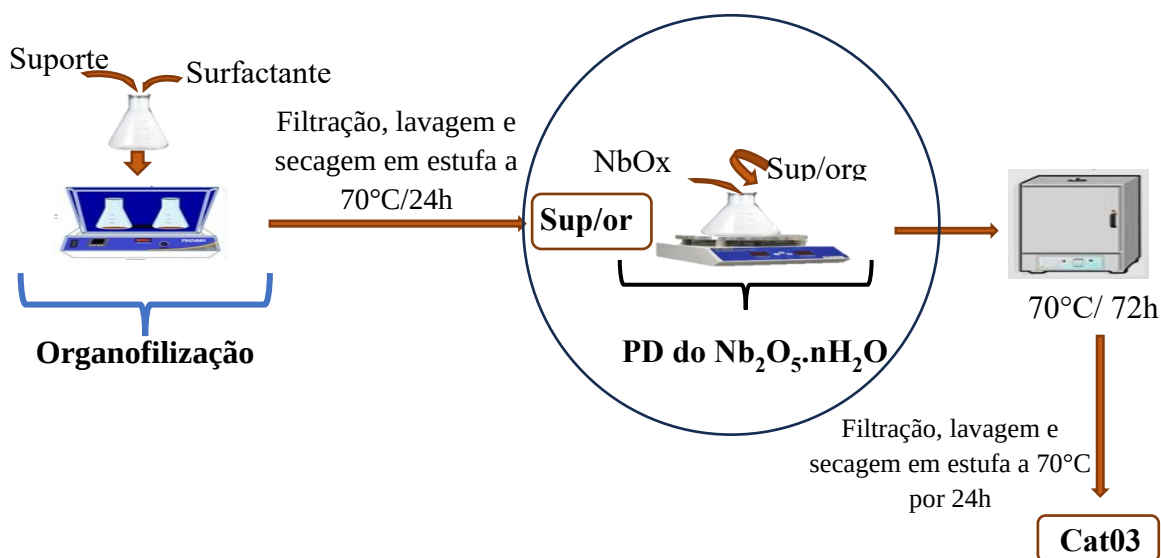
ROTA 01



ROTA 02



ROTA 03



Cada rota foi projetada para estudar como as etapas influenciam as propriedades finais dos catalisadores. As variações nas rotas de síntese visam avaliar: i) o impacto da presença do agente tensoativo na região interlamelar sobre a dispersão da fase ativa de nióbio (Rota 03); ii) como a presença do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ afeta a incorporação do tensoativo (Rota 02); e iii) de que forma a presença simultânea da fase ativa e do tensoativo em solução influencia tanto a dispersão da fase ativa quanto a interação do tensoativo com o suporte (Rota 01). Esses dados permitem determinar como essas interações influenciam a atividade catalítica dos sólidos

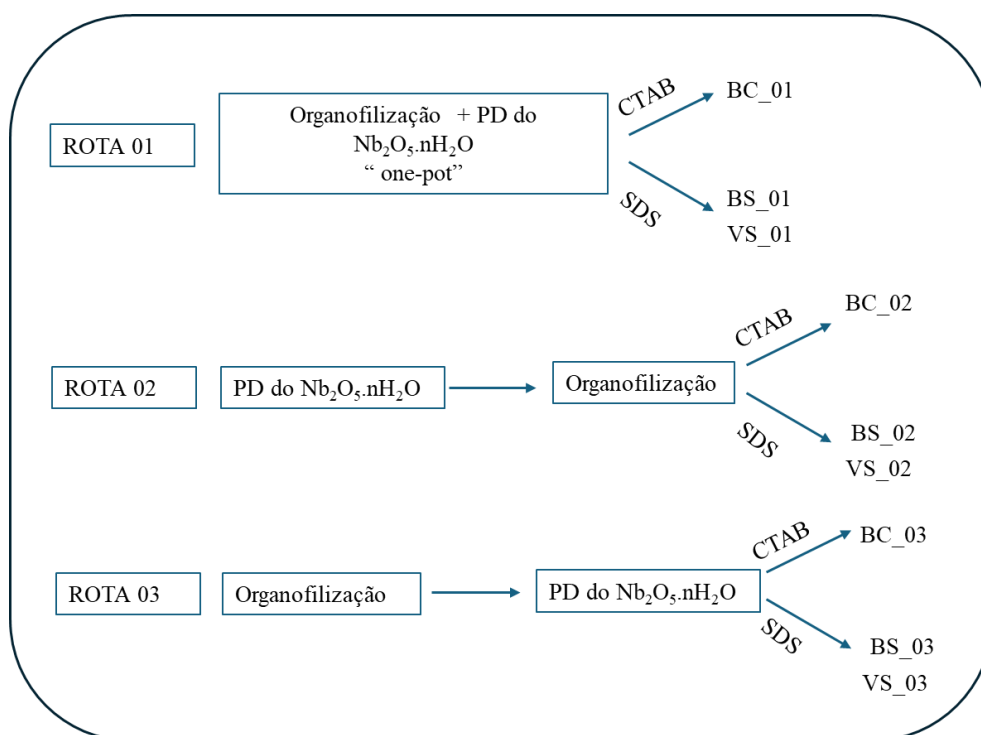
Para identificar os catalisadores sintetizados um esquema de código foi montado, da forma que se segue:

VS_00

Onde: “V” corresponde a inicial do argilomineral de suporte, nesse caso a vermiculita, para a bentonita o “B”; “S” corresponde a inicial do surfactante utilizado, para o CTAB o “C”; “Identificação numérica” corresponde a rota de síntese utilizada.

Por exemplo, o código BC_01 corresponde ao catalisador formado pela bentonita, com o surfactante CTAB e foi sintetizado pela rota 01. O esquema resumindo as rotas de síntese os respectivos catalisadores são resumidos no esquema X.

Figura 4-2 - Fluxograma das rotas de síntese



Fonte: Elaborado pela autora

Os sólidos VC_01, VC_02 e VC_03, formados por vermiculita e CTAB foram provenientes do trabalho de Dissertação (Miranda, 2019) e portanto, não foram sintetizados novamente.

4.3 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS

As vermiculitas e bentonitas organofílicas, o ácido nióbico e os catalisadores sintetizados foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX) em um difratômetro Shimadzu (modelo XD3A) equipado com uma fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15406\text{nm}$). As varreduras foram feitas no intervalo de 2θ de 3 a 80° , a uma velocidade de $0,5^\circ \text{s}^{-1}$, utilizando uma voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. As análises foram realizadas no Núcleo de Pesquisa e Extensão - Laboratório de Combustíveis e Materiais (NPE-LACOM) da UFPB.

A partir da Lei de Bragg, expressa na 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.

As análises de Espectroscopia de absorção do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas em um Espectrofotômetro Shimadzu modelo IR Prestige-21. A faixa de análise realizada foi na região de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ 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.

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 $0,1 \text{ molL}^{-1}$, conforme pH ácido ou básico, respectivamente. A medida de potencial Zeta das amostras em suspensão foi

realizada em um equipamento Malvern Instruments – Zetasizer Nano ZS90. As análises foram realizadas no Laboratório de materiais e biosistemas (LAMAB) – CT/UFPB.

Para análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) o microscópio utilizado foi do tipo LEO 1430 com EDS. 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 5 mm, uma tensão entre 15 kV e o tamanho do ponto (spot size) que variou entre 1 e 100 μm . Concomitantemente, foram realizados no mesmo equipamento as análises de Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS). As análises foram realizadas no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) no Departamento de Engenharia Mecânica (DEM) /CT – UFPB.

A análise elementar de CHN foi realizada em um Analisador Elementar – Perkin – Elmer 2400 Series II. Foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química (CA – IQ) da Universidade de São Paulo (USP).

As medidas de análise 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 parte no Laboratório de Compostos de Coordenação e Química de Superfície (LCCQS) e parte no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) no Departamento de Engenharia Mecânica (DEM) /CT – UFPB.

O grau de hidrofobicidade das amostras foi determinado pela técnica de medida do ângulo de contato, usando o método de gota séssil estática. As análises foram realizadas no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) no Departamento de Engenharia Mecânica (DEM) /CT – UFPB.

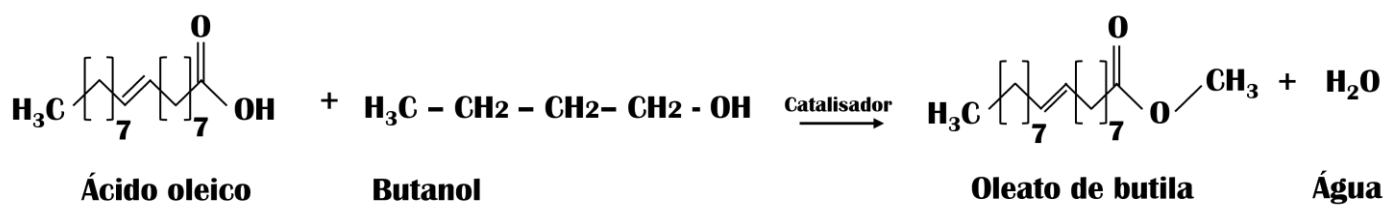
A determinação da distribuição de tamanho das partículas foi realizada a 25 °C, utilizando um índice de refração (IR) igual a 1.65. Para o ensaio, a dispersão de luz dinâmica (DLS) em um ângulo de espalhamento de 90° é usada para medir o tamanho das partículas através do equipamento Zetasizer Nano (ZS90) da Malvern. As análises foram realizadas no Laboratório de materiais e biosistemas (LAMAB) – CT/UFPB.

4.4 ENSAIOS CATALÍTICOS

4.4.1 Reação de Esterificação

Para a ocorrência de esterificação, foi escolhido o ácido oleico, cujo nome IUPAC é ácido (9Z)-9-octadecenóico, como molécula modelo para o estudo catalítico. Essa escolha deve ser um ácido graxo amplamente encontrado em óleos vegetais usados na produção de biodiesel (KNOTHE et al., 2006). A ocorrência investigada consistiu na esterificação do ácido oleico com butanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), realizada na presença de todos os materiais em análise, resultando na formação de oleato de butila e água, conforme ilustrado na Figura 4.3. Além de fornecer um meio reacional mais simples para avaliar o potencial catalítico dos compostos, essa ocorrência facilita a análise inicial dos produtos por meio de técnicas básicas de química analítica quantitativa.

Figura 4-3 - Reação de esterificação do ácido oleico com etanol



Fonte: Elaborado pela autora.

A reação foi realizada utilizando uma proporção de 1:4 entre ácido oleico e butanol, com 200 mg de catalisador. A temperatura do meio reacional foi mantida constante em 110°C , sob agitação mecânica de aproximadamente 250 RPM. O tempo de reação foi previsto em 2 horas, iniciando a contagem a partir da adição dos reagentes e do catalisador. Após o termo da reação, o sólido foi separado do meio reacional por filtração descartável. Em seguida, realizou-se a remoção do álcool residual e da água gerada na ocorrência por retroevaporação, empregando uma bomba descartável e um banho térmico ajustado para cerca de 120°C . Esse procedimento garantiu a evaporação completa da água e do álcool, preservando os demais componentes das amostras.

As proporções, temperatura e álcool utilizado foram definidas a partir de estudos anteriores realizados no grupo de pesquisa.

A conversão do ácido oleico na ocorrência de esterificação foi determinada por análise titulométrica, avaliando a quantidade de ácido oleico residual presente no produto

reacional. O valor de acidez do ácido oleico puro foi usado como referência e medido em triplicata, permitindo identificar a acidez residual de cada amostra.

Para a análise, 1,0 mL do líquido reacional foi dividido em um erlenmeyer contendo 50 mL de álcool etílico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), 1,0 mL de NaOH $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e 1 mL de fenolftaleína. O ácido residual foi neutralizado por titulação com uma solução padronizada de NaOH $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, até atingir o ponto de equivalência, indicado pela mudança de cor da solução para rosa logo após o ponto de equivalência.

A conversão do ácido oleico foi calculada com base na massa de ácido residual presente 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 $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ usada para neutralizar a amostra, conforme a Equação (3).

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

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

V_{NaOH} : volume da solução de NaOH utilizada para neutralizar a amostra (em litros)

C_{NaOH} : concentração da solução de NaOH ($0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

As amostras foram encaminhadas 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.

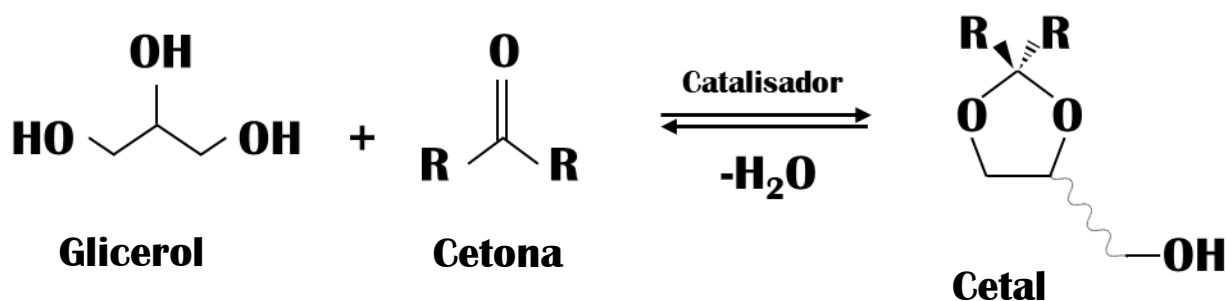
As análises foram feitas em um Espectrofotômetro Shimadzu modelo IR Prestige-21, com acessório de reflectância total atenuada (ATR) acoplado, analisando a região $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$, resolução de 4 cm^{-1} , com 20 acumulações no modo de transmitância. As

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

4.4.2 Reação de Cetalização

A reação química de cetalização do glicerol com propanona, na presença do catalisador formando Solketal e água é apresentada na Figura 4.4.

Figura 4-4 - Reação de cetalização do glicerol com propanona



Fonte: Elaborada pela autora.

As reações foram conduzidas em um sistema bifásico composto por glicerina e acetona (2-propanona). Em um frasco reacional, foram acrescentados glicerina, acetona, pentano e os catalisadores, respeitando uma razão molar de 1:10 entre glicerina e acetona. A reação foi realizada com 200 mg de catalisador, mantidos a 75°C durante 6 horas, utilizando um banho térmico e um sistema de refluxo, de forma constante.

Inicialmente, o catalisador foi removido do meio reacional por filtração a vácuo. O processo de isolamento iniciou-se com a adição de 182 mg de acetato de sódio (0,002 mol·L⁻¹) e 20 mL de água ao balão reacional, que foi mantido sob agitação por cinco minutos. Após esse procedimento, a mistura reacional foi filtrada e o solvente foi removido em um evaporador rotatório.

Na sequência, realizou-se uma proteção líquido-líquido, adicionando 100 mL de diclorometano como fase orgânica e 100 mL de uma solução de bicarbonato de sódio (NaHCO₃) a 10% (Sousa, 2011). A mistura obtida em duas fases: uma orgânica e outra úmida. A fase aquosa foi descartada após abrir a torneira do funil, e o processo de lavagem com água foi repetido três vezes. Ambas as fases foram separadas, sendo a fase orgânica

recolhida e tratada com uma pequena quantidade de sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) para remover traços de água. A solução orgânica foi novamente filtrada, e o acetato foi retroevaporado a fim de obter o produto isolado.

A formação do produto foi monitorada por Cromatografia de Camada Delgada (CCD), uma técnica de separação líquido-sólido baseada na diferença de espessura dos componentes pela fase estacionária (Degani; Q.; Vieira, 1998). Como eluente, utilizou-se uma mistura de acetato de etila/hexano na proporção 7:3 (Sousa, 2011). A identificação do produto foi feita comparando o fator de retenção

Os produtos que apresentavam fator de retenção (RF) semelhantes ao padrão comercial foram submetidos à Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Essa técnica é utilizada para identificar os grupos funcionais de um material, uma vez que cada grupo funcional apresenta frequências características de absorção na região do infravermelho. O espectrograma gerado, que relaciona a intensidade da radiação com a frequência, permite a caracterização dos grupos funcionais presentes

As análises foram realizadas utilizando um espectrofotômetro Shimadzu, modelo IR Prestige-21, equipado com acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR). Os espectros foram encontrados na região de 4000 a 600 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 20 acumulações, no modo de transmitância. Todas as análises foram conduzidas no Núcleo de Pesquisa e Extensão - Laboratório de Combustíveis e Materiais (NPE-LACOM) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

Capítulo IV –
Resultados e
Discussões.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

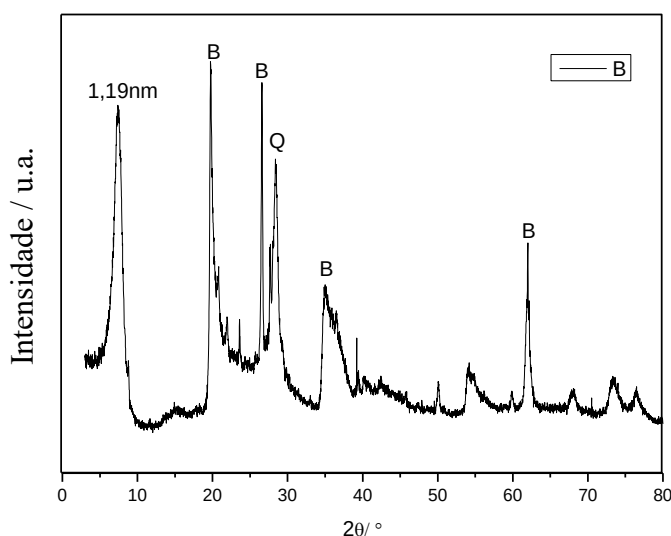
As discussões dos resultados estão organizadas da seguinte maneira: inicialmente, apresenta-se a caracterização dos catalisadores, dividida em duas partes. Primeiro, são discutidos os sólidos obtidos a partir da bentonita e sua avaliação catalítica; em seguida, os resultados referentes aos sólidos produzidos com vermiculita e seus respectivos testes catalíticos. Por fim, é realizada uma comparação entre os resultados obtidos, com o objetivo de avaliar a influência do tipo de filossilicato nas propriedades dos catalisadores desenvolvidos.

5.1 CATALISADORES OBTIDOS A PARTIR DA MODIFICAÇÃO DA BENTONITA

5.1.1 Difratoograma de raios-X, análise química e morfologia.

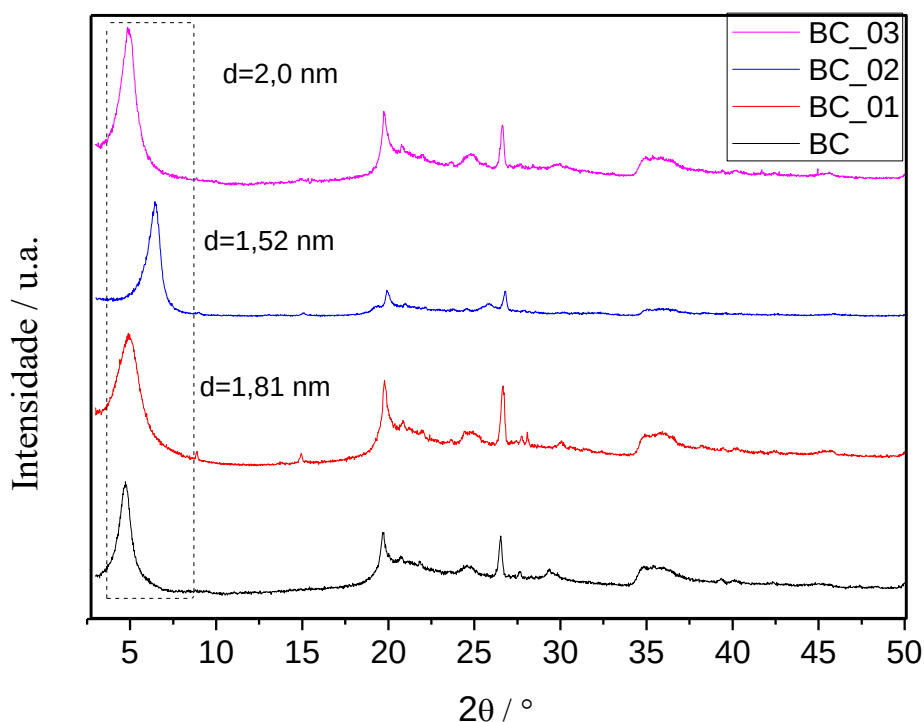
O difratograma de raios X da Bentonita (Figura 5.1) apresentou um pico de difração referente ao plano 001 da bentonita em 2θ igual $7,43^\circ$, equivalente a um espaçamento basal (d_{001}) de 1,19 nm, além outras reflexões em 2θ igual a $19,8^\circ$; $26,8^\circ$; $34,9^\circ$ e $61,9^\circ$ também característicos da bentonita, impurezas de quartzo em 2θ igual a $28,4^\circ$, em acordo com a literatura (Cavalcanti et al., 2019; Queiroga et al., 2019).

Figura 5-1 - Difratoograma de Raio - X da bentonita



A organofilização da bentonita foi obtida pela modificação com o CTAB (BC) e o SDS (BS), os sólidos obtidos pela modificação com o CTAB estão apresentados nas Figuras 5.2.

Figura 5-2 - Difrátogramas dos catalisadores BC_01, BC_02 e BC_03



A bentonita modificada com CTAB (Figura 5.2) não mostrou alterações estruturais significativas quando comparada à bentonita natural. No entanto, foi observada uma diminuição nos valores de 2θ , de $7,43^\circ$ para $4,58^\circ$, acompanhada por um aumento no espaçamento basal, que passou de 1,19 nm para 2,0 nm. Esses resultados indicam que o surfactante pode ter se intercalado nas lamelas da bentonita, causando um leve aumento no espaçamento basal.

Nos três catalisadores do sistema BC, observou-se um aumento no espaçamento basal em relação à bentonita natural, que passou de 1,19 nm para 1,81 nm (BC_01), 1,52 nm (BC_02) e 2,0 nm (BC_03). Esses resultados indicam que houve intercalação do surfactante CTAB na região interlamelar da bentonita.

Os dados de análise elementar de nitrogênio, apresentados na Tabela 4.1, mostram que as quantidades máximas de grupos nitrogenados imobilizados nos materiais híbridos foram de 0,836, 0,807, 0,800 e 0,607 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ para BC, BC_01, BC_03 e BC_02, respectivamente. Esses valores sugerem que a organofilização foi efetiva.

É importante destacar que a menor quantidade de nitrogênio observada no sólido BC_02 coincide com o menor espaçamento interlamelar, bem como com uma maior diferença da relação C/N teórica 19. Isso indica que as espécies de nióbio, depositadas previamente à etapa de organofilização, de alguma forma interagiram com o suporte, influenciando a incorporação das espécies orgânicas na argila.

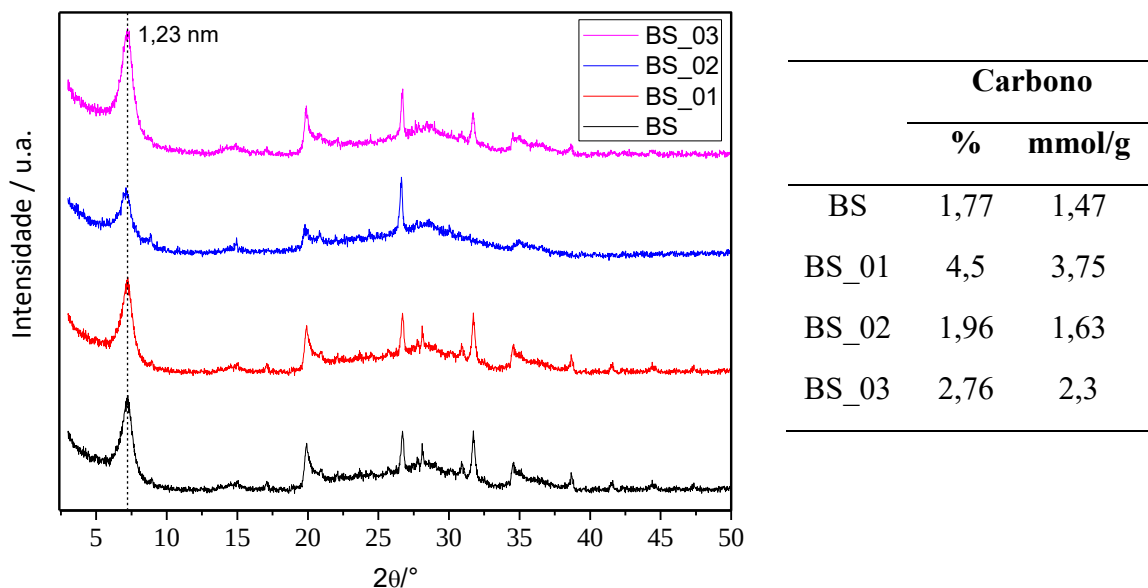
Tabela 5-1 - Valores para bentonita e seus derivados.

Materiais	Carbono		Hidrogênio	Nitrogênio		C/N
	%	mmol/g	%	%	mmol/g	
BC	18,43	15,39	3,81	1,17	0,84	18,41
BC_01	17,78	14,82	3,84	1,13	0,81	18,36
BC_02	11,19	9,32	2,7	0,85	0,61	15,36
BC_03	17,54	14,62	3,71	1,12	0,8	18,27

Fonte: Dados da pesquisa

Os difratogramas de raios X dos catalisadores a base de bentonita modificados com surfactante SDS estão apresentados na Figura 5.3 BS_01, BS_02 e BS_03. No padrão de DRX da bentonita modificada com SDS (Figura 5.3) é possível observar que os valores de 2θ e consequentemente, os espaçamentos basais não sofreram mudança significativa, indicando que o surfactante não interagiu com as camadas interlamelares da bentonita. Possivelmente o surfactante SDS teve interação preferencial com a superfície da vermiculita e possivelmente com os sítios ativos de nióbio superficiais. Sugere-se que a não incorporação na região interlamelar tenha sido principalmente pela natureza do surfactante, uma vez que ele é aniônico e não intercala por troca iônica, sendo incorporado por interações eletrostáticas na superfície.

Figura 5-3 - Difrátogramas dos catalisadores BS_01, BS_02 e BS_03 e a tabela contendo os valores da análise elemental de carbono

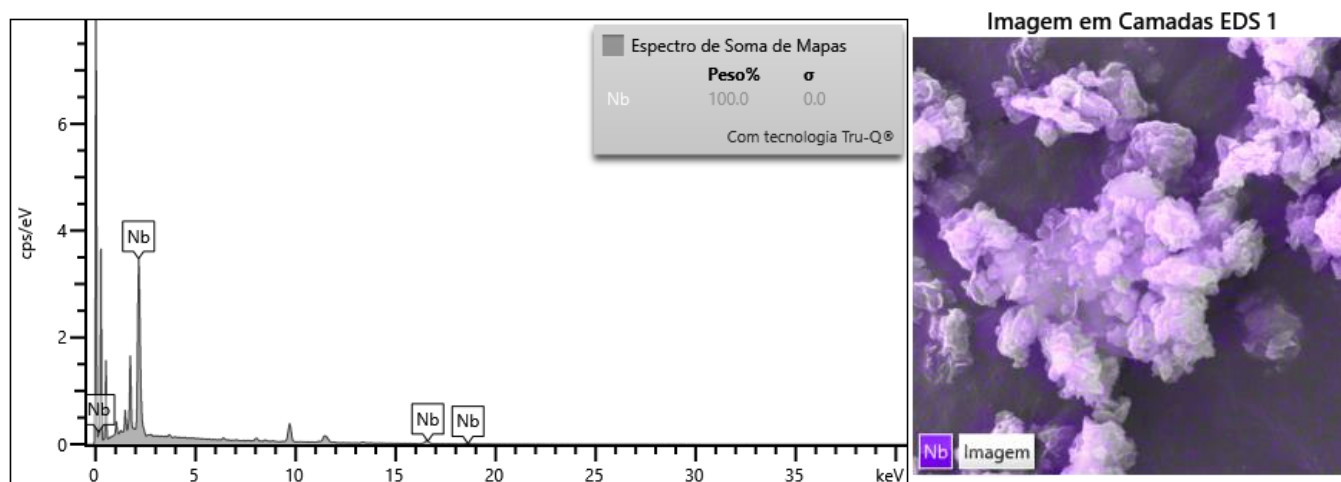


Nos quatro sólidos do sistema BS, o espaçamento basal permaneceu praticamente inalterado em relação à bentonita natural, variando de 1,19 nm para apenas 1,23 nm em todos os catalisadores. Esses resultados indicam que o surfactante SDS provavelmente não se intercalou na região interlamelar da bentonita.

Os valores de análise elemental de carbono, apresentados na Figura 4.3, são significativamente menores do que os encontrados nos sólidos modificados com CTAB e apresentam uma variação maior. Isso sugere uma interação mais eficaz entre o surfactante catiônico (CTAB) e a bentonita, devido à possibilidade de interação com as cargas negativas presentes nas lamelas, favorecendo a modificação por troca iônica (Brito, 2019; França, 2021). Por outro lado, para o surfactante aniônico (SDS), a interação ocorre de forma limitada, provavelmente por meio de ligações de hidrogênio com os grupos hidroxila nas extremidades ou na superfície lamelar. No entanto, essa interação é menos favorecida devido à repulsão eletrostática gerada pela carga negativa das lamelas.

Os espectros e mapeamentos EDS realizados para todas as amostras confirmaram a deposição de nióbio e sua boa dispersão. A Figura 5.4 apresenta os resultados obtidos para a amostra BS_02, que demonstram esse comportamento, também observado nas demais amostras.

Figura 5-4 - Espectro e mapa de EDS da BS_02



Os dados de EDS para todas as amostras estudadas estão apresentadas na Tabela 5-2 e os resultados indicam a presença de nióbio em todas as amostras onde ele foi incorporado. Os gráficos de EDS das demais amostras estão apresentados no Apêndice A.

Tabela 5-2 - Dados de EDS da bentonita e suas modificações.

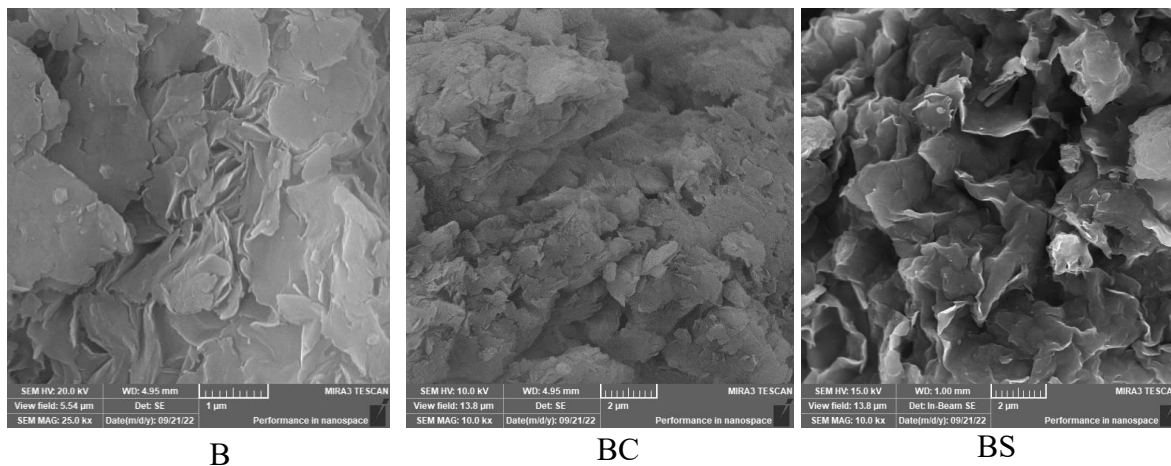
	B	BC	BC_01	BC_02	BC_03	BS	BS_01	BS_02	BS_03
ELEMENTO	PESO%	PESO%	PESO%	PESO%	PESO%	PESO%	PESO%	PESO%	PESO%
Nb	0,0	0,0	29,3	32,8	33,8	0,0	52,7	74,0	49,6
Si	66,3	66,6	46,0	42,8	41,4	64,9	26,6	13,2	30,0
Al	19,3	21,0	15,6	14,7	14,1	17,8	9,2	5,1	10,7
Fe	5,3	7,0	4,2	4,3	6,2	7,9	3,1	1,2	2,5
Na	2,8	0,7	1,0	1,3	0,7	3,2	6,1	4,7	4,8
Mg	2,7	2,4	2,0	1,8	1,8	2,5	1,1	0,6	1,3
Ca	2,6	1,6	1,6	1,5	1,3	2,2	1,0	0,9	0,7
Ba	0,4	0,0	0,0	0,5	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0
K	0,4	0,5	0,3	0,2	0,3	0,9	0,2	0,3	0,3
Ti	0,3	0,1	0,0	0,2	0,4	0,3	0,0	0,1	0,1
P	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Fonte: Dados da pesquisa

De acordo com a literatura, a bentonita apresenta formas bem definida com estrutura lamelar, que é uma característica de argilominerais da classe dos filossilicatos (Rossetto et al., 2009; Batista, 2014). As micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos sólidos organofilizados sem a presença das espécies de nióbio estão apresentados na Figura 5.5. A morfologia da bentonita e da bentonita organofilizada

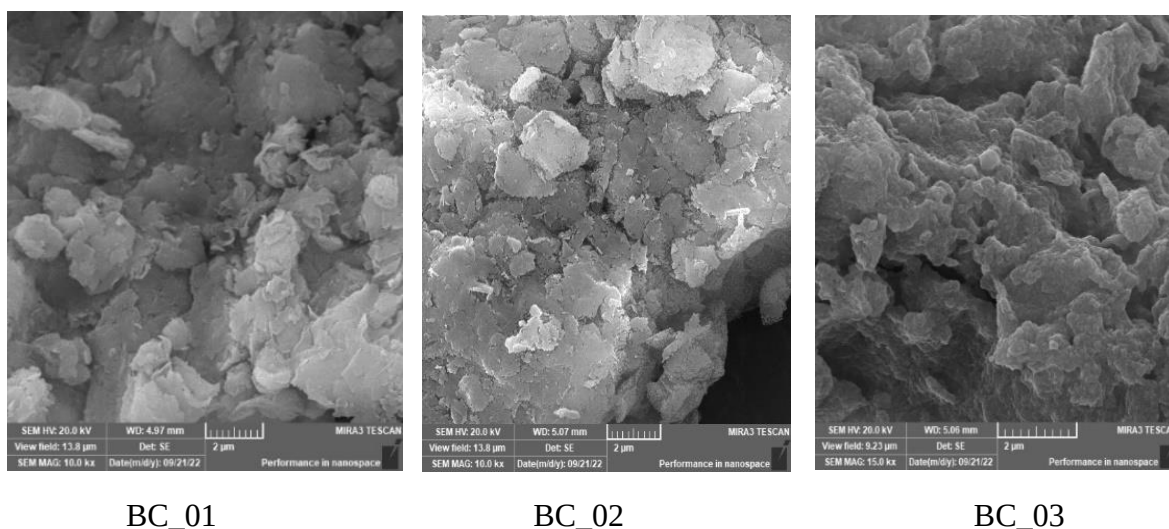
com CTAB e SDS apresentaram morfologia em forma de placas, no entanto o sólido BS mostra placas menos compactas do que os demais sólidos.

Figura 5-5 - Imagens obtidas por MEV



As micrografias obtidas por MEV para os sólidos modificados com espécies de nióbio (BC_01, BC_02, BC_03, BS_01, BS_02 e BS_03) revelaram uma morfologia predominantemente em forma de placas, como pode ser visto na Figura 5.6 e 5.7. Nos sólidos preparados com o surfactante CTAB, não foram observadas alterações morfológicas significativas decorrentes da presença de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

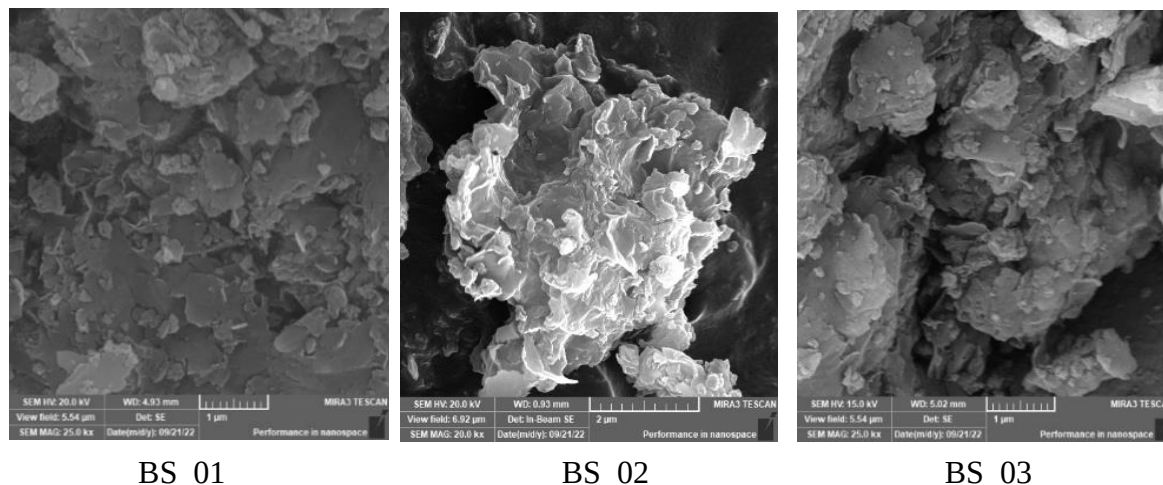
Figura 5-6 - Imagens obtidas por MEV dos catalisadores BC_01, BC_02 e BC_03



Por outro lado, na amostra BS_03, obtida pela deposição de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ na bentonita tratada com SDS (BS), as placas apresentaram uma morfologia mais compacta

em comparação ao suporte original. Isso sugere que a deposição do óxido de nióbio pode ter influenciado a organização estrutural das placas nessa amostra.

Figura 5-7 - Imagens obtidas por MEV dos catalisadores BS_01, BS_02 e BS_03



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

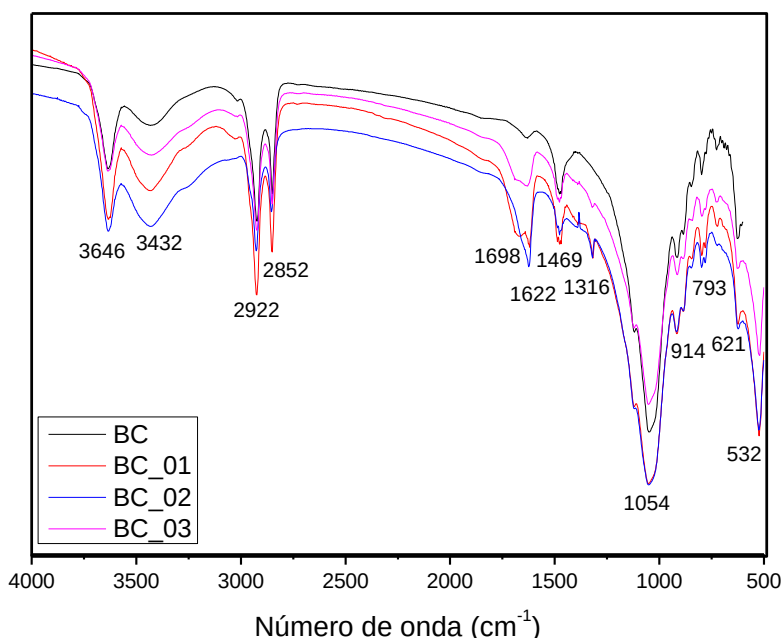
Os espectros de infravermelho da bentonita (Figura 5.8) exibem uma banda em 3645 cm^{-1} associada ao estiramento das hidroxilas estruturais M-OH ($M = \text{Al}^{3+}$, Mg^{2+} ou Fe^{3+}), em 3446 cm^{-1} relacionada ao estiramento O-H dos grupos Si-OH e das moléculas de água de hidratação, além de banda em torno de 1642 cm^{-1} , referente deformação de H_2O (Slaný et al., 2019).

Abaixo de 1200 cm^{-1} , são observadas as vibrações referentes à estrutura do filossilicato, onde as bandas em torno de 1121 cm^{-1} e 1053 cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento Si-O, e as absorções na faixa de $918\text{-}837\text{ cm}^{-1}$ relacionadas às vibrações de deformação AlMOH onde M pode ser Al, Fe ou Mg (Slaný et al., 2019). A banda em 783 cm^{-1} pode ser atribuída a deformação Si-O, e outras bandas em 619 cm^{-1} , 520 cm^{-1} e 464 cm^{-1} são observadas, sendo características das vibrações das ligações Al-O e Si-O, e deformações Al-O-Si e Si-O-Si, respectivamente, que são características da estrutura da bentonita (Slaný et al., 2019).

Os estiramentos e as deformações de grupos OH absorvem nas regiões $3700\text{-}3500$ e $950\text{-}650\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Os modos de estiramento Si-O ocorrem em $1050\text{-}980\text{ cm}^{-1}$, enquanto as bandas de deformação mais intensas aparecem na região de $550\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

cm^{-1} . As vibrações dos grupos OH são bastante influenciadas pelos íons aos quais são coordenados, porém apresentam pouca dependência das vibrações do resto da estrutura (França, 2021).

Figura 5-8 - Espectro na região do infravermelho dos materiais BC, BC_01, BC_02 e BC_03.



A partir da análise dos espectros de FTIR da bentonita precursora, comparando-se as bentonitas modificadas com surfactante CTAB, foi possível observar uma banda em aproximadamente 3646 cm^{-1} atribuída ao estiramento das unidades de OH estruturais (M-OH , $\text{Mn}^{+} = \text{Al}^{3+}, \text{Mg}^{2+}$), e uma banda em 3432 cm^{-1} relacionada às vibrações de OH devido à presença de água de hidratação e na região interlamelar (Madejová et al., 1998; Ma et al., 2010; Komadel and Madejová, 2013; Kadir et al., 2017).

As bandas referentes ao estiramento das unidades OH estruturais não sofreram modificações visíveis uma vez que às mesmas não dependem dos surfactantes, pois essas unidades são inacessíveis à região interlamelar (Ouellet-Plamondon et al., 2014).

A banda de estiramento característica da ligação Si-O pode ser observada 1054 cm^{-1} (ZHANG et al., 2003; Lazorenko et al., 2018), e as bandas em 532 cm^{-1} são atribuídas à deformação dos grupos Si-O-Mg e Si-O-Al (Hadjltaief et al., 2014; Bel Hadjltaief et al., 2018). As bandas observadas em 914 e 793 cm^{-1} correspondem às vibrações Al-Al-OH e Al-Mg-OH respectivamente da camada octaédrica da bentonita e refletem o fato da substituição parcial de Al octaédrico por Mg (Madejová et al., 1998;

Alves et al., 2017). A banda em 621 cm^{-1} está relacionada vibração dos cátions octaédricos perpendiculares (M-O-Si; M = Al^{3+} , Mg^{2+}).

Não foram observados deslocamentos significativos nas bandas referentes à bentonita pura após a modificação com os surfactantes, corroborando com os resultados observado em outros trabalhos da literatura (Ren et al., 2018).

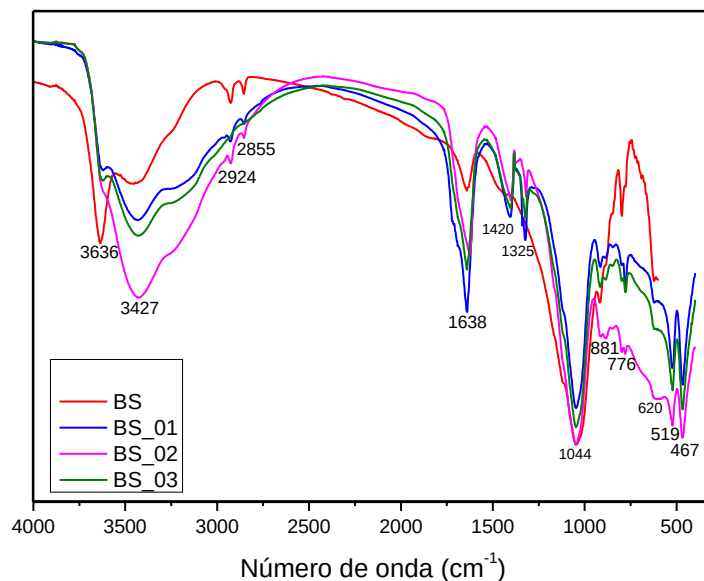
Após as modificações realizadas nas bentonitas com CTAB e a obtenção das bentonitas organofílicas foi possível observar o aparecimento de novas bandas nos catalisadores sintetizados em torno de 1622cm^{-1} , que indicam a presença dos surfactantes na estrutura das bentonitas.

As bandas intensas que aparecem em aproximadamente 2922 e 2852 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos assimétrico e simétrico da ligação C-H do grupo metilênico CH_2 respectivamente (Ouellet-Plamondon et al., 2014; dos Santos et al., 2018).

Quando as cadeias dos surfactantes estão em conformações altamente ordenadas na região interlamelar da argila essas bandas aparecem de forma estreita e, de acordo com os autores, a banda de estiramento assimétrico é mais sensível à modificação dessa organização, podendo a mesma sofrer variação (Xi et al., 2005), porém essa variação não foi observada nesse trabalho, sugerindo que apesar da variação da concentração de surfactante e o uso de diferentes surfactantes, as cadeias se mantiveram organizadas na região interlamelar da bentonita, uma vez que em todos os híbridos as referidas bandas se mantiveram intensas e estreitas.

São observadas também novas bandas em aproximadamente 1475 cm^{-1} e 793cm^{-1} as quais são atribuídas à deformação angular dos grupos CH_3 e deformação CH_2 , respectivamente (Ouellet-Plamondon et al., 2014; dos Santos et al., 2018; Lazorenko et al., 2018; Brito, 2019). Logo, os resultados corroboram com os apresentados nos padrões de DRX e na análise elementar de CHN, evidenciando a incorporação dos surfactantes na estrutura da bentonita. Os espectros do sistema BS estão apresentados na Figura 5.9.

Figura 5-9 - Espectro na região do infravermelho dos catalisadores (a) BS_01, (b) BS_02 e (c) BS_03



Para as amostras de bentonita modificada com SDS foi observada dificuldade na caracterização de bandas de grupos funcionais contendo enxofre, uma vez que suas bandas são facilmente sobrepostas por outros grupos que absorvem na mesma região. Possivelmente a banda associada à deformação da ligação S-O que aparecem na região próxima a 1044 cm^{-1} que deve estar oculta por causa do estiramento assimétrico das ligações Si-O-Si e Si-O-Al presentes nas folhas tetraédricas e octaédricas dos argilominerais (Hernández-Calderon et al., 1982). Foi possível observar um aumento na banda em 3427 cm^{-1} relacionada ao estiramento O-H das moléculas de água de hidratação.

As bandas nas posições 1325 cm^{-1} são associadas a impurezas oriundas do sal precursor do nióbio (Esteves et al., 2008) que podem contribuir para a estabilização do óxido de nióbio (Leite et al., 2006).

5.1.3 Potencial Zeta

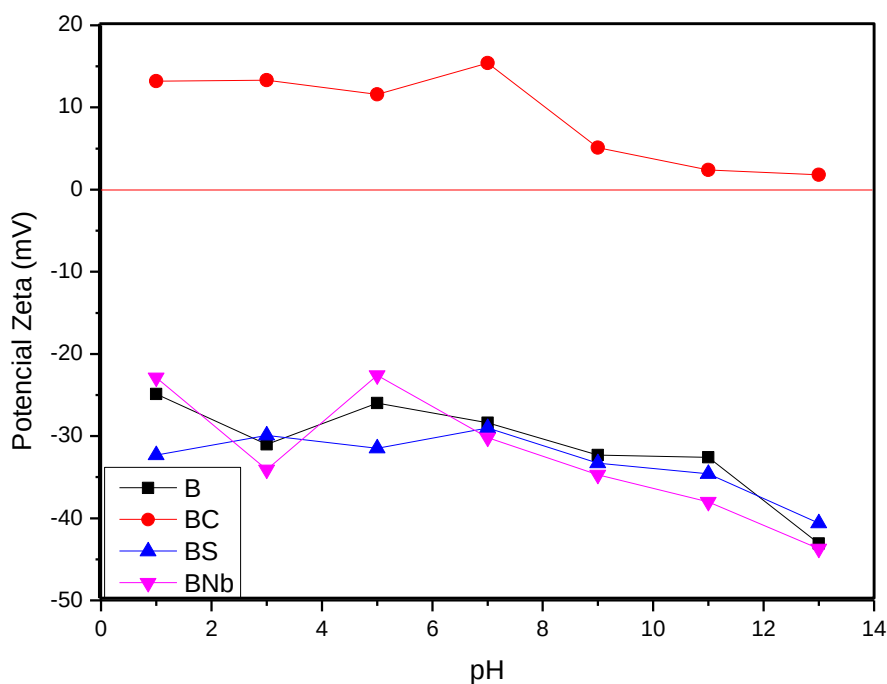
Por causa das substituições isomórficas de Al^{3+} por Mg^{2+} na camada octaédrica e de Si^{4+} por Al^{3+} na camada tetraédrica a carga da superfície da bentonita sódica é sempre negativa em meio aquoso e independente do valor de pH (Swartzen-Allen and Matijević, 1974). A incorporação de surfactantes na região interlamelar da bentonita pode provocar modificações em sua carga superficial, passando de negativa para parcialmente ou totalmente positiva. A literatura reporta que à medida que se aumenta a concentração de

surfactante no sólido, ele pode ir adquirindo uma superfície cada vez mais positiva (Ma et al., 2011; Tunç et al., 2012).

Sendo assim com a incorporação do surfactante catiônico esperava-se uma modificação na carga superficial da bentonita. Entretanto para o surfactante aniônico não esperava - se mudança em sua carga superficial.

As medidas de potencial zeta (PCZ) dos sólidos são apresentadas na Figura 5.10. A medida mostra que a bentonita apresenta toda a superfície carregada negativamente, assim como a bentonita modificada com ácido nióbico, que permaneceu com a superfície totalmente negativa em toda a faixa de pH analisada.

Figura 5-10 - Medidas de potencial zeta (PCZ) da bentonita pura e modificada com surfactantes e ácido nióbico.



A incorporação do surfactante CTAB foi realizada para uma concentração de 200% da CTC e nesse caso a bentonita organofílica não apresentaram ponto de carga zero em nenhum dos valores de pH estudados, ou seja, a superfície das bentonitas organofílicas se apresentou positiva em toda a faixa de pH. Os resultados estão coerentes com a literatura, que reporta que o aumento da concentração de surfactante no sólido faz com que o mesmo adquira superfícies cada vez mais positivas (Ma et al., 2011; Tunç et al., 2012).

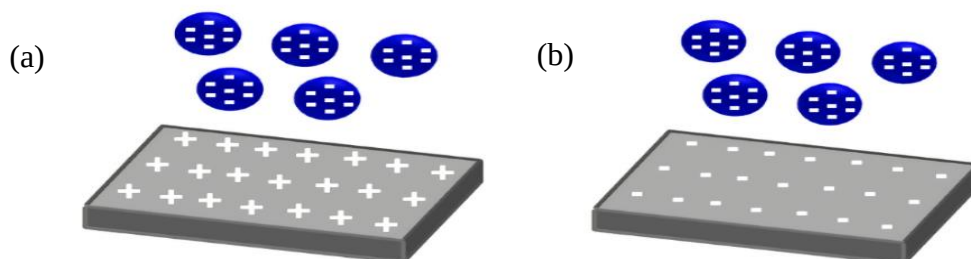
A incorporação do SDS também foi realizada para concentração de 200% da CTC e bentonita organofílica com SDS não teve sua carga superficial alterada com a inserção

desse surfactante, ou seja, manteve-se negativa em toda faixa de pH, o que é um comportamento esperado, uma vez que o SDS é um surfactante aniônico.

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, apresentada na Figura 5.11(a) quando a carga superficial é positiva, ao utilizar uma fonte de nióbio aniônica, como o oxalato amoniacal de nióbio, ocorra inicialmente uma interação do precursor com a superfície e posterior hidrólise e formação do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Neste caso a formação do ácido nióbico ocorre na superfície do suporte, proporcionando uma maior distribuição da fase ativa, e consequentemente mais sítios ácidos estariam disponíveis.

A segunda hipótese, observada na Figura 5.11(b) refere-se à carga superficial negativa e a fonte de nióbio aniônica, então a hidrólise e formação do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ocorre em solução e posteriormente se deposita sobre o suporte. Nesta hipótese a formação do ácido nióbico ocorreria 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 5-11 - Proposta de interação da superfície dos suportes com a fonte precursora de nióbio.



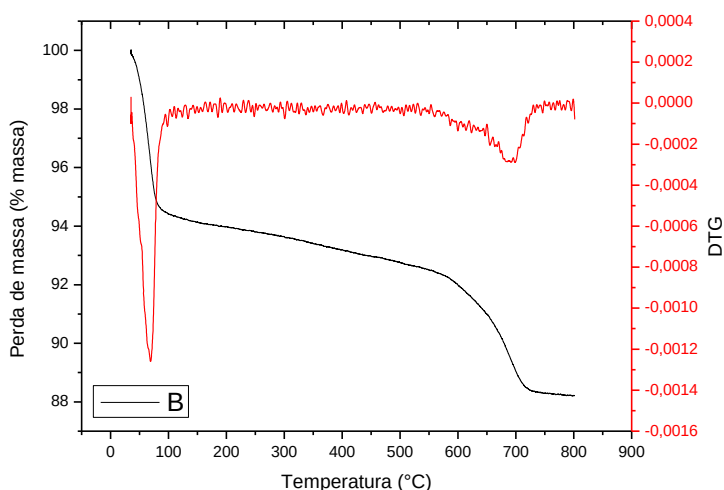
Fonte: Elaborado pela autora.

Sugere-se que há uma melhor interação quando organofiliza-se o sólido com o CTAB, sendo ele um surfactante catiônico, pela possibilidade de interação com as cargas negativas existentes nas suas lamelas, sugerindo que a modificação ocorra através de troca iônica. Com relação a organofilização da bentonita com o surfactante aniônico SDS, sugere-se que sua baixa interação com os grupos hidroxilas existentes na extremidade ou na própria superfície lamelar, formem ligações de hidrogênio, e este tipo de interação deve ser menos favorecida, pela presença de carga negativa na lamela, provocando efeito de repulsão.

5.1.4 Análise Termogravimétrica (TG)

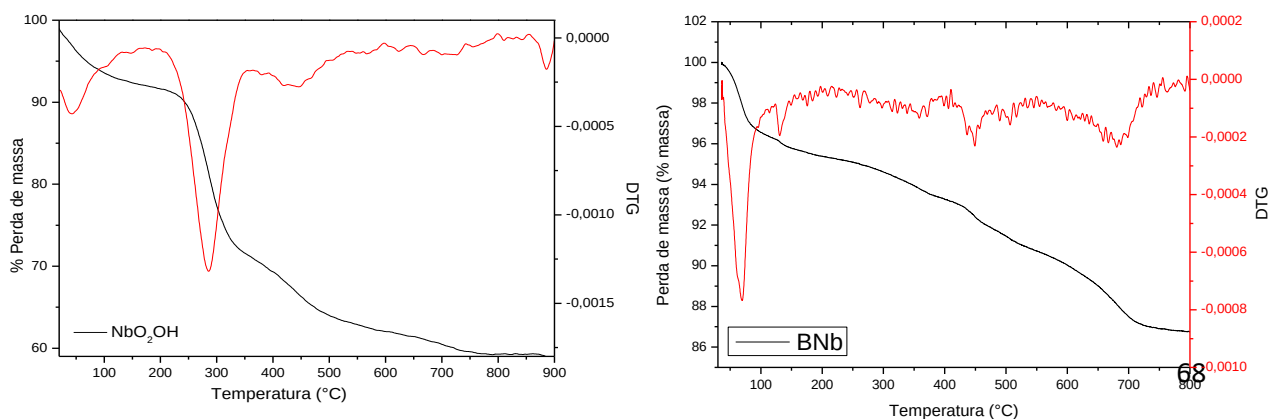
A curva termogravimétrica da B (Figura 5.12) apresentou dois eventos de perdas de massa, equivalentes a 11,7% em massa. A primeira etapa de perda de massa observada na bentonita e em todos os compostos derivados dela pode ser atribuída à desidratação da água adsorvida na superfície da bentonita bem como a água de hidratação de cátions interlamelares. No caso da bentonita pura a segunda etapa também pode ser atribuída ao mesmo motivo, geralmente ocorrendo entre a temperatura ambiente até aproximadamente 110 °C (Park et al., 2011; Ma et al., 2015; Santos et al., 2018).

Figura 5-12 - Curvas termogravimétricas da bentonita



Na Figura 5.13 observamos a curva termogravimétrica do ácido nióbio e a Tabela 5.1 apresenta os eventos de perda de massa. A curva termogravimétrica do ácido nióbio apresentou quatro eventos de perdas de massa, na faixa de 21 – 698 °C. A primeira etapa de perda se refere à água presente na superfície do material.

Figura 5-13 - Curvas termogravimétricas do ácido nióbio e da BNb



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 ácido 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 et al., 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).

Tabela 5-3 - Etapas de perda de massas obtidas por termogravimetria do ácido nióbio e BNb.

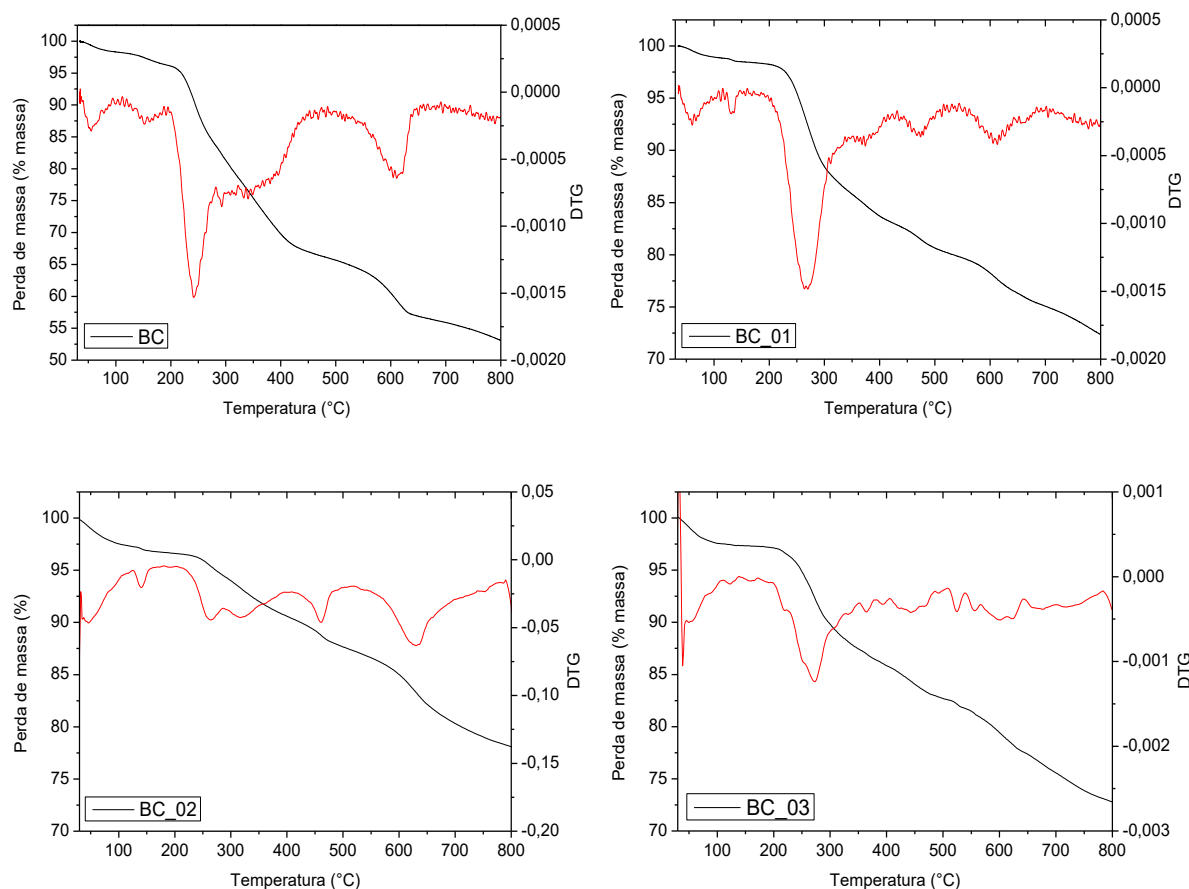
Amostras	Eventos	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Perda de massa total (%)
NbO₂OH	I	22 – 80	7,8	25,3
	II	241 – 307	10,7	
	III	560 – 605	4,6	
	IV	612 - 695	2,2	
BNb	I	31 -100	3,1	13,6
	II	110 – 362	3,9	
	III	386 – 515	2,1	
	IV	532 -742	4,5	

Fonte: Dados da pesquisa

A curva termogravimétrica da BNb (Figura 5.13) apresentou quatro eventos de perdas de massa, equivalentes a 13,6% em massa, na faixa de 31 – 742 °C. O primeiro evento corresponde a perda referente a moléculas de água adsorvida na superfície do material. Os eventos seguintes de perda de massa possivelmente são referentes ao ácido nióbio presente na amostra.

A Figura 5.14 apresenta as curvas termogravimétricas da bentonita organofilizada com CTAB e dos catalisadores BC_01, BC_02 e BC_03. Na Tabela 5.2 estão apresentados os valores de perda de massa com relação ao respectivo evento para a bentonita pura e organofílicas, bem como para os catalisadores à base de bentonita e CTAB.

Figura 5-14 - Curvas termogravimétricas dos sólidos BC, BC_01, BC_02 e BC_03



Observa-se que a bentonita modificada com CTAB tem uma perda de massa total superior que a bentonita pura, chegando a 43,6%, inferindo a eficiência da incorporação dos surfactantes na sua estrutura. O primeiro evento de perda de massa, relacionada à água é menos evidente na bentonita organofílica, quando comparadas com a benonita pura, isso porque a incorporação dos surfactantes tende a diminuir o caráter hidrofílico das argilas, segundo já reportado na literatura (Moslemizadeh et al., 2016; SANTOS et al., 2018; Brito, 2019). 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 (Park et al., 2011; Zhu et al., 2012; Taleb et al., 2018; Brito, 2019).

Tabela 5-4 -Etapas de perda de massas obtidas por termogravimetria da bentonita e seus derivados modificados com CTAB

Amostras	Eventos	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Perda de massa total (%)
B	I	31-131	7,5	11,7
	II	547-751	4,2	
BNb	I	31 -100	3,1	13,6
	II	110 – 362	3,9	
	III	386 – 515	2,1	
	IV	532 -742	4,5	
BC	I	31 – 164	4,1	43,6
	II	186 – 397	27,3	
	III	565 - 656	12,2	
BC_01	I	31 – 123	2,1	25,9
	II	203 – 427	16,8	
	III	451 – 533	4,1	
	IV	601 - 679	2,9	
BC_02	I	29 – 132	3,1	18,7
	II	186 – 468	9,7	
	III	498 - 677	5,9	
BC_03	I	29 – 109	3,2	21,6
	II	200 – 526	15,5	
	III	569 - 654	2,9	

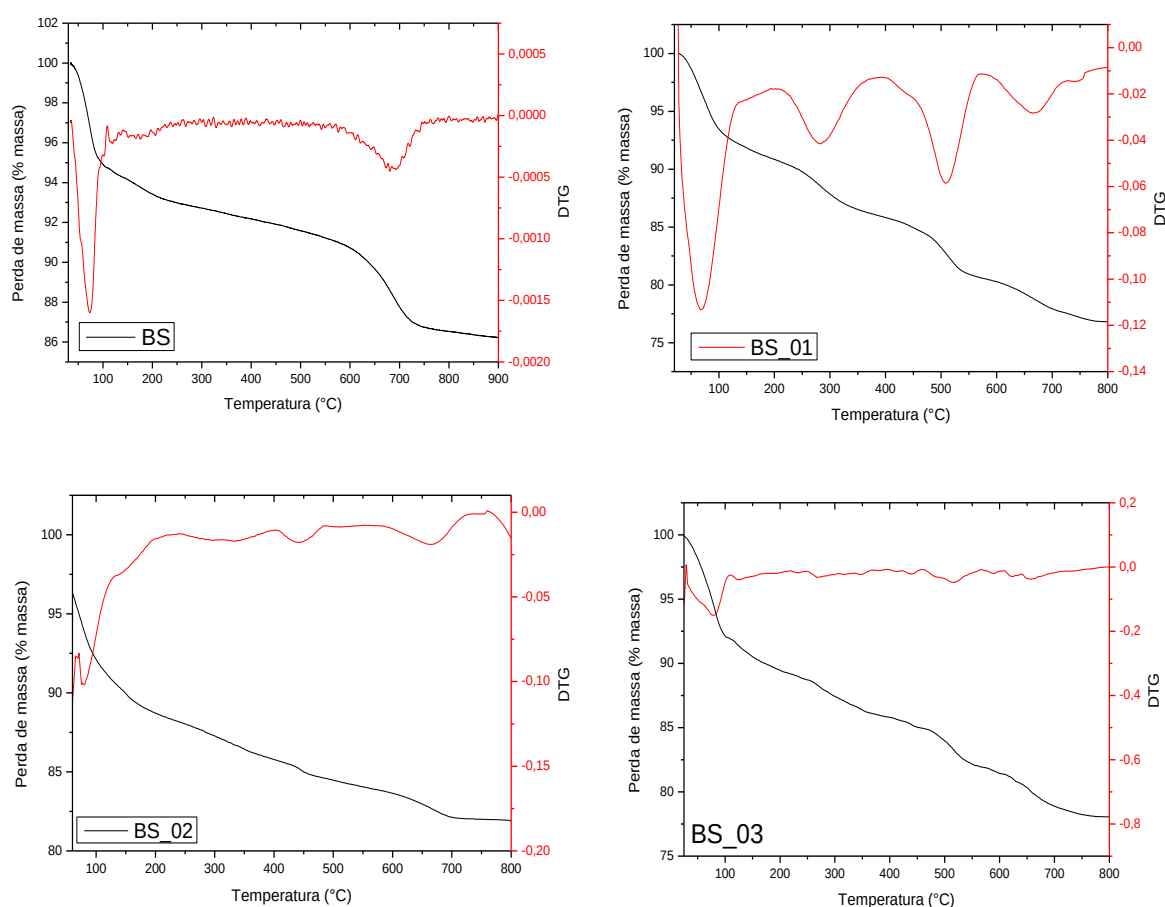
Os trabalhos de Ma et al. (2015) e Brito (2019) mostram que é possível observar um pico na DTG em temperatura de aproximadamente 300 °C, que foi atribuído à saída do surfactante. Neste trabalho tal pico também foi observado com grande intensidade para todos os materiais organofuncionalizados (em relação 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 bentonita.

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 (Teppen and Aggarwal, 2007; Park et al., 2011). 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).

As análises termogravimétricas dos sólidos modificados com SDS estão apresentadas na Figura 5.15.

Figura 5-15 -Curvas termogravimétricas dos sólidos BS, BS_01, BS_02 e BS_03



A curva termogravimétrica da BS apresenta dois eventos de perda de massa, sendo o primeiro e mais pronunciado na faixa de 48 – 168 °C, correspondente a perda das moléculas de água adsorvidas na superfície do material, bem como a decomposição térmica do SDS, que de acordo com a literatura acontece até 213 °C (Yu et al., 2011)

A perda de massa na faixa de temperatura de 300 - 400 °C é caracterizado pela eliminação dos grupos sulfônicos (Lakshmi et al., 2005). Os catalisadores modificados

com esse surfactante também apresentaram os eventos de perda de massa correspondente a decomposição do SDS.

Tabela 5-5 - Etapas de perda de massas obtidas por termogravimetria da bentonita e seus derivados modificados com SDS.

Amostras	Eventos	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Perda de massa total (%)
BS	I	31 – 184	9,7	15,0
	II	588 - 760	5,3	
BS_01	I	29 – 140	8,8	21,7
	II	198 – 329	4,2	
	III	396 – 601	5,9	
	IV	617 - 720	2,8	
BS_02	I	31 – 208	12,5	19,1
	II	286 – 417	3,1	
	III	443 – 499	1,2	
	IV	615 - 725	2,3	
BS_03	I	25 – 107	8,4	11,1
	II	500 -704	3,7	

Fonte: Dados da pesquisa

5.1.5 Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)

A técnica DLS utiliza o método de dispersão de partículas em fase líquida associado ao processo de medida óptica através de difração de laser, onde a relação proporcional entre a difração do laser e a concentração e tamanho de aglomerados é combinada. A leitura ocorre através do movimento Browniano das partículas em um dispersante adequado (de Araújo et al., 2019). A análise de tamanho de partículas por espalhamento dinâmico de luz é aplicada na caracterização de nanodispersões, microemulsões e soluções coloidais (Matteucci et al., 2017).

A análise de DLS assume que o objeto a ser medido possui de forma esférica (Caputo et al., 2019). A intensidade da luz espalhada pelas partículas depende do tamanho delas, sendo assim, as maiores se dispersam intensamente em menores ângulos e

partículas menores se espalham com menor intensidade em ângulos mais amplos (Bhattacharjee, 2016).

Conhecer o tamanho das partículas é um parâmetro importante para a indústria e em diversas aplicações haja vista à relação entre o tamanho de partícula e as propriedades dos materiais. Nos materiais cerâmicos, verifica-se que o tamanho das partículas afeta fortemente a microestrutura e força, uma vez que, com a diminuição do tamanho das partículas, a porosidade aparente diminui gradualmente, levando a um aumento na resistência à compressão (M. S. Ali et al., 2017).

Sabe-se que um dos fatores que influenciam a cinética das reações químicas é a superfície de contato, quanto maior for essa superfície dos reagentes envolvidos, maior será a taxa de desenvolvimento da reação e vice-versa. Dessa forma, há de se esperar que quanto menor for a partícula, maior será a superfície de contato disponível para que as reações ocorram. Diversos trabalhos na literatura apresentam a correlação entre o tamanho de partículas com a atividade catalítica (Salgado and Gonzalez, 2003; Dallago et al., 2005). Entretanto, a literatura apresenta controvérsias quanto ao efeito do tamanho das partículas em relação à atividade catalítica (Salgado and Gonzalez, 2003).

A fim de determinar se a inserção dos surfactantes afeta o tamanho das partículas da bentonita e dos catalisadores derivados foram feitas análises DLS dos materiais puros e organofilizados com CTAB e SDS, além dos materiais naturais impregnados com ácido nióbico. Os resultados estão descritos na Tabela 5.5.

A partir dos resultados de DLS podemos observar que houve uma diminuição no tamanho de partícula de todos os materiais modificados quando comparados com a bentonita pura. O resultado do tamanho de partícula do material BC se destaca pela redução em mais da metade do tamanho, o que pode ser uma das causas do bom resultado catalítico observado para esse material, uma vez que o tamanho de partícula está diretamente relacionado ao bom desempenho da atividade catalítica.

Tabela 5-6 - Resultados de DLS para bentonita e seus derivados.

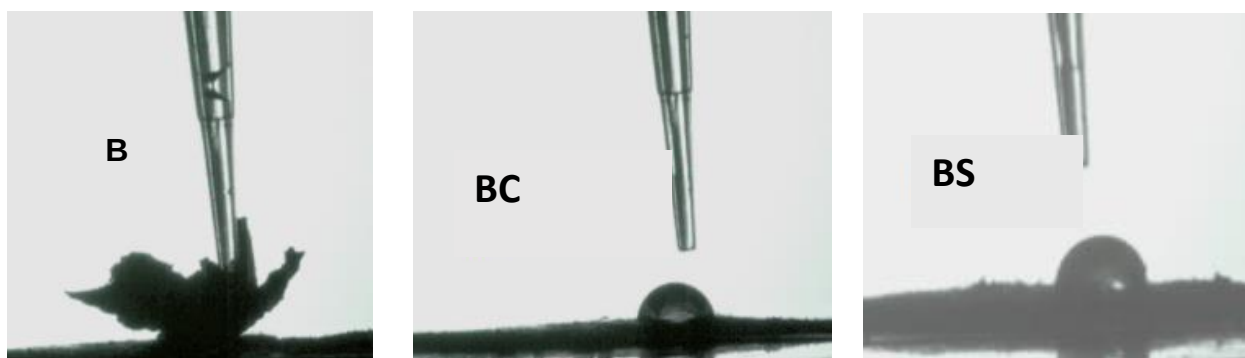
Sólidos	Tamanho de partícula (nm)			
	BC	BS	B	BNb
	320	613	763	513
01	363	601		
02	342	624		
03	383	702		

Com base nos resultados de DLS para as amostras de bentonita modificadas com SDS podemos observar que o tamanho de partícula foi similar a bentonita modificada com SDS e discretamente mais baixo que a bentonita pura, porém sem uma diminuição significativa no tamanho de partícula.

5.1.6 Teste de hidrofobicidade

Os testes de hidrofobicidade/molhabilidade das amostras B, BC e BS foram determinados pela técnica de medida do ângulo de contato, usando o método de gota sésil estática e através deles os ângulos de contatos foram medidos, e os resultados são apresentados na Figura 5.16 e na Tabela 5.6.

Figura 5-16 - Teste de hidrofobicidade para B, BC e BS.



Observa-se no teste de molhabilidade para a argila B que ela apresenta características típicas de materiais com superfície superhidrofílica (ângulo de contato menor que 10°), apresentando total absorção da gota de água e um visível inchamento da amostra (Brito, 2019).

De acordo com a literatura as superfícies podem ser classificadas quanto à sua capacidade de molhamento, considerando o ângulo de contato entre a gota e a superfície em que está depositada onde as superfícies hidrofílicas apresentam valor de ângulo, menor que 90° ($\theta < 90^\circ$), as hidrofóbicas, entre $90^\circ < \theta < 150^\circ$ e as super hidrofóbicas, valores de ângulos de contato maior que 150° ($\theta > 150^\circ$) (De Gennes, 1985; Dong et al., 2015; Madyan et al., 2017). Outros trabalhos na literatura relatam que ângulos de contato entre $30^\circ < \theta < 90^\circ$ inferem a existência de propriedade hidrofóbica e hidrofílica, conferindo aos materiais caráter anfifílico (Binks, 2002; Chevalier and Bolzinger, 2013; Souza et al., 2015).

Observa-se na Figura 5.16 que a argila B, após a organofilização com CTAB e SDS, apresentou maior resistência a molhabilidade apresentando ângulo de contato de 70° e 82°, respectivamente, entretanto não são consideradas materiais hidrofóbicos, podendo ser caracterizados como materiais anfifílicos.

Os catalisadores BC_01, BC_02, BS_01, BS_02 e BS_03 (Figuras 5.17 e 5.18) apresentam ângulos de contato na faixa entre 30° e 90° (Tabela 5.6), indicando que todas essas superfícies apresentam algum grau de hidrofobicidade e hidrofiliabilidade, indicando assim que esses materiais podem ser classificados como anfifílicos.

Figura 5-17 - Teste de hidrofobicidade para BC_01, BC_02 e BC_03.

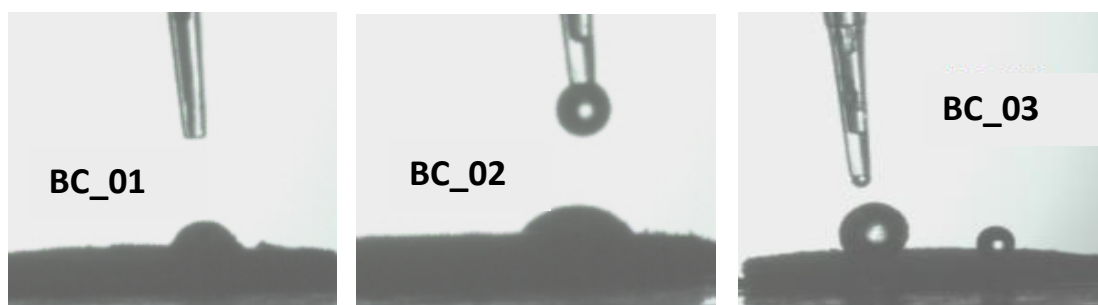


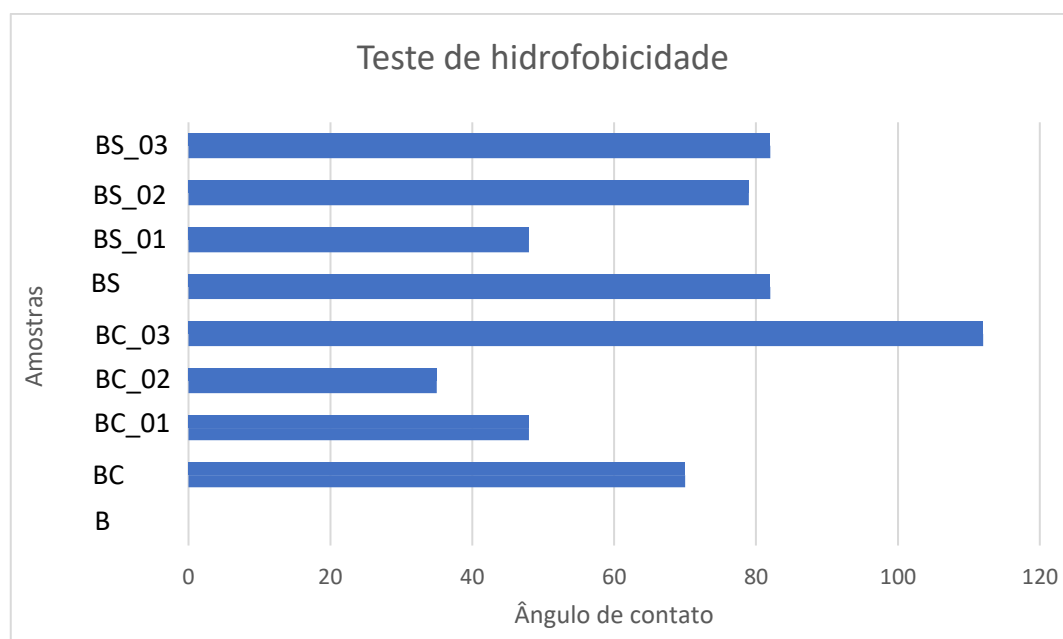
Figura 5-18 - Teste de hidrofobicidade para BS_01, BS_02 e BS_03.



O catalisador BC_03 apresentou caráter hidrofóbico com ângulo de contato de 112°, evidenciando a obtenção de material hidrofóbico, o que implica que a tensão superficial da interface sólido-vapor desse material é menor que a tensão superficial da interface sólido-líquido (Brito, 2019).

De acordo com a literatura, catalisadores com caráter anfifílico se tornam versáteis para serem empregados em reações envolvendo solventes polares ou apolares e ainda em sistemas bifásicos (Crossley et al., 2010; Fan et al., 2014; Resasco, 2015), daí a importância da obtenção desses materiais.

Tabela 5-7 - Ângulos de contato da bentonita e seus derivados



Fonte: Dados da pesquisa

5.1.7 Testes de esterificação

Os testes de esterificação foram realizados utilizando tanto os catalisadores sintetizados, quanto o NbO_2OH bem como os materiais de suporte bentonita e vermiculita e esses argilominerais organofilizados com CTAB e SDS, com o objetivo de observar a real influência de cada um dos compostos no resultado da esterificação.

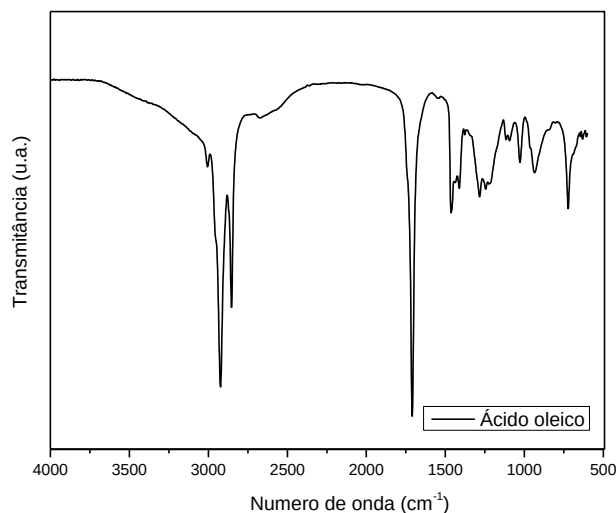
O ácido nióbico (NbO_2OH) não apresentou atividade catalítica considerável para a reação. Os argilominerais puros também não apresentaram atividade catalítica na conversão do ácido oleico, assim como os materiais organofilizados, indicando que esses materiais isolados não apresentaram atividade catalítica para essa reação. Através dos espectros de FTIR foi possível perceber que nesses materiais não houve praticamente nenhuma conversão, uma vez que os espectros apresentam o mesmo perfil do ácido oleico.

A partir da análise do espectro de FTIR do ácido oleico e dos produtos podemos observar a formação do oleato de butila e, associando o perfil do espectro com os resultados da análise titulométrica, podemos inferir sobre a capacidade catalítica do material em estudo.

No espectro de infravermelho do ácido oleico comercial (Figura 5.19) podemos observar a banda estiramento principal em $\sim 1710 \text{ cm}^{-1}$ que é característica da ligação carbonílica $\text{C}=\text{O}$ de ácidos carboxílicos. Podemos observar bandas entre $2926 - 2855 \text{ cm}^{-1}$

¹, reportadas na literatura relata como bandas são referentes às ligações C-H de compostos alifáticos de carbonos primários e secundários.

Figura 5-19 - Espectro de FTIR do ácido oleico comercial.



As bandas $1470 - 1430 \text{ cm}^{-1}$ são bandas referentes a ligações CH_2 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 $\sim 920 \text{ cm}^{-1}$ é característica da ligação O-H para ácidos carboxílicos (Pavia et al., 2015).

Com base em espectros obtidos em estudos anteriores, espera-se um determinado perfil do espectro do produto, com as bandas características de um éter metílico, indicando a formação de oleato de butila (Miranda, 2019). No espectro do infravermelho do oleato de butila, observa-se o estiramento C=O que aparece na faixa de $1750 - 1735 \text{ cm}^{-1}$ características de ésteres alifáticos normais. Esse estiramento pode aparecer em $\sim 1731 \text{ cm}^{-1}$, pela presença de um grupo retirador de elétrons como o grupo de alcoxi ($-\text{O}-\text{CH}_3$), 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

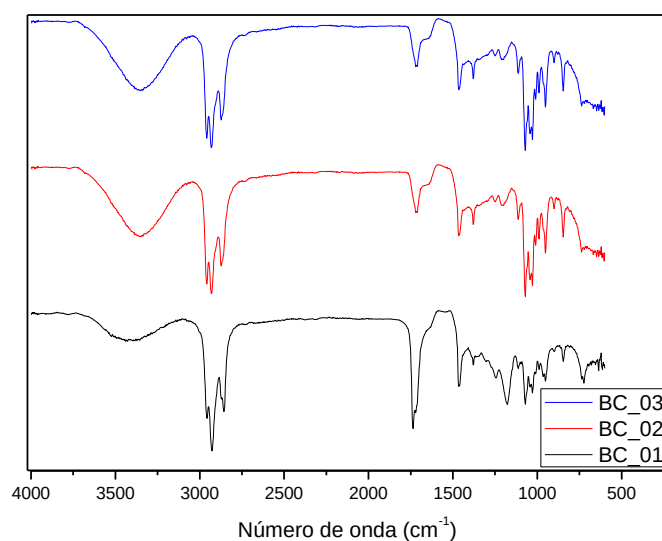
– 2850 cm^{-1} correspondem à ligação C-H em compostos alifáticos de carbonos primários e secundários. As bandas entre $1470 - 1430\text{ cm}^{-1}$ correspondem à deformação angular de $-(\text{CH}_2)_n$. Quando n é > 3 , aparecem bandas na região por volta de 720 cm^{-1} , indicando deformação angular 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 $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$ (Pavia et al., 2015).

Quando se dá a conversão incompleta do ácido oleico pode-se notar uma banda fina em $\sim 3352\text{ cm}^{-1}$ de O-H, um indicativo que algum resíduo do álcool possa ter restado na solução. Também podemos observar uma banda acentuada na região de $\sim 1710\text{ cm}^{-1}$, característica da ligação C=O de ácidos carboxílicos, indicando uma quantidade de ácido oleico ainda está presente no meio reacional.

Já em casos de conversão completa ou quase completa do ácido oleico não é observada a banda acentuada na região de 1710 cm^{-1} referente ao ácido carboxílico e nota-se o surgimento de uma banda bem acentuada na região de $1050 - 1070\text{ cm}^{-1}$ características de ésteres alifáticos normais, indicando que praticamente todo o ácido oleico foi convertido em oleato de butila.

O primeiro sistema testado foram os materiais de bentonita organofilizada com CTAB e fase ativa de ácido nióbbico (BC_01, BC_02, BC_03). Os espectros de FTIR estão apresentados na Figura 5.20.

Figura 5-20 - Espectros de FTIR para esterificação do sistema BC



O catalisador BC_01 não apresentou atividade catalítica significativa, chegando a

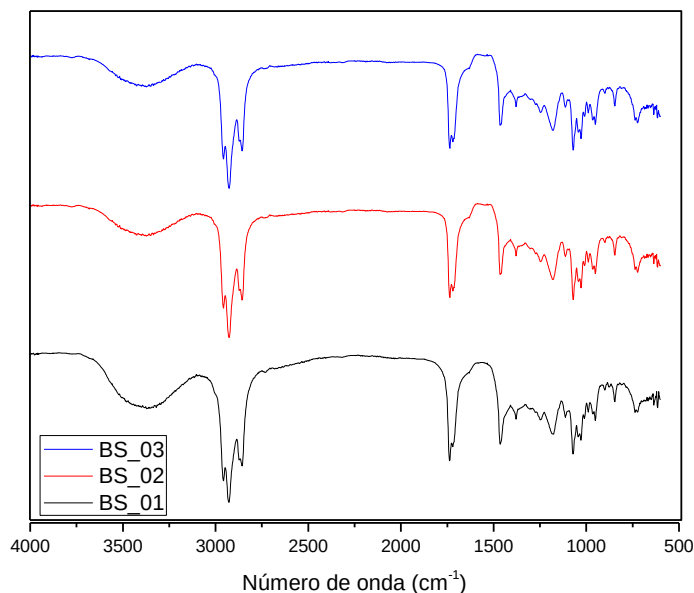
6% de rendimento, valor este que se equipara a reação catalisada apenas pelo ácido nióbico. No espectro de FTIR podemos observar que mesmo após a reação o perfil permanece sendo o do ácido oleico, indicando que não houve conversão dele.

O catalisador BC_02 apresentou percentual de conversão de 84,9% apresentando uma atividade catalítica satisfatória. Através do espectro de FTIR podemos observar uma banda acentuada em 1068 cm^{-1} características de ésteres alifáticos normais, indicando a formação do oleato de butila.

Por fim, o catalisador BC_03 apresentou 95% de percentual de conversão e uma atividade catalítica excelente para a reação em estudo. Pode-se notar pelo espectro de FTIR o surgimento da banda em 1068 cm^{-1} dos ésteres e a diminuição significativa da banda característica dos ácidos carboxílicos, corroborando a boa conversão do ácido oleico em oleato de butila.

Posteriormente o sistema BS foi testado, apresentando conversão de 2,87% para BS_01, 2,71% para BS_02 e 3,04% para BS_03. Os espectros de FTIR estão apresentados na Figura 5.21.

Figura 5-21 - Espectros de FTIR para esterificação do sistema BS.



A alta eficiência catalítica dos catalisadores BC_02 e BC_03 podem estar relacionados a suas propriedades anfifílicas, permitindo atuar na interface dos produtos formados, separando a água do biodiesel. O tamanho de partícula também é um aspecto favorável para o bom desempenho dos materiais. É possível inferir que o uso de suporte

melhorou o espalhamento das partículas de nióbio, com melhor distribuição da fase ativa e consequentemente mais sítios ativos disponíveis.

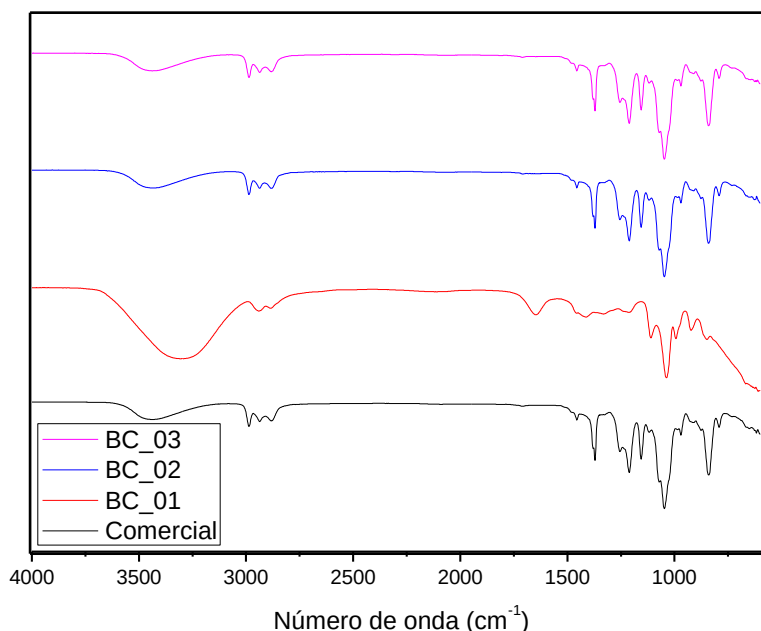
Nenhum dos catalisadores do sistema BS apresentaram eficiência catalítica na reação de esterificação, indicando que o surfactante interfere diretamente na atividade catalítica.

5.1.8 Testes de cetalização

Os testes de cetalização foram realizados com os catalisadores BC_01, BC_02, BC_03, BS_01, BS_02 e BS_03. 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).

Inicialmente foram testados os catalisadores do sistema BC e para confirmar a formação ou não do solketal foram feitas análises de FTIR. Os resultados estão apresentados na Figura 5.22.

Figura 5-22 - Espectros de FTIR para cetalização do sistema BC.



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

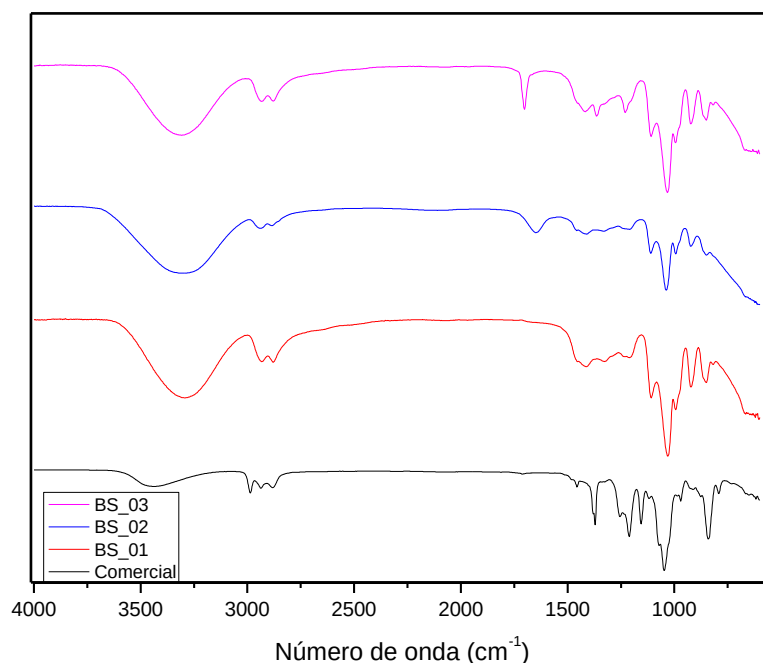
referentes ao estiramento da ligação C-H com hibridização sp^3 (Júlio, 2015). Segundo PAVIA et al. (2015), os cetais apresentam em torno de 4 ou 5 bandas na região de aproximadamente 1200 a 1020 cm^{-1} , que são atribuídas ao estiramento da ligação C-O-C de cetel.

No sistema BC os catalisadores BC_02 e BC_03 apresentaram alta eficiência catalítica, com 84,2% e 89,7% de conversão do produto isolado para esta reação. Já o catalisador BC_01 apresentou apenas 1,87%, mostrando-se ineficiente para a referida reação.

Posteriormente foram testados os catalisadores do sistema BS e para confirmar a formação ou não do solketal foram feitas análises de FTIR. Os resultados estão apresentados na Figura 5.23.

Para o sistema BS, os catalisadores BS_01, BS_02 e BS_03 não levaram a formação do solketal, apresentando 1,63%, 2,04% e 2,55% de conversão, simultaneamente. Nesse sistema podemos observar a formação de subprodutos, pelas bandas diferentes dos reagentes de partida e do solketal, uma vez que novas bandas surgiram, o que pode indicar a formação de alguns produtos intermediários.

Figura 5-23 - Espectros de FTIR para cetalização do sistema BS.



Essas reações também foram realizadas sem a presença do Dean-Stark ou qualquer outro artifício para retirar a água do meio reacional. A não obtenção do produto desejado usando os catalisadores pode estar relacionada à reação de hidrólise de cetais.

Uma vez que esses catalisadores não teriam capacidade de funcionar como um captador natural da água formada, e como ela não foi retirada do meio reacional, a reação inversa ocorre, ou seja, a formação de cetais não é favorecida. Por sua vez, a obtenção dos produtos pode indicar que esses catalisadores estão funcionando como uma “armadilha” de água, fazendo com que ela fique aprisionada na sua região interlamelar, não interferindo na atividade catalítica.

5.2 CATALISADORES OBTIDOS A PARTIR DA MODIFICAÇÃO DA VERMICULITA

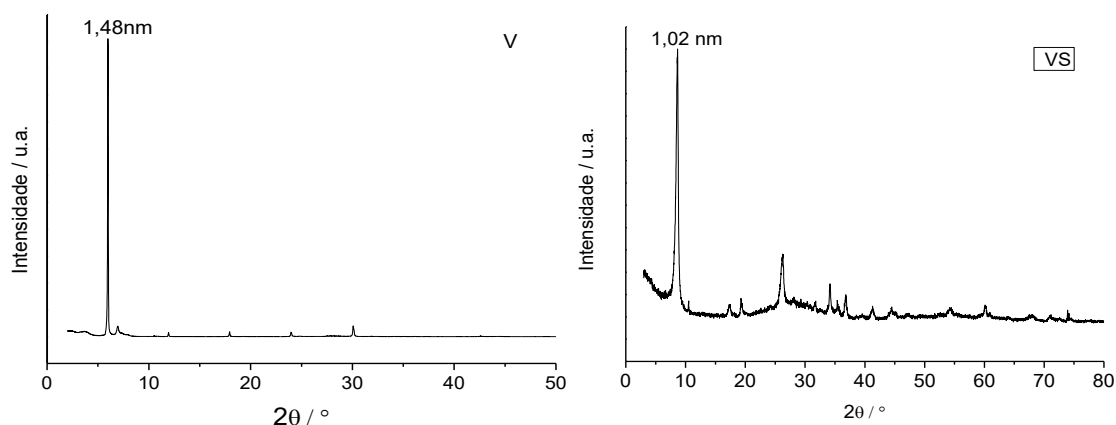
Aqui serão apresentados os resultados dos sólidos modificados utilizando como suporte a vermiculita e o SDS. Os sistema de catalisadores VC_01, VC_02 e VC_03, que seriam os compostos de vermiculita + CTAB sintetizados pelas três rotas de síntese, não serão detalhados neste trabalho, pois foram estudados em trabalho anterior (Miranda, 2019), entretanto seus resultados serão citados a nível de comparação com os sistemas abordados neste trabalho de tese.

5.2.1 Difratoograma de raios-X, análise química e morfologia.

A partir das análises dos Difratoogramas de Raio-X, foram estimados inicialmente os valores de distância interlamelar. O primeiro pico, apresentado na Figura 5.24 (a), representa a reflexão no plano principal da vermiculita sódica d(002), correspondendo a 2θ igual $5,94^\circ$ equivalente a uma distância interlamelar de 1,48nm. Este valor corrobora com a literatura (Moore and Reynolds, 1997). Mais reflexões atribuídas a vermiculita são observadas em 2θ igual a $11,96^\circ$ e $17,77^\circ$ (Santos et al., 2016). O difratograma da vermiculita após inserção do surfactante SDS (VS) está apresentados nas Figura 5.24 (b).

No padrão de DRX da vermiculita modificada com SDS é possível observar o alargamento e a diminuição da reflexão d(002), que pode ser explicado pela presença do surfactante. Ocorreu um aumento no ângulo de difração, para 2θ $8,45^\circ$, e consequentemente, a diminuição do seu espaçamento basal de 1,48 nm para 1,02 nm. Essa diminuição pode ser justificada pela perda de água interlamelar da vermiculita (Ranelovic et al., 2014) e indica que nesse material o surfactante não intercalou nas camadas interlamelares da vermiculita.

Figura 5-24 - Difratoogramas de Raio - X da vermiculita pura (a) V e (b) organofilizada com SDS.

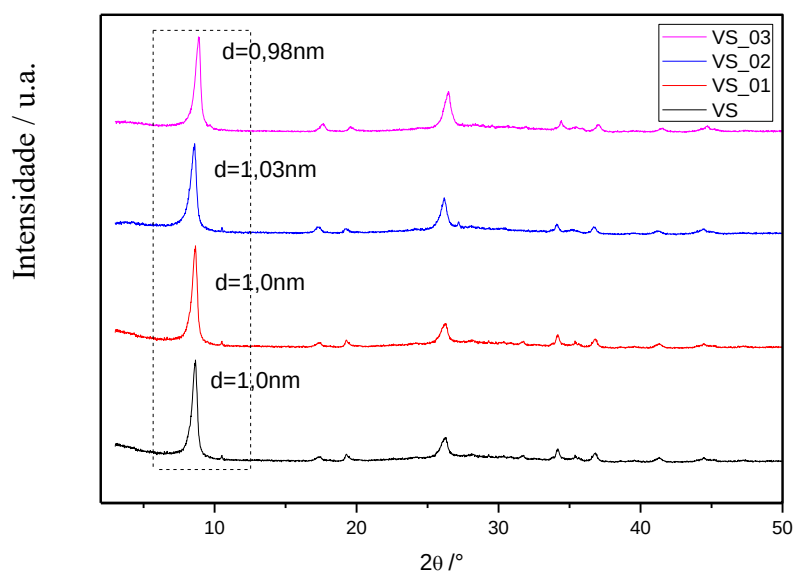


Comparando-se com resultados de trabalhos anteriores, quando a vermiculita é modificada com CTAB observa-se um aumento no espaçamento basal da vermiculita organofílica, de 1,48 nm para 4,03nm, um indicativo que esse surfactante possa ter intercalado na vermiculita, levando a esse aumento considerável em seu espaçamento basal (Miranda, 2019).

Os catalisadores a base de vermiculita modificados com surfactante SDS estão apresentados na Figura 5.25: VS, VS_01, VS_02 e VS_03.

Para os três catalisadores do sistema VS o espaçamento basal diminuiu em relação à vermiculita sódica, passando de 1,48 nm para 1,0nm (VS_01), 1,03nm (VS_02) e 0,98nm (VS_03), indicando uma possível desidratação da vermiculita.

Figura 5-25 - Difratomogramas dos catalisadores VS, VS_01, VS_02 e VS_03



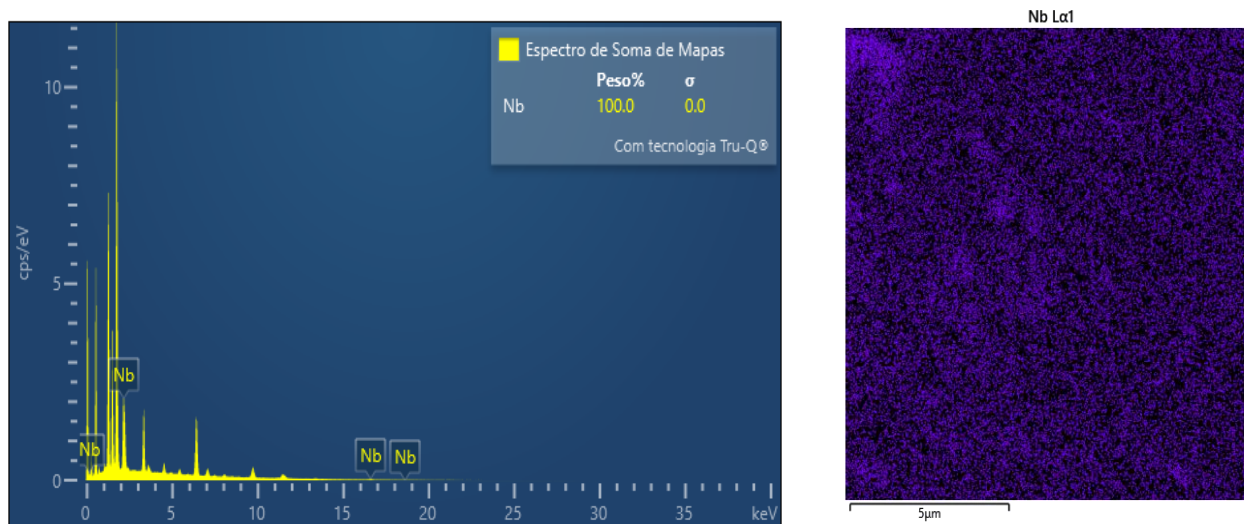
Materiais	Carbono	
	%	mmol/g
VS	0,38	0,316
VS_01	3,44	2,86
VS_02	0,77	0,642
VS_03	1,61	1,342

A vermiculita tem como característica a sua alta carga lamelar que dificulta a expansão das suas folhas (Kumari and Mohan, 2021), levando a concluir que por esse sistema de síntese o surfactante SDS pode ter tido interação preferencial com a superfície da vermiculita e possivelmente com os sítios ativos de nióbio superficiais, os obstruindo e até prejudicando sua atividade catalítica.

Assim como observado para a bentonita, os teores de carbono nos sólidos baseados em vermiculita apresentaram valores baixos. Mais uma vez, a Rota 02 apresentou a menor quantidade de carbono, indicando que a deposição de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dificulta o processo de organofilização quando o surfactante utilizado é o SDS. Os teores de carbono seguem uma tendência semelhante à observada para a bentonita, com a Rota 01 (sistema *one pot*) apresentando o maior teor de carbono.

Os espectros e mapeamentos EDS realizados em todas as amostras confirmaram a deposição de nióbio e a boa dispersão das espécies. A Figura 5.26 ilustra os resultados obtidos para a amostra VS_03, que demonstram esse comportamento, também verificado nas demais amostras (conforme detalhado no Apêndice A).

Figura 5-26 - Espectro e mapa de EDS da VS_03.



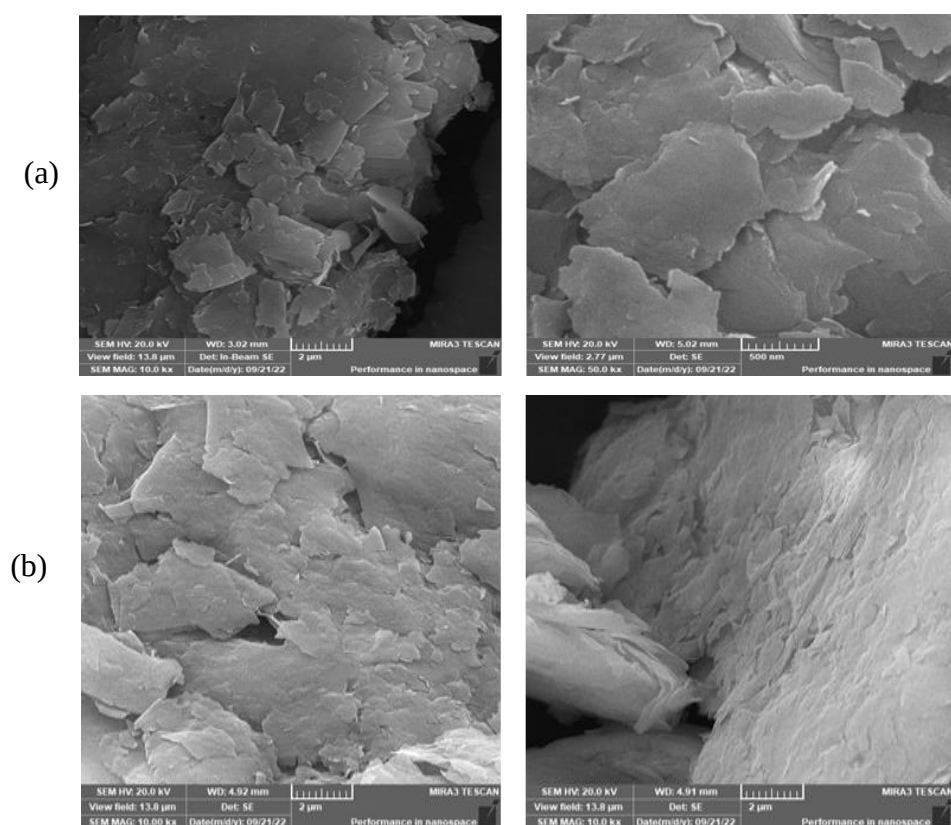
Os dados de EDS para todas as amostras estudadas estão apresentadas na Tabela 5-8 e os resultados indicam a presença de nióbio em todas as amostras onde ele foi incorporado.

Tabela 5-8 - Dados de EDS da vermiculita e suas modificações

	V	VS	VS_01	VS_02	VS_03
ELEMENTO	PESO %	PESO %	PESO %	PESO %	PESO %
Si	29,7	43,3	19,7	18,8	19,8
Fe	24,6	10,2	5,4	5,0	6,5
Mg	16,6	21,2	12,6	11,9	12,2
Al	10,0	14,4	7,4	7,3	7,3
K	7,0	5,6	0,0	0,0	0,0
Nb	6,4	0,0	46,7	50,2	46,9
Na	2,9	3,8	4,0	2,5	3,3
Ti	2,2	1,2	0,7	0,5	0,7
Ba	0,5	0,2	0,5	0,3	0,0
Ca	0,0	0,1	0,1	0,1	0,2
P	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

A imagens obtidas por MEV são mostradas na Figura 5.27. De acordo com a literatura, a vermiculita apresenta formas bem definida com estrutura lamelar, que é uma característica de argilominerais da classe dos filossilicatos (Araújo, 2016; Batista, 2014; Rossetto et. al., 2009).

Figura 5-27 - Imagens obtidas por MEV da (a) Vermiculita e da (b) VS

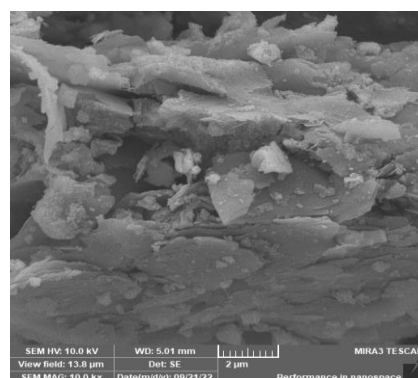
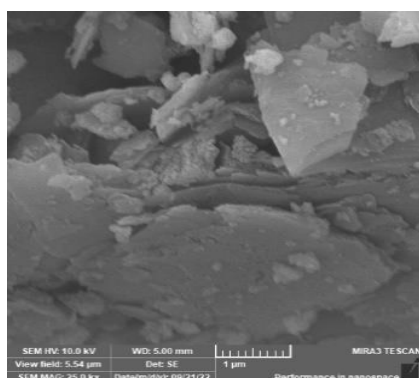


A vermiculita natural, a vermiculita modificada com SDS e os catalisadores VS_01, VS_02 e VS_03 mantiveram a morfologia característica em forma de placas, típica da vermiculita (Figura 5.28). Não foram observadas alterações significativas na morfologia após a interação com o surfactante.

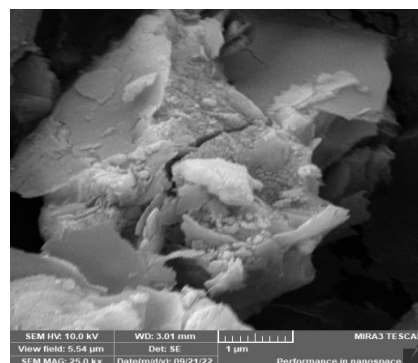
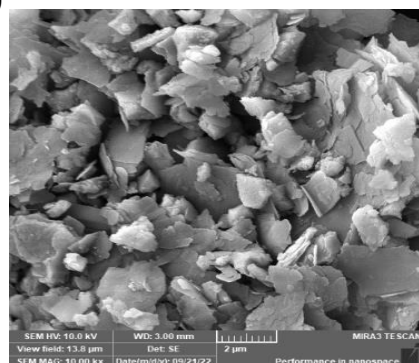
Além disso, a inserção do ácido nióbbico na estrutura dos catalisadores não resultou em mudanças perceptíveis na morfologia das amostras, indicando que o processo de modificação não afetou de forma evidente a estrutura externa dos sólidos.

Figura 5-28 - Imagens obtidas por MEV dos sólidos (a) VS_01, (b) VS_02 e (c) VS_03

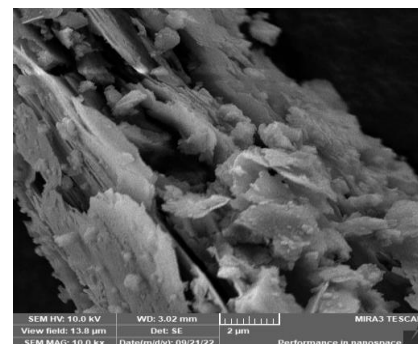
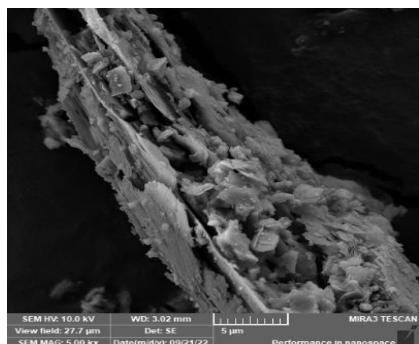
(a)



(b)



(c)

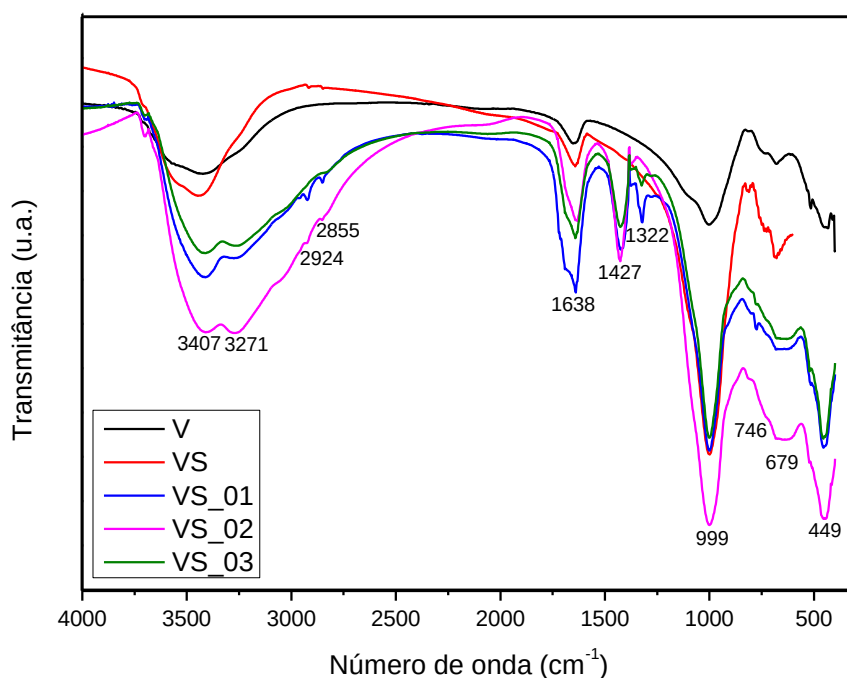


5.2.2 Espectroscopia de absorção do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho médio é amplamente utilizada para obter informações qualitativas sobre o processo de organofilização de argilominerais com surfactantes (Ma et al., 2011; Slaný et al., 2019).

O espectro de FTIR da vermiculita (V) exibe um ombro em torno de 3407cm^{-1} , atribuído ao modo de estiramento dos grupos O-H estruturais do argilomineral e uma banda larga em 3400 cm^{-1} , referente às vibrações de estiramento O-H das moléculas de água presentes na superfície do argilomineral (Ritz et al., 2014). A banda em torno de 1638 cm^{-1} é referente às vibrações de deformação das moléculas de água (Valášková et al., 2020). As absorções em 999 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento das ligações Si-O características da vermiculita e absorções em 746cm^{-1} δ (Al-O-Si) e 684 cm^{-1} (Si-O_{ap}) também foram observadas (Valášková and Martynková, 2012; Ritz et al., 2014; Valášková et al., 2020).

Figura 5-29 - Espectro na região do infravermelho da vermiculita pura, vermiculita organofilizada com SDS e dos catalisadores VS_01, VS_02 e VS_03



Todos os materiais que contêm a vermiculita em sua composição, bem como os materiais contendo nióbio apresentaram bandas em torno de 3271 cm^{-1} , que são referentes

ao estiramento OH da água adsorvida sobre a superfície do material. A banda na região de 3240 cm^{-1} também é característica do ácido nióbio e é atribuída ao estiramento do grupo OH do Nb-OH do próprio material. As bandas características da argila vermiculita estão na posição 3407 cm^{-1} e em 1638 cm^{-1} que são, respectivamente, algumas das bandas referentes ao estiramento e a deformação do grupo OH da água adsorvida no material (Esteves et al., 2008; Heitmann et al., 2016).

As bandas intensas em torno de 1000 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 679 cm^{-1} , indicando a presença de alumínio nas camadas de tetraedros do mineral de argila.

As bandas em torno de 449 cm^{-1} são relacionadas à vibração do grupo ($\nu - \text{Si}_2\text{O}_5$) (Batista, 2014). As bandas em 1638 e 1427 cm^{-1} são atribuídas à deformação angular e axial dos grupos O-H da água, respectivamente. As bandas nas posições 1322 cm^{-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 ácido nióbio, 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 ácido nióbio, há bandas em 535 cm^{-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 679 cm^{-1} e 746 cm^{-1} são referentes também às vibrações angulares Nb-O-Nb.

Para os catalisadores VS_01, VS_02 e VS_03 visualizados na Figura 5-29, os espectros mostram o aparecimento de novas bandas, de intensidades diferentes próximas em 2924 cm^{-1} e 2855 cm^{-1} , sendo relativas aos modos de vibração de estiramento assimétrico e simétrico do grupo C-H, respectivamente (Filho et al., 2005; Komadel and Madejová, 2013), indicando o sucesso na reação de modificação. As bandas de intensidades diferentes em aproximadamente 1640 a 1660 cm^{-1} aparecem em todas as amostras estudadas, com maior ou menor intensidade, sendo relativa à deformação angular da ligação vibracional (OH) das moléculas de águas de hidratação, presentes nos híbridos da vermiculita (Silverstein and Bassler, 1962).

Existe uma enorme dificuldade na caracterização de bandas de grupos funcionais contendo enxofre, uma vez que suas bandas são facilmente sobrepostas por outros grupos que absorvem na mesma região. Possivelmente a banda associada à deformação da

ligação S-O que aparecem na região próxima a 975 cm^{-1} que deve estar ocultada por causa do estiramento assimétrico das ligações Si-O-Si e Si-O-Al presentes nas folhas tetraédricas e octaédricas dos argilominerais (Hernández-Calderon et al., 1982).

A presença das bandas relativas aos grupos orgânicos nos espectros de infravermelho dos argilominerais organofílicos resultantes do tratamento com os sais, comprovam que houve a modificação da vermiculita precursora. Bem como as bandas relativas aos compostos de nióbio indicam a incorporação da fase ativa metálica no suporte vermiculita. Importante salientar que as vibrações e deformações decorrentes da estrutura do argilomineral se mantiveram em todos os espectros, comprovando que mesmo com as modificações promovidas a estrutura não foi comprometida.

5.2.3 Potencial Zeta

A carga superficial da vermiculita é sempre negativa, entretanto a incorporação de surfactantes na região interlamelar pode provocar modificações na carga superficial dela, 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 (Ma et al., 2011; Tunç et al., 2012).

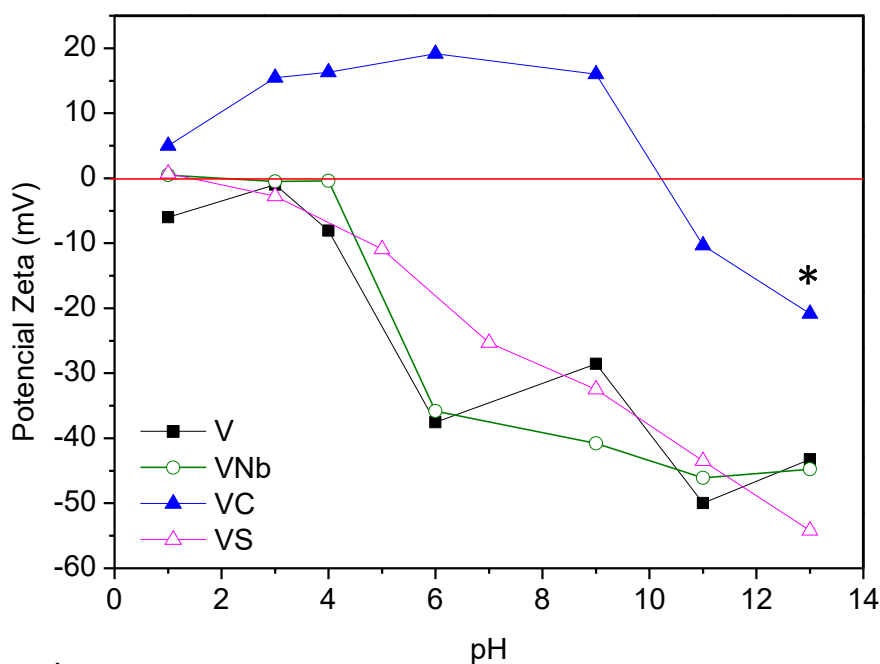
Sendo assim com a incorporação do surfactante catiônico esperava-se uma modificação na carga superficial da vermiculita. Entretanto para o surfactante aniônico não esperava - se mudança na carga superficial da vermiculita.

No presente trabalho, foi observada que a vermiculita apresenta toda a superfície carregada negativamente (Figura 5.30), enquanto a vermiculita modificada com nióbio apresentou um potencial de carga zero de 2,5 (Figura 5.30), provavelmente devido à inserção do oxihidróxido metálico, porém em todos os outros valores de pH acima do ponto de carga zero a superfície é negativa.

A vermiculita organofílica com CTAB (Figura 5.30) apresenta ponto de carga zero de 10,1. Sendo assim, a superfície da vermiculita organofílica está carregada positivamente. Esse comportamento sugere que parte do surfactante CTAB possa ter sido incorporada na região interlamelar da vermiculita, provocando tais mudanças em sua carga superficial, passando de negativa para positiva (Duman and Tunç, 2008; Dultz et al., 2012).

Entretanto, a vermiculita organofilizada com SDS (Figura 5.30) apresenta ponto de carga zero de 1,35, ou seja, sua carga superficial não se altera com a inserção desse surfactante, o que é um comportamento esperado, uma vez que o SDS é um surfactante aniônico.

Figura 5-30 - Análises PCZ das vermiculitas pura, VC, VS e VNb



* = Obtido em trabalhos anteriores.

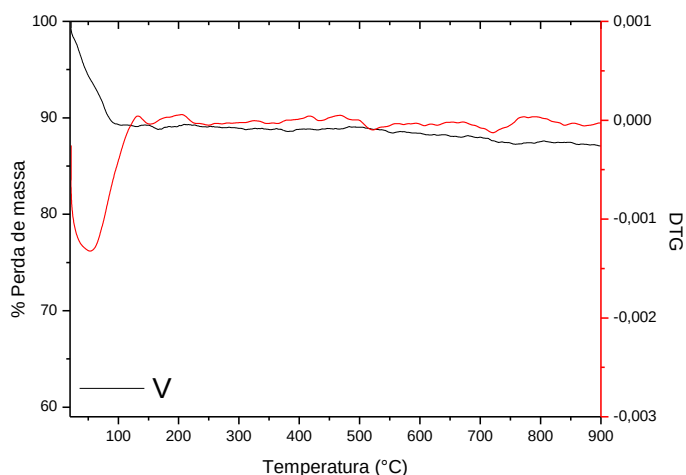
Sugere-se que há uma melhor interação quando organofiliza-se a vermiculita com o CTAB, sendo ele um surfactante catiônico, pela possibilidade de interação com as cargas negativas existentes nas suas lamelas, sugerindo que a modificação ocorra através de troca iônica. Com relação a organofilização da vermiculita com o surfactante aniônico SDS, sugere-se que sua baixa interação com os grupos hidroxilas existentes na extremidade ou na própria superfície lamelar, formem ligações de hidrogênio, e este tipo de interação deve ser menos favorecida, pela presença de alta carga negativa na lamela, provocando efeito de repulsão.

5.2.4 Análise Termogravimétrica (TG)

A curva termogravimétrica da vermiculita (Figura 5.31) apresentou dois eventos principais de perda de massa, totalizando 11,3%. O primeiro evento, na faixa de

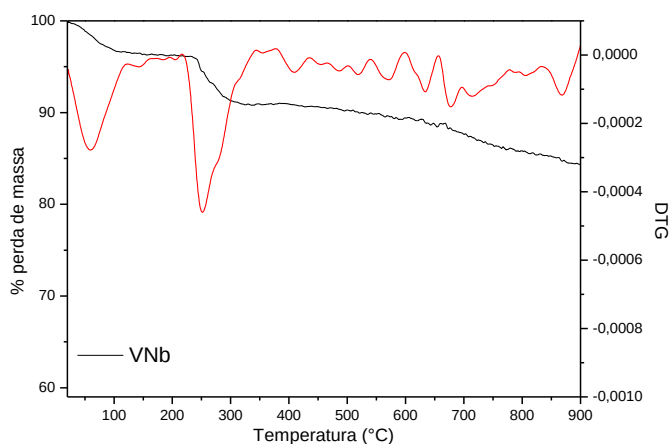
temperatura entre 22 e 102 °C, corresponde à liberação de moléculas de água de hidratação dos cátions presentes na região interlamelar e de água fisicamente adsorvida na superfície do argilomineral. Já o segundo evento, entre 494 e 766 °C, está relacionado à condensação dos grupos de silanóis presentes na estrutura da vermiculita (PÉREZ-MAQUEDA et al., 2003; França, 2021).

Figura 5-31 - Curvas termogravimétricas da vermiculita



O VNb (Figura 5.32) apresentou quatro eventos de perdas de massa, na faixa de 21 – 698 °C, assemelhando-se ao ácido nióbbico. 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.

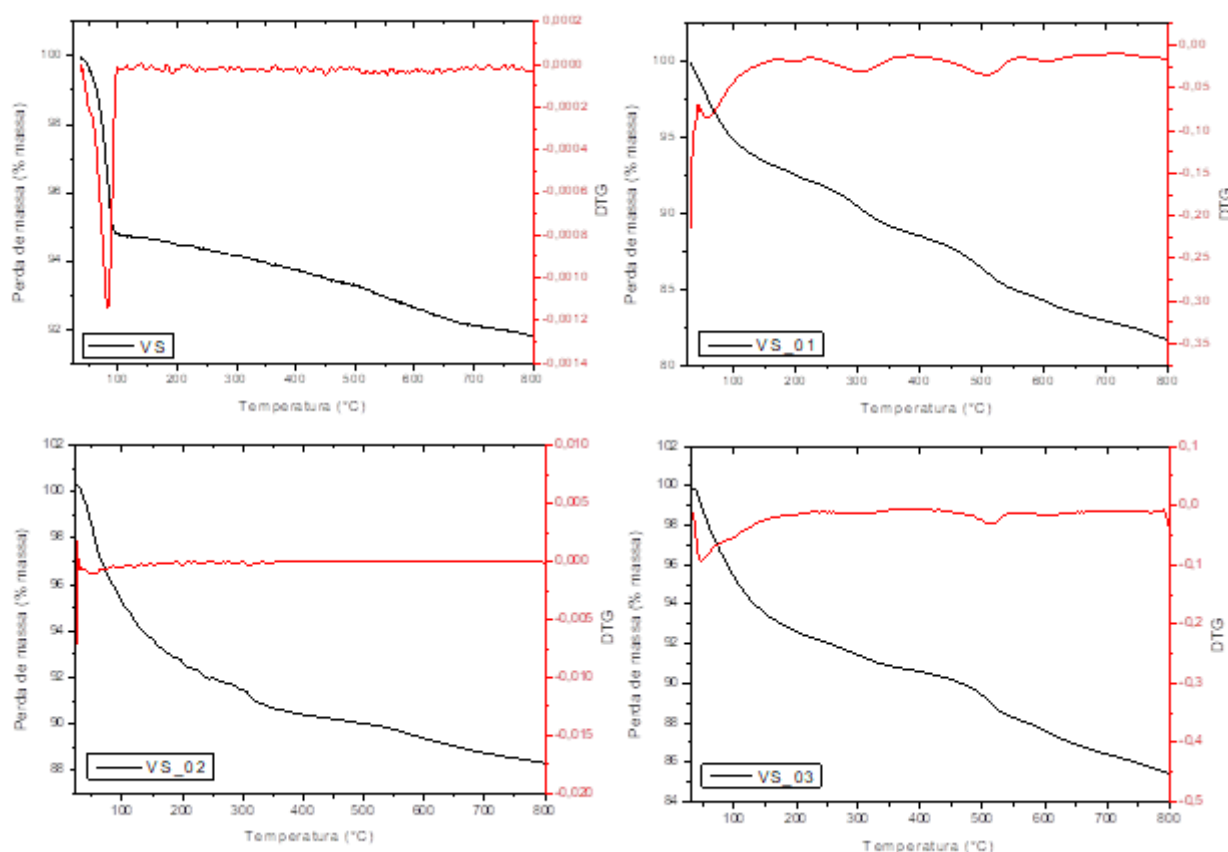
Figura 5-32 - Curvas termogravimétricas da VNb.



A Figura 5.33 apresenta as curvas termogravimétricas da vermiculita organofilizada com SDS e dos catalisadores VS_01, VS_02 e VS_03. Na Tabela 5.6 estão apresentados os valores de perda de massa com relação ao respectivo evento para a vermiculita pura e organofílica, bem como para os catalisadores à base de vermiculita e SDS.

A curva termogravimétrica da VS apresenta dois eventos de perda de massa, sendo o primeiro e mais pronunciado na faixa de 29 – 139 °C, correspondente a perda das moléculas de água adsorvidas na superfície do material, bem como a decomposição térmica do SDS, que de acordo com a literatura acontece até 213 °C (Yu et al., 2011). A perda de massa na faixa de temperatura de 300 - 400 °C é caracterizado pela eliminação dos grupos sulfônicos (Lakshmi et al., 2005).

Figura 5-33 - Curvas termogravimétricas dos sólidos VS, VS_01, VS_02 e VS_03.



Observa-se pela Tabela 5.7 que a porcentagem de perda de massa na vermiculita pura é semelhante a perda após a organofuncionalização com SDS. Esse comportamento é o oposto ao observado quando a organofilização é realizada com o CTAB (Miranda,

2019). De acordo com a literatura, o primeiro evento de perda de massa, relacionada à água é menos evidente na vermiculita organofílica, quando comparada com a vermiculita pura, isso porque a incorporação dos surfactantes tende a diminuir o caráter hidrofílico das argilas (Moslemizadeh et al., 2016; SANTOS et al., 2018; Brito, 2019). Entretanto esse comportamento não é observado para a VS, indicando que o SDS não promoveu esse efeito na vermiculita.

Tabela 5-9 - Etapas de perda de massas obtidas por termogravimetria da vermiculita e seus derivados modificados com SDS.

Amostras	Eventos	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Perda de massa total (%)
V	I	22 - 102	10,2	11,3
	II	494 - 766	1,1	
VNb	I	22 - 113	3,4	13,0
	II	225 - 322	5,4	
	III	386 - 653	2,9	
	IV	667 - 698	1,3	
VS	I	29 - 139	8,6	10,5
	II	352 - 498	1,9	
VS_01	I	31 - 176	7,1	16,5
	II	207 - 362	4,2	
	III	413 - 607	5,2	
VS_02	I	25 - 251	9,2	10,3
	II	305 - 370	1,1	
VS_03	I	25 - 262	8,4	13,7
	II	309 - 387	2,2	
	III	437 - 624	3,1	

Fonte: Dados da pesquisa

Para os catalisadores VS_01, VS_02 e VS_03 observou-se que o primeiro evento de perda de massa foi o maior, o que possivelmente está associado a perda tanto das moléculas de água adsorvida na superfície do material por meio de ligações de hidrogênio e à água de coordenação encontrada no seu espaço interlamelar, quanto a decomposição térmica do

SDS que acontecem na mesma faixa de temperatura e podem se apresentar de forma sobreposta. O segundo evento de perda de massa entre cerca de 210 – 390°C deve estar associado a eliminação dos grupos sulfônicos provenientes do surfactante (Lakshmi et al., 2005; Yu et al., 2011). A perda de massa total dos catalisadores VS são significativamente menores que as perdas totais dos catalisadores VC estudadas em trabalho anterior (Miranda, 2019).

5.2.5 Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)

Para determinar se a inserção de surfactantes afeta o tamanho das partículas da vermiculita e dos catalisadores derivados foram feitas análises DLS dos materiais puros e organofilizados com CTAB e SDS, além dos materiais naturais impregnados com ácido nióbio. Os resultados estão descritos na Tabela 5.8.

Tabela 5-10 - Resultados de DLS para vermiculita pura, modificada com nióbio e organofilizada com CTAB e SDS.

Sólidos	Tamanho de partícula (nm)			
	VC	VS	V	VNb
	1265	1578	1654	1650
01		1554		
02		1525		
03		1548		

Fonte: Dados da pesquisa

A partir dos resultados de DLS podemos observar que a vermiculita modificada com ácido nióbio mantém praticamente o tamanho de partícula da vermiculita pura. Na vermiculita modificada com SDS houve uma redução de 76nm no tamanho da partícula. A análise da vermiculita modificada com CTAB foi feita para fins de comparação e apresentou redução de 389nm no tamanho de partícula, ambas relacionadas ao tamanho de partícula da vermiculita pura.

Para os catalisadores VS_01, VS_02 e VS_03 os resultados de tamanho de partícula foram similares aos da vermiculita organofilizada com SDS.

A literatura é ampla ao estabelecer que o tamanho de partícula está diretamente relacionado ao bom desempenho da atividade catalítica (Salgado and Gonzalez, 2003; Ribeiro and Souza, 2011), devido ao aumento da área superficial ou de contato do catalisador com o meio, aumentando a eficiência da atividade catalítica. Sendo assim, tal

resultado seria uma das motivações que os materiais modificados com CTAB estudados em trabalhos anteriores (Miranda, 2019) apresentaram melhores resultados que os modificados com SDS avaliados no presente estudo.

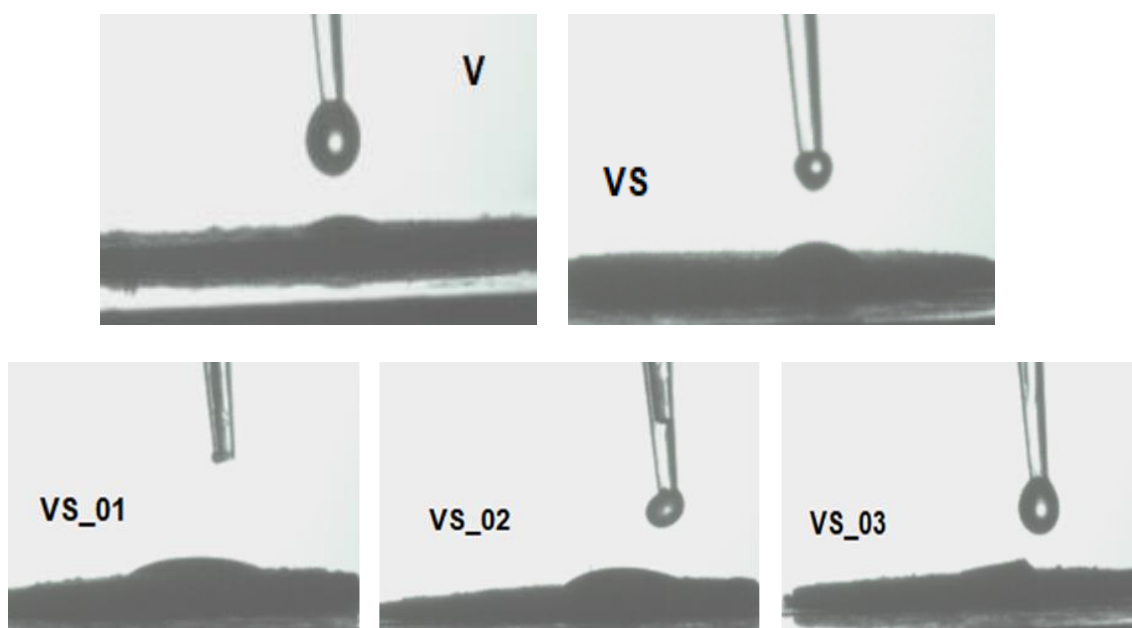
5.2.6 Teste de hidrofobicidade

Importante característica dos materiais, o grau de hidrofobicidade, é um resultado eficiente para compreender os resultados dos catalisadores frente aos testes catalíticos. A molhabilidade está relacionada com a tendência que um líquido tem de se espalhar ou não por uma determinada superfície e o ângulo (θ) é o ângulo de contato que é medido entre a superfície sólida e a tangente formada na superfície do líquido (FENG et al., 2002; Ellinas et al., 2017; Brito, 2019).

O ângulo de contato na faixa $30^\circ < \theta < 90^\circ$ sugere a existência de propriedade hidrofóbica e hidrofílica, conferindo aos catalisadores caráter anfifílico (Binks, 2002; Chevalier and Bolzinger, 2013; Souza et al., 2015).

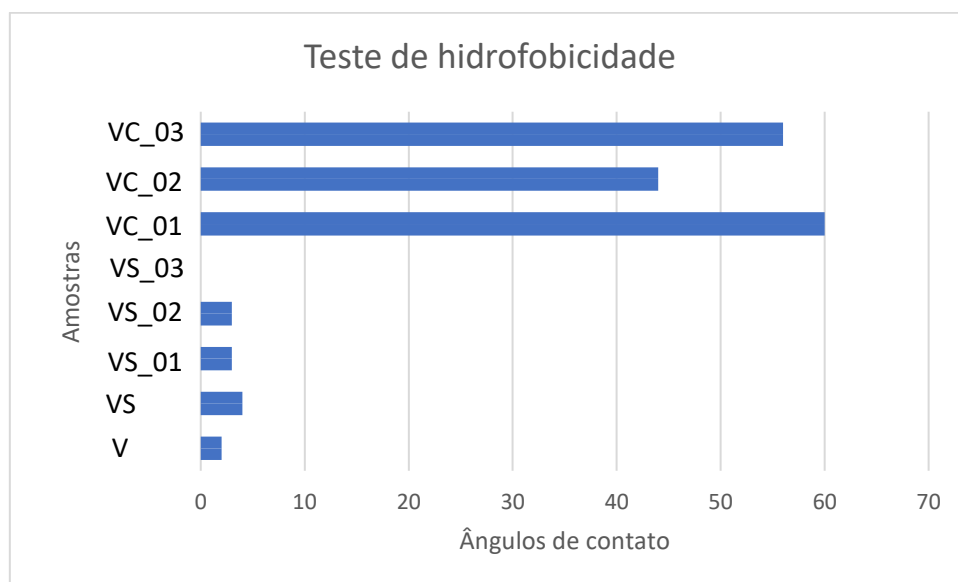
Observa-se nos testes de molhabilidade para as amostras de vermiculita e vermiculita organofilizada com SDS, apresentados na Figura 5.34, bem como nos testes para as amostras dos catalisadores VS_01, VS_02 e VS_03, que todas apresentam características de materiais com superfície superhidrofílica (ângulo de contato menor que 10°), apresentando quase que totalmente a absorção da gota de água (Brito, 2019).

Figura 5-34 - Teste hidrofobicidade para a V, VS, VS_01, VS_02 e VS_03



Na Figura 5.35 estão resumidos os valores dos ângulos de contato para as amostras em estudo e para as amostras obtidas em estudos anteriores a critério de comparação.

Figura 5-35 - Valores de ângulos de contato das amostras a base de vermiculita



Fonte: Dados da pesquisa

Esses resultados sugerem que a organofilização das amostras de vermiculita com o SDS não promoveu mudança significativa na superfície dos materiais, no que se refere a sua característica hidrofílica, diferentemente da organofilização com CTAB, que promoveu um aumento da hidrofobicidade da superfície, levando a maiores ângulos de contato, sugerindo uma superfície de caráter anfifílico.

O Balanço Hidrofílico-Lipofílico (BHL), conceituado por Griffin como uma metodologia para quantificar os efeitos das contribuições causadas pela parte polar e apolar dos surfactantes, é outra característica importante deles. Os surfactantes podem ser classificados quanto ao balanço hidrofílico-lipofílico a partir de sua estrutura molecular, ou melhor, seus grupamentos lipofílicos e hidrofílicos (Vieira, 2017). Os surfactantes mais hidrofóbicos apresentam um baixo valor de BHL, sendo solúveis em óleo, enquanto os compostos com elevado valor de BHL, como o dodecil sulfato de sódio (SDS), possuem um caráter hidrofílico mais pronunciado, sendo solúveis em água (Araújo, 2006). Essa característica do SDS auxilia na compreensão do seu processo de organofilização na vermiculita, uma vez que ele a mantém com características hidrofílicas.

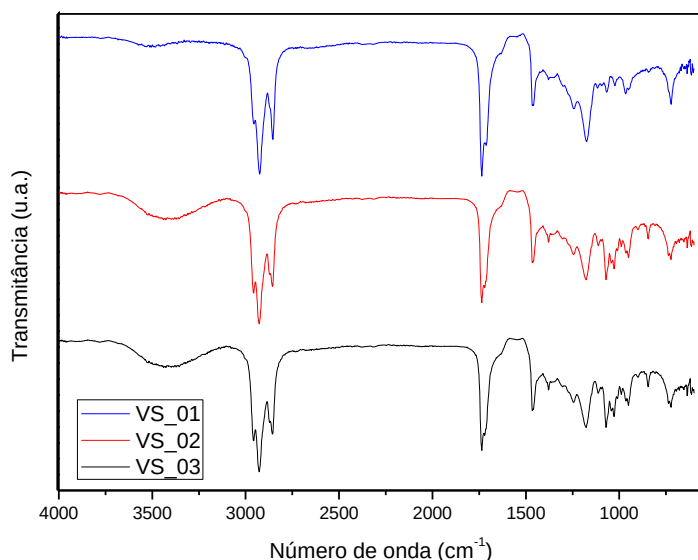
5.2.7 Testes de esterificação

A partir de resultados obtidos em trabalhos anteriores sabe-se que catalisadores anfifílicos, que foram organofilizados com CTAB, suportados em vermiculita e com fase ativa de ácido nióbico, sintetizados pelas rotas 2 e 3 apresentadas no Capítulo III, apresentam excelente atividade catalítica frente as reações de esterificação com rendimentos que chegam em torno de 82% e 97%, respectivamente. Os catalisadores com a composição mencionada, sintetizados pela rota 1 não apresentaram atividade catalítica frente a reação (Miranda, 2019).

A partir da análise do espectro de FTIR do ácido oleico e dos produtos podemos observar a formação do oleato de butila e, associando o perfil do espectro com os resultados da análise titulométrica, podemos inferir sobre a capacidade catalítica do material em estudo, como já discutido anteriormente.

O sistema VS, onde a vermiculita foi modificada com o surfactante aniônico SDS, demonstrou não ter atividade catalítica frente a reação em estudo. Os valores de conversão obtidos foram de 1,47% para VS_01, 2,86% para VS_02 e 5,1% para VS_03, sendo equivalentes ao resultado da atividade da vermiculita pura. Os espectros de FTIR estão apresentados na Figura 5.36.

Figura 5-36 - Espectros de FTIR para sistema VS.



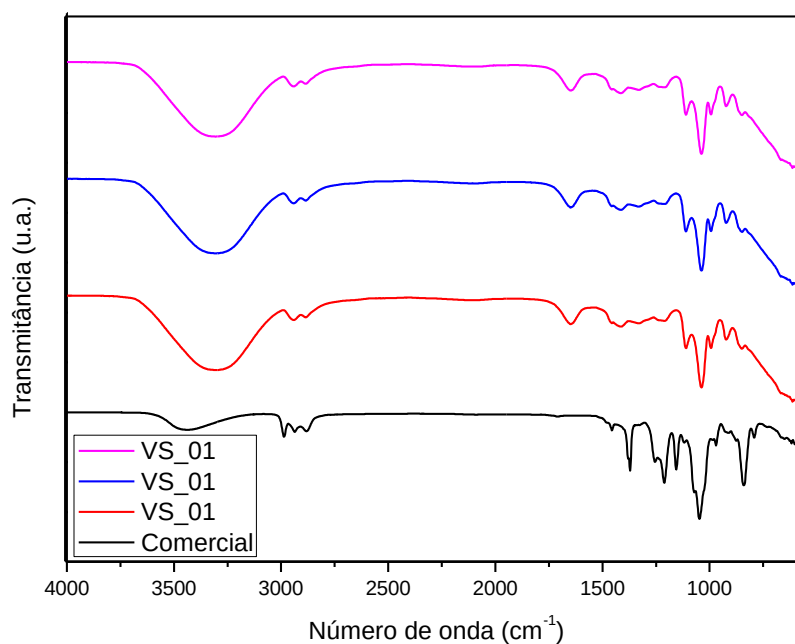
A alta hidrofiliçidade dos catalisadores obtidos utilizando o surfactante SDS sugerem uma dificuldade na sua utilização em sistemas onde a captação de água por parte do catalizador seria necessária ou ainda em sistemas bifásicos. O fato do ácido nióbico se formar na solução e apenas posteriormente se depositar na superfície como sugerem os

dados de PCZ e o elevado tamanho de partícula com relação as amostras modificadas com CTAB podem justificar os resultados não satisfatórios para essa reação.

5.2.8 Testes de cetalização

Os testes de cetalização foram realizados com os catalisadores VS_01, VS_02 e VS_03. 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). Em seguida para confirmar a formação ou não do solketal foram feitas análises de FTIR, os resultados estão apresentados na Figura 5.37.

Figura 5-37 - Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier – FTIR dos produtos reacionais e do solketal comercial



Para o sistema VS, os catalisadores VS_01, VS_02 e VS_03 não levaram a formação do solketal, apresentando 2,1%, 1,6% e 4,1% de conversão, simultaneamente. Assim como nas reações de esterificação, nenhum catalisador do sistema VS foi eficiente na reação de cetalização.

5.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta seção, será apresentado um compilado dos resultados obtidos até o momento, com o objetivo de avaliar a influência das variáveis de síntese no produto final. Serão analisados os impactos dos diferentes suportes, vermiculita e bentonita, dois argilominerais amplamente estudados em processos catalíticos devido às suas propriedades estruturais e químicas. Apesar de ambas serem filossilicatos do tipo 2:1, estas possuem composições químicas e estruturas cristalinas distintas, apresentando diferenças em propriedades físico-químicas, como área superficial, capacidade de troca catiônica e comportamento térmico, desempenham um papel crucial no desempenho de cada material (Brigatti et al., 2013; Jayrajsinh et al., 2017; França, 2021).

A comparação de resultados de caracterizações e testes catalíticos de materiais organofilizados com CTAB (brometo de cetiltrimetilamônio) e SDS (dodecil sulfato de sódio) permite entender como diferentes agentes surfactantes impactam as propriedades e o desempenho catalítico dos materiais. O CTAB, um surfactante catiônico, e o SDS, um surfactante aniônico, interagem de formas distintas com a superfície dos materiais (Felipe and Dias, 2017; Brito, 2019), o que pode influenciar fatores como a morfologia, área de superfície específica e estabilidade térmica dos compostos organofilizados. Nos testes catalíticos, as variações nas propriedades físico-químicas, causadas pelo tipo de surfactante utilizado, refletem-se na eficiência e na seletividade do material em reações específicas. Essa comparação é fundamental para identificar quais modificações estruturais proporcionam maior atividade catalítica, auxiliando no desenvolvimento de materiais com melhores desempenhos em processos industriais.

Analisando os resultados de DRX dos catalisadores organofilizados com CTAB e SDS podemos observar que tanto para vermiculita quanto para bentonita, a organofilização com CTAB levou a um aumento no espaçamento basal quando comparadas aos materiais naturais, sendo esse aumento mais pronunciado na vermiculita, como pode ser observado na Tabela 5.9.

Nos argilominerais organofilizados com SDS observou-se uma diminuição do espaçamento basal na vermiculita e um discreto aumento na bentonita.

Tabela 5-11 - Espaçamento basal nos argilominerais modificados com surfactantes CTAB e SDS.

	EPAÇAMENTO BASAL, nm		
	-	C	S
V	1,48	4,02*	1,02
B	1,19	2,0	1,22

Fonte: Dados da pesquisa

* Dados de trabalho anterior.

Os catalisadores à base de vermiculita e bentonita modificados com o CTAB levaram a um aumento no espaçamento basal para quase todos os catalisadores analisados (Tabela 5.10), com exceção do VC_01, que teve diminuição no espaçamento basal, indicando uma eficiente intercalação do surfactante na região interlamelar dos argilominerais. Esse resultado, associado a rota de síntese, pode justificar a alta atividade catalítica dos catalisadores VC_02 e VC_03 (Miranda, 2019) e de BC_02 e BC_03.

Tabela 5-12 - Espaçamento basal nos argilominerais modificados com surfactantes CTAB e SDS.

Rotas	Espaçamento Basal, nm		
	01	02	03
VS	1,0	1,03	0,98
BS	1,23	1,23	1,23
VC	1,03	3,96	3,97
BC	1,81	1,52	2,0

Fonte: Dados da pesquisa

Para o conjunto de catalisadores de vermiculita organofilizada com SDS houve diminuição no espaçamento basal para todos os catalisadores em relação a vermiculita natural. Os catalisadores de bentonita organofilizada com SDS apresentou um discreto aumento no espaçamento basal. Para os dois grupos de catalisadores, os valores indicam que não houve intercalação eficiente do SDS na região interlamelar dos argilominerais. Essa não intercalação pode sugerir que em ambos os sistemas o surfactante SDS pode ter tido interação preferencial com a superfície dos argilominerais e com os sítios ativos de nióbio, podendo ter causado obstrução, o que justificaria a baixa atividade catalítica de

todos os sistemas modificados com esse surfactante. Esse resultado infere que a modificação dos argilominerais com SDS não é eficiente diante das reações via catálise ácida testadas nesse estudo.

Quando observamos as cargas superficiais da vermiculita e da bentonita modificada com CTAB e SDS, percebemos um padrão similar. Em ambos os argilominerais, o CTAB promoveu uma mudança na carga superficial passando de negativa para positiva, corroborando com a literatura (Ma et al., 2011; Tunç et al., 2012), que reporta que o aumento da concentração desse surfactante no sólido faz com que ele adquira superfícies cada vez mais positivas. Já as superfícies organofilizadas com SDS não tiveram alteração na carga superficial, ou seja, manteve-se negativa em toda faixa de pH, o que é um comportamento esperado, uma vez que o SDS é um surfactante aniônico.

A literatura destaca amplamente que o tamanho de partícula influencia diretamente o desempenho da atividade catalítica (Salgado and Gonzalez, 2003; Ribeiro and Souza, 2011). Esse efeito ocorre porque partículas menores aumentam a área superficial disponível ou o contato do catalisador com o meio, promovendo uma maior eficiência nas reações catalíticas. Essa relação entre a redução do tamanho de partícula e o aumento da atividade catalítica é fundamental para o desenvolvimento de catalisadores mais eficazes, especialmente em aplicações onde a maximização da área de contato é essencial para a eficiência do processo.

As partículas dos catalisadores modificados com CTAB foram menores que os catalisadores modificados com SDS, o que pode ter influenciado, junto com outros parâmetros, no desempenho catalítico.

A vermiculita e a bentonita puras são superfícies altamente hidrofílicas, e a organofilização, para esse estudo, busca uma superfície de caráter anfifílico, uma vez que são trabalhados sistemas onde a diferença de polaridade no meio reacional é uma característica importante.

A vermiculita modificada com CTAB apresentou caráter anfifílico, enquanto a modificada com SDS apresentou caráter hidrofílico, o que pode influenciar na baixa atividade catalítica. Para a bentonita, tanto a modificação com CTAB quanto com SDS levaram a superfícies mais hidrofóbicas que a de origem. Os resultados das medidas de ângulo de contato estão apresentados na Tabela 5.11.

Tabela 5-13 – Medidas de ângulo de contato dos materiais.

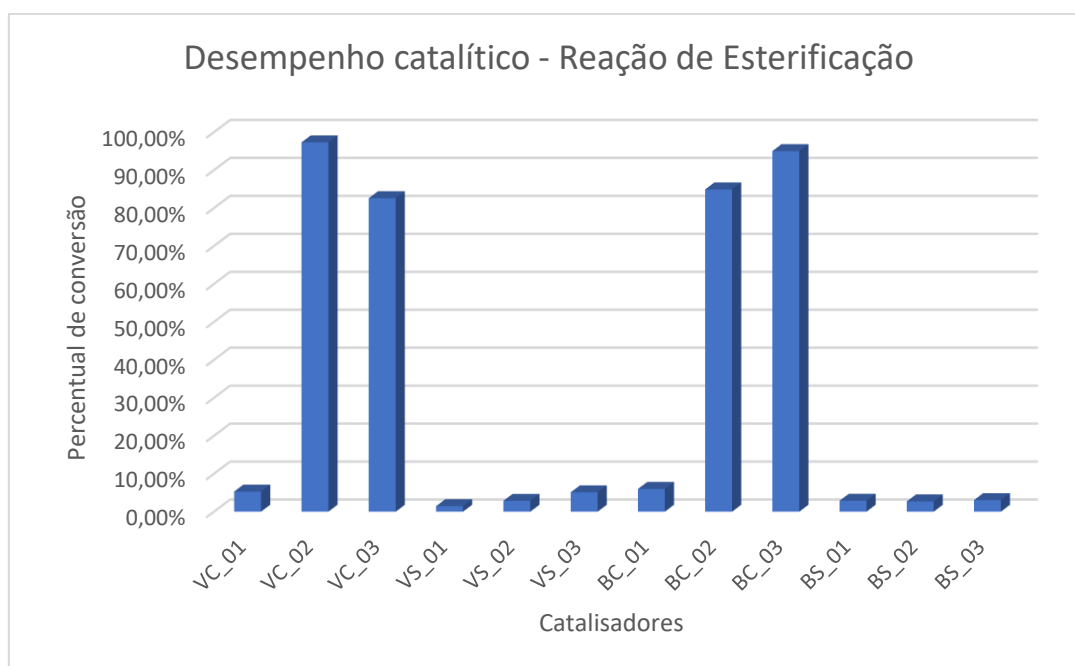
Sólidos	Ângulo de contato (°)		
	VC	VS	V
	48	4	2
01	60	3	
02	44	3	
03	56	0	
Sólidos	BC	BS	B
	70	82	0
01	48	48	
02	35	79	
03	112	82	

Fonte: Dados da pesquisa

Nas amostras de catalisadores à base de bentonita, observa-se que a quantidade percentual de nióbio impregnado é maior em comparação com as amostras modificadas com SDS que nas modificadas com CTAB. No entanto, ao analisar os resultados catalíticos e considerar outros parâmetros, sugere-se que o nióbio pode estar interagindo com o surfactante de forma a obstruir os sítios ácidos ativos. Essa interação possivelmente impede que o nióbio se posicione na região interlamelar da estrutura da bentonita, o que poderia reduzir a acessibilidade aos sítios catalíticos e, conseqüentemente, afetar a eficiência da atividade catalítica do material.

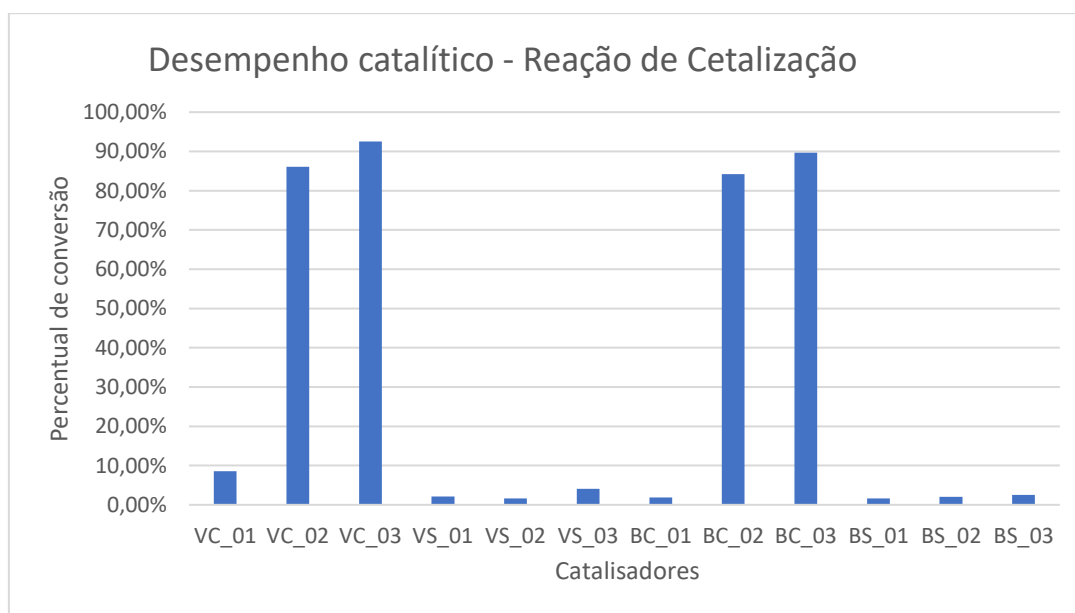
Na atividade catalítica, foram observados padrões similares para as duas reações estudadas, esterificação e cetalização, uma vez que os catalisadores que apresentaram resultados satisfatórios em uma reproduziram o desempenho na outra, reproduzindo também os resultados de baixa eficiência catalítica. Tanto os catalisadores de vermiculita quanto de bentonita modificados com CTAB, sintetizados pelas rotas 2 e 3, apresentaram alto desempenho catalítico frente as duas reações estudadas, enquanto o sintetizado pela rota 1 não apresentou atividade catalítica. Já nenhum dos catalisadores sintetizados com SDS apresentaram atividade catalítica satisfatória. Os resultados das reações de esterificação estão apresentados na Figura 5.38, por sua vez os resultados das reações de cetalização estão apresentados na Figura 5.39.

Figura 5-38 - Desempenho catalítico dos materiais na reação de esterificação



Fonte: Elaborado pela autora

Figura 5-39 - Desempenho catalítico dos materiais na reação de cetilização



Fonte: Elaborado pela autora

Com base nos resultados dos testes catalíticos podemos inferir que o surfactante influencia diretamente na atividade catalítica do material. A vermiculita e a bentonita, apesar de suas diferentes características, apresentaram comportamento similares ao serem

organofilizadas com CTAB e SDS, levando a características que podem estar diretamente relacionada ao desempenho catalítico, como o maior espaçamento interlamelar nos materiais com CTAB, indicando intercalação do surfactante nesses materiais enquanto com SDS esse comportamento não foi observado, podendo, pela falta de interação com a região interlamelar, ter tido preferência de interação com os sítios ativos de nióbio superficiais, inibindo a sua atividade catalítica.

É perceptível que a rota de síntese influencia nas características do material. A proposta de interação leva a inferir que quando a carga superficial é positiva, ao utilizar uma fonte de nióbio aniônica, como o oxalato amoniacal de nióbio, ocorra inicialmente uma interação do precursor com a superfície e posterior hidrólise e formação do $\text{NbO}_2\text{OH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Neste caso a formação do ácido nióbico ocorre na superfície do suporte, proporcionando uma maior distribuição da fase ativa, e consequentemente mais sítios ácidos estariam disponíveis.

Tanto a vermiculita quanto a bentonita, ao serem modificadas com CTAB apresentaram essa mudança na carga superficial. Comportamento esse não observado com o SDS, como esperado pela característica do próprio surfactante. Quando a rota de síntese utilizada é a *one pot*, a carga superficial do argilomineral é negativa, bem como após a organofilização com SDS, e sendo a fonte de nióbio aniônica, a hidrólise e formação do ácido nióbico ocorre em solução e posteriormente se deposita sobre o suporte, e ao se depositar na superfície não teria uma boa distribuição da fase ativa, e consequentemente seria menos eficiente nas reações catalíticas.

Capítulo V – Considerações finais e perspectivas.

6.1 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram sintetizados e avaliados materiais catalíticos utilizando vermiculita e bentonita organofílicas como suportes para o ácido nióbio. As argilas foram modificadas com surfactantes CTAB e SDS por três rotas de síntese distintas, resultando em sistemas híbridos com diferentes características estruturais e químicas. Esses materiais foram aplicados em reações de esterificação do ácido oleico e cetalização do glicerol, com o objetivo de verificar a influência das modificações e rotas de síntese na atividade catalítica.

Os resultados mostraram que, para ambas as argilas, apenas aquelas organofilizadas com CTAB apresentaram atividade catalítica significativa nas reações investigadas. Essa diferença pode ser atribuída à capacidade do CTAB de modificar as propriedades de superfície das argilas, tornando-as mais adequadas para interagir com as moléculas reagentes e favorecer a formação dos produtos de interesse. A escolha do surfactante e da rota de síntese demonstrou ser crucial para a obtenção de materiais eficientes e seletivos.

Os sólidos de bentonita modificados com CTAB obtidos pelas rotas 2 (BC_02) e 3 (BC_03) apresentaram, nas reações de esterificação, 84,9% e 95% de conversão do ácido oleico em oleato de butila, respectivamente, demonstrando serem excelentes catalisadores para a referida reação. Nas reações de cetalização os mesmos catalisadores apresentaram 84,2% e 89,7% de conversão do glicerol em solketal, respectivamente.

Os catalisadores modificados com SDS, tanto de bentonita quanto de vermiculita, obtidos pelas três rotas de síntese propostas não apresentaram atividade catalítica frente as duas reações estudadas neste trabalho.

A aplicação desses materiais híbridos em reações de importância industrial, como a esterificação e a cetalização, reforça o potencial das argilas organofilizadas como suportes catalíticos sustentáveis e versáteis. Além disso, este estudo contribui para o entendimento das interações entre surfactantes, argilas e espécies catalíticas, oferecendo subsídios para o desenvolvimento de novos materiais otimizados para aplicações químicas específicas.

Portanto, a presente tese abre caminho para futuras investigações sobre o uso de surfactantes e argilas em catálise heterogênea, incentivando a exploração de condições de síntese alternativas e a aplicação em outras reações de relevância tecnológica e ambiental.

6.2 PERSPECTIVAS FUTURAS

A presente pesquisa trouxe contribuições importantes para o desenvolvimento de materiais catalíticos híbridos baseados em argilas modificadas, abrindo diversas possibilidades para trabalhos futuros. Dentre as principais perspectivas, destacam-se:

- **Exploração de Novos Surfactantes e Métodos de Modificação:** Ampliar o estudo para incluir outros surfactantes catiônicos, aniônicos e não iônicos, bem como explorar métodos de funcionalização mais avançados, como técnicas de grafting e modificação química direcionada, visando otimizar ainda mais a atividade catalítica.
- **Investigações Mecanísticas:** Realizar estudos detalhados sobre os mecanismos de interação entre o ácido nióico e os surfactantes nas diferentes superfícies das argilas, utilizando técnicas como espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), análise térmica (TGA-DSC) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM).
- **Ampliação das Reações Catalíticas:** Testar os materiais em outras reações de interesse industrial, como transesterificação, hidrogenação seletiva e oxidação de compostos orgânicos, avaliando sua versatilidade e eficiência em diferentes contextos reacionais.
- **Desempenho em Condições Reais:** Avaliar o desempenho dos catalisadores em sistemas contínuos ou em reatores de fluxo, que simulam condições industriais, considerando a estabilidade, a reciclabilidade e o impacto econômico dos materiais desenvolvidos.
- **Incorporação em Sistemas Híbridos:** Investigar a integração dos catalisadores em sistemas híbridos, como membranas catalíticas, suportes poliméricos ou compósitos multifuncionais, para melhorar a seletividade e eficiência em aplicações específicas.
- **Estudos de Sustentabilidade:** Analisar o impacto ambiental dos processos de síntese e uso dos catalisadores, incluindo a possibilidade de reutilização das argilas após os ciclos catalíticos e a aplicação de conceitos de economia circular.

REFERÊNCIAS

- Agrawal, K., Verma, P., 2020. Chapter 3 - Degradation and detoxification of waste via bioremediation: a step toward sustainable environment, in: SHAH, M.P., RODRIGUEZ-COUTO, S., ŞENGÖR, S.S. (Eds.), *Emerging Technologies in Environmental Bioremediation*. Elsevier, Amsterdam, Holanda, pp. 67–83. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819860-5.00003-1>
- Ali, M.A., Moromi, S.K., Touchy, A.S., Shimizu, K.I., 2016. Direct Synthesis of Cyclic Imides from Carboxylic Anhydrides and Amines by Nb₂O₅ as a Water-Tolerant Lewis Acid Catalyst. *ChemCatChem*. <https://doi.org/10.1002/cctc.201501172>
- Ali, Md. Ayub, Siddiki, S.M.A.H., Kon, K., & Shimizu, K., 2015. A Heterogeneous Niobium(V) Oxide Catalyst for the Direct Amidation of Esters. *ChemCatChem* 7, 2705–2710. <https://doi.org/doi: 10.1002/cctc.201500601>
- Ali, M.A., Siddiki, S.M.A.H., Kon, K., Hasegawa, J., Shimizu, K., 2014. Versatile and sustainable synthesis of cyclic imides from dicarboxylic acids and amines by Nb₂O₅ as a base-tolerant heterogeneous lewis acid catalyst. *Chem. - A Eur. J.* 20, 14256–14260. <https://doi.org/10.1002/chem.201404538>
- Ali, Md. A., Siddiki, S.M.A.H., Onodera, W., Kon, K., & Shimizu, K., 2015. Amidation of Carboxylic Acids with Amines by Nb O as a Reusable Lewis Acid Catalyst. *ChemCatChem* 7, 3555–3561. <https://doi.org/doi: 10.1002/cctc.201500672>
- Ali, M.S., Mohamed Ariff, A.H., Jaafar, C.N.A., Tahir, S.M., Mazlan, N., Maori, K.A., Naser, H., 2017. Factors Affecting the Porosity and Mechanical Properties of Porous Ceramic Composite Materials. *Encycl. Mater. Compos.* 2, 66–115. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.10131-6>
- Ali, R.F., Nazemi, A.H., Gates, B.D., 2017. Surfactant Controlled Growth of Niobium Oxide Nanorods. *Cryst. Growth Des.* 17, 4637–4646. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00500>
- Alves, J.L., Rosa, P. de T.V. e., Morales, A.R., 2017. Evaluation of organic modification of montmorillonite with ionic and nonionic surfactants. *Appl. Clay Sci.* 150, 23–33. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.09.001>
- Araújo, J.M.A., 2006. *Química de alimentos : teoria e prática / Food chemistry : theory and practice*, 3. ed. ed. BR67.1, Viçosa.
- Araújo, M.J.S.M., 2016. Síntese, caracterização e avaliação catalítica de compósitos de nióbio/argila em reações de oxidação. Universidade Federal do Rio Grande do

Norte.

- Bach, D., Störmer, H., Schneider, R., Gerthsen, D., Verbeeck, J., 2006. EELS investigations of different niobium oxide phases. *Microsc. Microanal.* 12, 416–423. <https://doi.org/10.1017/S1431927606060521>
- 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., 2008. Effects of niobium addition on ZSM-5 studied by thermal and spectroscopy methods. *Microporous Mesoporous Mater.* 109, 485–493. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.05.050>
- Baruel, A.F., Dutra, R.C.L., Baldan, M.R., Lopes, C.M.A., Cassu, S.N., 2018. Organofilização e silanização de argila bentonita. *Quim. Nova* 41, 134–139.
- Batista, L.M.B., 2014. Características estruturais e fotocatalíticas do compósito oxihidróxido de nióbio / vermiculita.
- Bel Hadjltaief, H., Ben Ameer, S., Da Costa, P., Ben Zina, M., Elena Galvez, M., 2018. Photocatalytic decolorization of cationic and anionic dyes over ZnO nanoparticle immobilized on natural Tunisian clay. *Appl. Clay Sci.* 152, 148–157. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.11.008>
- Bergaya, F., Beneke, K., Berry, R.W., Lagaly, G., Tankersley, K.B., 2013a. *Clay Science*, 2nd ed, Handbook of Clay Science. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-098258-8.00028-6>
- Bergaya, F., Detellier, C., Lambert, J.F., Lagaly, G., 2013b. Introduction to clay-polymer nanocomposites (CPN), 2nd ed, *Developments in Clay Science*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00020-1>
- Bhattacharjee, S., 2016. DLS and zeta potential - What they are and what they are not? *J. Control. Release* 235, 337–351. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.06.017>
- Binks, B.P., 2002. Particles as surfactants - similarities and differences. *Colloid Interface Sci.* 7, 21–41.
- Brigatti, M.F., Galán, E., Theng, B.K.G., Bergaya, F., Lagaly, G., 2013. *Structure and Mineralogy of Clay Minerals*, *Developments in Clay Science*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00002-X>
- Brito, D.F., 2019. Bentonitas modificadas com organocátions, metais de transição e silano aplicadas como adsorventes para corantes aniônicos e como materiais hidrofóbicos. Universidade Federal da Paraíba.
- Brito, D.F., Edson, C.S.F., Fonseca, M.G., Jaber, M., 2018. Organophilic bentonites obtained by microwave heating as adsorbents for anionic dyes. *J. Environ. Chem.*

- Eng. 6, 7080–7090. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.006>
- Brum, S.S., Santos, V.C. dos, Destro, P., Guerreiro, M.C., 2011. Esterification of fatty acids using sulfated zirconia and composites activated carbon / sulfated zirconia catalysts. *Quim. Nova* 34, 1511–1516. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000900006>
- Busca, G., 2007. Acid catalysts in industrial hydrocarbon chemistry. *Chem. Rev.* 107, 5366–5410. <https://doi.org/10.1021/cr068042e>
- C. García-Sancho, J.M. Rubio-Caballero, J.M. Mérida-Robles, R. Moreno-Tost, J. Santamaría-González, P.M.-T., 2014. Structure and Acid Catalysis of Mesoporous Nb₂O₅·nH₂O. *Catal. Today* 234, 119–124.
- Cao, G., Gao, M., Shen, T., Zhao, B., Zeng, H., 2019. Comparison between Asymmetric and Symmetric Gemini Surfactant-Modified Novel Organo-vermiculites for Removal of Phenols. *Ind. Eng. Chem. Res.* 58, 12927–12938. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02997>
- Caputo, F., Clogston, J., Calzolari, L., Rösslein, M., Prina-Mello, A., 2019. Measuring particle size distribution of nanoparticle enabled medicinal products, the joint view of EUNCL and NCI-NCL. A step by step approach combining orthogonal measurements with increasing complexity. *J. Control. Release.* <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2019.02.030>
- Carniti, P., Gervasini, A., Marzo, M., 2010. Silica-niobia oxides as viable acid catalysts in water: Effective vs. intrinsic acidity. *Catal. Today* 152, 42–47. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.07.111>
- Cavalcanti, G.R.S., Fonseca, M.G., da Silva Filho, E.C., Jaber, M., 2019. Thiabendazole/bentonites hybrids as controlled release systems. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* 176, 249–255. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.12.030>
- Chagas, P., Oliveira, H.S., Mambrini, R., Le Hyaric, M., De Almeida, M. V., Oliveira, L.C.A., 2013. A novel hydrofobic niobium oxyhydroxide as catalyst: Selective cyclohexene oxidation to epoxide. *Appl. Catal. A Gen.* 454, 88–92. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.01.007>
- Chen, M., Zheng, S., Wu, S., Xu, G., 2010. Melting intercalation method to prepare lauric acid/organophilic montmorillonite shape-stabilized phase change material. *J. Wuhan Univ. Technol. Sci. Ed.* 25, 674–677. <https://doi.org/10.1007/s11595-010-0068-1>
- Chevalier, Y., Bolzinger, M., 2013. Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 439, 23–34.

- <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.02.054>
- Chhabra, T., Krishnan, V., 2023. Nanoarchitectonics of niobium (V) oxide with grafted sulfonic acid groups for solventless conversion of biomass derivatives to high carbon biofuel precursors. *Fuel* 341. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127713>
- Climent, M.J., Corma, A., Velty, A., 2004. Synthesis of hyacinth, vanilla, and blossom orange fragrances: The benefit of using zeolites and delaminated zeolites as catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* 263, 155–161. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.12.007>
- Cordeiro, C.S., Da Silva, F.R., Wypych, F., Ramos, L.P., 2011. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). *Quim. Nova* 34, 477–486. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000300021>
- Cristiano, E., Hu, Y.J., Siegfried, M., Kaplan, D., Nitsche, H., 2011. A comparison of point of zero charge measurement methodology. *Clays Clay Miner.* 59, 107–115. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2011.0590201>
- Da Silva, P.S.R.C., Tavares, M.I.B., 2013. Intercalação por Solução de Poliestireno de Alto Impacto em Montmorilonita Organofílica - Obtenção e Caracterização. *Polimeros* 23, 644–648. <https://doi.org/10.4322/polimeros.2013.047>
- Dabdoub, M.J., Bronzel, J.L., 2009. Biodeisel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. *Quim. Nova* 32, 776–792.
- Dallago, R.M., Baibich, I.M., Gigola, C., 2005. CATALISADOR Pd/ γ -Al₂O₃: EFEITO DO TAMANHO DE PARTÍCULA NA ATIVIDADE CATALÍTICA PARA COMBUSTÃO DO CH₄. *Quim. Nova* 28, 952–956.
- Daudt, N.F., Poozhikunnath, A., Yu, H., Bonville, L., Maric, R., 2020. Nano-sized Pt–NbO_x supported on TiN as cost-effective electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Mater. Renew. Sustain. Energy* 9. <https://doi.org/10.1007/s40243-020-00179-1>
- de Araújo, D.T., Vieira, G.J.L., Figueiredo, A.C.C., Farias, A.F.F., 2019. Importância da técnica de dispersão de luz dinâmica para a determinação de tamanho de partícula. *An. IV CONAPESC*.
- DE GENNES, P.G., 1985. Wetting: statics and dynamics. *Rev. Mod. Phys.* 57, 827–863. <https://doi.org/https://doi.org/10.1103/RevModPhys.57.827>
- de Oliveira, L.C.A., Costa, N.T., Pliego, J.R., Silva, A.C., de Souza, P.P., Patrício, P.S. de O., 2014. Amphiphilic niobium oxyhydroxide as a hybrid catalyst for sulfur removal from fuel in a biphasic system. *Appl. Catal. B Environ.* 147, 43–48.

- <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.08.003>
- de Paiva, E.J.M., Corazza, M.L., Sierakowski, M.R., Wärnå, J., Murzin, D.Y., Wypych, F., Salmi, T., 2015. Influence of two different alcohols in the esterification of fatty acids over layered zinc stearate/palmitate. *Bioresour. Technol.* 193, 337–344. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.06.079>
- Deutsch, J., Martin, A., Lieske, H., 2007. Investigations on heterogeneously catalysed condensations of glycerol to cyclic acetals. *J. Catal.* 245, 428–435. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.11.006>
- Dong, W., Pan, F., Wang, Y., Xiao, S., Wu, K., Xu, G.Q., Chen, W., 2017. Surfactant-free synthesis of hierarchical niobic acid microflowers assembled from ultrathin nanosheets with efficient photoactivities. *Appl. Surf. Sci.* 392, 514–522. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.085>
- DONG, Z.-Q., WANG, B.-J., MA, X., WEI, Y.-M., XU, Z.-L., 2015. FAS Grafted Electrospun Poly(vinyl alcohol) Nanofiber Membranes with Robust Superhydrophobicity for Membrane Distillation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7, 22652–22659. [https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acsami.5b07454](https://doi.org/10.1021/acsami.5b07454)
- dos Santos, A., Viante, M.F., Pochapski, D.J., Downs, A.J., Almeida, C.A.P., 2018. Enhanced removal of p-nitrophenol from aqueous media by montmorillonite clay modified with a cationic surfactant. *J. Hazard. Mater.* 355, 136–144. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.02.041>
- dos Santos, A.J., Sirés, I., Alves, A.P.M., Martínez-Huitle, C.A., Brillas, E., 2020. Vermiculite as heterogeneous catalyst in electrochemical Fenton-based processes: Application to the oxidation of Ponceau SS dye. *Chemosphere* 240. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124838>
- Dultz, S., An, J.H., Riebe, B., 2012. Organic cation exchanged montmorillonite and vermiculite as adsorbents for Cr(VI): Effect of layer charge on adsorption properties. *Appl. Clay Sci.* 67–68, 125–133. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.05.004>
- Duman, O., Tunç, S., 2008. Electrokinetic properties of vermiculite and expanded vermiculite: Effects of pH, clay concentration and mono- and multivalent electrolytes. *Sep. Sci. Technol.* 43, 3755–3776. <https://doi.org/10.1080/01496390802219109>
- Eblagon, K.M., Malaika, A., Ptaszynska, K., Pereira, M.F.R., 2020. Impact of Thermal Treatment of Nb₂O₅ on Its Performance in Glucose Dehydration to 5-Hydroxymethylfurfural in Water. *Nanomaterials* 10.

- <https://doi.org/10.3390/nano10091685>
- Eblagon, K.M., Malaika, A., Ptaszyńska, K., Pereira, M.F.R., Kozłowski, M., Figueiredo, J.L., 2023. Niobium oxide-phosphorylated carbon xerogel composites as solid acid catalysts for cascade conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF) in pure water. *Catal. Today* 418, 114070. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.114070>
- Ekhsan, J., Lee, S.L., Nur, H., 2014. Niobium oxide and phosphoric acid impregnated silica-titania as oxidative-acidic bifunctional catalyst. *Appl. Catal. A Gen.* 471, 142–148. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.11.041>
- Ellinas, K., Tserepi, A., Gogodiles, E., 2017. Durable superhydrophobic and superamphiphobic polymeric surfaces and their applications: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 250, 132–157. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.09.003>
- Esteves, A., Oliveira, L.C.A., Ramalho, T.C., Goncalves, M., Anastacio, A.S., Carvalho, H.W.P., 2008. New materials based on modified synthetic Nb₂O₅ as photocatalyst for oxidation of organic contaminants. *Catal. Commun.* 10, 330–332. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.09.012>
- Fan, W., Zhang, Q., Deng, W., Wang, Y., 2013. Niobic acid nanosheets synthesized by a simple hydrothermal method as efficient Brønsted acid catalysts. *Chem. Mater.* 25, 3277–3287. <https://doi.org/10.1021/cm400192q>
- Fatimah, I., Wang, S., Wulandari, D., 2011. ZnO/montmorillonite for photocatalytic and photochemical degradation of methylene blue. *Appl. Clay Sci.* 53, 553–560. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.05.001>
- Felipe, L. de O., Dias, S. de C., 2017. Surfactantes sintéticos e biossurfactantes : vantagens e desvantagens. *Química e Soc.* 39, 228–236. <https://doi.org/10.21577/0104-8899.20160079>
- Feng, J., Liu, M., Fu, L., Zhang, K., Xie, Z., Shi, D., Ma, X., 2020. Enhancement and mechanism of vermiculite thermal expansion modified by sodium ions. *RSC Adv.* 10, 7635–7642. <https://doi.org/10.1039/d0ra00223b>
- FENG, L., LI, S., LI, Y., LI, H., ZHANG, L., ZHAI, J., ZHU, D., 2002. SuperHydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial. *Advanced Materials. Adv. Mater.* 14, 1857–1860. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adma.200290020>
- Filho, F.G.R., Mélo, T.J.A., Rabello, M.S., Silva, S.M.L., 2005. Thermal stability of nanocomposites based on polypropylene and bentonite. *Polym. Degrad. Stab.* 89, 383–392. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.12.011>
- França, D. de B., 2021. Argilominerais modificados com sais de amônio e quitosana por

- reações em micro-ondas como adsorventes para diclofenaco de sódio. Universidade Federal da Paraíba.
- França, D.B., Alcântara, A.C.S., Silva-Filho, E.C., Fonseca, M.G., 2020. Bionanocompósitos poliméricos à base de montmorillonita – materiais de interesse contínuo. *Quim. Nova* 43, 1447–1462. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170602>
- Fuchigami, T., Kuroda, M., Nakamura, S., Haneda, M., Kakimoto, K.I., 2020. Spiky-shaped niobium pentoxide nano-Architecture: Highly stable and recoverable Lewis acid catalyst. *Nanotechnology* 31. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab8cf3>
- Gomes, G.J., Budke, M., Bittencourt, P., Zalazar, M.F., Arroyo, P.A., 2021. Melhoria catalítica da conversão de biomassa: Efeito da adição de mesoporosidade em zeólita tipo MOR para esterificação de ácido oleico □.
- Gondim, A.D., Nova, L., Nova, L., 2021. Valuation of glycerol through acetol and acrolein dehydration using hierarchized zeolite through alkaline treatment: a review. *Perspect. Erechim* 45, 111–124. <https://doi.org/10.31512/persp.v.45.n.171.2021.190.p.111-124>
- Guégan, R., 2019. Organoclay applications and limits in the environment. *Comptes Rendus Chim.* 22, 132–141. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.09.004>
- Hadjltaief, H.B., Costa, P. da, Beaunier, P., Gálvez, M.E., Zina, M. Ben, 2014. Fe-clay-plate as a heterogeneous catalyst in photo-Fenton oxidation of phenol as probe molecule for water treatment. *Appl. Clay Sci.* 91–92, 46–54.
- Hagen, J., 2015. *Industrial Catalysis - A Practical Approach.*, 3º Edição. ed. John Wiley & Sons.
- Han, H., Rafiq, M.K., Zhou, T., Xu, R., Mašek, O., Li, X., 2019. A critical review of clay-based composites with enhanced adsorption performance for metal and organic pollutants. *J. Hazard. Mater.* 369, 780–796. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.003>
- He, H., Yang, D., Yuan, P., Shen, W., Frost, R.L., 2006. A novel organoclay with antibacterial activity prepared from montmorillonite and Chlorhexidini Acetas. *J. Colloid Interface Sci.* 297, 235–243. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.10.031>
- He, H., Zhu, J., Frost, R.L., Theng, B.K.G., 2014. Synthesis of organoclays : A critical review and some unresolved issues. *Appl. Clay Sci.* 100, 22–28. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.02.008>
- Heitmann, A.P., Patrício, P.S.O., Coura, I.R., Pedroso, E.F., Souza, P.P., Mansur, H.S.,

- Mansur, A., Oliveira, L.C.A., 2016. Nanostructured niobium oxyhydroxide dispersed Poly (3-hydroxybutyrate) (PHB) films: Highly efficient photocatalysts for degradation methylene blue dye. *Appl. Catal. B Environ.* 189, 141–150. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.02.031>
- Hernández-Calderon, I., Hernandez, J.G., Luengo, C.A., 1982. Espectroscopia no Infravermelho de Carvões Minerais Naturais e Tratados Termicamente. *Rev. Bras. Física* 12.
- Hidde, J., Gugushev, C., Klimm, D., 2019. Thermal analysis and crystal growth of doped Nb₂O₅. *J. Cryst. Growth* 509, 60–65. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.12.035>
- Hita, I., Zapater, D., Li, T., Chung, S., Ruiz-Martinez, J., Castaño, P., 2024. Petrochemical Applications of Solid Catalysts. *Ref. Modul. Chem. Mol. Sci. Chem. Eng.* <https://doi.org/10.1016/b978-0-443-15742-4.00001-6>
- Hongo, T., Yoshino, S., Yamazaki, A., Yamasaki, A., Satokawa, S., 2012. Mechanochemical treatment of vermiculite in vibration milling and its effect on lead (II) adsorption ability. *Appl. Clay Sci.* 70, 74–78. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.09.016>
- IBRAM, 2018. Economia Mineral do Brasil - Setembro/2018 1–23.
- Iizuka, T., Ogasawara, K., Tanabe, K., 1983. Acidic and Catalytic Properties of Niobium Pentaoxide. *Chem. Soc. Japan* 56, 2927–2931. <https://doi.org/10.1246/bcsj.56.2927>
- Jayrajsinh, S., Shankar, G., Agrawal, Y.K., Bakre, L., 2017. Montmorillonite nanoclay as a multifaceted drug-delivery carrier: A review. *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* 39, 200–209. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2017.03.023>
- Jehng, J.M., Wachs, I.E., 1991. Structural chemistry and Raman spectra of niobium oxides. *Chem. Mater.* 3, 100–107. <https://doi.org/doi: 10.1021/cm00013a025>
- Jian-ying, Y., Lian-qi, W., Xian-kun, C., 2003. Preparation and properties of phenolic resin/montmorillonite intercalation nanocomposites. *J. Wuhan Univ. Technol. Sci. Ed.* 18, 64–67. <https://doi.org/10.1007/bf02838395>
- Júlio, A.A., 2015. Reações de cetalização do glicerol e de ferro em reações de oxidação Baeyer-Villiger da cicloexanona. Universidade Federal de Viçosa.
- Kadir, N.N.A., Shahadat, M., Ismail, S., 2017. Formulation study for softening of hard water using surfactant modified bentonite adsorbent coating. *Appl. Clay Sci.* 137, 168–175. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.12.025>
- Kang, X., Xia, Z., Chen, R.-P., Liu, P., 2019. Effects of inorganic cations and organic

- polymers on the physicochemical properties and microfabrics of kaolinite suspensions. *Appl. Clay Sci.* 38–48.
- Karewicz, A., Machowska, A., Kasprzyk, M., Ledwójcik, G., 2021. Application of halloysite nanotubes in cancer therapy—A review. *Materials (Basel)*. 14. <https://doi.org/10.3390/ma14112943>
- Kautz, J., Feltrin, W., Sales, E.S., Eifler-Lima, V.L., Merlo, A.A., 2015. Reação de condensação do glicerol com compostos carbonílicos. síntese, caracterização e aplicação em cristais líquidos. *Quim. Nova* 38, 1053–1062. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20150111>
- Kiss, A.A., Omota, F., Dimian, A.C., Rothenberg, G., 2006. The heterogeneous advantage: Biodiesel by catalytic reactive distillation. *Top. Catal.* 40, 141–150. <https://doi.org/10.1007/s11244-006-0116-4>
- Kitano, T., Shishido, T., Teramura, K., Tanaka, T., 2014. Acid property of Nb₂O₅/Al₂O₃ prepared by impregnation method by using niobium oxalate solution: Effect of pH on the structure and acid property. *Catal. Today* 226, 97–102. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.09.053>
- Knothe, G., Van Gerpen, J., Krah, J., Ramos, L.P. (Ed), 2006. The biodiesel handbook. Edgard Blücher, São Paulo.
- Ko, E.I., Weissman, J.G., 1990. Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior. *Catal. Today* 8, 27–36. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(90\)87005-N](https://doi.org/10.1016/0920-5861(90)87005-N)
- Komadel, P., Madejová, J., 2013. Acid activation of clay minerals, 2nd ed, *Developments in Clay Science*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00013-4>
- Kooli, F., Yan, L., 2013. Applied Clay Science Chemical and thermal properties of organoclays derived from highly stable bentonite in sulfuric acid. *Appl. Clay Sci.* 83–84, 349–356. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.07.022>
- Kreissl, H.T., Li, M.M.J., Peng, Y.K., Nakagawa, K., Hooper, T.J.N., Hanna, J. V., Shepherd, A., Wu, T.S., Soo, Y.L., Tsang, S.C.E., 2017. Structural Studies of Bulk to Nanosize Niobium Oxides with Correlation to Their Acidity. *J. Am. Chem. Soc.* 139, 12670–12680. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b06856>
- Kreissl, H.T., Nakagawa, K., Peng, Y.K., Koito, Y., Zheng, J., Tsang, S.C.E., 2016. Niobium oxides: Correlation of acidity with structure and catalytic performance in sucrose conversion to 5-hydroxymethylfurfural. *J. Catal.* 338, 329–339.

- <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.03.007>
- Kumari, N., Mohan, C., 2021. Basics of Clay Minerals and Their Characteristic Properties. *Clay Clay Miner. IntechOpen*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.97672>
- Ladera, R., Finocchio, E., Rojas, S., Fierro, J.L.G., Ojeda, M., 2012. Supported niobium catalysts for methanol dehydration to dimethyl ether: FTIR studies of acid properties. *Catal. Today* 192, 136–143. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.01.025>
- Lagaly, G., Dékány, I., 2013. *Colloid Clay Science, Developments in Clay Science*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00010-9>
- Lagaly, G., Ogawa, M., Dékány, I., 2013. Clay mineral-organic interactions, *Developments in Clay Science*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00015-8>
- Lakshmi, R.T.S.M., Meier-Haack, J., Schlenstedt, K., Vogel, C., Choudhary, V., Varma, I.K., 2005. Sulphonated poly(ether ether ketone) copolymers: Synthesis, characterisation and membrane properties. *J. Memb. Sci.* 261, 27–35. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.03.007>
- Lazorenko, G., Kasprzhitskii, A., Yavna, V., 2018. Synthesis and structural characterization of betaine- and imidazoline-based organoclays. *Chem. Phys. Lett.* 692, 264–270. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.12.054>
- Lebarbier, V., Houalla, M., Onfroy, T., 2012. New insights into the development of Bronsted acidity of niobic acid. *Catal. Today* 192, 123–129. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.02.061>
- Leite, E.R., Vila, C., Bentini, J., Longo, E., 2006. Synthesis of Niobia Nanocrystals with Controlled Morphology. *J. Physical Chem. B.* 110, 18088–18090.
- Liu, J., Fu, H., Hu, B., Fu, W. yu, Li, K., Zhao, L., Zhang, B., Lu, Q., 2023. Phosphorus-modified mesoporous niobium pentoxide catalyst for fast pyrolysis of cellulose to selective production of levoglucosenone. *Ind. Crops Prod.* 205, 2023–2025. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117467>
- Liu, R., Wang, T., Liu, C., Jin, Y., 2013. Highly selective and stable CsPW/Nb₂O₅ catalysts for dehydration of glycerol to acrolein. *Chinese J. Catal.* 34, 2174–2182. [https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(12\)60666-4](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(12)60666-4)
- Lopes, C.W., Penha, F.G., Braga, R.M., Melo, D.M. de A., Pergher, S.B.C., Petkowicz, D.I., 2011. Síntese e caracterização de argilas organofílicas contendo diferentes teores do surfactante catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio. *Quim. Nova* 34, 1152–1156. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422011000700009>

- Lopes, C.W., Schwanke, A., Pergher, S.B.C., Penha, F.G., 2010. Aplicação de uma argila organofílica na remoção do corante Azul de Metileno de soluções aquosas. *Perspect. Erechim* 34, 85–90.
- Lotero., E., Liu., Y.J., 2005. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 5353.
- Ma, J., Cui, B., Dai, J., Li, D., 2011. Mechanism of adsorption of anionic dye from aqueous solutions onto organobentonite. *J. Hazard. Mater.* 186, 1758–1765. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.073>
- Ma, J., Guo, X., Xue, H., Pan, K., Liu, C., Pang, H., 2020. Niobium/tantalum-based materials: Synthesis and applications in electrochemical energy storage. *Chem. Eng. J.* 380. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122428>
- Ma, L., Zhu, J., He, H., Xi, Y., Zhu, R., Tao, Q., Liu, D., 2015. Thermal analysis evidence for the location of zwitterionic surfactant on clay minerals. *Appl. Clay Sci.* 112–113, 62–67. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.04.021>
- Ma, Y., Zhu, J., He, H., Yuan, P., Shen, W., Liu, D., 2010. Infrared investigation of organo-montmorillonites prepared from different surfactants. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 76, 122–129. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2010.02.038>
- Madejová, J., Bujdák, J., Janek, M., Komadel, P., 1998. Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 54, 1397–1406. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(98\)00040-7](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(98)00040-7)
- Madyan, O.A., Fan, M., Huang, Z., 2017. Functional clay aerogel composites through hydrophobic modification and architecture of layered clays. *Appl. Clay Sci.* 141, 64–71. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.01.013>
- Maia, F.A.D., 2014. Caracterização e aplicação de vermiculita natural e quimicamente modificada na adsorção de azul de metileno. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- Matteucci, C., Cotta Dinis, A., Lanigra Guimarães, K., 2017. Cálculo e avaliação da incerteza estimada de medição de ensaios de análise de tamanho de partículas por espalhamento dinâmico de luz (DLS). *Rev. Ipt Tecnol. E Inovação* 1. <https://doi.org/10.34033/2526-5830-v1n5-5>
- Miranda, D.L.R.T. de, 2019. Catalisadores anfifílicos de NbO₂OH suportados em vermiculita aplicados à reação de cetificação e esterificação. Universidade Federal

da Paraíba.

- Modolon, S. de M., Bó, A.G.D., Felipe, A.C., Minatti, E., Zanette, D., 2009. Auto-associação do dodecilsulfato de sódio (SDS) com o polímero hidrofobicamente modificado etil(hidroxietil) celulose (EHEC). *Quim. Nova* 32, 2046–2050.
- Monbaliu, J.C.M., Winter, M., Chevalier, B., Schmidt, F., Jiang, Y., Hoogendoorn, R., Kousemaker, M.A., Stevens, C. V., 2011. Effective production of the biodiesel additive STBE by a continuous flow process. *Bioresour. Technol.* 102, 9304–9307. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.07.007>
- Moore, D.M., Reynolds, R.C., 1997. *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, 2 ed. ed. Nova Iorque: Oxford University.
- Moslemizadeh, A., Khezerloo-ye Aghdam, S., Shahbazi, K., Khezerloo-ye Aghdam, H., Alboghobeish, F., 2016. Assessment of swelling inhibitive effect of CTAB adsorption on montmorillonite in aqueous phase. *Appl. Clay Sci.* 127–128, 111–122. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.04.014>
- Mota, C.J.A., Silva, C.X.A.D., Gonçalves, V.L.C., 2009. Glicerquímica: novos produtos e processos a partir da Glicerina de produção de biodiesel. *Quim. Nova* 32, 639–648.
- Munyentwali, A., Li, H., Yang, Q., 2022. Review of advances in bifunctional solid acid/base catalysts for sustainable biodiesel production. *Appl. Catal. A Gen.* 633. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2022.118525>
- Nair, G. S., Adrijanto, E., Alsalmé, A., Kozhevnikov, I. V., Cooke, D.J., Brown, D.R., Shiju, N. R., 2012. Glycerol utilization: solvent-free acetalisation over niobia catalysts. *Catal. Sci. Technol.* 2, 1173–1179. <https://doi.org/10.1039/C2CY00335J>
- Nakajima, K., Baba, Y., Noma, R., Kitano, M., Kondo, J.N., Hayashi, S., Hara, M., 2011. Nb₂O₅ · nH₂O as a Heterogeneous Catalyst with Water-Tolerant Lewis Acid Sites. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 4224–4227. <https://doi.org/10.1021/ja110482r>
- Nascimento, L.G. do, Dias, I.M., Souza, G.B.M. de, Dancini-Pontes, I., Fernandes, N.R.C., Souza, P.S. de, Oliveira, G.R. de, Alonso, C.G., 2020. Niobium Oxides as Heterogeneous Catalysts for Biginelli Multicomponent Reaction. *J. Org. Chem.* 85, 11170–11180. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.0c01167>
- Nguyen, V.N., Nguyen, T.D.C., Dao, T.P., Tran, H.T., Nguyen, D.B., Ahn, D.H., 2013. Synthesis of organoclays and their application for the adsorption of phenolic compounds from aqueous solution. *J. Ind. Eng. Chem.* 19, 640–644. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.09.018>

- Nico, C., Monteiro, T., Graça, M.P.F., 2016. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. *Prog. Mater. Sci.* 80, 1–37. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.02.001>
- Niederberger, M., & Pinna, N., 2009. Metal oxide nanoparticles in organic solvents. London: Springer London 2009. <https://doi.org/doi:10.1007/978-1-84882-671-7>
- Oliveira, J.L.F. de, 2015. Síntese e caracterização de catalisadores baseados em vermiculita modificada com ferro: aplicação em processos do tipo foto-feton. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- Omata, K., Nambu, T., 2020. Catalysis of water molecules acting as Brönsted acids at Lewis acid sites on niobium oxide. *Appl. Catal. A Gen.* 607. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117812>
- Ouellet-Plamondon, C.M., Stasiak, J., Al-Tabbaa, A., 2014. The effect of cationic, non-ionic and amphiphilic surfactants on the intercalation of bentonite. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 444, 330–337. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.12.032>
- Ouqour, A., Coudurier, G., Vedrine, J.C., 1993. Acid-base properties of metallic oxide catalysts studied by conversion of propan-2-ol. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89, 3151–3155. <https://doi.org/10.1039/FT9938903151>
- Padula, I.D., Chagas, P., Furst, C.G., Oliveira, L.C.A., 2018. Mesoporous niobium oxyhydroxide catalysts for cyclohexene epoxidation reactions. *Appl. Sci.* 8. <https://doi.org/10.3390/app8060881>
- Paiva, L.B. de, Morales, A.R., Díaz, F.R. V., 2008. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. *Cerâmica* 54, 213–226. <https://doi.org/10.1590/s0366-69132008000200012>
- Park, Y., Ayoko, G.A., Frost, R.L., 2011. Characterisation of organoclays and adsorption of p-nitrophenol: Environmental application. *J. Colloid Interface Sci.* 360, 440–456. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.04.085>
- Parra, J.G., Iza, P., Dominguez, H., Schott, E., Zarate, X., 2020. Effect of Triton X-100 surfactant on the interfacial activity of ionic surfactants SDS, CTAB and SDBS at the air/water interface: A study using molecular dynamic simulations. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 603. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125284>
- Pavia, D.L., Lampman, G., Kriz, G., Vyvyan, J., 2015. Introdução à espectroscopia, Tradução d. ed.

- PÉREZ-MAQUEDA, L.A., BALEK, V., POYATO, J., PÉREZ-RODRÍQUEZ, J.L., ŠUBRT, J., BOUNTSEWA, I.M., BECKMAN, I.N., MÁLEK, Z., 2003. Study of natural and ion exchanged vermiculite by emanation thermal analysis , TG , DTA and XRD. *J. Therm. Anal. Calorim.* 71, 715–726. <https://doi.org/DOI:10.1023/A:1023353521235>
- Pinheiro, G. de O., Batista, J., Carvalho, T., Arjona, J., Nascimento, V.S. de O., Gaviria, M., Diaz, F.R.V., 2022. Incorporation of isoniazid in clay minerals: a study review/ Incorporação de isoniazida em minerais argilosos: uma revisão do estudo. *Brazilian J. Heal. Rev.* <https://doi.org/10.34119/bjhrv5n2-049>
- 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., 2019. Microwave bentonite silylation for dye removal: Influence of the solvent. *Appl. Clay Sci.* 168, 478–487.
- Rahul, S., Dhanuprabha, D., Prabakaran, S., Arumugam, A., 2024. An integrated biorefinery of *Madhuca indica* for co-production of biodiesel, bio-oil, and biochar: Towards a sustainable circular bioeconomy. *Ind. Crops Prod.* 221. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.119409>
- Rao, G.R., Mishra, B.G., 2005. A comparative UV – vis-diffuse reflectance study on the location and interaction of cerium ions in Al- and Zr-pillared montmorillonite clays. *Mater. Chem. Phys.* 89, 110–115. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.08.037>
- Rathnayake, D., Perera, I., Shirazi-Amin, A., Kerns, P., Dissanayake, S., Suib, S.L., 2020. Mesoporous Crystalline Niobium Oxide with a High Surface Area: A Solid Acid Catalyst for Alkyne Hydration. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12, 47389–47396. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c10757>
- Reis, M.C., Freitas, F.A., Lachter, E.R., Gil, R.A.S.S., Nascimento, R.S. V., Poubel, R.L., Borré, L.B., 2015. Produção de biodiesel a partir de ácidos graxos provenientes do refino de óleos vegetais via catálise ácida heterogenea e micro-ondas. *Quim. Nova* 38, 1307–1312.
- Ren, H.P., Tian, S.P., Zhu, M., Zhao, Y.Z., Li, K.X., Ma, Q., Ding, S.Y., Gao, J., Miao, Z., 2018. Modification of montmorillonite by Gemini surfactants with different chain lengths and its adsorption behavior for methyl orange. *Appl. Clay Sci.* 151, 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.10.024>
- Resende, D.K., Dornelas, C.B., Tavares, M.I.B., Gomes, A.S., Moreira, L.A., Cabral, L.M., Simeoni, L.A., 2010. Preparação de argila modificada com cloreto de

- cetilpiridíneo e avaliação da interação desta com o PVC. *Polimeros* 20, 231–235.
<https://doi.org/10.1590/S0104-14282010005000031>
- Ribeiro, N., Souza, M., 2011. Nanocatálise : aspectos fundamentais e aplicações. *Com Ciência* 1–5.
- Richard Catlow, C., Davidson, M., Hardacre, C., Hutchings, G.J., 2016. Catalysis making the world a better place. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 374, 2015–2017. <https://doi.org/10.1098/rsta.2015.0089>
- Ritz, M., Zdrávková, J., Valášková, M., 2014. Vibrational spectroscopy of acid treated vermiculites Michal Ritz. *Vib. Spectrosc.* 70, 63–69.
- Rossetto, E., Beraldin, R., Penha, F.G., Pergher, S.B.C., 2009. Caracterização de argilas bentonitas e diatomitas e sua aplicação como adsorventes. *Quim. Nova* 32, 2064–2067.
- Rovere, B.O., Rodrigues, J.H., Teleken, J.G., 2020. Redução do índice de acidez através da neutralização e esterificação para produção de biodiesel. *Brazilian J. Dev.* 6, 24678–24686. <https://doi.org/10.34117/bjdv6n5-064>
- Ruiz-Hitzky, E., Aranda, P., Darder, M., Fernandes, F.M., 2013. Fibrous clay mineral-polymer nanocomposites, 2nd ed, *Developments in Clay Science*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00023-7>
- Ruiz, V.R., Veltý, A., Santos, L.L., Leyva-Pérez, A., Sabater, M.J., Iborra, S., Corma, A., 2010. Gold catalysts and solid catalysts for biomass transformations: Valorization of glycerol and glycerol-water mixtures through formation of cyclic acetals. *J. Catal.* 271, 351–357. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.02.023>
- Saikia, K., Rajkumari, K., Moyon, N.S., Basumatary, S., Halder, G., Rashid, U., Rokhum, S.L., 2022. Sulphonated biomass-based catalyst for solketal synthesis by acetalization of glycerol – A byproduct of biodiesel production. *Fuel Process. Technol.* 238. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107482>
- Salgado, J.R.C., Gonzalez, E.R., 2003. Correlation between catalytic activity and particle size of Pt/C prepared by different methods. *Eclet. Quim.* 28, 77–85. <https://doi.org/10.1590/s0100-46702003000200010>
- SANTOS, A., VIANTE, M., POCHAPSKI, D., DOWNS, A., ALMEIDA, C., 2018. Enhanced removal of p-nitrophenol from aqueous media by montmorillonite clay modified with a cationic surfactant. *J. Hazard. Mater.* 25, 257–265.
- Santos, G.C., 2016. Adsorção de derivados de petróleo com vermiculita organofilizada. *IOSR J. Econ. Financ.* 3, 56. <https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-b->

- Santos, S.S.G., Pereira, M.B.B., Almeida, R.K.S., Souza, A.G., Fonseca, M.G., Jaber, M., 2016. Silylation of leached-vermiculites following reaction with imidazole and copper sorption behavior. *J. Hazard. Mater.* 306, 406–418. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.11.042>
- Schoonheydt, R. A., Johnston, C.T., 2013. Surface and interface chemistry of clay minerals, 2nd ed, *Developments in Clay Science*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00005-5>
- Schoonheydt, Robert A., Johnston, C.T., 2013. Surface and Interface Chemistry of Clay Minerals., in: Bergaya, F., Lagaly, G. (Eds.), *Handbook of Clay Science*. 2. Ed. Amsterdam, pp. 139–172.
- Sebastião, J., Vieira, C., Sousa, T.L., Rosas, L.S., Lima, A.L., Ronconi, C.M., Mota, C.J.A., 2018. Esterificação e transesterificação homogênea de óleos vegetais contendo alto teor de ácidos graxos livres. *Quim. Nova* 41, 10–16. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170148>
- Sheldon, R.A., 2016. Green chemistry , catalysis and valorization of waste biomass. "Journal Mol. Catal. A, Chem. 422, 3–12. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.01.013>
- Siddiki, S.M.A.H., Rashed, M.N., Ali, M.A., Toyao, T., Hirunsit, P., Ehara, M., & Shimizu, K. ichi., 2019. Lewis Acid Catalysis of Nb₂O₅ for Reactions of Carboxylic Acid Derivatives in the Presence of Basic Inhibitors. , 11(1), 383–396. *ChemCatChem* 11, 383–396. <https://doi.org/doi: 10.1002/cctc.201801239>
- Silva, F.R. da, Silva, F.J.L.B. da, Santos, R. de S., Mendes, M. de L., Gongora, B., Lisboa, F. da S., Sequinel, R., 2023. O biodiesel no Brasil: Uma análise da produção, consumo e perspectivas na transição energética. *Res. Soc. Dev.* 12, e43121143670. <https://doi.org/10.33448/rsd-v12i11.43670>
- Silva, J.C.S. da, França, D.B., Rodrigues, F., Oliveira, D.M., Trigueiro, P., Filho, E.C.S., Fonseca, M.G., 2021. What happens when chitosan meets bentonite under microwave-assisted conditions ? Clay- based hybrid nanocomposites for dye adsorption. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 609, 2020–2023. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125584>
- Silverstein, R.M., Bassler, G.C., 1962. Spectrometric identification of organic compounds. *J. Chem. Educ.* 39. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ed039p546>
- Sivaiah, M.V., Manuel-robles, S., Valange, S., Barrault, J., 2012. Recent developments

- in acid and base-catalyzed etherication of glycerol to polyglycerols. *Catal. Today* 198, 305–313. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.04.073>
- Skrodczky, K., Antunes, M.M., Han, X., Santangelo, S., Scholz, G., Valente, A.A., Pinna, N., Russo, P.A., 2019. Niobium pentoxide nanomaterials with distorted structures as efficient acid catalysts. *Commun. Chem.* 2, 1–11. <https://doi.org/10.1038/s42004-019-0231-3>
- Slaný, M., Jankovič, Ľ., Madejová, J., 2019. Structural characterization of organo-montmorillonites prepared from a series of primary alkylamines salts: Mid-IR and near-IR study. *Appl. Clay Sci.* 176, 11–20. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.04.016>
- Souza, T.E., Padulaa, I.D., Teodorob, M.M.G., Chagasa, P., Resendea, J.M., Souza, P.P., Oliveira, L.C.A., 2015. Amphiphilic property of niobium oxyhydroxide for waste glycerol conversion to produce solketal Talita. *Catal. Today* 7. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.12.027>
- Souza, T.E., Portilho, M.F., Souza, P.M.T.G., Souza, P.P., Oliveira, L.C.A., 2014. Modified niobium oxyhydroxide catalyst: An acetalization reaction to produce bio-additives for sustainable use of waste glycerol. *ChemCatChem* 6, 2961–2969. <https://doi.org/10.1002/cctc.201402322>
- Swartzen-Allen, S.L., Matijević, E., 1974. Surface and Colloid Chemistry of Clays. *Chem. Rev.* 74, 385–400. <https://doi.org/10.1021/cr60289a004>
- Tagliaferro, G.V., Da Silva, M.L.C.P., Da Silva, G.L.J.P., 2005. Influência do agente precipitante na preparação do óxido de nióbio (V) hidratado pelo método da precipitação em solução homogênea. *Quim. Nova* 28, 250–254. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000200016>
- Takagaki, A., Tagusagawa, C., Hayashi, S., Hara, M., & Domen, K., 2010. Nanosheets as highly active solid acid catalysts for green chemical syntheses. *Energy Environ. Sci.* 3, 82–93. <https://doi.org/doi:10.1039/b918563a>
- Taleb, K., Pillin, I., Grohens, Y., Saidi-Besbes, S., 2018. Gemini surfactant modified clays: Effect of surfactant loading and spacer length. *Appl. Clay Sci.* 161, 48–56. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.03.015>
- Tanabe, K., 1990. Application of niobium oxides as catalysts. *Catal. Today* 8, 1–11. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(90\)87003-L](https://doi.org/10.1016/0920-5861(90)87003-L)
- Tang, Z.C., Yu, D.H., Sun, P., Li, H., Huang, H., 2010. Phosphoric acid modified Nb₂O₅: A selective and reusable catalyst for dehydration of sorbitol to isosorbide. *Bull.*

- Korean Chem. Soc. 31, 3679–3683. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2010.31.12.3679>
- TEPPEN, B., AGGARWAL, V., 2007. Thermodynamics of organic cation exchange selectivity in smectites. *Clays Clay Miner.* 55, 119–130.
- Tesser, R., Casale, L., Verde, D., Di, M., Santacesaria, E., 2010. Cinética e modelagem esterificação troca ácida 45, 3014.
- Tirsoaga, A., Kuncser, V., Parvulescu, V.I., Coman, S.M., 2021. Niobia-based magnetic nanocomposites: Design and application in direct glucose dehydration to HMF. *Catal. Today* 366, 48–56. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.09.033>
- Tournassat, C., Steefel, C., Bourg, I., Bergaya, F., 2015. Surface properties of clay minerals, in: *Natural and Engineered Clay Barriers*. Amsterdam, Netherland, pp. 5–31.
- Tunç, S., Duman, O., Kanci, B., 2012. Rheological measurements of Na-bentonite and sepiolite particles in the presence of tetradecyltrimethylammonium bromide, sodium tetradecyl sulfonate and Brij 30 surfactants. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 398, 37–47. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.02.006>
- Ugarte, J.F. de O., Sampaio, J.A., França, S.C.A., 2008. Vermiculita, in: *Rochas e Minerais Industriais – CETEM*. pp. 865–887.
- Valášková, M., Madejová, J., Inayat, A., Matějová, L., Ritz, M., Martaus, A., Leštinský, P., 2020. Vermiculites from Brazil and Palabora : Structural changes upon heat treatment and influence on the depolymerization of polystyrene. *Appl. Clay Sci.* 192, 105639. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105639>
- Valášková, M., Martynková, G.S., 2012. Vermiculite : Structural Properties and Examples of the Use, in: *Clay Minerals in Nature – Their Characterization, Modification and Application*. InTech, pp. 209–238. <https://doi.org/10.5772/51237>
- Vasconcelos, W.M., Inez, L.M., Santana, R. de C., Rodrigues, F. de Á., 2023. Avaliação da produção de acetais e levulinatos: das possibilidades de síntese à separação. *J. Eng. Exact Sci.* 9, 16116–01e. <https://doi.org/10.18540/jcecvl9iss7pp16116-01e>
- Vicente, G., Melero, J.A., Morales, G., Paniagua, M., 2010. Acetalisation of bio-glycerol with acetone to produce solketal over sulfonic mesostructured silicas. *Green Chem.* 12, 899–907. <https://doi.org/10.1039/B923681C>
- Vieira, L.L., 2017. Adição de ácido esteárico e surfactante em filmes elaborados com proteínas miofibrilares obtidas de corvina (*Micropogonias furnieri*). Programa Pós-Graduação em Ciência e Tecnol. Aliment. Universidade Federal do Pará.
- Ward, J.W., 1969. The nature of active sites on zeolites. X. The acidity and catalytic

- activity of X zeolites. *J. Catal.* 14, 365–378. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(69\)90327-3](https://doi.org/10.1016/0021-9517(69)90327-3)
- Xi, Y., Ding, Z., He, H., Frost, R.L., 2005. Infrared spectroscopy of organoclays synthesized with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 61, 515–525. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2004.05.001>
- Xue, W., He, H., Zhu, J., Yuan, P., 2007. FTIR investigation of CTAB-Al-montmorillonite complexes. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 67, 1030–1036. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2006.09.024>
- Yamashita, K., Hirano, M., Okumura, K., Niwa, M., 2006. Activity and acidity of Nb₂O₅-MoO₃ and Nb₂O₅-WO₃ in the Friedel-Crafts alkylation. *Catal. Today* 118, 385–391. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.07.025>
- Yang, W., Zheng, Y., Zaoui, A., Carlo, M., 2015. Swelling and diffusion behaviour of Na-vermiculite at different hydrated states. *Solid State Ionics* 282, 13–17. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.09.007>
- Ye, J., Li, X., Hong, J., Chen, J., Fan, Q., 2015. Photocatalytic degradation of phenol over ZnO nanosheets immobilized on montmorillonite. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 39, 17–22. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.04.039>
- Yu, D., Zhu, L., Branford-white, C.J., Yang, J., Wang, X., Li, Y., Qian, W., 2011. Solid dispersions in the form of electrospun core-sheath nanofibers. *Int. J. Nanomedicine* 6, 3271–3280. <https://doi.org/10.2147/IJN.S27468>
- Yue, C., Zhu, X., Rigutto, M., Hensen, E., 2015. Acid catalytic properties of reduced tungsten and niobium-tungsten oxides. *Appl. Catal. B Environ.* 163, 370–381. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.08.008>
- Zakzeski, J., Fan, I.S., Bell, A.T., 2009. Preparation of benzoyl fluoride from benzotrifluoride catalyzed by niobium oxide. *Appl. Catal. A Gen.* 360, 33–37. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.02.042>
- Zhang, L., Cao, J., 2019. Pyrolysis and its mechanism of organomontmorillonite (OMMT) influenced by different functional groups. *J. Therm. Anal. Calorim.* 137, 1–10. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7947-7>
- ZHANG, R., LI, F., ZHANG, N., SHI, N., 2003. Benzene hydrogenation over Applied, amorphous NiB/bentonite catalyst and promoting effect of Nd. *Catal. A Gen.* 239, 17–23. <https://doi.org/doi.org/10.3390/catal14010031>
- Zhang, Y., Long, M., Huang, P., Yang, H., Chang, S., Hu, Y., Tang, A., Mao, L., 2017.

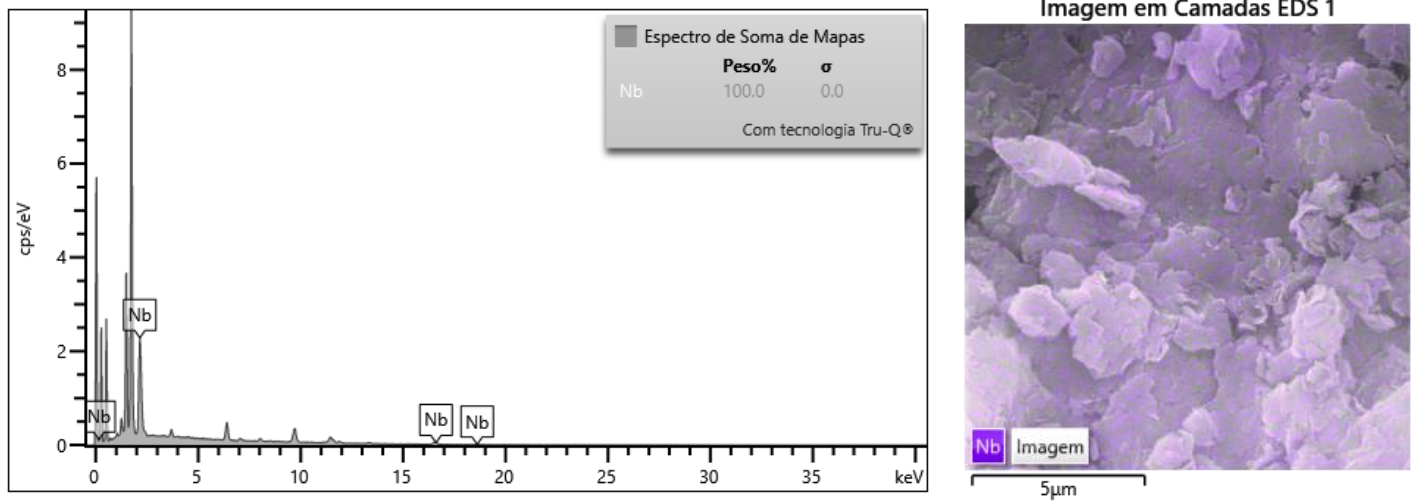
- Intercalated 2D nanoclay for emerging drug delivery in cancer therapy. *Nano Res.* 10, 2633–2643. <https://doi.org/10.1007/s12274-017-1466-x>
- Zhang, Z., Wang, P., Wu, Z., Yue, C., Wei, X., Zheng, J., Xiang, M., Liu, B., 2020. Efficient synthesis of niobium pentoxide nanowires and application in ethanolysis of furfuryl alcohol. *RSC Adv.* 10, 5690–5696. <https://doi.org/doi:10.1039/D0RA00085J>
- Zhao, Y., Zhou, X., Ye, L., Chi Edman Tsang, S., 2012. Nanostructured Nb₂O₅ catalysts. *Nano Rev.* 3, 1336–1345. <https://doi.org/doi:10.3402/nano.v3i0.17631>
- Zheng, A., Huang, S.J., Liu, S. Bin, & Deng, F., 2011. Acid properties of solid acid catalysts characterized by solid-state ³¹P NMR of adsorbed phosphorous probe molecules. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 14889–14901. <https://doi.org/doi:10.1039/c1cp20417c>
- Zhou, Y., Li, K., Sun, S., 2021. Simultaneous esterification and transesterification of waste phoenix seed oil with a high free fatty acid content using a free lipase catalyst to prepare biodiesel. *Biomass and Bioenergy* 144. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105930>
- Zhu, J., Shen, W., Ma, Y., Ma, L., Zhou, Q., Yuan, P., Liu, D., He, H., 2012. The influence of alkyl chain length on surfactant distribution within organomontmorillonites and their thermal stability. *J. Therm. Anal. Calorim.* 109, 301–309.
- Zhu, L., Zhu, R., Xu, L., Ruan, X., 2007. Influence of clay charge densities and surfactant loading amount on the microstructure of CTMA-montmorillonite hybrids. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 304, 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.04.019>
- Zhu, R., Chen, Q., Liu, H., Ge, F., Zhu, L., Zhu, J., He, H., 2014. Montmorillonite as a multifunctional adsorbent can simultaneously remove crystal violet, cetyltrimethylammonium, and 2-naphthol from water. *Appl. Clay Sci.* 89, 33–38.
- Zhu, R., Chen, Q., Zhou, Q., Xi, Y., Zhu, J., He, H., 2016. Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review. *Appl. Clay Sci.* 123, 239–258. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.12.024>
- Zhu, R., Zhu, J., Ge, F., Yuan, P., 2009. Regeneration of spent organoclays after the sorption of organic pollutants: A review. *J. Environ. Manage.* 90, 3212–3216. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.06.015>
- Ziolek, M., Decyk, P., Sobczak, I., Trejda, M., Florek, J., Klimas, H.G.W., Wojtaszek, A., 2011. Catalytic performance of niobium species in crystalline and amorphous

solids - Gas and liquid phase oxidation. Appl. Catal. A Gen. 391, 194–204.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.07.022>

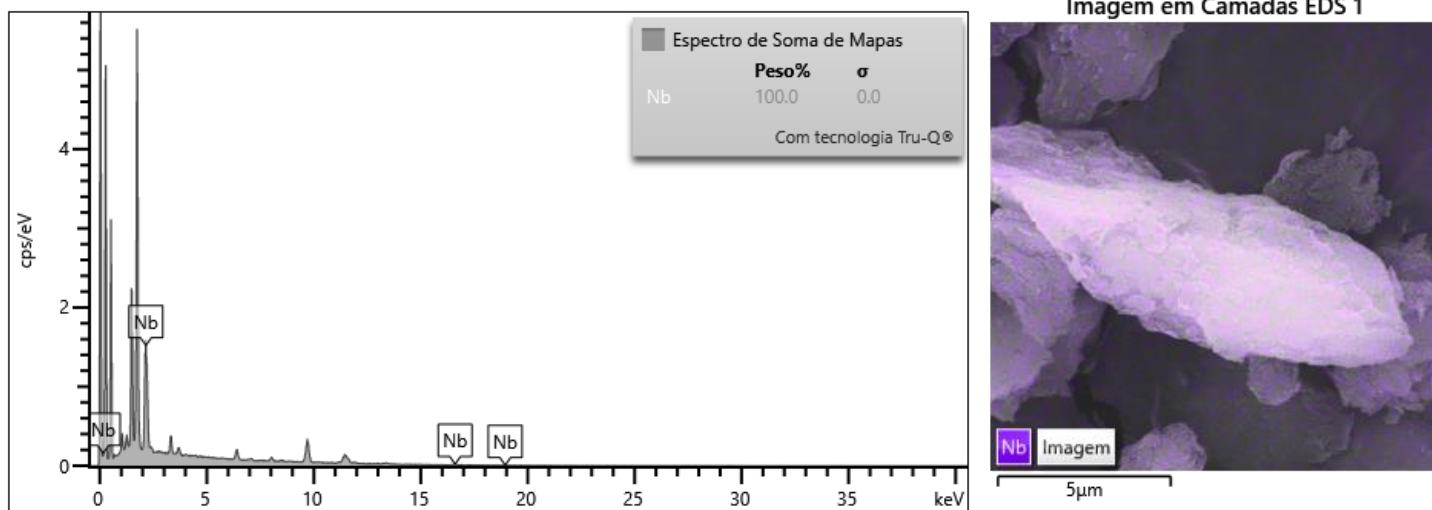
Apêndices

APÊNDICE A

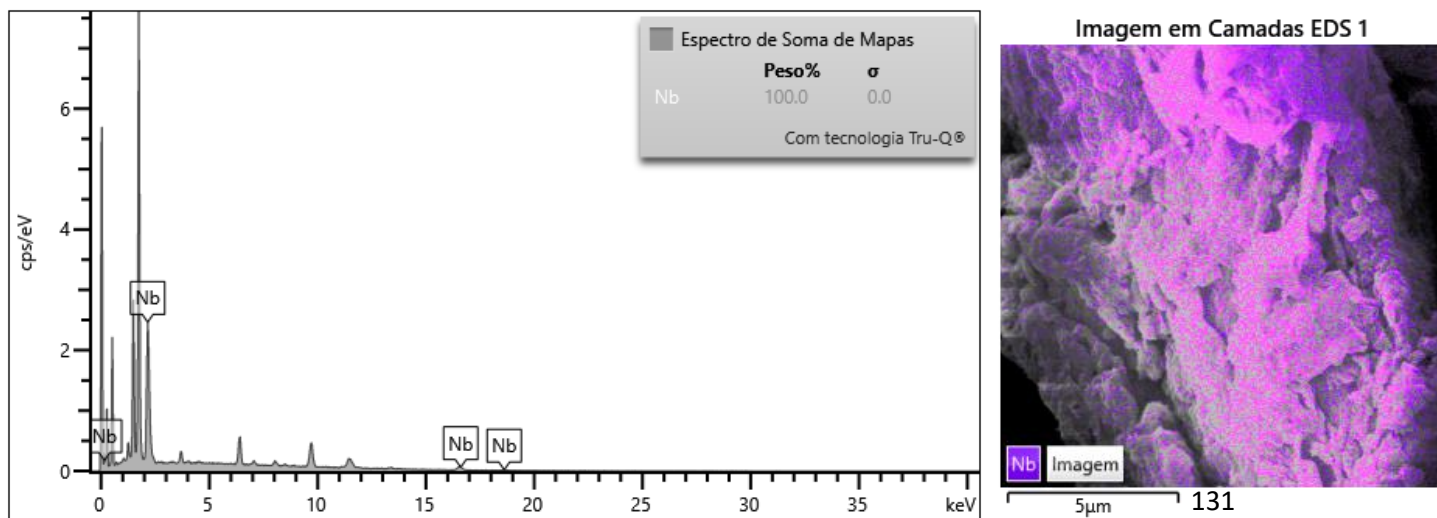
FiguraA 1 – Espectro e mapa de EDS da BC_01.



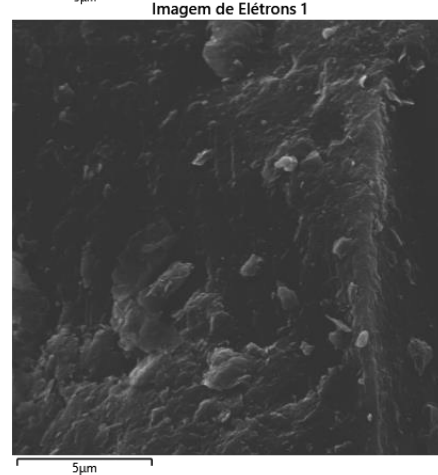
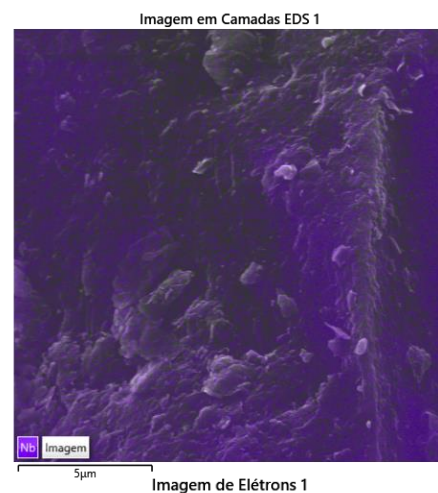
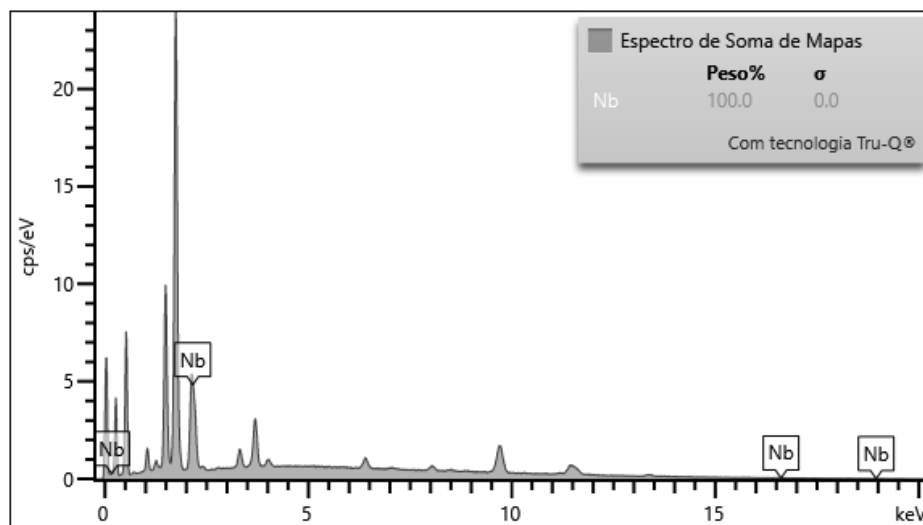
FiguraA 2 – Espectro e mapa de EDS da BC_02.



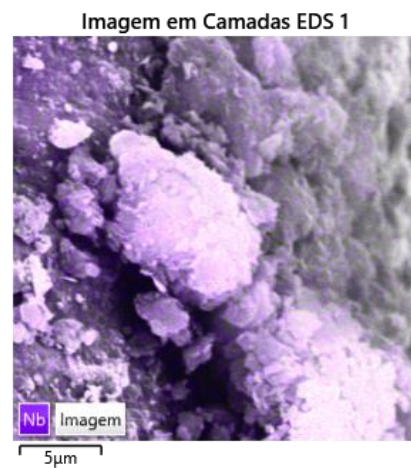
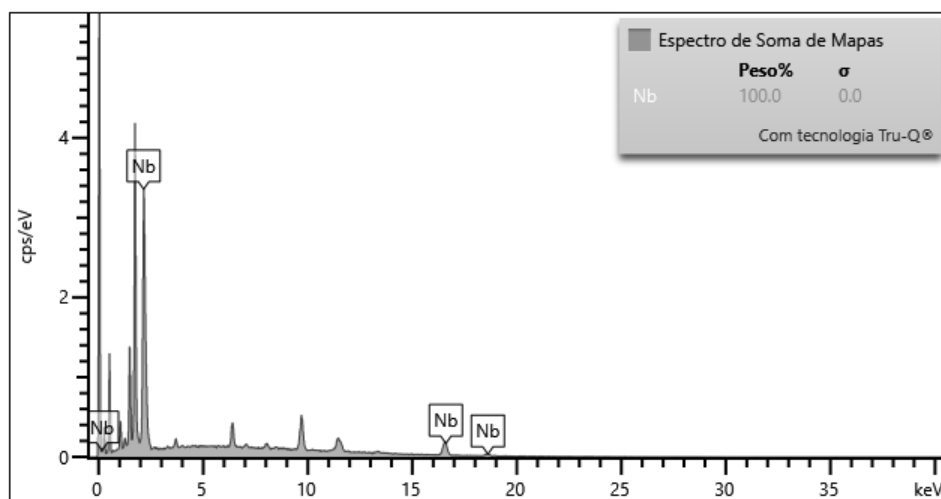
FiguraA 3 – Espectro e mapa de EDS da BC_03.



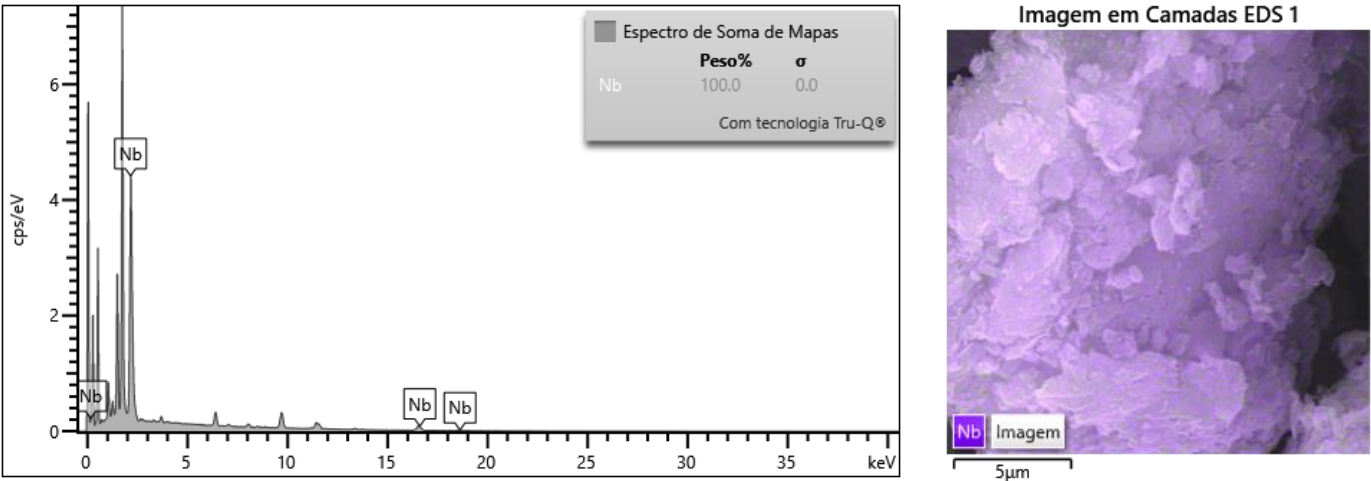
FiguraA 4 – Espectro e mapa de EDS da BNb.



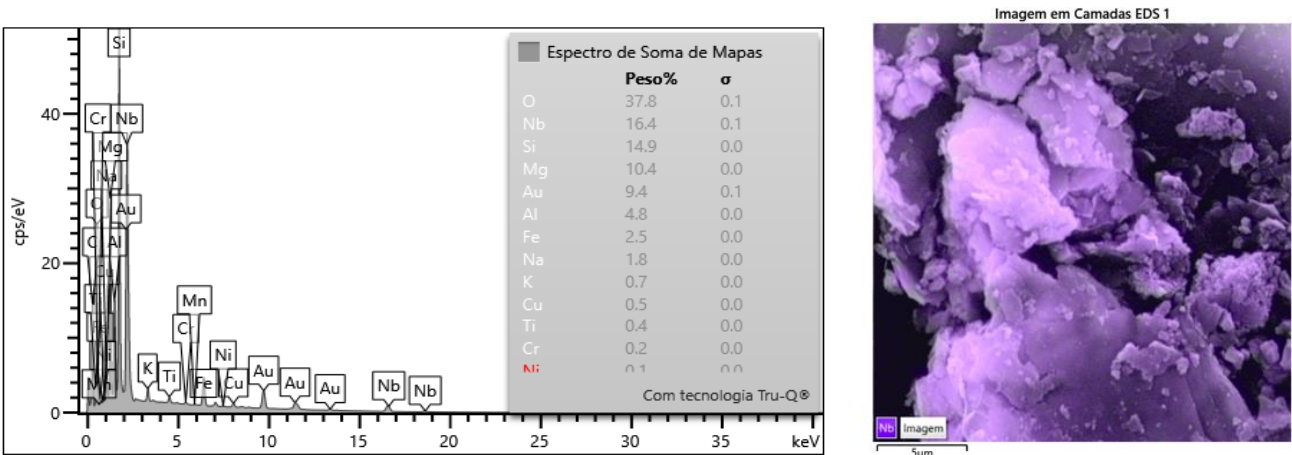
FiguraA 5 – Espectro e mapa de EDS da BS_01.



FiguraA 6 – Espectro e mapa de EDS da BS_03.



FiguraA 7 – Espectro e mapa de EDS da VS_01.



FiguraA 8 – Espectro e mapa de EDS da VS_02.

