Glauco Ferro Leal

**Estudo estrutura-funcionalidade de catalisadores de Ni suportado em Nb₂O₅ e aplicação
na conversão catalítica da biomassa lignocelulósica**

São Carlos

Outubro de 2018

Instituto de Química de São Carlos

Glauco Ferro Leal

Estudo estrutura-funcionalidade de catalisadores de Ni suportado em Nb₂O₅ e aplicação na conversão catalítica da biomassa lignocelulósica

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos
como parte dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Ciências – Programa de Química.

Área de Concentração: Química Orgânica e Biológica

Orientador: Prof. Dr. Antonio Aprigio da Silva Curvelo

Co-orientadora: Dra. Cristiane Barbieri Rodella - LNLS

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-
USP

São Carlos

Outubro de 2018

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura:

Data:

03/12/2018

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

*Referências Bibliográficas
conferidas pelo SBI/IQSC*

Leal, Glauco Ferro

Estudo estrutura-funcionalidade de catalisadores de Ni suportado em Nb₂O₅ e aplicação na conversão catalítica da biomassa lignocelulósica / Glauco Ferro Leal. — São Carlos, 2018.
207 f.

Tese (Doutorado em Química Orgânica e Biológica) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2018.
Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Antonio Aprigio da Silva Curvelo
Coorientadora: Profa. Dra. Cristiane Barbieri Rodella

1. Nióbio. 2. Biomassa. 3. Catálise. 4. Hidrogenação. I. Título.

*Dedico este trabalho à
minha família, meus pais
João e Sandra, minha
irmã Letícia e minha
namorada Paula.*

Agradecimentos

A Deus e à minha família: meus pais João Batista e Sandra e minha irmã Letícia. À minha namorada Paula pelo amor, compreensão e incentivo. Foram vocês que estiveram comigo nos momentos bons e ruins dessa trajetória e os méritos pelo desenvolvimento e conclusão desse trabalho são de vocês.

À Dra. Cristiane Barbieri Rodella pela orientação e pela oportunidade de desenvolver este trabalho em seu grupo de pesquisa. Obrigado por contribuir para minha formação e desenvolvimento como pesquisador e como pessoa.

Ao Prof. Dr. Antonio Aprigio da Silva Curvelo pela orientação e ensinamentos desde as disciplinas da graduação até o término do curso de doutorado.

Ao Prof. Dr. Roberto Rinaldi por me receber em seu grupo de pesquisa para o estágio de doutorado sanduíche, pela orientação e amizade. Foi uma oportunidade única poder trabalhar em um grupo de renome internacional e que atua na fronteira do conhecimento.

Ao CNPq pela bolsa concedida (nº de processo 165106/2014-0) e à CAPES pela bolsa de doutorado sanduíche no exterior concedida pelo PDSE (nº de processo 88881.132245/2016-01).

Ao Instituto de Química de São Carlos e à Universidade de São Paulo pelo aceite no programa de pós-graduação.

A todos da linha de luz XPD e ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron por disponibilizar suas instalações para o desenvolvimento do trabalho de pesquisa, o que certamente elevou a qualidade do trabalho e contribuiu para o meu desenvolvimento profissional.

Ao Department of Chemical Engineering do Imperial College London pelo aceite para realização do estágio de doutorado sanduíche.

À Simone Betim e à Natália pela ajuda e por disponibilizar o laboratório de química do LNLS.

Ao laboratório de cromatografia do CTBE pelas análises de HPLC.

Ao Dr. Érico Teixeira Neto e ao LNNano pelas análises de microscopia eletrônica.

À Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração pelo fornecimento do precursor de nióbio ANO para síntese dos catalisadores.

À Prof. Dra. Heloise Pastore por disponibilizar GPMMP (UNICAMP) para caracterização da acidez dos catalisadores e à Dra. Erica Oliveira pela ajuda com as medidas.

Aos amigos de sempre, Aborto, Arroz, Bicudo, Bolacha, Dodói, Elias, Giorgio, João, Léo, Lucas, Marcos, Mineiro, Pininho, Pooh, Taxinha, Vegetal e Yoshi.

Ao Carlão pela amizade e pela companhia nos jogos do Verdão.

Ao Wagner pela parceria durante nossa estadia em Londres.

À Sra. Beverley por me receber em sua casa e pela ajuda na minha chegada à Londres.

À minha segunda família por também fazerem parte do desenvolvimento desse trabalho: D. Marlene, Eduardo, Fernanda, Rafael, Rafael e Roberta.

Aos amigos do CNPEM: Amanda, Ana, Antônio, André, Dean, Diego, Heloise, Isaías, Jacqueline, João, Leozão, Luan, Luiz, Ohana, Paloma, Phellipe, Rodolfo. Agradecimento especial ao Luiz pela ajuda com as medidas de Espectroscopia Raman.

Aos amigos do grupo de Físico-Química Orgânica: Beatriz, Fábio, Lísias, Luisão, Luiz Ramos, Marcelo e Márcia.

Aos amigos do TCTL: Claudio, Felipe, Inês, Martin, Tom, Raul, Rob e Sérgio. Em especial à Inês pela ajuda e orientação na reta final do trabalho no TCTL.

A todos que contribuíram de alguma forma com este trabalho.

“O temor do Senhor é o princípio do conhecimento.”

Provérbios, 1:7.

“Portanto, nenhum conhecimento antecede no tempo a experiência; todos começam por ela.”

(Immanuel Kant)

Resumo

A exploração de fontes alternativas para a produção de energia e produtos químicos ganha cada vez mais relevância devido à crescente demanda mundial por energia, combustíveis e produtos sintéticos. Nesse contexto, a biomassa lignocelulósica passa a ser importante matéria prima e o uso de catalisadores heterogêneos uma via atrativa para a transformação química da biomassa. A associação do Ni com Nb₂O₅ é promissora para obtenção de um sistema catalítico multifuncional com propriedades ácidas e de hidrogenação. O Brasil é o maior produtor mundial de nióbio e possui enormes quantidades de biomassa lignocelulósica. Assim, o uso de catalisadores à base de nióbio para valorização da biomassa é uma maneira de se agregar ciência e tecnologia a estas matérias primas abundantes em nosso país. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos de Ni/Nb₂O₅ para a exploração da biomassa lignocelulósica como matéria prima para produção de combustíveis e produtos químicos. Nb₂O₅ foi preparado por duas rotas de síntese, hidrólise básica (HB) que produziu um material amorfo com partículas sem morfologia definida e a síntese hidrotérmica (HT), que produziu um material cristalino com morfologia de nano-bastões. O método HT gerou uma nióbia estável em condições hidrotérmicas e com propriedades texturais e ácidas bastantes superiores do que HB. Foi depositado Ni (5, 10, 15 e 25% m/m) em Nb₂O₅ e através de experimentos de redução monitorados *in situ* por técnicas de luz síncrotron ficaram estabelecidas as condições de ativação como sendo temperatura de 320°C e tempo de isoterma de no mínimo 1 h sob fluxo de H₂. Isso para obtenção de cristalitos pequenos de Ni⁰ (2 a 25 nm) e para preservar as propriedades estruturais do suporte. Os catalisadores foram avaliados em reações de hidredesoxigenação de éter difenílico e o sistema Ni/Nb₂O₅(HT) apresentou atividade para hidrogenólise das ligações éter, hidrogenação do anel aromático e hidredesoxigenação, apresentando conversão completa do substrato e seletividade maior que 99% para cicloexano, além de poder ser reciclado por cinco ciclos de reação. O catalisador 15%Ni/Nb₂O₅(HT) foi ativo e apresentou boa estabilidade na hidredesoxigenação de um substrato real de lignina e produziu uma mistura de cicloalcanos e álcoois cíclicos em fase líquida com potencial para ser utilizada como biocombustíveis devido a sua baixa razão O/C. Experimentos exploratórios de conversão de celulose indicaram que o sistema catalítico Ni/Nb₂O₅(HT) também apresenta potencial para obtenção de polióis e glicóis a partir da fração de carboidratos da biomassa.

Palavras-chave: Nióbio; Biomassa; Catálise; Hidrogenação.

Abstract

The exploitation of alternative resources for the production of energy and chemical products is gaining more and more relevance due to the growing world demand for energy, fuels and synthetic products. In this context, lignocellulosic biomass become an important raw material and the use of heterogeneous catalysts a very attractive way for biomass chemical transformation. The association of Ni with Nb₂O₅ is promising for obtaining a multifunctional catalytic system with acidic and hydrogenation properties. Brazil is the world's largest producer of niobium and has enormous amounts of lignocellulosic biomass. So, the use of niobium-based catalysts for biomass valorisation is a way for adding science and technology to these abundant raw materials in our country. Thus, the aim of this work is the development of heterogeneous Ni/Nb₂O₅ catalysts for the exploitation of lignocellulosic biomass as raw material for the production of fuels and chemicals. Nb₂O₅ was prepared by two routes of synthesis, basic hydrolysis (HB) that produced an amorphous material with particles with non-defined morphology and hydrothermal (HT) synthesis that produced a crystalline material with morphology of nano-rods. The HT method produced a stable niobia in hydrothermal conditions and with textures and acidic properties quite higher than HB. Ni (5, 10, 15 and 25 wt.%) was deposited on Nb₂O₅ and by *in situ* experiments of reduction monitored by synchrotron light techniques the activation conditions were established as being temperature of 320°C for at least 1 h under H₂ flow. This condition enables the production of small crystallites of Ni⁰ (2 at 25 nm) and for preserving the structural properties of the support. The catalysts were evaluated in hydrodeoxygenation reactions of diphenyl ether and the Ni/Nb₂O₅(HT) system showed activity for hydrogenolysis of the ether linkages, hydrogenation of aromatic rings and hydrodeoxygenation, converting the substrate completely with selectivity higher than 99% for cyclohexane and being recyclable for five reaction cycles. The catalyst 15% Ni/Nb₂O₅(HT) was active for hydrodeoxygenation of a real lignin substrate and exhibited good stability, producing a mixture of cyclic cycloalkanes and alcohols in a liquid phase with potential to be used as biofuels due to their low O/C ratio. Exploratory experiments of cellulose conversion indicated that the Ni/Nb₂O₅(HT) catalyst also has the potential for obtaining polyols and glycols from the carbohydrate fraction of the biomass.

Keywords: Niobium; Biomass; Catalysis; Hydrogenation.

Lista de Figuras

Figura 1.1 - Arranjo dos constituintes macromoleculares na biomassa vegetal.	28
Figura 1.2 - Estrutura química da celulose, apresentando a unidade repetitiva de celobiose entre colchetes e as extremidades redutora e não-redutora da cadeia.	29
Figura 1.3 - Estrutura de hemiceluloses de folhosas (xilana) e de coníferas (manana).....	30
Figura 1.4 - Precusores primários das ligninas e sistemática de nomenclatura dos átomos de carbono. a) álcool <i>p</i> -coumarílico; b) álcool coniferílico; c) álcool sinapílico	31
Figura 1.5 - Ligações formadas entre unidades primárias que formam a rede polimérica da lignina.	32
Figura 1.6 - Modelo estrutural da Lignina proposto por Nimz (1974).....	33
Figura 1.7 - Possíveis produtos obtidos tanto a partir do petróleo como da biomassa lignocelulósica.	35
Figura 1.8 - Caminhos de reações para desconstrução redutiva de lignina por catalisadores heterogêneos.	38
Figura 1.9 - Possíveis compostos modelo para as principais ligações éter da estrutura da lignina,	39
Figura 1.10 - Exemplo de estrutura química da lignina e destaque para alguns tipos de ligação e respectivos valores estimados de energia de dissociação.....	40
Figura 1.11 - Rotas catalíticas de transformação de celulose sob pressão de H ₂ em meio aquoso.	46
Figura 1.12 - Triade de desenvolvimento de novos catalisadores.	48
Figura 1.13 - A) Rápida sinterização de partículas não suportadas. B) Partículas termoestáveis suportadas.	49
Figura 1.14 - Polimorfismo do óxido de nióbio de Nb ₂ O ₅ como função da temperatura de calcinação.	53
Figura 1.15 - Estrutura ortorrômbica da fase T-Nb ₂ O ₅	54
Figura 1.16 - Estrutura tetragonal da fase M-Nb ₂ O ₅	54
Figura 1.17 - Estrutura monoclinica da fase B-Nb ₂ O ₅	55
Figura 1.18 - Estrutura monoclinica da fase H-Nb ₂ O ₅	55
Figura 1.19 - Estrutura monoclinica da fase N-Nb ₂ O ₅	56
Figura 1.20 - Estrutura tetragonal da fase P-Nb ₂ O ₅	56
Figura 1.21 - Compostos de nióbio usados em catálise heterogênea.....	57
Figura 3.1 - Forno acoplado ao difratômetro da linha de luz XPD do LNLS.....	66
Figura 3.2 - Cella experimental para quimissorção de piridina. A) Porta amostra; B) Reservatório de piridina; C) Janela de fluoreto de cálcio; D) Saída para linha de vácuo.	70
Figura 3.3 - Montagem da cela experimental na linha de vácuo. A) Controlador de temperaturas; B) Cella; C) Forno; D) Saída para linha de vácuo; E) <i>Trap</i> de vácuo; F) Bomba turbomolecular.	70
Figura 4.1 - DRX <i>in situ</i> de Nb(HB) durante aquecimento a 5°C min ⁻¹ em atmosfera de ar sintético. Incerteza na temperatura de ±10°C.	81
Figura 4.2 - Área do pico (100) e tamanho médio de cristalito de Nb(HB) em função da temperatura de calcinação.	82
Figura 4.3 - Difratogramas de Nb(HB) calcinado em diferentes temperaturas.....	83
Figura 4.4 - Difratogramas de raios X em função da temperatura de calcinação de Nb(HT150).	84
Figura 4.5 - Difratogramas de Nb(HT150) e Nb(HT175) não calcinados e calcinados a 380°C.	85

Figura 4.6 - A) Isotermas de adsorção (círculo preenchido)/dessorção (círculo vazado) de N ₂ em Nb(HB) não calcinada e calcinada a 400 e 550°C e B) distribuição de tamanhos de poro.	86
Figura 4.7 - A) Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ e B) distribuição de tamanho de poros de Nb(HT150) e Nb(HT175) não calcinadas e calcinadas à 400°C.....	87
Figura 4.8 - A) Estruturas de Py, PyL e PyH ⁺ e B) Espécies de Py ao se ligarem aos sítios ácidos de Brønsted.....	89
Figura 4.9 - Espectros de FTIR das amostras de Nb ₂ O ₅ após recozimento com Py a 150°C seguido de vácuo por 30 min a 25°C: A) Nb(HB)400; B) Nb(HB)550; C) Nb(HT150)380 e D) Nb(HT175)380.	90
Figura 4.10 - Deconvolução da banda de LAS de a) Nb(HB)400; b) Nb(HB)550; c) Nb(HT150)380 e d) Nb(HT175)380.	91
Figura 4.11 - Proposta de mecanismo de formação de LAS em decorrência da desidratação de BAS em tratamento térmico de calcinação.	92
Figura 4.12 - Espectros de Py quimissorvida em A) Nb(HB)400; B) Nb(HB)550; C) Nb(HT150)380 e D) Nb(HT175)380 após 30 min de vácuo à 25, 50, 100, 150, 200 e 250°C.....	93
Figura 4.13 - Curvas de TPD-NH ₃ de A) Nb(HB)400 e B) Nb(HT175)380.	95
Figura 4.14 - Deconvolução dos picos do perfil de TPD-NH ₃ de Nb(HT175)380.....	96
Figura 4.15 - Micrografias de Nb(HB)400 em campo claro e em campo escuro em diferentes ampliações.....	98
Figura 4.16 - Micrografias de Nb(HT175)380 em campo claro e em campo escuro em diferentes ampliações.....	99
Figura 4.17 - A) Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ e B) distribuição de tamanhos de poros de Nb(HB)400 antes e depois de tratamentos hidrotérmico e solvotérmico a 240°C.....	100
Figura 4.18 - A) Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ e B) distribuição de tamanhos de poros de Nb(HT175)380 antes e depois de tratamentos hidrotérmico e solvotérmico a 240°C.....	100
Figura 4.19 - Difrátogramas de raios X de A) Nb(HB)400 e de B) Nb(HT175)380 antes e depois de tratamentos hidrotérmico e solvotérmico a 240°C por 5 h.	102
Figura 5.1 - Curvas de TPR de A) Ni/Nb(HB) e B) Ni/Nb(HT).....	107
Figura 5.2 - Difrátogramas de raios X coletados <i>in situ</i> durante processo de redução. A) 5% Ni/Nb(HB); B) 10% Ni/Nb(HB); C) 15% Ni/Nb(HB) e D) 25% Ni/Nb(HB). ...	109
Figura 5.3 – Intensidade integrada (área) e tamanho médio de cristalito de Ni ⁰ (± 5 nm) de A) 5% Ni/Nb(HB); B) 10% Ni/Nb(HB); C) 15% Ni/Nb(HB) e D) 25% Ni/Nb(HB).	110
Figura 5.4 - Difrátogramas de raios X coletados <i>in situ</i> durante processo de redução de A) 5% Ni/Nb(HT); B) 10% Ni/Nb(HT); C) 15% Ni/Nb(HT) e D) 25% Ni/Nb(HT).	111
Figura 5.5 - Intensidade integrada (área) e tamanho médio de cristalito de Ni ⁰ (± 5 nm) de A) 5% Ni/Nb(HT); B) 10% Ni/Nb(HT); C) 15% Ni/Nb(HT) e D) 25% Ni/Nb(HT).	112
Figura 5.6 - Intensidade integrada (área) do pico (111) e tamanho médio de cristalito de Ni ⁰ em função do tempo de tratamento térmico de redução. A) 10% Ni/Nb(HB) e B) 10% Ni/Nb(HT). As curvas vermelhas indicam a temperatura ao longo dos experimentos.....	115
Figura 5.7 - Espectros XANES da amostra 10% Ni/Nb(HB) obtidos na borda K do Ni durante o tratamento térmico sob fluxo da mistura 5% H ₂ /He. O espectro da folha de Ni metálico foi adicionado.....	116

Figura 5.8 - Espectros XANES de 5% Ni/Nb(HB) obtidos na borda K do Ni durante o tratamento térmico sob fluxo de 50 mL min ⁻¹ da mistura 5% H ₂ /He. O espectro da folha de Ni metálico foi adicionado.....	117
Figura 5.9 - Espectro XANES de 10% Ni/Nb(HT) obtidos na borda K do Ni durante o tratamento térmico sob fluxo de 50 mL min ⁻¹ da mistura 5% H ₂ /He.....	118
Figura 5.10 - Difratoformas de raios X de 5% e 10% Ni/Nb(HB) reduzidos em A) 5% H ₂ /He e B) 100% H ₂	119
Figura 5.11 - Processo de formação das nanopartículas de Ni ⁰	120
Figura 5.12 - Curvas TG/DTG de 10% Ni/Nb(HT)-100% H ₂ 320 durante experimento de TPO.	122
Figura 6.1 - A) Isotermas de adsorção (círculos preenchidos)/dessorção (círculos vazados) de N ₂ e B) distribuição de tamanhos de poro de Ni/Nb(HB).	126
Figura 6.2 - A) Isotermas de adsorção (círculos preenchidos)/dessorção (círculos vazados) de N ₂ e B) distribuição de tamanhos de poro de Ni/Nb(HT).	127
Figura 6.3 - Difratoformas de raios X de A) Ni/Nb(HB) e B) Ni/Nb(HT).	129
Figura 6.4 - Espectros de ATR-FTIR de Py quimissorvida em A) Ni/Nb(HB) e B) Ni/Nb(HT).	130
Figura 6.5 - Espectros Raman de A) Ni/Nb(HB) e B) Ni/Nb(HT).	132
Figura 6.6 - Micrografias de 15% Ni/Nb(HB) A) Campo claro; B) Campo escuro; C) Mapa Ni; D) Mapa de Ni e Nb; E) Maior ampliação; F) Maior ampliação com destaque em azul para os poros do suporte Nb(HB).	134
Figura 6.7 - Micrografias de 15% Ni/Nb(HT) A) Campo claro; B) Campo escuro; C) Mapa de Ni; D) Mapa de Ni e Nb; E) Maior ampliação com destaques para as nanopartículas de Ni; F) Maior ampliação com destaque para nanopartículas de Ni.	135
Figura 7.1 - Possíveis caminhos de reação para conversão de éter difenílico em cicloexano. SA = Sítio Acido. 1 = Éter difenílico; 2 = Éter fenil-cicloexílico; 3 = Éter dicicloexílico; 4 = Fenol; 5 = Benzeno; 6 = Cicloexanol; 7 = Cicloexano.....	140
Figura 7.2 - Extensão da reação de HDO utilizando A) Ni/Nb(HB) e B) Ni/Nb(HT).	141
Figura 7.3 - Seletividade para produtos de HDO de EDF utilizando os catalisadores: A) 5% Ni/Nb(HB); B) 10% Ni/Nb(HB); C) 15% Ni/Nb(HB); D) 25% Ni/Nb(HB). ..	143
Figura 7.4 - Seletividade para produtos de HDO de EDF utilizando os catalisadores: A) 5% Ni/Nb(HT); B) 10% Ni/Nb(HT); C) 15% Ni/Nb(HT); D) 25% Ni/Nb(HT). ...	144
Figura 7.5 - Distribuição de produtos de HDO de éter difenílico utilizando os catalisadores: A) 10% Ni/Nb(HT); B) 15% Ni/Nb(HT).	146
Figura 7.6 - Padrão de difração de 15% Ni/Nb(HT) A) após cozimento em metilcicloexano a 160°C por 3 h; B) após reação de HDO de éter difenílico a 160°C por 3 h; C) após reação de HDO de éter difenílico a 200°C por 3 h e D) 15% Ni/Nb(HB) após reação de HDO de éter difenílico a 160°C por 3 h.	150
Figura 7.7 - Teste de Reciclagem de 15% Ni/Nb(HT).	151
Figura 7.8 - Espectro de ATR-FTIR de Py adsorvida ao catalisador 15% Ni/Nb(HT) após teste de reciclagem.	152
Figura 7.9 - Mecanismo de hidrólise ácida do éter dicicloexílico catalisada por BAS de Nb ₂ O ₅	152
Figura 7.10 - Difratoforma de raios X de 15% Ni/Nb(HT) após teste de reciclagem.	153
Figura 7.11 - Micrografias do catalisador 15% Ni/Nb(HT) após teste de reciclagem.	154
Figura 7.12 - Cromatogramas de permeação em gel de A) substrato residual de lignina após reação catalítica e B) Fase orgânica dos produtos de reação.	156
Figura 7.13 - Curvas TG A) do substrato residual de lignina e B) dos produtos de reação.	158

Figura 7.14 - Diagrama de van Krevelen com as razões H/C e O/C do substrato inicial de lignina e dos produtos.....	159
Figura 7.15 - Cromatogramas dos produtos dos diferentes tempos de reação de conversão catalítica de lignina.....	161
Figura 7.16 - Reações envolvidas na conversão de 2,6-dimetóxi-4-(3-hidroxipropil)-fenol, 2-metóxi-4-(3-hidroxipropil)-fenol e 4-(3-hidroxipropil)-fenol em propilcicloexano.....	163
Figura 7.17 - Cromatogramas de permeação em gel dos dois ciclos sucessivos de HDO de substrato de lignina. A) substrato residual de lignina após reação catalítica e B) Fase orgânica dos produtos de reação.....	165
Figura 7.18 - Difrátogramas de 15% Ni/Nb(HT) antes e após dois ciclos de HDO de lignina a 250°C por 24 h.....	166
Figura 8.1 - Rotas primárias de conversão catalítica de glicose em atmosfera redutora.....	169
Figura 8.2 - Isomerização de glicose em frutose como etapa determinante na seletividade de C ₂ e C ₃ em reações de hidrogenólise.....	170
Figura 8.3 - Isomerização de glicose em frutose catalisada por sítios ácidos de Lewis.....	173
Figura A.1 - Curva analítica para quantificação de amônia.....	199
Figura B.1 - Curvas de titulação de A) Nb(HB)400 e B) Nb(HB)550.....	200
Figura D. 1 - Curvas TG/DTG de 10% Ni/Nb(HT)-100%H ₂ 320 durante experimento de TPO.....	203
Figura E. 1 - Composição da mistura reacional das reações de HDO de éter difenílico catalisada por A) 5%Ni/Nb(HB); B) 10%Ni/Nb(HB); C) 15%Ni/Nb(HB); D) 25%Ni/Nb(HB).....	205
Figura E. 2 - Composição da mistura reacional das reações de HDO de éter difenílico catalisada por A) 5%Ni/Nb(HT); B) 10%Ni/Nb(HT); C) 15%Ni/Nb(HT); D) 25%Ni/Nb(HT).....	206

Lista de tabelas

Tabela 4.1 - Temperaturas de transição de fase de Nb(HT150) e Nb(HT175)	85
Tabela 4.2 - Razão de intensidades dos picos (001) e (100).....	86
Tabela 4.3 - Área superficial específica, volume total de poros e diâmetro médio de poro de Nb ₂ O ₅ (erro ± 5%).....	88
Tabela 4.4 - Frequência de vibração dos modos 19b e 8a de Py e Py ligada a sítios ácidos	89
Tabela 4.5 - Cálculo do número de sítios de Lewis e Brønsted de Nb ₂ O ₅	91
Tabela 4.6 - LAS e BAS em função da temperatura de tratamento térmico de dessorção de Py	94
Tabela 4.7 - Quantidade de moléculas de NH ₃ quimissorvidas em Nb(HB)400 e Nb(HT175)380.....	96
Tabela 4.8 - Temperaturas dos picos deconvoluídos e quantidade de NH ₃ relacionada a cada pico	97
Tabela 4.9 - Área superficial específica, volume total de poros e diâmetro médio de poros de Nb(HB)400 e Nb(HT175)380 antes e após tratamentos hidrotérmico e solvotérmico a 240°C.....	101
Tabela 4.10 - Intensidades e razão entre os picos de difração (001) e (100)	103
Tabela 5.1 - Quantificação de Ni suportado em Nb ₂ O ₅	106
Tabela 5.2 - Eventos de redução e respectivas temperaturas de Ni/Nb ₂ O ₅	108
Tabela 5.3 - Temperaturas de cristalização e transição de fase cristalina de Ni/Nb ₂ O ₅	113
Tabela 5.4 - Diâmetro médio de cristalito de Ni ⁰ nos catalisadores Ni/Nb(HB) reduzidos...	120
Tabela 5.5 - Grau de redução dos catalisadores Ni/Nb ₂ O ₅	122
Tabela 6.1 - Área superficial específica, porosidade e diâmetro médio de poros dos catalisadores Ni/Nb ₂ O ₅ reduzidos	127
Tabela 6.2 - Tamanho médio de cristalito dos catalisadores Ni/Nb ₂ O ₅	129
Tabela 7.1 - Rendimento de produtos em reações de hidrogenação de éter difenílico ausente de catalisador e usando os diferentes suportes de óxido de nióbio. Condições de Reação: 0,5 g de catalisador; 160°C; 4 MPa de H ₂	140
Tabela 7.2 - Seletividade dos catalisadores comparadas em condições de conversão similar de substrato. Condições de Reação: 0,5 g de catalisador; 160°C; 4 MPa de H ₂	145
Tabela 7.3 - Seletividade dos catalisadores na reação de HDO de éter difenílico a 200°C....	147
Tabela 7.4 - Conversão de cicloexanol para diferentes catalisadores.....	148
Tabela 7.5 - Conversão catalítica do substrato de lignina para diferentes tempos de reação	155
Tabela 7.6 - Substrato de lignina e produtos de reação após remoção do solvente	155
Tabela 7.7 - Massa molecular aparente calculada usando o detector de índice de refração e de arranjo de fotodiodos para o substrato de lignina e dos produtos.....	156
Tabela 7.8 - Análise elementar do substrato de lignina e da fração orgânica de produtos.....	159
Tabela 7.9 - Balanço de carbono das reações catalíticas de HDO de Lignina.....	160
Tabela 7.10 - Análise semi-quantitativa de produtos (% em massa) de HDO de lignina	162
Tabela 7.11 - Massa molecular aparente da lignina residual e produtos de dois ciclos sucessivos de HDO	165
Tabela 7.12 - Resultados de conversão e de análise elementar do substrato de lignina e da mistura de produtos de dois ciclos consecutivos de reação	166
Tabela 8.1 - Conversão de celulose e seletividade de produtos de reações de hidrogenação sem catalisador, utilizando Nb ₂ O ₅ e utilizando o catalisador Ni/Nb ₂ O ₅	171
Tabela C.1 - Quantificação por ICP e UV-Vis de Ni nos catalisadores Ni/Nb ₂ O ₅	202
Tabela D.1 - Resultados de perda/ganho de massa de Ni/Nb ₂ O ₅ medidos por TGA, porcentagens de Ni total e Ni ⁰ e resultado calculado do grau de redução.....	204

Tabela F. 1 - Análise semi-quantitativa de produtos (% em massa) de teste de reciclagem de 15% Ni/Nb(HT) na reação de HDO de lignina	207
--	-----

Lista de Siglas e Abreviaturas

ANO – Ammonium Niobium Oxalate

BAS – Brønsted Acid Sites

BET - Brunauer, Emmett e Teller

CTBE – Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol

CUB – Catalytic Upstream Biorefining

D – Diâmetro Médio de Cristalito

DOD – Degree of Deoxygenation

DP – Deposição/Precipitação

DRX – Difração de raios X

DTG – Derivada da Curva Termogravimétrica

FID – Flame Ionization Detector

GC – Gas Chromatography

GC-MS – Gas Chromatography Coupled to Mass Spectrometer

GPC – Gel Permeation Chromatography

GPMMM – Grupo de Peneiras Moleculares Micro e Mesoporosas

HB – Hidrólise Básica

HDO – Hidrodesoxigenação

HMF – Hidroximetilfurfural

HPLC – High Performance Liquid Chromatography

HT – Hidrotérmico

IR – Índice de Refração

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards

LAS – Lewis Acid Sites

LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

NPC – Complexo de Peróxido de Níbio

PDA – Photodiodes Array

PI – Ponto Isoelétrico

Py – Piridina

SMSI – Strong Metal-Support Interaction

ST – Solvotérmico

STEM – Scanning Transmission Electron Microscopy

TEM – Transmission Electron Microscopy

TG – Termogravimetria

TGA – Análise Termogravimétrica

TPD-NH₃ – Dessorção de Amônia a Temperatura Programada

TPO – Temperature Programmed Oxidation

TPR – Temperature Programmed Reduction

XAS – X-ray Absorption Spectroscopy

XANES – X-ray Absorption at the Near Edge Spectroscopy

XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X

DRX – Difração de raios X

α – Grau de Redução

Lista de Equações

1 – Equação de Scherrer:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

2 – Densidade superficial (σ) da pastilha de Nb₂O₅ para análise de FTIR com adsorção de Py:

$$\sigma = \frac{m \text{ (mg)}}{A \text{ (cm}^2\text{)}}$$

3 – Equação de Lambert-Beer:

$$A_i = e_i \cdot c \cdot \sigma$$

3 – Grau de Redução (α):

$$\alpha = \frac{\%Ni^0}{\%Ni_{total}}$$

4 – Conversão de Éter Difenílico (EDF):

$$\text{Conversão EDF (\%)} = \frac{n(EDF)_{inicial} - n(EDF)_{final}}{n(EDF)_{inicial}} \cdot 100$$

5 – Rendimentos de Produtos de EDF:

$$\text{Rendimento } i \text{ (\%)} = \frac{n_i}{n(EDF)_{inicial}} \cdot \frac{n^\circ \text{ ciclos 6 carbonos}_{produto i}}{2} \cdot 100$$

6 – Seletividade de Produtos de EDF:

$$\text{Seletividade Produto } i \text{ (\%)} = \frac{\text{Rendimento } i}{\text{Conversão EDF}} \cdot 100$$

7 – Extensão de Hidrodesoxigenação de Éter Difenílico:

$$\text{Ext. HDO (\%)} = \frac{H_2 \text{ Consumido}}{H_2 \text{ para Conv. Completa para Cicloexano}} \cdot 100$$

8 – Grau de Desoxigenação (DOD – Degree of Deoxygenation):

$$DOD = 1 - \frac{\% \text{ em massa de } O_{Produtos}}{\% \text{ em massa de } O_{Substrato}}$$

9 – Conversão de Substrato de Lignina e de Celulose:

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{m_{inicial} - m_{final}}{m_{inicial}} \cdot 100$$

10 – Balanço de Carbono das Reações de Hidrodesoxigenação de Lignina:

$$\text{Balanço de Carbono (\%)} = \frac{\text{Mols } C_{\text{Produtos}}}{\text{Mols } C_{\text{Convertido}}} \cdot 100$$

11 – Rendimento de Produtos de Hidrogenação de Celulose:

$$\text{Rendimento Produto } i \text{ (\%)} = \left(\frac{n^{\circ} C_{\text{produto } i} \cdot n^{\circ} \text{mol}_{\text{produto } i}}{6 \cdot n^{\circ} \text{mol}_{\text{monômeros Celulose}}} \right) \cdot 100$$

12 – Seletividade de Produtos de Hidrogenação de Celulose:

$$\text{Seletividade Produto } i \text{ (\%)} = \left(\frac{\text{Rendimento}_{\text{produto } i}}{\text{Conversão}_{\text{Celulose}}} \right) \cdot 100$$

Sumário

1 Introdução ao Tema de Pesquisa	26
1.1 Biomassa Lignocelulósica.....	27
1.1.1 Arranjo dos componentes macromoleculares no tecido vegetal.....	27
1.1.2 Celulose	28
1.1.3 Hemiceluloses.....	29
1.1.4 Lignina	31
1.2 O Conceito de Biorrefinaria.....	33
1.3 A Biomassa como Matéria Prima Alternativa ao Petróleo.....	34
1.4 Catálise Heterogênea no Contexto da Biorrefinaria	36
1.4.1 Catalisadores Heterogêneos para Conversão Catalítica de Lignina	36
1.4.1.1 Compostos Modelo para Hidrodesoxigenação de Lignina	39
1.4.1.2 Hidrodesoxigenação de Lignina.....	44
1.4.2 Catalisadores Heterogêneos para Conversão Catalítica da Celulose	45
1.5 Desenvolvimento de Novos Catalisadores	47
1.6 Óxido de Nióbio como Suporte para Catalisadores Heterogêneos.....	49
1.6.1 Nióbio.....	50
1.6.2 Propriedades Físico-Químicas do Pentóxido de Nióbio (Nb ₂ O ₅).....	50
1.6.3 Polimorfismo do Nb ₂ O ₅	52
1.6.4 Aplicação de Nb ₂ O ₅ em Catálise Heterogênea.....	57
1.7 Forte Interação Metal-Suporte	59
1.8 Encerramento do Capítulo.....	60
2 Objetivos	62
3 Experimental	64
3.1 Síntese dos Catalisadores Ni/Nb ₂ O ₅	64
3.1.1 Síntese dos Suportes de Nb ₂ O ₅	64
3.1.1.1 Síntese de Nb ₂ O ₅ por Hidrólise Básica (Nb(HB))	64
3.1.1.2 Síntese de Nb ₂ O ₅ por via Hidrotérmica (Nb(HT)).....	64
3.1.2 Deposição/Precipitação de Ni em Nb ₂ O ₅	65
3.1.3 Redução/Ativação de Níquel	65
3.2 Teste de Resistência Hidrotérmica e Solvotérmica	66
3.3 Caracterização dos Catalisadores Ni/Nb ₂ O ₅	66

3.3.1	Difração de raios X.....	66
3.3.1.1	Calcinação de Nb ₂ O ₅ in situ.....	66
3.3.1.2	Redução de Ni/Nb ₂ O ₅ in situ	67
3.3.1.3	DRX ex situ	67
3.3.2	Espectroscopia de Absorção de raios X na Borda de Absorção (XANES).....	67
3.3.3	Redução a Temperatura Programada (TPR).....	68
3.3.4	Quantificação de Ni depositado em Nb ₂ O ₅ por Espectroscopia de Absorção na região UV-Vis.....	68
3.3.5	Fisissorção de N ₂	68
3.3.6	Acidez superficial por FTIR de Piridina Quimissorvida em Nb ₂ O ₅	69
3.3.7	Dessorção de NH ₃ a Temperatura Programada	71
3.3.8	Acidez por ATR-FTIR de Piridina Adsorvida nos Catalisadores Ni/Nb ₂ O ₅	72
3.3.9	Oxidação a Temperatura Programada e Determinação do Grau de Redução dos Catalisadores Ni/Nb ₂ O ₅ por TGA.....	72
3.3.10	Espectroscopia Raman	72
3.3.11	Microscopia Eletrônica de Transmissão por Varredura (HAADF - STEM)	73
3.4	Testes Catalíticos.....	73
3.4.1	Hidrodessoxigenação de Éter Difenílico	73
3.4.2	Desidratação de Cicloexanol	74
3.4.3	Hidrodessoxigenação de Lignina	74
3.4.3.1	Obtenção do Substrato de Lignina	74
3.4.3.2	Hidrodessoxigenação do Substrato de Lignina.....	75
3.4.4	Hidrogenação de Celulose Avicel.....	75
3.4.4.1	Cálculo de Rendimento e Seletividade	76
3.5	Caracterização e Quantificação de Produtos.....	76
3.5.1	GC-FID dos Produtos das Reações com Éter Difenílico e Cicloexanol	76
3.5.2	Análise de Produtos de HDO de Lignina	77
3.5.2.1	Cromatografia por Permeação em Gel (GPC).....	77
3.5.2.2	TGA.....	77
3.5.2.3	Análise Elementar.....	77
3.5.2.4	GC-MS	78
3.5.2.5	Carbono Orgânico Total na Fase Aquosa	78
3.5.3	Produtos de Hidrogenação de Celulose.....	78

4 Propriedades Estruturais de Nb₂O₅ e Seleção dos Suportes para Preparação dos Catalisadores	81
4.1 Objetivos	81
4.2 Resultados e Discussão	81
4.2.1 Calcinação de Nb(HB) Monitorada por DRX <i>in situ</i>	81
4.2.2 Calcinação de Nb(HT) Monitorada por DRX <i>in situ</i>	83
4.2.3 Fisissorção de N ₂ em Nb ₂ O ₅	86
4.2.4 Acidez Superficial Determinada por medidas Espectroscópicas na Região do Infravermelho de Piridina Quimissorvida em Nb ₂ O ₅	88
4.2.5 Força dos Sítios Ácidos.....	92
4.2.6 Dessorção de NH ₃ a Temperatura Programada (TPD-NH ₃)	95
4.2.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão por Varredura (STEM).....	97
4.2.8 Teste de Resistência Hidrotérmica e Solvotérmica de Nb ₂ O ₅	99
4.3 Conclusões Parciais	103
5 Redução de Ni e Ativação dos Catalisadores Ni/Nb₂O₅.....	105
5.1 Objetivos	105
5.2 Resultados e Discussão	105
5.2.1.1 Quantificação de Ni Depositado em Nb ₂ O ₅	105
5.2.2 Otimização do Processo de Redução/Ativação dos Catalisadores de Ni/Nb ₂ O ₅	106
5.2.2.1 Redução a Temperatura Programada	106
5.2.2.2 Redução por DRX <i>in situ</i>	108
5.2.2.2.1 Efeito do Suporte e da Quantidade de Ni suportado	108
5.2.2.2.2 Efeito do Tempo e da Temperatura de Isoterma.....	114
5.2.2.3 Redução Monitorada por XAS <i>in situ</i>	116
5.2.2.4 Efeito da Concentração de H ₂ da Atmosfera Redutora no Tamanho Médio de Cristalitos de Ni ⁰	119
5.2.2.5 Oxidação a Temperatura Programada (TPO) e Determinação do Grau de Redução dos Catalisadores Ni/Nb ₂ O ₅ por Termogravimetria	121
5.3 Conclusões Parciais	123
6 Caracterização dos Catalisadores Ni/Nb₂O₅.....	126
6.1 Fisissorção de N ₂	126
6.2 Difração de Raios X	128

6.3	Análise Qualitativa de Acidez por ATR-FTIR de Piridina Quimissorvida nos Catalisadores Ni/Nb ₂ O ₅	130
6.4	Espectroscopia Raman.....	131
6.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão por Varredura (HAADF-STEM).....	133
6.6	Conclusões.....	136
7	Atividade Catalítica de Ni/Nb₂O₅ na Reação de Hidrodesoxigenação de Éter Difenílico e Lignina	139
7.1	Objetivos	139
7.2	Resultados e Discussão	139
7.2.1	Hidrodesoxigenação Catalítica de Éter Difenílico	139
7.2.2	Desidratação de Cicloexanol	148
7.2.3	DRX de 15%Ni/Nb(HT) Após Reações Catalíticas	149
7.2.4	Teste de Reciclagem.....	150
7.2.5	Hidrodesoxigenação de Lignina	155
7.2.6	Reciclagem de 15%Ni/Nb(HT) em mais um Ciclo de Reação de HDO de Lignina	164
7.3	Conclusões.....	166
8	Experimentos Exploratórios de Conversão Catalítica de Celulose	169
8.1	Objetivos	169
8.2	Resultados e Discussão	169
8.3	Conclusões Parciais	175
9	Conclusões.....	178
10	Perspectivas Futuras.....	180
11	Cursos, Eventos e Produção Científica no Período do Curso de Doutorado.....	182
12	Referências Bibliográficas	185
Apêndice A	– Curva Analítica TPD-NH₃	199
Apêndice B	– Determinação Titrimétrica do Ponto Isoelétrico de Nb₂O₅.....	200
Apêndice C	– Quantificação de Ni depositado em Nb₂O₅	201
Apêndice D	– Cálculo de α por Oxidação à Temperatura Programada	203
Apêndice E	– Composição das Misturas Reacionais das Reações de HDO de Éter difenílico a 160°C.....	205
Apêndice F	– Análise de Produtos do Teste de Reciclagem de 15% Ni/Nb(HT) de HDO de Lignina	207

*Capítulo 1: Introdução ao Tema de
Pesquisa*

1 Introdução ao Tema de Pesquisa

A exploração de fontes alternativas para a produção de energia e produtos químicos se torna fundamental e urgente devido à crescente demanda por energia, combustíveis e produtos sintéticos. Estes produtos ainda são majoritariamente derivados do petróleo, uma fonte altamente poluidora, com reservas finitas e atrelada às instabilidades sociais e econômicas das regiões produtoras. Assim, as consequências e custos da exploração do petróleo já se tornam inviáveis para o futuro do planeta. (CORTEZ, 2010)

Especialmente a partir da segunda metade do século XX, crescem alertas e ações no sentido de diminuir o consumo de combustíveis derivados do petróleo e a emissão de gases causadores do efeito estufa. (LYND; CRUZ, 2010) Assim, se faz necessário a busca por matérias primas alternativas e o desenvolvimento de tecnologias que possam diminuir a dependência química e energética mundial com o petróleo. Nesse contexto, a biomassa lignocelulósica passou a ser uma importante fonte para produzir de maneira sustentável combustíveis, produtos químicos e energia, como alternativa para suprir a demanda da indústria petroquímica.

Especialmente no Brasil, a biomassa vegetal tem grande potencial para a exploração econômica e sustentável, valorizando sua utilização e contribuindo para a riqueza do país. O Brasil possui enormes “reservas” desta biomassa como sobras das áreas de cultivo de alimentos e madeira, além do bagaço de cana-de-açúcar, resíduo da produção de açúcar e etanol. Esta fonte rica em polissacarídeos, estruturas aromáticas e outras moléculas orgânicas funcionalizadas pode ser valorizada através de processos químicos, físicos, bioquímicos e termoquímicos para a obtenção de plataformas químicas e biocombustíveis. (RAGAUSKAS et al., 2006; ALONSO; BOND; DUMESIC, 2010; CLIMENT; CORMA; IBORRA, 2011a, 2011b, 2014; GUCZI; ERDŐHELYI, 2012; YABUSHITA; KOBAYASHI; FUKUOKA, 2014; WANG; XIAO, 2015) Entretanto, devido à complexidade química e estrutural desta matéria prima, a transformação química economicamente viável da biomassa lignocelulósica de maneira eficiente e seletiva ainda representa um desafio científico e tecnológico a ser superado. (SHUTTLEWORTH et al., 2014)

No Brasil, cerca de 150 milhões de toneladas de bagaço de cana-de-açúcar são obtidas anualmente nas usinas de açúcar e álcool. Entretanto, a maior parte deste bagaço é usada diretamente para cogeração de vapor e eletricidade através da sua combustão. (CORTEZ,

2010) Frente à essa quantidade e à riqueza química contida na biomassa lignocelulósica, o desenvolvimento de novas rotas competitivas economicamente para obtenção de combustíveis e produtos químicos é essencial para agregar valor à essa matéria prima.

1.1 Biomassa Lignocelulósica

A biomassa lignocelulósica é uma matriz composta por macromoléculas funcionalizadas e organizadas no tecido vegetal. Esta matéria prima é composta majoritariamente por celulose (na proporção de 40-50% em massa), hemiceluloses ou polioses (entre 25-35%) e lignina (15-30%), que constituem as paredes das células vegetais. A proporção entre estes componentes varia de acordo com o tipo e origem da biomassa. (ALONSO; BOND; DUMESIC, 2010; CHERUBINI, 2010) Além disso, com exceção da celulose, a estrutura e composição química das macromoléculas variam de acordo com a biomassa de origem. Através de processos microbiológicos, físicos, químicos e termoquímicos, essas frações da biomassa lignocelulósica podem ser separadas para posterior transformação química. (KAMM; KAMM, 2004a; CHERUBINI, 2010; HENRIQUE et al., 2015)

1.1.1 Arranjo dos componentes macromoleculares no tecido vegetal

O arranjo dos componentes macromoleculares no tecido vegetal se dá, basicamente, na forma de cadeias de celulose revestidas pelas hemiceluloses, que por sua vez são recobertas pela lignina. As cadeias celulósicas estão arrançadas de maneira compacta e ordenada, formando as fibrilas elementares. Estas por sua vez estão envoltas pelas cadeias de polioses, que estão dispostas em um arranjo não ordenado, e funcionam como uma espécie de “cola” entre as fibrilas. A lignina acaba por preencher os interstícios e envolver os polissacarídeos, formando a macrofibrila e enrijecendo o material. (FENGEL; WEGENER, 1989)

A Figura 1.1 apresenta um modelo que descreve como os constituintes macromoleculares da biomassa estão dispostos e associados entre si. Além disso, o modelo faz uma evolução das escalas, partindo desde uma unidade de glicose, a nível molecular, que constitui a cadeia celulósica. A partir do arranjo e compactação dessas cadeias são formadas as fibrilas elementares, que estão envolvidas pelas polioses e lignina. Saindo da escala macromolecular, passa então para o nível celular, mostrando que estes constituintes compõem a parede das células que constituem o vegetal.

Figura 1.1 - Arranjo dos constituintes macromoleculares na biomassa vegetal.

Fonte: ZAKZESKI, J. *et al.* p. 3552 – 3599, 2010. (Adaptado)

1.1.2 Celulose

Em 1838, o químico francês Anselme Payen descreveu um sólido fibroso que restava após o tratamento de tecidos vegetais com ácido e amônia. Este sólido era isômero do amido, e teve sua fórmula molecular determinada por análise elementar como sendo $C_6H_{10}O_5$. O termo celulose foi cunhado em 1839 em uma publicação da academia francesa sobre o trabalho de Payen. (KLEMM *et al.*, 2005)

A celulose é um polímero de alta massa molecular, sendo o mais abundante na natureza. Esse biopolímero linear é formado por sucessivas unidades da aldose β -D-glicopirranose na conformação cadeia, unidas através de ligações β -1,4-glicosídicas. (KLEMM *et al.*, 2005) A celobiose é a unidade repetitiva da celulose (Figura 1.2). A estrutura de cadeia da celulose possibilita ligações de hidrogênio intramoleculares, entre unidades de glicose adjacentes, e intermoleculares, entre cadeias de celulose adjacentes, devido aos grupos hidroxilas, além de interações de Van der Waals. Isso confere à celulose uma estrutura tridimensional rígida com regiões cristalinas, (ZUGENMAIER, 2001) o que dificulta sua dissolução e sua transformação química. (RINALDI; SCHÜTH, 2009a) Deste modo, para sua

transformação química, primeiramente a celulose precisa ser hidrolisada para obtenção dos monômeros de glicose e então a glicose ser convertida nos produtos de interesse.

Figura 1.2 - Estrutura química da celulose, apresentando a unidade repetitiva de celobiose entre colchetes e as extremidades redutora e não-redutora da cadeia.

Fonte: Autoria própria.

O conjunto de várias cadeias de celulose aproximadamente paralelas, interagindo por forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio é chamado de fibrila elementar, contendo cerca de 40 cadeias celulósicas. O conjunto das fibrilas elementares dá origem às microfibrilas.

1.1.3 Hemiceluloses

Os polissacarídeos ramificados e com diferentes composições de monossacarídeos em associação com a celulose nos tecidos vegetais são classificados como hemiceluloses ou polioses. O termo hemiceluloses foi estabelecido em 1891 por Schulze, por acreditar que esses polissacarídeos eram precursores da celulose. (FENGEL; WEGENER, 1989) Enquanto a celulose faz referência a apenas um biopolímero, as hemiceluloses são uma classe de compostos, variando em estrutura e composição dependendo da origem vegetal. A Figura 1.3 apresenta estruturas de hemiceluloses proveniente de folhosas (xilana) e de coníferas (manana). As unidades de açúcares que compõem as hemiceluloses podem ser divididas em quatro grupos: pentoses, hexoses, ácidos hexurônicos e desoxi-hexoses.

Figura 1.3 - Estrutura de hemiceluloses de folhosas (xilana) e de coníferas (manana)

Fragmento da O-acetil-4-O-metilglicouranoxilana (folhosas)

Fragmento da O-acetil-galactoglicomanana (coníferas)

Fonte: FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood**: chemistry, ultrastructure, reactions, 1984. (Adaptado)

A cadeia principal das hemiceluloses pode ser classificada como homopolimérica, quando é formada por apenas um tipo de açúcar, ou heteropolimérica, quando é formada por dois ou mais tipos. Os biopolímeros de pentoses são as pentosanas, enquanto os de hexoses são as hexosanas. O nome das poliose são dados de acordo com o monossacarídeo predominante na cadeia principal. As xilanas são formadas predominantemente por unidades de xiloses, enquanto as mananas são formadas por unidades de manose. Madeiras de folhosas e coníferas diferem em porcentagens de poliose bem como dos monossacarídeos que as formam.

As hemiceluloses não apresentam cristalinidade no tecido vegetal, sendo facilmente atacadas por ácidos minerais diluídos a quente e são solúveis em meio alcalino, diferentemente da celulose. Nos tecidos vegetais se encontram como um emaranhado de cadeias que não possuem orientação preferencial, com grande quantidade de ligações de hidrogênio inter e intramolecular. É o componente que “separa” a celulose da lignina, unindo as fibrilas elementares entre si e a lignina.

Dois fatores físico-químicos são determinantes para que as hemiceluloses estejam associadas tanto à celulose quanto à lignina. A similaridade química entre as hemiceluloses e a celulose permite a formação de muitas ligações de hidrogênio entre as cadeias, fazendo com que estejam intimamente associadas. Já o contato entre as hemiceluloses e a lignina se deve à estrutura amorfa de ambas, permitindo a sobreposição da lignina na poliose. (CURVELO, 1992)

1.1.4 Lignina

A lignina é o segundo biopolímero mais importante do mundo vegetal (perde em importância apenas para celulose) e é a maior fonte de carbonos aromáticos da natureza. Seu nome vem do latim “*lignum*”, que quer dizer madeira. A lignina é um componente característico de plantas vascularizadas, conferindo impermeabilização às paredes celulares, o que permite transporte de nutrientes em meio aquoso, e resistência mecânica. A lignina está presente na parede celular e lamela média de tecidos vegetais de gimnospermas e angiospermas, não ocorrendo em plantas inferiores, como algas, líquens e musgos. (FENGEL; WEGENER, 1989) A distribuição da lignina ao longo da planta e até mesmo na parede celular não é uniforme, variando também com o estágio de maturação do vegetal.

Em termos químicos, a macromolécula de lignina é um material amorfo formado por diferentes combinações (principalmente através de ligações éter e C–C) de três unidades básicas de álcoois aromáticos: álcool *p*-coumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico (Figura 1.4). Essas unidades contêm um grupo fenila e uma cadeia propânica lateral, e por isso são geralmente chamadas de unidades fenilpropânicas. Além desse três “*building blocks*” primários, moléculas como ácido ferúlico, ferulatos, coniferaldeído, sinapilaldeído, álcool 5-hidroxiconiferílico e monolignóis acilados contendo acetato, *p*-hidroxibenzoato ou *p*-coumarato também participam da formação da macromolécula da lignina. (LI et al., 2015) Em ligninas nativas, geralmente dois terços ou mais do total de ligações são do tipo éter, enquanto que o restante é do tipo C–C. Os diferentes tipos de combinações de ligação éter e C–C entre dois monolignóis são categorizadas de acordo com a designação dos carbonos do anel aromático (numerados de 1 – 6) e da cadeia alifática lateral (rotulados α , β , γ), como apresentado na Figura 1.4.

Figura 1.4 - Precursores primários das ligninas e sistemática de nomenclatura dos átomos de carbono. a) álcool *p*-coumarílico; b) álcool coniferílico; c) álcool sinapílico

Fonte: FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**, 1984. (Adaptado)

Para exemplificar, uma ligação β -O-4 entre dois monolignóis representa uma ligação entre o carbono β da cadeia alifática e o átomo de oxigênio ligado ao carbono 4 do anel aromático. As ligações majoritárias formadas entre duas unidades estruturais da lignina são β -O-4 (éter de β -arila), β - β (resinol) e β -5 (fenilcoumaran), além de ligações α -O-4 (α -aril éter), 4-O-5 (éter de diarila), 5-5, α -O- γ (éter alifático), β -1 (espirodienona), etc. (LI et al., 2015) A Figura 1.5 apresenta alguns dos exemplos de ligações formadas entre duas unidades primárias da lignina.

Figura 1.5 – Ligações formadas entre unidades primárias que formam a rede polimérica da lignina.

Fonte: Autoria própria.

A estrutura e propriedades da lignina dependem do arranjo e das proporções entre os álcoois fenólicos, que variam de acordo com a biomassa de origem. A estrutura tridimensional da lignina é formada durante o crescimento do vegetal, de modo a preencher os interstícios entre os polissacarídeos e prover revestimento, fortalecendo e enrijecendo as paredes celulares, além de proteger de ataques de microrganismos. Devido a uma grande variedade de possibilidades de condensação e polimerização dos precursores aromáticos, a estrutura polimérica das ligninas é complexa e com diversos sítios reativos. Sua química é governada pela presença de uma variedade de grupos funcionais, como éteres (alifáticos e

aromáticos), álcoois (alifáticos e benzílicos), fenóis e carbonilas, como pode ser visto na estrutura proposta por Nimz (Figura 1.6). (FENGEL; WEGENER, 1989) Essa variedade de sítios reativos faz com que o isolamento desta macromolécula provoque mudanças estruturais, rompendo ligações e formando outras. Isso faz com que sua caracterização tal qual como se apresenta *in natura* seja dificultada. (LIN; DENCE, 1992)

Figura 1.6 - Modelo estrutural da Lignina proposto por Nimz (1974)

Fonte: FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**, 1984. (Adaptado)

Ainda que a riqueza química desta macromolécula dificulte seu isolamento e caracterização, isto se torna uma qualidade do ponto de vista de transformação e obtenção de produtos químicos e combustíveis. (ZAKZESKI et al., 2010) Atualmente, a grande quantidade de lignina obtida como produto secundário de processos de polpação química são incineradas para obtenção de energia e recuperação de reagentes químicos inorgânicos.

1.2 O Conceito de Biorrefinaria

A biorrefinaria é uma unidade industrial voltada para o aproveitamento da biomassa lignocelulósica em sua totalidade. Isso numa cadeia de processos de transformação e separação integrados para a obtenção desde combustíveis e energia, até produtos químicos que tradicionalmente são obtidos a partir do petróleo nas refinarias. Esta integração de processos é um conceito da chamada biorrefinaria de biomassa lignocelulósica, que opera de

modo análogo ao refino do petróleo, mas com uma matéria prima renovável. (KAMM; KAMM, 2004b; CHERUBINI, 2010) Pela obtenção de diferentes produtos, a biorrefinaria explora o potencial da biomassa e seus resíduos industriais, agregando valor à essa matéria prima. Assim, os produtos químicos de alto valor agregado aumentam a rentabilidade da indústria, enquanto que a produção da própria energia diminui o custo do processo. (KAMM; KAMM, 2004a) O desenvolvimento da biorrefinaria é essencial para uma produção integrada de alimentos, materiais, biocombustíveis e produtos químicos de interesse industrial. (KAMM; KAMM, 2004b) Assim, para uma utilização eficiente da biomassa, é preciso entender e criar toda uma rede de processos de produção em cadeia.

Um dos fatores primordiais para o sucesso e desenvolvimento da indústria petroquímica ao longo do século XX foi o aproveitamento mais completo da matéria prima, agregando valor não só pela obtenção de combustíveis como também de produtos químicos. Assim, para o estabelecimento pleno das biorrefinarias, é preciso aumentar a rentabilidade também através de rotas viáveis de obtenção de produtos químicos, para que se justifique, além de ambiental, economicamente.

1.3 A Biomassa como Matéria Prima Alternativa ao Petróleo

Para se entender melhor como é possível se chegar aos mesmos produtos partindo de matérias primas tão diferentes como o petróleo e a biomassa lignocelulósica, é necessário conhecer como suas propriedades físico-químicas afetam seus processos de transformação.

Enquanto o petróleo é composto por hidrocarbonetos já em fase líquida, a biomassa é composta por moléculas funcionalizadas e se encontra em fase sólida, com seus macrocomponentes intimamente associados entre si. O refino do petróleo é, a grosso modo, um processo de separação baseado em propriedades físicas, principalmente na diferença de massa molecular dos hidrocarbonetos. Já o “refino”, ou fracionamento, da biomassa necessita de processos químicos baseados nas diferentes propriedades físico-químicas de cada constituinte macromolecular. Para a exploração de seu potencial químico, a biomassa deve primeiramente passar por processos de desorganização e separação de seus componentes macromoleculares. (SERRANO-RUIZ et al., 2010)

Após o refino do petróleo, os hidrocarbonetos passam por etapas de ajuste de massa molecular, como craqueamento, e rearranjo de estrutura para obtenção de combustíveis. Já para obtenção de produtos químicos, os hidrocarbonetos devem passar por um processo de

funcionalização química. A primeira etapa para funcionalização química deve ser a inserção de insaturações nos hidrocarbonetos, para posteriores polimerizações e/ou oxidações na cadeia carbônica. (SERRANO-RUIZ et al., 2010)

Uma vez isoladas as macromoléculas da biomassa, estas já se apresentam funcionalizadas. Então, cada tipo de macromolécula deve ser processada visando sua aplicação afinal, seja para obtenção de materiais, combustíveis ou produtos químicos. Geralmente, quando se objetiva a produção de produtos químicos, o processamento das macromoléculas é feito de modo a se diminuir a extensão das cadeias poliméricas, preservando os grupos funcionais. Por outro lado, para produção de combustíveis, não apenas se almeja a diminuição das cadeias poliméricas como também do seu grau de oxigenação. Para esse fim, a transformação química da biomassa em biocombustíveis deve sempre visar a diminuição da relação O/C. (SERRANO-RUIZ et al., 2010) A Figura 1.7 apresenta simplificada como o petróleo e a biomassa se relacionam através do grau de oxidação e sua aplicação final.

Figura 1.7 – Possíveis produtos obtidos tanto a partir do petróleo como da biomassa lignocelulósica.

Fonte: Autoria própria.

De modo simples, pode ser dito que o petróleo está quase pronto para ser usado na forma de combustíveis, mas que precisa ser processado para produzir produtos químicos. Já a biomassa está mais próxima quimicamente de produtos químicos, mas precisa ser reduzida quimicamente para obtenção de combustíveis. Além disso, a biomassa lignocelulósica já fornece moléculas quase prontas para seu uso, dispensando a construção de moléculas orgânicas e inserção de funcionalizações por síntese química. A maneira mais eficiente de se promover a diminuição da razão O/C da biomassa é através de reações catalíticas de hidrogenação, hidrogenólise e hidrodesoxigenação (HDO), promovendo a quebra de ligações e a redução de funções orgânicas. (RINALDI, 2015)

1.4 Catálise Heterogênea no Contexto da Biorrefinaria

O uso de catalisadores heterogêneos é um caminho promissor para se promover a transformação química da biomassa lignocelulósica. Considerando a fração de lignina, compostos aromáticos e diversos hidrocarbonetos podem ser obtidos. (FERRINI; RINALDI, 2014; LI et al., 2015; WANG; RINALDI, 2016) Considerando a fração de polissacarídeos, podem ser produzidos valiosos intermediários químicos, conhecidos como blocos químicos ou plataformas químicas, como frutose, sorbitol, ácido levulínico e hidroximetilfurfural (HMF), bem como glicóis e polióis. (JI et al., 2009; ALONSO; BOND; DUMESIC, 2010; ROSATELLA et al., 2011; HU et al., 2012; YUE et al., 2012) Estas plataformas químicas podem posteriormente ser transformadas em uma gama de produtos, aumentando o portfólio das biorrefinarias. (SERRANO-RUIZ; LUQUE; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 2011; CLIMENT; CORMA; IBORRA, 2014) Para tanto, deve ser utilizado um catalisador adequado em condições reacionais controladas de temperatura, pressão, agitação e tempo de reação. (CHERUBINI AND STROMMAN, 2011; CLIMENT et al., 2014; HUBER et al., 2006; RAGAUSKAS et al., 2014, 2006; RINALDI et al., 2016; RINALDI and SCHÜTH, 2009a)

1.4.1 Catalisadores Heterogêneos para Conversão Catalítica de Lignina

Apesar do grande potencial da lignina como matéria prima para produção de compostos aromáticos e combustíveis, seu destino usual é a queima para produção de energia. Apenas 5% da lignina é utilizada em aplicações comerciais de baixo valor agregado, como aditivo de concreto (lignossulfonatos). (DOHERTY; MOUSAVIOUN; FELLOWS, 2011) As estratégias recentemente empregadas para valorização da lignina podem ser divididas em

hidrólise ácido/base, pirólise (termólise), hidrotratamento (hidrogenação, hidrogenólise, hidrodesoxigenação), oxidação, reforma em fase líquida e gaseificação. No caso da obtenção de óleos de pirólise, estes devem passar por uma segunda etapa de processamento para remoção de oxigênios reativos desses bio-óleos instáveis. (LI et al., 2015) Já no caso da despolimerização oxidativa da lignina, muito embora seja uma alternativa também interessante para clivagem de ligações éter C-O, o aumento da quantidade de oxigênio no substrato torna essa via menos atrativa do ponto de vista de produção de biocombustíveis. Evidentemente que os produtos oxigenados poderiam passar por um posterior processo de redução para eliminação dos grupos funcionais oxigenados. Entretanto, promover oxidação para posteriormente reduzir o substrato representaria uma perda em termos de processo e consumo de reagentes e energia. A despolimerização redutiva da lignina para produção de hidrocarbonetos é uma alternativa promissora para o aproveitamento sustentável dessa matéria prima. Para tanto, é necessário o desenvolvimento de novos catalisadores e processos para despolimerização e transformação química da lignina. (FERRINI; RINALDI, 2014; KASAKOV et al., 2015; LI et al., 2015; RINALDI et al., 2016; SHAO et al., 2017)

O hidroprocessamento ocorre em presença de uma fonte de hidrogênio, como H_2 ou solvente doador de hidrogênio, e em temperaturas elevadas, tipicamente variando entre 100 e 350°C. Kasakov e colaboradores investigaram a desconstrução redutiva de lignina utilizando catalisadores heterogêneos para a produção de hidrocarbonetos cíclicos. (KASAKOV et al., 2015) Foram utilizados catalisadores com 20% de Ni suportado em zeólitas e em SiO_2 . O processo de desconstrução redutiva de lignina se iniciou pela hidrogenólise das ligações éter seguida pela hidrogenação dos anéis aromáticos e formação de álcoois cíclicos. Posteriormente esses álcoois foram desidratados por sítios ácidos de Brønsted do catalisador e os alcenos formados foram então hidrogenados em sítios metálicos (Figura 1.8). Tal proposta evidencia a importância de dois tipos de sítios catalíticos: metálicos para promover hidrogenólise e hidrogenação e ácidos para promover desidratação.

Figura 1.8 - Caminhos de reações para desconstrução reductiva de lignina por catalisadores heterogêneos.

Fonte: Kasakov *et al.* p. 5079 – 5090, 2015. (Adaptado)

A mistura de produtos obtida é extremamente interessante para ser aplicada como combustíveis *drop-in*, isto por causa da facilidade de separação dos produtos por processos convencionais de refinamento.

A ligação entre dois monolignóis basicamente determina a reatividade da lignina. Uma vez que a ligação éter β -O-4 é a predominante nas ligninas, sua reatividade química é o que dita consideravelmente a resistência da lignina frente à digestão química. Entretanto, a quebra seletiva de ligações C-O da lignina ainda é um desafio. (ZAHEER; KEMPE, 2015) Assim, o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos eficientes passa pela sua atividade para clivagem de ligações éter.

1.4.1.1 Compostos Modelo para Hidrodesoxigenação de Lignina

Geralmente, o trabalho de desenvolvimento de novos catalisadores para desconstrução redutiva de lignina passa pela investigação de suas propriedades catalíticas em reações com compostos modelo. Como apresentado anteriormente, as ligações éter são as que ocorrem com maior predominância na estrutura da lignina, podendo representar até cerca de 80% de todas as ligações entre monolignóis. (RINALDI; SCHÜTH, 2009b) A ocorrência das ligações éter majoritárias são: β -O-4 (45-65 %), seguida da α -O-4 (3-12 %) e 4-O-5 (2-9 %). (HE; ZHAO; LERCHER, 2012) Diferentes compostos modelo, como apresentado na Figura 1.9, representativos dessas ligações éter podem ser empregados no estudo das propriedades catalíticas de novos materiais.

Figura 1.9 - Possíveis compostos modelo para as principais ligações éter da estrutura da lignina,

Fonte: Zaheer, M. e Kempe, R. p. 1675-1684, 2015. (Adaptado)

A entalpia de dissociação dessas ligações revelam as forças de ligação de acordo com a seguinte ordem crescente: α -O-4 < β -O-4 < 4-O-5. (DORRESTIJN et al., 2000; PARTHASARATHI et al., 2011; YOUNKER; BESTE; BUCHANAN, 2011) A ligação éter mais forte, 4-O-5, corresponde à cerca de 7% das ligações inter-unidades em madeiras moles

e cerca de 2% em madeiras duras. (WANG; RINALDI, 2012) Uma vez que a ligação éter 4-O-5 é a de maior energia de dissociação, um catalisador que seja ativo para sua clivagem deve ser ativo também para clivagem das ligações majoritárias β -O-4 e α -O-4. (WANG; RINALDI, 2012) A Figura 1.10 mostra uma representação estrutural da lignina com destaque para alguns tipos de ligação e respectivas energias de dissociação.

Figura 1.10 - Exemplo de estrutura química da lignina e destaque para alguns tipos de ligação e respectivos valores estimados de energia de dissociação.

Fonte: Wang, X. e Rinaldi, R. p. 1455-1466, 2012. (Adaptado).

Em 1935, van Duzee e colaboradores reportaram reações de hidrogenólise de vários éteres de arila catalisadas por Ni Raney[®] a 200°C e pressões de H_2 superiores a 150 bar. (VAN DUZEE; ADKINS, 1935) O trabalho pretendia responder questões como em qual temperatura ocorreria a clivagem de ligações éter e a partir de que condições a hidrogenação do anel aromático passa a ser relevante. Os autores observaram que ligações C-O em éteres de diarila eram mais estáveis do que de éteres de benzil arila (representativos de ligações α -O-4

da lignina). Já na década de 50, Tweedie e colaboradores reportaram a hidrogenólise de éteres de arila e vinila catalisada por Ni Raney[®] e LiAlH₄ como agente redutor. (TWEEDIE; CUSCURIDA, 1957; TWEEDIE; BARRON, 1960) Mais tarde, Chandler e Sasse investigaram a hidrogenólise de vários éteres difenílicos substituídos catalisada por Ni Raney[®], produzindo benzenos substituídos e cicloexanóis. (CHANDLER; SASSE, 1963) Utoh e colaboradores investigaram a hidrogenólise do éter difenílico e benzilfenílico catalisada por diversos óxidos metálicos (Cu, Cr, Fe, Mo, Sn e Ni). (UTOH et al., 1986) Foi observado que a clivagem da ligação C-O do éter difenílico (4-O-5) foi mais difícil de ser processada do que de compostos modelo para ligação α -O-4.

Zhao e colaboradores (ZHAO et al., 2009) reportaram uma rota catalítica para produção de cicloalcanos utilizando catalisadores de Pd/C em combinação com H₃PO₄ sob pressão de H₂ para conversão de compostos modelo de bio-óleos de pirólise, como fenol, guaiacóis e siringóis. Fenol foi selecionado como modelo para se avaliar as propriedades de hidrogenação e desoxigenação. Os autores reportaram que nesse sistema catalítico o fenol não sofreu hidrogenólise direta para benzeno, com a produção de cicloexano passando pela hidrogenação para cicloexanol e posterior desidratação. Os catalisadores foram reciclados por três ciclos de reações sem perda de eficiência.

Em 2012, Wang e Rinaldi estudaram o efeito de diferentes solventes na hidrodesoxigenação do éter difenílico catalisada por Ni Raney[®] a 90°C e pressão de 50 bar de H₂. (WANG; RINALDI, 2012) A basicidade de Lewis dos solventes foi fator determinante para atividade e seletividade das reações catalíticas. O uso de solventes não básicos resultou em alta atividade para hidrogenação e hidrogenólise, enquanto que solventes básicos diminuíram a atividade mas aumentaram a seletividade para hidrogenólise, desfavorecendo a hidrogenação dos anéis aromáticos. O trabalho descreve ainda reações de hidrodesoxigenação de um substrato real de lignina obtida pelo método organossolve. Foram obtidos álcoois e alcanos cíclicos utilizando metilcicloexano como solvente, e álcoois e cetonas cíclicos e produtos insaturados quando foi utilizado isopropanol como solvente.

Lercher e colaboradores reportaram o uso de catalisadores heterogêneos Ni/SiO₂ em meio aquoso a 120°C e 6 bar de H₂ para a clivagem das ligações éter α -O-4, β -O-4 e 4-O-5. (HE; ZHAO; LERCHER, 2012) Para o composto modelo da ligação β -O-4, foi observada a formação de 52% de cicloexanol e 48% de etilbenzeno em condição de conversão de 60%:

A ligação C-O da terminação alquila foi seletivamente clivada, indicando interação preferencial da ligação C-O alifática com a superfície de Ni, seguida da rápida hidrogenação do fenol. O fato de apenas o anel aromático do fenol ter sofrido hidrogenação e não o do etilbenzeno foi atribuído à maior solubilidade do fenol em água e à importância da hidroxila para adsorção na superfície do catalisador. Foi estudada também a reação de hidrogenólise do éter difenílico em água e em undecano e observou-se hidrogenação do anel aromático antes da hidrogenólise da ligação éter. (HE et al., 2014a) Além disso, os autores estudaram a cinética de clivagem da ligação C-O em éteres de diarila em fase aquosa catalisada por Ni/SiO_2 e encontraram que a etapa determinante de velocidade do processo é a clivagem da ligação éter na superfície do Ni. (HE et al., 2014b)

Zaheer e colaboradores reportaram a hidrogenólise de éteres de arila utilizando catalisadores Ni/SiC em meio aquoso (ZAHEER et al., 2014) e foram ativos na conversão de compostos modelo β -O-4, α -O-4 e 4-O-5 para monômeros aromáticos e reutilizável por cinco ciclos sem perda significativa de atividade. (reações realizadas a 90-120°C e 6 bar de H_2)

Vale destacar o trabalho pioneiro de Hartwig a respeito da clivagem seletiva de ligações de compostos modelo por catalisadores homogêneos de complexos de carbenos de Ni, produzindo hidrocarbonetos aromáticos e álcoois, sem que ocorresse a hidrogenação das insaturações. (SERGEEV; HARTWIG, 2011) Muito embora tais catalisadores apresentem alta seletividade para hidrogenólise da ligação C-O preservando a aromaticidade do anel, a já mencionada dificuldade de separação do catalisador dos produtos pode comprometer o desenvolvimento de processos em maior escala. (ZAHEER; KEMPE, 2015)

Wang e Rinaldi (WANG; RINALDI, 2016) utilizaram catalisadores de Ni suportado em zircônia, alumina e peneira molecular SBA-15 para promover a hidrodessoxigenação de lignina organossolve. Foram feitos testes catalíticos com éter difenílico e Ni/Al -SBA-15 apresentou melhor performance, com 98% de seletividade para produção de ciclohexano. Nas reações de hidrodessoxigenação de lignina (8h com 7 MPa de H_2 a 300°C) foi observado uma conversão de 84% do substrato com seletividade de 99% para cicloalcanos.

Barrios e colaboradores (BARRIOS et al., 2018) investigaram a performance de catalisadores de Pd/Nb₂O₅ em reações de hidredesoxigenação de fenol em fase vapor. Os autores observaram que o suporte afetou significativamente o desempenho dos catalisadores, de modo que Pd suportado em Nb₂O₅ formou majoritariamente benzeno, enquanto que ciclohexanona foi o principal produto quando usado SiO₂ como suporte. Os autores atribuíram esses resultados à sítios oxofílicos do óxido de nióbio representados pelo par Nb⁵⁺/Nb⁴⁺ que favoreceram a hidredesoxigenação do fenol.

Catalisadores de carbeto do tungstênio também têm apresentado atividade para hidrogenólise de ligações éter de compostos modelo de lignina. (FANG et al., 2017) Catalisadores WC foram testados na reação de hidrogenólise do guaiacol para produção de fenol via demetoxilação do substrato. O desafio era promover a hidrogenólise seletiva da ligação éter do radical arila, sem que ocorresse a quebra na terminação alquila, além de evitar hidrogenação do fenol para cicloexanol:

A fase cristalina WC levou à uma maior seletividade para fenol.

Guan e colaboradores avaliaram a atividade catalítica de catalisadores de Pt suportada em diversos óxidos (TiO₂, SiO₂, Al₂O₃ e Nb₂O₅-Al₂O₃) em reações de HDO de éter difenílico. (GUAN et al., 2017) Foi obtida maior seletividade para cicloexano utilizando o catalisador Pt/Nb₂O₅-Al₂O₃ devido ao efeito promotor de espécies NbO_x e sítios ácidos. Reações realizadas a 200°C e 3 MPa de H₂ produziram cicloexano com 54% de seletividade. O aumento da temperatura teve efeito positivo na seletividade para cicloexano, atingindo 99% a 240°C. Altas pressões como 3 MPa teve um efeito positivo tanto na conversão como na seletividade para produtos hidrogenados.

Considerando os resultados da literatura apresentados acima, o uso do Ni, um metal de baixo custo e com propriedades de hidrogenação, em associação com um suporte sólido ácido é um sistema catalítico promissor para reações de hidrodessoxigenação de lignina. Além disso, não se tem evidências claras de que metais nobres são significativamente mais ativos que o Ni para essa finalidade. O óxido de nióbio ainda tem sido pouco explorado como suporte sólido ácido, muito embora o sistema Ni/Nb₂O₅ pareça ser eficiente para promover reações de hidrodessoxigenação. Muito dos esforços científicos feitos até o momento foram focados principalmente para o entendimento das propriedades catalíticas de novos catalisadores em reações com compostos modelo. Para uma aplicabilidade em processos industriais, ainda mais atenção deve ser dada às reações catalíticas com substratos reais de lignina.

1.4.1.2 Hidrodessoxigenação de Lignina

Reações de HDO de bio-óleos de lignina produzidos por pirólise é um método bastante efetivo para viabilizar o uso desta matéria prima como combustível. Zhao e Lercher realizaram HDO de bio-óleos pirolíticos de pinus utilizando catalisadores de 20% Ni/HZSM-5 para produção de hidrocarbonetos C₅-C₉. (ZHAO; LERCHER, 2012) O substrato foi convertido em reações a 250°C e 5 MPa de H₂ e a mistura de produtos obtida foi composta majoritariamente por cicloalcanos.

Ferrini e Rinaldi (FERRINI; RINALDI, 2014) apresentaram o método de biorrefino catalítico (CUB – Catalytic Upstream Biorrefining) de biomassa para extração de lignina na forma de bio-óleos não pirolíticos. Os bio-óleos de lignina obtidos foram mais facilmente convertidos do que ligninas extraídas pelo método organossolve em reações de hidrogenação em isopropanol utilizando Ni Raney®. A mistura de produtos obtida foi formada principalmente cicloexanóis, cicloexanodióis e compostos bicíclicos.

O trabalho de Kasakov e colaboradores avaliou o efeito do suporte do catalisador na desconstrução redutiva de lignina utilizando catalisadores com 20% de Ni suportado em zeólitas HZSM-5 e HBEA e em SiO₂. (KASAKOV et al., 2015) Reações a 320°C e 2 MPa de H₂ produziram hidrocarbonetos com 34% de rendimento e alta seletividade para compostos monocíclicos utilizando o catalisador 20% Ni/HZSM-5. Tal desempenho catalítico foi atribuído à presença de ácidos de Brønsted nas zeólitas.

Shao e colaboradores reportaram o uso de catalisadores de Ru/Nb₂O₅ em reações de 20 h a 250°C e 0,7 MPa de H₂ para produção de arenos a partir de lignina organossolve. Foi

obtido 35% de rendimento em massa e seletividade de 70% de arenos monoméricos. (SHAO et al., 2017) O uso de Nb_2O_5 como suporte proveu ao catalisador propriedades únicas comparado a outros óxidos metálicos tradicionalmente usados, resultando em uma alta seletividade para arenos. Tal fato foi atribuído a ligação de grupamentos hidroxila a vacâncias de oxigênio do Nb_2O_5 .

1.4.2 Catalisadores Heterogêneos para Conversão Catalítica da Celulose

O processamento químico da celulose requer, na maioria dos casos, sua hidrólise ácida em monômeros de glicose para posterior transformação química. Já estão bem estabelecidos na literatura procedimentos baseados no uso de ácidos minerais como catalisadores para promover a hidrólise dos polissacarídeos da biomassa. (RINALDI; SCHÜTH, 2009a) Entretanto, após a reação de conversão, os ácidos minerais se encontram na mesma fase que os produtos, o que dificulta sua separação, além de provocar corrosão nos reatores químicos. Catalisadores sólidos ácidos são efetivos para promover a hidrólise de celulose em glicose e podem ser facilmente separados dos produtos por estarem em fases distintas. Vários catalisadores sólidos como amberlist, zeólitas e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ têm sido investigados na despolimerização de celulose. (SUGANUMA et al., 2008; RINALDI; SCHÜTH, 2009a; VILCOCQ et al., 2014)

O uso de catalisadores ácidos sólidos requer um profundo estudo físico-químico de suas propriedades, especialmente de acidez superficial e a relação entre sítios ácidos de Brønsted e Lewis, de modo a modular as propriedades catalíticas do material e maximizar rendimento e seletividade do processo. Isso porque uma vez que se tenha um sistema ácido e polissacarídeos, além da reação de hidrólise do polissacarídeo e consequente liberação de açúcar, podem ocorrer reações de isomerização, desidratação e reidratação desses monômeros catalisadas pelos sítios ácidos, além de reações de condensação/polimerização de intermediários reacionais para formação de huminas que podem se depositar na superfície e desativar o catalisador. (HARRIS; FEATHER, 1975; TEWARI; GOLDBERG, 1984)

A segunda etapa do processo catalítico é a conversão do monômero de glicose no produto de interesse. Pensando na diminuição do grau de oxidação da glicose, possíveis rotas catalíticas de transformação da celulose sob pressão de hidrogênio, como reações de retro condensação aldólica, hidrogenação e desidratação, (ZHENG et al., 2017) levam a uma diversificada gama de produtos, especialmente glicóis e polióis (Figura 1.11). (RODELLA et

al., 2015; LEAL et al., 2016) A distribuição de produtos da conversão catalítica da glicose é bastante complexa, sendo função dos parâmetros reacionais e das propriedades físicas e químicas do catalisador heterogêneo. (FUKUOKA; DHEPE, 2006; OOMS et al., 2014; YABUSHITA; KOBAYASHI; FUKUOKA, 2014)

Figura 1.11 - Rotas catalíticas de transformação de celulose sob pressão de H₂ em meio aquoso.

Fonte: Leal, G.F. p. 87756 – 87766, 2016. (Adaptado)

A seletividade a determinada rota reacional irá depender da capacidade dos catalisadores em promover hidrogenação/hidrogenólise e da natureza dos sítios ácidos do catalisador sólido. Zhang e colaboradores estudaram o efeito da acidez de catalisadores à base de óxido de nióbio na reação de desidratação de glicose. Foi observado que sítios de Lewis favorecem reações de isomerização, enquanto que sítios de Brønsted favorecem reações de desidratação/reidratação. (ZHANG et al., 2015) A distribuição de produtos é basicamente compreendida por frutose (isomerização), HMF (isomerização-desidratação) e ácido levulínico (isomerização-desidratação-reidratação), e a proporção entre esses produtos dependeu da quantidade e proporção de sítios de Brønsted e Lewis.

Metais da família da Pt (Pt, Ru, Rh, Pd, Ir) são conhecidos por serem bons catalisadores para reações de hidrogenação, inclusive para hidrogenação/hidrogenólise de

açúcares. (FUKUOKA; DHEPE, 2006; PALKOVITS et al., 2010; GEBOERS et al., 2011; KOBAYASHI et al., 2011; LIANG et al., 2011; WU et al., 2012) Entretanto, por se tratar de metais nobres, o alto custo desses catalisadores pode comprometer a viabilidade econômica do processo na biorrefinaria de biomassa lignocelulósica. Assim, metais de transição com propriedade catalítica de hidrogenação como o Ni podem ser uma alternativa aos metais nobres. (ALONSO; BOND; DUMESIC, 2010; LIANG et al., 2012; VAN DE VYVER et al., 2012)

Assim, além da possibilidade do uso da celulose para produção de etanol de segunda geração, a fração de carboidratos da biomassa lignocelulósica pode ser uma matéria prima valiosa para produção de diversos polióis e glicóis de 2 a 6 átomos de carbono importantes para a indústria química, farmacêutica, alimentícia e de polímeros, contribuindo para a redução da dependência da indústria química em relação ao petróleo.

1.5 Desenvolvimento de Novos Catalisadores

O desenvolvimento de metodologias de preparação de catalisadores heterogêneos possibilita o planejamento de catalisadores sólidos com as propriedades desejadas, mesmo que se deseje mais do que uma propriedade catalítica no mesmo catalisador (IGLESIA, 1997; RINALDI; SCHÜTH, 2009b). Além disso, ao final do processo catalítico, os produtos líquidos se encontram em uma fase diferente dos catalisadores sólidos, facilitando o processo de separação e possibilidade de reaproveitamento dos catalisadores, o que irá refletir diretamente no custo do processo.

O desafio é fazer com que essa transformação seja feita de maneira eficiente e seletiva, o que passa diretamente pelas propriedades físico-químicas dos catalisadores e pelas variáveis do processo catalítico propriamente dito. A seletividade do processo é particularmente relevante, uma vez que a mistura de produtos no meio reacional representa um obstáculo a ser superado, visto que processos de separação de produtos representam grande gasto energético das indústrias químicas, e conseqüentemente encarece os produtos. (RINALDI; SCHÜTH, 2009b) No entanto, ainda existem várias barreiras científicas e tecnológicas para a exploração economicamente viável desta rota de conversão da biomassa. Isto devido tanto às propriedades físicas e químicas da biomassa lignocelulósica, como também às características físico-químicas dos catalisadores, além dos parâmetros reacionais durante o processo de catálise. (RAGAUSKAS et al., 2006; ALONSO; BOND; DUMESIC, 2010; GALLEZOT,

2012; YABUSHITA; KOBAYASHI; FUKUOKA, 2014) Para tanto, é fundamental o desenvolvimento de novos catalisadores e processos catalíticos.

O *design* e desenvolvimento de novos catalisadores para uma determinada aplicação é feito tendo em mente a “tríade catalítica” apresentada na Figura 1.12, iniciando pela preparação do catalisador, passando pela sua caracterização e por fim sua aplicação nas reações catalíticas. Através da síntese controlada de um catalisador heterogêneo e do conhecimento de suas propriedades físico-químicas é possível entender sua atividade catalítica. Uma vez que se conheça as propriedades dos catalisadores, é possível voltar e modificar o método de síntese de modo a se melhorar ou modificar suas propriedades catalíticas. Esse ciclo deve ser continuamente realizado e melhorado para se conseguir sistemas catalíticos cada vez mais eficientes e aperfeiçoar o processo como um todo. (RINALDI; SCHÜTH, 2009b)

Figura 1.12 - Tríade de desenvolvimento de novos catalisadores.

Fonte: Autoria própria.

Os catalisadores heterogêneos devem ser ativos para a reação de interesse, ou seja, serem capazes de transformar o substrato em produto, e ser seletivo, produzindo o composto de interesse em maior quantidade possível dentre todos os possíveis produtos que podem ser formados. Ser economicamente viável, possuir vida útil longa e ser estável nas condições reacionais empregadas, possibilitando sua reutilização.

Todo o processo catalítico ocorre em regiões específicas da superfície dos catalisadores, que são chamados de sítios ativos. Uma maneira de se aumentar a atividade de um catalisador sólido é aumentar a exposição dos sítios ativos na sua superfície, o que pode ser alcançado com o aumento da área superficial pela dispersão da fase ativa em suportes sólidos porosos termoestáveis. Além disso, essa estratégia provê estabilidade térmica às partículas suportadas contra sinterização em tratamentos térmicos (e geralmente a produção de catalisadores metálicos envolvem um processo térmico de redução/ativação). (Figura

1.13) Isso não elimina completamente a possibilidade das partículas suportadas sofrerem sinterização, por apresentarem certa mobilidade na superfície do suporte em altas temperaturas. Entretanto, a extensão dessa sinterização é muito menor do que se as partículas não estivessem suportadas. (ERTL; KNÖZINGER; WEITKAMP, 1999)

Figura 1.13 - A) Rápida sinterização de partículas não suportadas. B) Partículas termoeestáveis suportadas.

Fonte: Ertl, G. *et al.* Handbook of Heterogeneous Catalysis, 2008. (Adaptado)

Os suportes podem ser inertes ou atuarem em determinadas reações do processo catalítico. (PEREGO; VILLA, 1997) Assim, a seleção do método de preparo do suporte e estudo de suas propriedades físico-químicas, estruturais e texturais é fundamental para o entendimento e modulação das propriedades de um catalisador. (NOWAK; ZIOLEK, 1999)

1.6 Óxido de Nióbio como Suporte para Catalisadores Heterogêneos

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é um óxido sólido ácido com potencial para ser usado como suporte para catalisadores metálicos para conversão de biomassa lignocelulósica. (HARA; NAKAJIMA; KAMATA, 2015) Entretanto, esse material apresenta algumas particularidades que precisam ser levadas em consideração para seu uso no desenvolvimento de catalisadores heterogêneos eficientes. Especialmente pelo fato de reações catalíticas de conversão de biomassa lignocelulósica serem geralmente realizadas em sistemas pressurizados (pressão externa ou autógena) e em presença de água (seja como solvente ou subproduto de alguma etapa do processo), o suporte utilizado na preparação do catalisador deve ser estável nessas condições para possibilitar seu reaproveitamento e reciclagem. O ácido nióbico comercial é instável em condições hidrotérmicas, sofrendo cristalização e perda

de propriedades texturais, (PHAM et al., 2011) e a preparação do Nb_2O_5 a partir de outros precursores e métodos de síntese pode ser determinante para o sucesso de um novo sistema catalítico.

1.6.1 Nióbio

O nióbio foi descoberto em 1801 pelo químico inglês Charles Hatchett no mineral columbita, revelando sua descoberta em 26 de novembro perante à *Royal Society*. Em homenagem a Hatchett, o Instituto de Materiais, Minerais e Mineração (Londres) instituiu em 1979 o “Prêmio Charles Hatchett”, concedido ao químico autor do melhor trabalho a respeito da ciência e tecnologia do nióbio e de suas ligas.

Na natureza, o nióbio ocorre em associação com o tântalo, no mineral $(\text{Fe},\text{Mn})\text{M}_2\text{O}_6$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) chamado de columbita ou tantalita, dependendo do metal predominante no minério. (GREENWOOD; EARNSHAW, 1997) O nome Nióbio (Nb) foi dado a este elemento químico por causa de Niobe, filha de Tântalo da mitologia grega, e também previamente nomeado de Columbium (Cb), devido à Columbia Americana. (WEEKS, 1932) Na indústria o Pirocloro é o principal minério usado para a produção de nióbio. Em 1950, o nome Nióbio foi oficialmente adotado pela IUPAC.

O nióbio é um metal prateado brilhante mole e dúctil quando puro (impurezas fazem ficar mais duro), pertencente à família V dos metais de transição e ao quinto período da tabela periódica, possui número atômico 41 e massa atômica de 92,906 Da. Seu estado de oxidação mais estável é o +5, muito embora ocorra desde +5 até -1. A principal aplicação deste metal é na formação de ligas e na estabilização de aço inoxidável, ajudando a diminuir a quantidade de carbono na liga e fornecendo maior dureza e tenacidade ao material. (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016)

O Brasil é o responsável por cerca de 90% da produção anual de nióbio do mundo e detém mais de 98% das reservas de nióbio descobertas até o momento. Atualmente, o nióbio é aplicado principalmente como aditivo em ligas metálicas, especialmente de aço, melhorando suas propriedades térmicas e mecânicas. (WONG, 2011)

1.6.2 Propriedades Físico-Químicas do Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5)

O óxido de nióbio (V) é um sólido branco, apresenta ponto de fusão em 1512°C , é estável quando exposto ao ar e insolúvel em água. A estrutura do Nb_2O_5 é extremamente

complexa e apresenta diversos polimorfismos que serão melhor discutidos no tópico seguinte. Independentemente da fase polimórfica, Nb_2O_5 é considerado um semicondutor do tipo n (ou isolante dependendo do critério adotado) com um amplo *band gap* (3,4 eV, podendo variar dependendo do polimorfo e do método de síntese). O pentóxido de nióbio hidratado, conhecido também como ácido nióbico, é obtido como um precipitado branco com uma quantidade de água indeterminada quando complexos de Nb solúveis em água são hidrolisados. O ácido nióbico é um óxido polimérico insolúvel e sua polimerização parece ocorrer provavelmente através da eliminação intermolecular de H_2O entre unidades como $\text{Nb}(\text{OH})_5$ e/ou $\text{NbO}(\text{OH})_3$. (JEHNG; WACHS, 1990, 1991a)

A rede tridimensional formada pelo óxido de nióbio é em sua grande maioria composta por estruturas octaédricas de NbO_6 . Estas estruturas geralmente são distorcidas dependendo de como cada octaedro se liga aos vizinhos, podendo estar compartilhando vértices ou arestas com os mesmos. (NOWAK; ZIOLEK, 1999) A formação de tetraedros é dificultada devido ao tamanho grande do cátion Nb^{5+} , o que dificulta o arranjo tetraédrico dos átomos de oxigênio e faz com que poucos compostos de nióbio se apresentem nessa geometria. A redução de Nb_2O_5 em atmosfera de H_2 se dá em altas temperaturas (800 – 1300°C), passando por NbO_2 antes da obtenção de NbO (1300 – 1700°C) e da forma metálica. (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016)

O processo de desidratação do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ distorce ainda mais os octaedros já altamente distorcidos, devido à remoção de moléculas de água coordenadas. Esses octaedros altamente distorcidos possuem ligações $\text{Nb}=\text{O}$ e estão associados com sítios ácidos de Lewis. (MAURER; KO, 1992) Tetraedros de NbO_4 também estão associado com a ocorrência de acidez de Lewis. (NAKAJIMA et al., 2011) Por outro lado, octaedros ligeiramente distorcidos possuem ligações $\text{Nb}-\text{O}$ e estão associados com a ocorrência de sítios ácidos de Brønsted.

Geralmente, o pentóxido de nióbio amorfo cristaliza entre 450 – 550°C e suas propriedades ácidas fortes praticamente desaparecem quando submetido a temperaturas superiores a 530°C. (MAURER; NG; KO, 1993; BRODSKY; KO, 1995, 1996; USHIKUBO et al., 1996) Os sítios ácidos de Lewis de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ se mantem até cerca de 500°C e a partir de então começam a ser suprimidos, enquanto que os sítios ácidos de Brønsted são abundantes até cerca de 100°C e então passam a ser consumidos conforme submetido à temperaturas mais altas. (IIZUKA; OGASAWARA; TANABE, 1983)

1.6.3 Polimorfismo do Nb₂O₅

O óxido de nióbio (V) é um sistema complexo que pode ocorrer em estado amorfo e passa por cristalização e transições de fase cristalina irreversíveis em função de tratamentos térmicos. O método de síntese e os precursores usados são determinantes para as propriedades estruturais e temperaturas de transição de fases cristalinas. As diferentes fases cristalinas podem ser obtidas através de tratamento térmico de calcinação e a temperatura de cristalização varia com o método de preparação (tipo de síntese e precursor do metal), impurezas e programa de temperaturas. Esse comportamento foi chamado por Schäfer como “*memory of solids*” (memória de sólidos), (SCHÄFER; GRUEHN; SCHULTE, 1966) que diz respeito a como uma mesma fase de Nb₂O₅ preparada por métodos distintos irá se comportar de maneira diferente sob o mesmo tratamento térmico de calcinação, como se a amostra sintetizada carregasse com ela uma memória do seu método de síntese. Esse fenômeno ainda não foi totalmente esclarecido, mas acredita-se que esteja relacionado à incorporação de impurezas durante o método de síntese ou defeitos estruturais específicos. Assim, para aplicações em catálise heterogênea, é imprescindível que seja caracterizada a estrutura do Nb₂O₅ preparado por um determinado método em função da temperatura dos tratamentos térmicos aos quais o material será submetido.

A nomenclatura para os diferentes polimorfos de Nb₂O₅ é de origem alemã. Enquanto algumas fases foram nomeadas devido à temperatura de calcinação necessária para sua obtenção, outras foram devido à morfologia de suas partículas. As fases classificadas quanto à temperatura do tratamento térmico são as fases TT (*Tief-Tief*), T (*Tief*), M (*Medium*) e H (*Hoch*), que do alemão significam baixo-baixo, baixo, médio e alto, respectivamente. Já as fases classificadas quanto à forma das partículas são as fases B (*Blätter*), N (*Naldeln*) e P (*Prismen*), que do alemão significam pratos, agulhas e prismas, respectivamente. (SCHÄFER; GRUEHN; SCHULTE, 1966) Alguns autores tentaram estabelecer a nomenclatura com base na estrutura cristalina, como por exemplo fase O para ortorrômbica e M para monoclinica, o que causou uma certa confusão de nomenclaturas. Entretanto, a nomenclatura de Schäfer de 1966 é ainda hoje a mais aceita e empregada.

As fases cristalinas mais comumente obtidas através do tratamento térmico do Nb₂O₅ amorfo em atmosfera oxidante são as fases cristalinas TT e T obtidas em baixas temperaturas (~ 500°C), B ou M em temperaturas intermediárias (~ 800°C) e H em altas temperaturas (~ 1000°C). (KO; WEISSMAN, 1990) A Figura 1.14 apresenta o polimorfismo do óxido de

nióbio como função de tratamento térmico de calcinação. As temperaturas de calcinação ilustradas não devem ser consideradas como valores absolutos, uma vez que podem variar em função do método de preparo.

Figura 1.14 - Polimorfismo do óxido de nióbio de Nb_2O_5 como função da temperatura de calcinação.

Fonte: Ko e Weissman, p. 27-36, 1990. (Adaptado)

O óxido de nióbio amorfo começa a cristalizar em “baixas” temperaturas ($\sim 500^\circ\text{C}$) para formar as fases cristalinas pseudo-hexagonal TT e ortorrômbica T. A fase TT é considerada uma fase menos cristalina ou menos desenvolvida que a fase T, sendo estabilizada por vacâncias ou impurezas, especialmente por ânions monovalentes (como OH^- ou Cl^- , dependendo do precursor metálico de síntese) que substituem alguns átomos de oxigênio da rede cristalina da fase T, enquanto que os átomos de Nb ocupam um intervalo de posições entre dois sítios cristalograficamente similares. Entretanto, a cela unitária da fase TT- Nb_2O_5 nunca foi completamente refinada. As fases TT e T apresentam padrão de difração de raios X similares, e por isso foi pensado por um longo tempo que se tratavam da mesma fase cristalina. Algumas reflexões do padrão de difração da fase TT (pseudo-hexagonal) que aparecem como um único pico sofrem desdobramento quando são convertidas na fase T (ortorrômbica), caracterizando a transição de fase cristalina entre elas. (NOWAK; ZIOLEK, 1999) A estrutura ortorrômbica da fase T é ilustrada na Figura 1.15. Ela é composta por octaedros distorcidos de NbO_6 e bipirâmides pentagonais de NbO_7 , conectados por vértices e arestas na direção cristalográfica $[001]$ e por vértices na direção do eixo c.

Figura 1.15 - Estrutura ortorrômbica da fase T-Nb₂O₅.

Fonte: Nico, C., *et al.* Progress in Materials Science, 80 (2016) 1-37.

Em temperaturas intermediárias (800-950°C) ocorre a transição da fase T para a fase M. É possível também se obter a fase B dependendo do precursor usado para tratamento térmico de calcinação. A estrutura tetragonal da fase M é altamente ordenada composta por octaedros de NbO₆ conectados pelos vértices e blocos adjacentes conectados por arestas, como apresentado na Figura 1.16. É difícil se obter a fase M pura, uma vez que frequentemente é produzido um pouco da fase H. A fase B monoclinica é composta por fitas de estrutura do tipo rutila conectadas por arestas de octaedros NbO₆ distorcidos, como apresentado na Figura 1.17, e pode ser obtida pela oxidação de NbO₂ ou NbO a 850°C. (SCHÄFER; GRUEHN; SCHULTE, 1966)

Figura 1.16 - Estrutura tetragonal da fase M-Nb₂O₅.

Fonte: Nico, C., *et al.* Progress in Materials Science, 80 (2016) 1-37.

Figura 1.17 - Estrutura monoclinica da fase B-Nb₂O₅.

Fonte: Nico, C., *et al.* Progress in Materials Science, 80 (2016) 1-37.

As transições de fase cristalina continuam a ocorrer em mais alta temperatura, onde pode ser obtida a fase H monoclinica (> 1000°C) a partir de qualquer polimorfo de Nb₂O₅ ou óxidos de menor estequiometria como NbO₂ ou NbO. (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016) A estrutura monoclinica da fase H é altamente ordenada composta de octaedros de NbO₆ conectados por vértices dentro da cela unitária e arestas nas conexões com outras celas unitárias, como apresentado na Figura 1.18.

Figura 1.18 - Estrutura monoclinica da fase H-Nb₂O₅.

Fonte: Nico, C., *et al.* Progress in Materials Science, 80 (2016) 1-37.

Além disso, Nb₂O₅ pode ocorrer também na fase N monoclinica, obtida a partir da decomposição térmica de NbO₂F (1000°C) ou em condições hidrotérmicas a 900°C. A

estrutura monoclinica N é formada por octaedros conectados por vértices e blocos interligados por arestas (Figura 1.19) e não contém átomos de Nb coordenados em tetraedros.

Figura 1.19 - Estrutura monoclinica da fase N-Nb₂O₅.

Fonte: Nico, C., *et al.* Progress in Materials Science, 80 (2016) 1-37.

A fase tetragonal P de Nb₂O₅ pode ser obtida a partir de precursores halogenados de nióbio em temperaturas entre 650 – 750°C ou pela decomposição térmica lenta de NbO₂F. A estrutura tetragonal é composta por octaedros distorcidos conectados tanto por vértices como por arestas, como apresentado na Figura 1.20.

Figura 1.20 - Estrutura tetragonal da fase P-Nb₂O₅.

Fonte: Nico, C., *et al.* Progress in Materials Science, 80 (2016) 1-37.

1.6.4 Aplicação de Nb_2O_5 em Catálise Heterogênea

Compostos de nióbio podem ser utilizados de diversas formas no campo da catálise heterogênea, seja na fotocatálise ou catálise ácida, como promotor, fase ativa, suporte ou agente redox. (NOWAK; ZIOLEK, 1999; ZHAO et al., 2012; LIU et al., 2015) Seja na forma de óxido ou óxidos mistos, bem como sulfetos, nitretos, carbetos e fosfatos de nióbio, como apresentado na Figura 1.21. (ZIOLEK, 2003) A revisão bibliográfica apresentada a seguir irá considerar principalmente o uso de Nb_2O_5 na catálise heterogênea, por ser o maior grupo de catalisadores a base de nióbio e enfoque deste trabalho.

Figura 1.21 - Compostos de nióbio usados em catálise heterogênea.

Fonte: Ziolek, M. p. 47-64, 2003. (Adaptado)

Quando o ácido nióbico ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) é calcinado em baixas temperaturas ($100 - 300^\circ\text{C}$) apresenta fortes propriedades ácidas ($H_0 \leq -5,6$, correspondente a 70% da força do H_2SO_4), (TANABE, 2003) é estável em reações de catálise ácida que liberam moléculas de água (exceto em condições sob pressão hidrotérmica) e pode ser utilizado como sólido ácido em reações catalíticas de esterificação, (IIZUKA et al., 1986) policondensação e craqueamento. (YAMAGUCHI; NISHIMICHI, 1993) Além de ser ativo para desidratação intramolecular de álcoois para olefinas e intermolecular para éteres. (NASH et al., 2016) Além disso, catalisadores a base de nióbio podem ser utilizados como catalisador ácido em reações de hidrólise de polissacarídeos (VILCOCQ et al., 2014) e desidratação de açúcares para furfural e HMF. (ZHANG et al., 2015)

Vale destacar o recente trabalho reportado por Ueda e colaboradores que realizaram a síntese hidrotérmica do óxido de nióbio produzindo nanobastões de nióbia da fase cristalina ortorrômbica deformada. (NAKAJIMA et al., 2018) As propriedades ácidas de Brønsted e de Lewis com força moderada do material proveu propriedades catalíticas para desidratação de

di-hidroxiacetona seguida de isomerização para formação de ácido láctico, importante para conversão e valorização de açúcares derivados da biomassa. Além disso, os sítios ácidos de Lewis, formados na estrutura cristalina rica em defeitos do material, foram tolerantes à água.

O óxido de nióbio pode ser também suportado em outros óxidos, como alumina e sílica, preservando suas propriedades ácidas de Brønsted e de Lewis. (DATKA, 1992; BURCHAM; DATKA; WACHS, 1999) O uso de zeólitas como suporte para Nb_2O_5 têm se mostrado um sistema bastante eficiente pra desidratação de xilose em furfural, unindo as propriedades do suporte e da nióbia. (GARCÍA-SANCHO et al., 2013) Antonelli e colaboradores preparam peneiras moleculares mesoporosas de óxido de nióbio (Nb-TMS) (ANTONELLI; YING, 1996) e recentemente tem sido empregadas em catálise ácida zeólitas contendo nióbio substituído na estrutura dos aluminossilicatos, aumentando sua acidez. (FELICZAK-GUZIŁ et al., 2018)

O óxido de nióbio pode ser utilizado como suporte para diversos catalisadores metálicos (e.g. Ru, Rh, Pt, Re, Ni, Cr, W, Co, Mo, Pb e Fe). (ZIOLEK, 2003) Geralmente, as propriedades ácidas desse suporte faz com que ele não seja inerte ao processo catalítico e tenha influência direta nas propriedades catalíticas do sistema final. Além disso, a nióbia é um óxido redutível típico que apresenta forte interação com o metal suportado (este assunto será abordado a seguir), influenciando as propriedades do catalisador final. Usualmente, reações catalíticas sensíveis à estrutura, como hidrogenólise de hidrocarbonetos, são negativamente afetadas pelas fortes interações entre o metal e o suporte, enquanto que reações insensíveis à estrutura, como desidrogenação, são menos influenciadas (UCHIJIMA, 1996) ou até mesmo favorecidas. (ARANDA et al., 1993) Entretanto, Pârvulescu e colaboradores reportaram que o fator determinante para supressão da atividade catalítica de $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$ em reações de hidrogenólise seja a presença de resíduos provenientes dos precursores metálicos de síntese, como Cl^- , que envenenam o catalisador. (PÂRVULESCU et al., 1998)

Uma das principais aplicações de catalisadores a base de nióbio se dá em reações de oxirredução por espécies NbO_x ($x < 2,5$), que favorecem reações que requeiram superfícies catalíticas com sítios redox e ácido adjacentes, como na redução catalítica de óxidos de nitrogênio. (TANABE, 2003) Além disso, o potencial redox da nióbia pode melhorar as propriedades de outros óxidos metálicos (V, Cr, Mo, etc.) suportados em Nb_2O_5 , exercendo tanto o papel de suporte como de promotor, como por exemplo na reação de oxidação de metanol para formaldeído por óxido de vanádio. (NOWAK; ZIOLEK, 1999) Tem-se

reportado também aplicação de Nb_2O_5 em fotocatalise para degradação de contaminantes orgânicos em água. (ZHAO et al., 2012)

1.7 Forte Interação Metal-Suporte

O termo Forte Interação Metal Suporte (SMSI – do inglês *Strong Metal-Support Interaction*) foi usado pela primeira vez em 1976 para justificar diferenças de atividade e seletividade de catalisadores de metais de transição do Grupo VIII da tabela periódica. (KIKUCHI et al., 1976) Trabalhos pioneiros de Tauster e colaboradores tentaram explicar a origem da SMSI em termos de efeitos geométricos, (TAUSTER; FUNG, 1978; TAUSTER; FUNG; GARTEN, 1978) de modo que quando um metal fosse depositado sobre óxidos redutíveis, como TiO_2 e Nb_2O_5 , óxidos subestequiométricos do suporte (e.g. TiO_{2-x}) poderiam migrar para a superfície da partícula metálica. (TAUSTER; FUNG, 1978) A natureza dessa interação foi discutida em termos de ligações entre o metal suportado e cátions do suporte através da sobreposição de orbitais d preenchidos do metal e vacâncias do cátion metálico do suporte, ou devido à formação de compostos intermetálicos. (TAUSTER; FUNG; GARTEN, 1978) Cálculos teóricos indicaram que a inserção de átomos do metal em vacâncias de oxigênio do suporte seria a origem das SMSI. (HORSLEY, 1979)

O primeiro relato de SMSI envolvendo catalisadores de níquel foi em 1980 para o sistema $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (SHALVOY; DAVIS; REUCROFT, 1980). A redutibilidade das espécies de níquel foi prejudicada se comparada com a de catalisadores de Ni/SiO_2 , o que foi atribuído a uma maior interação entre as espécies de níquel e a alumina. Já o primeiro relato de SMSI no sistema $\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ foi feito por Ko e colaboradores, que avaliaram as propriedades de quimissorção do sistema, que foi característico de sistemas que apresentam SMSI, e correlacionaram com as interações entre metal e suporte. (KO et al., 1983)

Atualmente é bem aceito que as SMSI surgem quando catalisadores metálicos suportados em óxidos redutíveis são submetidos a tratamentos térmicos de redução em atmosfera de H_2 em altas temperaturas. Esse tratamento gera vacâncias de oxigênio no suporte que interagem fortemente com as partículas metálicas na superfície, causando um rearranjo estrutural no suporte de modo a maximizar a interação com o metal (além da migração de espécies do suporte para a superfície da partícula). (CHANDLER, 2017) Geralmente o fenômeno de SMSI é considerado indesejável e tradicionalmente têm sido evitado, uma vez que pode formar camadas de espécies do suporte na superfície da partícula metálica,

tornando-a inacessível a moléculas de reagentes do processo catalítico. (DENG et al., 2017) Por outro lado, a possibilidade de se modular as propriedades catalíticas de catalisadores através do controle de SMSI é algo bastante desafiador. (MATSUBU et al., 2017)

1.8 Encerramento do Capítulo

Com o acima exposto, fica evidente a importância da busca por novos catalisadores e processos catalíticos eficientes para a transformação química e valorização da biomassa lignocelulósica. Com base nas propriedades físico-químicas da biomassa lignocelulósica, sistemas de catalisadores formados por um suporte sólido ácido em associação com um metal de transição com propriedades de hidrogenação desponta como uma estratégia promissora para o desenvolvimento de novos catalisadores. O óxido de nióbio é um material que apresenta propriedades ácidas destacadas, enquanto que o níquel é um metal não nobre que pode desempenhar a função de hidrogenação dos catalisadores. A associação do Ni com Nb_2O_5 parece ser uma solução vantajosa para obtenção de um sistema catalítico bi ou multifuncional com propriedades ácidas e de hidrogenação para promover a transformação dos componentes da biomassa lignocelulósica em biocombustíveis e produtos químicos em um único processo catalítico, nas chamadas “*one-pot reactions*”.

Capítulo 2: Objetivos

2 Objetivos

O objetivo deste trabalho é estudar a correlação estrutura-funcionalidade de catalisadores de Ni suportado em Nb_2O_5 para aplicação na conversão catalítica de biomassa lignocelulósica para produção de combustíveis e produtos químicos. Para tanto, os materiais Ni/ Nb_2O_5 serão caracterizados em termos de propriedades estruturais, morfológicas, texturais e ácidas e aplicados na reação de hidrodesoxigenação de éter difenílico como composto modelo de lignina. Então, os resultados de caracterização dos catalisadores serão correlacionados com seus desempenhos catalíticos. Os catalisadores mais promissores serão aplicados na reação de hidrodesoxigenação de um substrato real de lignina. Por fim, os materiais serão aplicados em experimentos exploratórios de hidrogenação de celulose Avicel.

Capítulo 3: Parte Experimental

3 Experimental

3.1 Síntese dos Catalisadores Ni/Nb₂O₅

3.1.1 Síntese dos Suportes de Nb₂O₅

3.1.1.1 Síntese de Nb₂O₅ por Hidrólise Básica (Nb(HB))

Amostras de Nb₂O₅ foram preparadas através da hidrólise básica do precursor Oxalato Amoniacal de Nióbio (ANO – do inglês *Ammonium Niobium Oxalate*) utilizando hidróxido de amônio. (ZHAO et al., 2012) O precursor de nióbio (2,0 g; ~ 100%, CBMM) foi dissolvido em água deionizada (20 mL) sob agitação magnética. O pH da solução foi então ajustado para 9,0 adicionando-se NH₄OH_(aq) (28%, Sigma-Aldrich) e o sistema foi mantido sob agitação por 3 h. O sólido branco final foi centrifugado e lavado até a neutralidade com água deionizada e seco em estufa a 120°C por 15 h. As amostras foram calcinadas em mufla por 2 h em temperaturas determinadas por experimentos de difração de raios X (DRX) *in situ*. As amostras serão denominadas Nb(HB)T_{calcinação}.

3.1.1.2 Síntese de Nb₂O₅ por via Hidrotérmica (Nb(HT))

Amostras de Nb₂O₅ na forma de nano-bastões foram preparadas por síntese hidrotérmica utilizando-se o precursor ANO. O precursor de nióbio (5,22 g; ~100%, CBMM) foi dissolvido em 65 mL de água destilada, deixado sob agitação magnética até a completa solubilização do composto. Após isso, adicionou-se 15 mL de peróxido de hidrogênio (30%) em uma proporção 10 mols de H₂O₂/mol de Nb, resultando em uma solução amarela transparente, o que indica a formação de uma solução coloidal do complexo de peróxido de nióbio (NPC). (LEITE et al., 2006) O tratamento hidrotérmico para formação de nano-bastões foi realizado com esta solução de NPC a 150°C e 175°C por 15 h, resultando em um precipitado branco de Nb₂O₅. O precipitado foi lavado com água deionizada e centrifugado por 6 vezes e então seco em estufa a 120°C por 15 h. As amostras foram calcinadas em mufla por 2 h em temperaturas determinadas após experimentos de DRX *in situ*. A nomenclatura adotada para as amostras foi Nb(HT-T_{Síntese})T_{Calcinação}. Por exemplo, uma amostra preparada em tratamento hidrotérmico a 175°C e calcinada a 380°C será nomeada como Nb(HT175)380.

3.1.2 Deposição/Precipitação de Ni em Nb₂O₅

O método adotado para deposição de Ni em nióbia foi o método de Deposição-Precipitação por evaporação de amônia. Foram utilizadas 1,0 g de Nb₂O₅, 2,0 g de (NH₄)₂CO₃ (Sigma-Aldrich) em 20 mL de NH₄OH_(aq) (26-30%, Sigma-Aldrich) e quantidade de NiCO₃.2Ni(OH)₂.xH₂O (99,9%, Sigma-Aldrich) suficiente para obtenção de 5, 10, 15 e 25% do metal suportado na massa final de catalisador. Depois dos reagentes serem misturados e homogeneizados no meio reacional, foram adicionadas 20 mL de água deionizada. O sistema foi mantido sob agitação por 3 h a 90°C sob fluxo de 100 mL min⁻¹ de nitrogênio. Então, o sólido final foi lavado até a neutralidade, separado por centrifugação e seco em estufa a 110°C por 15 h.

3.1.3 Redução/Ativação de Níquel

Foram realizados tratamentos térmicos de redução com razão de aquecimento de 5°C min⁻¹ desde a temperatura ambiente até a temperatura de redução (determinada por experimentos de DRX e absorção de raios X) em reator tubular de quartzo. Antes de serem reduzidas, as amostras foram secas a 150°C sob fluxo de He por 30 min. De modo a se avaliar a influência da concentração de H₂ na atmosfera redutora, as reduções foram feitas em atmosfera de 5%H₂/He e de H₂ puro com vazão de 100 mL min⁻¹ e então selecionada a atmosfera mais adequada para ativação dos catalisadores de modo a se obter menores cristalitos de Ni. Para manipulação dos catalisadores em ar atmosférico e possibilitar sua caracterização, os catalisadores foram passivados sob fluxo de uma mistura 1% O₂/He a temperatura ambiente por uma noite.

Os catalisadores Ni/Nb₂O₅ seguirão a seguinte sistemática de nomenclatura:

3.2 Teste de Resistência Hidrotérmica e Solvotérmica

As amostras Nb(HB)400 e Nb(HT175)380 foram submetidas a tratamento hidrotérmico e solvotérmico (n-hexano) a 240°C sob pressão autógena por 5 h em reator do tipo batelada de 300 mL. Foram utilizadas cerca de 0,50 g de amostra de nióbia e 100 mL de solvente e o sistema mantido sob agitação magnética. As amostras antes e depois do tratamento hidrotérmico foram caracterizadas por fisissorção de N₂ e DRX.

3.3 Caracterização dos Catalisadores Ni/Nb₂O₅

3.3.1 Difração de raios X

3.3.1.1 Calcinação de Nb₂O₅ *in situ*

Foram realizados experimentos de calcinação de Nb₂O₅ acompanhado por DRX *in situ* na linha de luz XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). O experimento consistiu de um tratamento térmico em forno de temperatura ambiente a 800°C, com razão de aquecimento de 5°C min⁻¹ e sob fluxo de 50 mL min⁻¹ de ar sintético. O forno acoplado ao difratômetro da linha de luz XPD do LNLS é apresentado na Figura 3.1. A energia dos raios X foi mantida em 8,0 keV ($\lambda = 1,5498 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram obtidos no intervalo de 2 θ de 22° a 40° com detector linear Mythen 1K instalado a 1 m da amostra. A resolução angular foi 0,05° s⁻¹ e cada difratograma obtido em 2 min.

Figura 3.1 - Forno acoplado ao difratômetro da linha de luz XPD do LNLS.

Fonte: Autoria própria.

De modo a se avaliar a evolução dos cristais de Nb₂O₅ em função da temperatura de tratamento térmico, foi calculado o tamanho médio de cristalito (D) através da equação de Scherrer (equação 1):

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação, β é a largura do pico a meia altura e θ o ângulo de difração. Por se tratarem de amostras nanocristalinas, não foi feita a subtração do alargamento instrumental no parâmetro β .

3.3.1.2 Redução de Ni/Nb₂O₅ *in situ*

Foram realizados experimentos de redução acompanhados por DRX *in situ* na linha de luz XPD do LNLS das amostras Ni/Nb₂O₅. Os experimentos foram realizados sob fluxo de uma mistura gasosa 5% H₂/He (v/v) de 100 mL min⁻¹, desde a temperatura ambiente até 700°C a uma razão de aquecimento de 5°C min⁻¹. As medidas de difração foram realizadas no intervalo de 2 θ entre 30,5 e 61,0° e os parâmetros da linha de luz igual dos experimentos de calcinação. O tamanho médio dos cristalitos de Ni⁰ foi calculado pela equação de Scherrer (equação 1).

Avaliou-se também o tamanho médio dos cristalitos de Ni⁰ em função do tempo por estudos isotérmicos de redução com patamares de 1h nas temperaturas 280, 300, 320 e 360°C.

3.3.1.3 DRX *ex situ*

As amostras de Ni/Nb₂O₅ foram analisadas por DRX *ex situ* na linha de luz XPD do LNLS. Os difratogramas de raios X foram obtidos no intervalo de 2 θ entre 15 a 90°. Os parâmetros da linha de luz foram os mesmos dos experimentos *in situ*. A base de dados consultada foi JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) para atribuição dos picos de difração.

3.3.2 Espectroscopia de Absorção de raios X na Borda de Absorção (XANES)

Foram realizadas medidas *in situ* de XANES na borda K do Ni (8,33 KeV) durante o processo de redução do sistema Ni/Nb₂O₅ na linha de luz DXAS do LNLS. As amostras foram analisadas na forma de pastilhas dentro de um reator tubular. O tratamento térmico consistiu de uma rampa de aquecimento de 5°C min⁻¹ até 800°C sob fluxo de 50 mL min⁻¹ de

uma mistura gasosa 5% H₂/He. Foram feitos estudos isotérmicos de 1h cada a em 280, 300, 320 e 360°C durante o programa de temperaturas. O espectro de XANES dos materiais de referência de Ni⁰ e NiO foram obtidos a temperatura ambiente.

3.3.3 Redução a Temperatura Programada (TPR)

Os experimentos foram realizados em um reator tubular e o consumo e produção de gases em função do programa de temperatura foram monitorados por um espectrômetro de massa (Pfeiffer Vacuum, OmniStar™ GSD 320 O1, 1-100 u.m.a., filamento de tungstênio) acoplado à saída do reator. Uma massa de cerca de 50 mg de Ni/Nb₂O₅ foi alocada no reator e seca a 150°C por 1 h sob fluxo de 50 mL min⁻¹ de He. Depois de seca e resfriada, a amostra foi submetida a uma rampa de aquecimento de 10°C min⁻¹ de temperatura ambiente até 1000°C sob fluxo de 50 mL min⁻¹ de uma mistura 5% H₂/He (v/v). O sistema de TPR foi composto por um reator de quartzo, onde a amostra foi alocada, um forno e controladores mássicos para regulação do fluxo de gases. Na saída do reator foi conectado o espectrômetro de massas para a análise dos gases.

3.3.4 Quantificação de Ni depositado em Nb₂O₅ por Espectroscopia de Absorção na região UV-Vis

Após os procedimentos de deposição de Ni em Nb₂O₅, o sobrenadante do meio reacional foi analisado por UV-Vis de modo a se determinar a quantidade de níquel remanescente em solução. Sabendo-se a quantidade de níquel em solução, calculou-se o quanto de níquel foi depositado nos suportes. Foram preparadas soluções padrão de Ni²⁺ pela dissolução de NiCO₃.2Ni(OH)₂ (MM = 304,12 g mol⁻¹) em solução igual ao meio no qual são feitas as deposições e então construída uma curva analítica. As medidas foram realizadas em espectrofotômetro Agilent-8453 no intervalo de comprimentos de onda de 210 a 800 nm. O pico em 394 nm referente à transição eletrônica d-d ³A_{2g} → ³T_{1g}(P) do complexo octaédrico Ni[H₂O]₆²⁺ foi tomado como base para quantificação do níquel em solução.

3.3.5 Fisissorção de N₂

Previamente às análises, as amostras passaram por tratamento térmico sob vácuo a 150°C por uma noite para se retirar água e/ou compostos voláteis adsorvidos. Então, a área específica, volume de poros e diâmetro de poros foram determinados através de isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a 77 K (-196°C) em um equipamento Autosorb 1C (Quantachrome)

no LNLS. A área superficial foi determinada pelo método BET. O volume de poros foi calculado em $p/p_0 = 0,95$ e a distribuição do tamanho de poros foi obtida a partir da isoterma de dessorção e calculada pelo método BJH. (LOWELL et al., 2004)

3.3.6 Acidez superficial por FTIR de Piridina Quimissorvida em Nb_2O_5

Foram avaliadas as propriedades ácidas do sólido Nb_2O_5 calcinado preparado pelas diferentes rotas de síntese por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) após quimissorção de piridina (Py) na superfície da amostra. As medidas foram realizadas no laboratório do Grupo de Peneiras Moleculares Micro e Mesoporosas (GPMMM) do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Foi utilizado um espectrômetro Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR e coletados 128 espectros por medida entre 4000 a 1000 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} .

As amostras foram pastilhadas (diâmetro da pastilha de 2 cm), alocadas na cela experimental e desidratadas a 150°C por 22h sob vácuo dinâmico de 2.10^{-5} mbar . Depois de resfriado o sistema à temperatura ambiente, foi coletado o espectro da amostra desidratada. Posteriormente, foi adicionado Py dentro da cela até que fosse atingida a pressão de vapor e deixado a pastilha recozendo a 150°C por 20h. O sistema foi então resfriado à temperatura ambiente, deixado sob vácuo dinâmico de 2.10^{-5} mbar por 30 min para remoção de Py fisissorvida e coletado o espectro. O espectro da pastilha desidratada foi subtraído do espectro da pastilha quimissorvida e o espectro resultante foi usado para quantificação de sítios ácidos de Brønsted (BAS) e de Lewis (LAS). As Figuras 3.2 e 3.3 apresentam, respectivamente, a cela experimental e a montagem de todo o sistema na linha de vácuo.

Figura 3.2 - Cella experimental para quimissorção de piridina. A) Porta amostra; B) Reservatório de piridina; C) Janela de fluoreto de cálcio; D) Saída para linha de vácuo.

Fonte: Autoria própria.

Figura 3.3 - Montagem da cela experimental na linha de vácuo. A) Controlador de temperaturas; B) Cella; C) Forno; D) Saída para linha de vácuo; E) *Trap* de vácuo; F) Bomba turbomolecular.

Fonte: Autoria própria.

Para análise quantitativa de BAS e LAS os espectros de FTIR foram normalizados pela densidade superficial (σ) das pastilhas. σ foi calculada de acordo com a equação 2.

$$\sigma = \frac{m \text{ (mg)}}{A \text{ (cm}^2\text{)}} \quad (2)$$

onde m é a massa da pastilha e A é a área da pastilha ao final dos experimentos.

A quantificação dos sítios ácidos foi feita utilizando-se a equação de Lambert-Beer (equação 3, onde c é a concentração de sítios ácidos e σ densidade superficial da pastilha), considerando-se a absorbância integrada (A_i) e o Coeficiente de Absortividade Molar Integrado (ϵ_i). (BARZETTI et al., 1996) As bandas em 1444 cm^{-1} ($\epsilon_i = 2,22 \text{ cm mmol}^{-1}$) e 1540 cm^{-1} ($\epsilon_i = 1,67 \text{ cm mmol}^{-1}$) (EMEIS, 1993) foram utilizadas para cálculo de LAS e BAS, respectivamente.

$$A_i = \epsilon_i \cdot c \cdot \sigma \quad (3)$$

Para avaliação da força dos sítios ácidos, a amostra foi mantida sob vácuo dinâmico ($2 \cdot 10^{-5}$ mbar) por 30 min a 50, 100, 150, 200 e 250°C para dessorção de Py, e então coletados os espectros após cada temperatura de dessorção. As etapas de aquecimento e coleta dos espectros são feitas em lados opostos da cela experimental (Figura 3.2), com o porta amostra deslizado de um lado para outro da cela.

3.3.7 Dessorção de NH_3 a Temperatura Programada

A quantificação da acidez total de Nb(HB)400 e Nb(HT175)400 foi realizada por dessorção de NH_3 a temperatura programada (TPD- NH_3) no GPMMP da UNICAMP. As análises foram feitas em um equipamento CHEMBET-3000 TPR/TPD (Quantachrome) com detecção por TCD. Em todas as etapas da análise foi utilizada uma vazão de 40 mL min^{-1} do gás em questão. Os experimentos foram realizados com aproximadamente 100 mg de amostra, sendo efetuado um pré-tratamento sob fluxo de He a 300°C por 30 min. A adsorção de NH_3 foi feita a 50°C sob fluxo de uma mistura 4% NH_3/He por 60 min. O excesso de NH_3 fisissorvida foi removido sob fluxo de He por 60 min a 50°C , e então feita a dessorção de NH_3 por uma rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ de temperatura ambiente até 550°C . A quantificação dos sítios ácidos foi feita através de uma curva analítica construída pela injeção de quantidades conhecidas de NH_3 e medidas de área do sinal obtido.

3.3.8 Acidez por ATR-FTIR de Piridina Adsorvida nos Catalisadores Ni/Nb₂O₅

As propriedades ácidas dos catalisadores Ni/Nb₂O₅ foram avaliadas qualitativamente por FTIR com reflectância total atenuada (ATR do inglês *attenuated total reflectance*) de piridina adsorvida nos materiais. Os espectros de FTIR foram coletados utilizando um espectrômetro Spectrum Two FT-IR (Perkin Elmer) na região de frequências de 4000 a 400 cm⁻¹ com resolução de 0,5 cm⁻¹ e coletados 32 *scans* para acumulação do sinal. Inicialmente, as amostras dos catalisadores em forma de pó foram secas dentro de um balão de três bocas (50 mL) por 1 h a 150°C sob fluxo de N₂ de 100 mL min⁻¹. Após o tratamento de secagem, foi adicionado vapor de Py carregado pelo fluxo de N₂ e deixado quimissorver por 1 h a 150°C. Então, o frasco foi purgado com N₂ a 120°C por 0,5 h para remoção de Py fisissorvida. Após resfriamento até temperatura ambiente, a amostra foi transferida para um tubo *eppendorf* de 2,0 mL e o espectro de FTIR coletado em modo ATR. O espectro da amostra seca foi subtraído do espectro da amostra quimissorvida com Py.

3.3.9 Oxidação a Temperatura Programada e Determinação do Grau de Redução dos Catalisadores Ni/Nb₂O₅ por TGA

O Grau de Redução (α) dos catalisadores de Ni/Nb₂O₅ foi determinado por experimentos de Oxidação a Temperatura Programada (TPO) monitorados por termogravimetria. (CHE; BENNETT, 1989) As medidas foram realizadas em um módulo termogravimétrico Perkin Elmer Pyris 1 TGA. As curvas TG foram obtidas sob atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 30 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ de 35 a 1000°C e cerca de 5,0 mg de amostra. A quantidade de Ni na forma metálica foi determinada através do ganho de massa referente a formação de óxido de níquel. Os detalhes de como é feito o cálculo são apresentados no Apêndice D. Uma vez que se conheça a quantidade total de níquel suportado no catalisador e o quanto deste níquel está na forma metálica, α é calculado pela equação 4:

$$\alpha = \left(\frac{\%Ni^0}{\%Ni_{total}} \right) \quad (4)$$

3.3.10 Espectroscopia Raman

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas em um microscópio confocal Raman Renishaw com laser de comprimento de onda de 785 nm. A amostra foi alocada em

um uma cela capilar e submetida a tratamento prévio de secagem a 300°C por 2 h sob fluxo de 10 mL min⁻¹ de He. A cela capilar foi então alinhada com o laser do equipamento. Para coleta dos espectros, foi utilizado tempo de exposição de 2 s, acumulação de 30 espectros e potência do laser em 5%.

3.3.11 Microscopia Eletrônica de Transmissão por Varredura (HAADF - STEM)

A morfologia dos materiais foi investigada pela aquisição de imagens de campo claro e de campo escuro de alto ângulo em um microscópio eletrônico de transmissão por varredura corrigido em aberração FEI Titan Themis operando a 300 kV do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano). As amostras foram preparadas aplicando-se os pós dos catalisadores diretamente sobre porta amostra padrão para TEM.

3.4 Testes Catalíticos

3.4.1 Hidrodesoxigenação de Éter Difenílico

Foram realizadas reações de hidrodesoxigenação com o composto modelo éter difenílico (EDF). Foram avaliados catalisadores com 5, 10, 15 e 25% de Ni depositado em Nb₂O₅ preparado pelas duas rotas de síntese. Depois de ativados, os catalisadores Ni/Nb₂O₅ não foram passivados e foram transferidos para uma *glove box* com atmosfera de argônio para se evitar contato com ar atmosférico.

As reações foram conduzidas em reator tipo batelada (250 mL) utilizando 0,50 g de catalisador suspenso em uma solução contendo éter difenílico (13,5 mmol, M = 0,19 mol L⁻¹), éter di-n-butilico (3,64 mmol, M = 0,052 mol L⁻¹) como padrão interno e 70 mL de metilcicloexano como solvente. Todo o processo envolvendo a manipulação dos catalisadores e a transferência de reagentes para o reator foi realizado em uma *glove box* sob atmosfera de argônio. Então o reator foi purgado com H₂ e pressurizado com 4 MPa (40 bar) a 25°C. As reações foram inicialmente realizadas a 160°C sob agitação mecânica de 400 rpm por 3h, e coletadas alíquotas em 0, 15, 30, 60, 90, 120 e 180 min. Posteriormente, os catalisadores que pareceram mais promissores foram testados em reações a 200°C e coletadas alíquotas também em 15, 30, 60, 90, 120 e 180 min. Os produtos foram então analisados por GC-FID. (WANG; RINALDI, 2016) A conversão do substrato, rendimento e seletividade para produtos, extensão de HDO e grau de desoxigenação (DOD – *Degree of Deoxygenation*) do substrato foram calculados de acordo com as equação 5, 6, 7, 8 e 9, respectivamente. (RINALDI, 2015)

$$\text{Convers\~ao EDF (\%)} = \frac{n(\text{EDF})_{\text{inicial}} - n(\text{EDF})_{\text{final}}}{n(\text{EDF})_{\text{inicial}}} \cdot 100 \quad (5)$$

$$\text{Rendimento } i \text{ (\%)} = \frac{n_i}{n(\text{EDF})_{\text{inicial}}} \cdot \frac{n^\circ \text{ ciclos 6 carbonos}_{\text{produto } i}}{2} \cdot 100 \quad (6)$$

$$\text{Seletividade } i \text{ (\%)} = \frac{\text{Rendimento } i}{\text{Convers\~ao EDF}} \cdot 100 \quad (7)$$

$$\text{Ext. HDO (\%)} = \frac{H_2 \text{ Consumido}}{H_2 \text{ para Convers\~ao Completa para cicloexano}} \cdot 100 \quad (8)$$

$$\text{DOD} = 1 - \frac{\% \text{ em massa de } O_{\text{Produtos}}}{\% \text{ em massa de } O_{\text{Substrato}}} \quad (9)$$

3.4.2 Desidratação de Cicloexanol

Foram conduzidas reações de desidratação de cicloexanol em reator batelada (250 mL) utilizando 0,50 g de catalisador suspenso em solução contendo cicloexanol (13,5 mmol, $M = 0,19 \text{ mol L}^{-1}$), éter di-n-butílico (3,64 mmol, $M = 0,052 \text{ mol L}^{-1}$) como padrão interno e 70 mL de metilcicloexano como solvente, sob agitação mecânica de 400 rpm. Todo o processo envolvendo a manipulação do catalisador e carregamento do reator foi feito em uma *glove box* sob atmosfera de argônio. Então, o reator foi purgado com H_2 e pressurizado com 4 MPa (40 bar) a 25°C. Os experimentos foram realizados a 200°C por 0,5 h.

3.4.3 Hidrodesoxigenação de Lignina

3.4.3.1 Obtenção do Substrato de Lignina

O processo de biorrefino catalítico foi usado para extração da lignina de madeira de álamo utilizando um reator de aço inoxidável tipo batelada de 10 L (Parr, modelo 4552). (FERRINI; RINALDI, 2014; FERRINI; REZENDE; RINALDI, 2016) Foram carregados no reator cerca de 700 g de chips de madeira de álamo, 330 g de Ni Raney® (úmido) e 4,1 L de uma mistura 7:3 (v/v) de isopropanol/água. A mistura reacional foi deixada por 10 min sob agitação mecânica de 75 rpm para homogeneização. Na sequência, o reator foi aquecido até 200°C a uma razão de aquecimento de 3°C min^{-1} e mantido nessa temperatura por 3 h sob pressão autógena. Então, a mistura foi resfriada a temperatura ambiente.

A fração sólida (polpa celulósica e Ni Raney) foi então separada do licor por filtração em funil de Büchner utilizando um filtro de fibra de vidro (GF6, Ø 90 mm, Whatman). Na sequência, o sólido foi ressuspensionado na mistura 2-PrOH/H₂O (7:3, v/v) e o catalisador de Ni Raney atraído para o fundo do béquer utilizando um ímã alocado na parte inferior externa do béquer. Esse processo foi repetido por mais três vezes para remoção do catalisador impregnado às fibras da polpa. A polpa remanescente em suspensão foi recuperada por filtração. O licor e os filtrados do processo de separação do catalisador foram combinados. Finalmente o bio-óleo de lignina foi isolado através da remoção do solvente por rotoevaporação sob vácuo a 45°C. Para remoção do bio-óleo do frasco de evaporação, o mesmo foi dissolvido em acetona e transferido para um frasco. O substrato final de lignina foi então obtido após secagem a 40°C por 4 dias em estufa a vácuo para remoção da acetona e caracterizado por GPC, GC-MS, TGA e análise elementar.

3.4.3.2 Hidrodesoxigenação do Substrato de Lignina

As reações foram conduzidas em reator batelada (250 mL) utilizando 0,40 g de catalisador, 70 mL de n-pentano como solvente e 2,0 g de substrato de lignina. As reações foram realizadas a 250°C, com 7 MPa de pressão de H₂ (medido a temperatura ambiente), agitação mecânica de 400 rpm e tempo variado de 6 a 48 h. Todo o processo envolvendo a manipulação dos catalisadores e carregamento do reator foi em uma *glove box* sob atmosfera de argônio. Após a reação catalítica, o sólido residual composto por catalisador e lignina não reagida foi separado por filtração e a conversão determinada por gravimetria (equação 10; onde m_i = massa inicial e m_f = massa final). O solvente foi removido utilizando uma CentrifanTM PE (kdScientific) e os produtos isolados analisados por TGA, GPC, análise elementar e GC-MS.

$$\text{Conversão Lignina (\%)} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \cdot 100 \quad (10)$$

3.4.4 Hidrogenação de Celulose Avicel

Os experimentos de conversão de celulose foram realizados no laboratório de catálise no LNLS. As reações foram conduzidas em reator batelada de 300mL da marca Parr, modelo 4560 Mini Bench Top Reactors. A mistura reacional foi composta por 1,0 g de celulose Avicel seca, 0,300 g de catalisador, 100 mL de água deionizada e pressão de H₂. Depois de instalado o reator, o sistema foi purgado com nitrogênio e então purgado com hidrogênio.

Foram feitas reações de 3 h, com a temperatura de reação variada de 190 para 220°C, com uma rampa de aquecimento de 5°C min⁻¹, e pressão de H₂ de 4 e 6 MPa e agitação mecânica de 800 rpm. Foi avaliado o efeito de se pressurizar o reator a temperatura ambiente ou depois de atingida a temperatura de reação. Estes valores foram estabelecidos com base nas condições reacionais empregadas usualmente na literatura.

Após a reação catalítica, a mistura reacional foi centrifugada para separação das fases sólida (catalisador e celulose não reagida) e líquida (solução contendo os produtos). O sólido foi completamente separado do líquido remanescente por filtração em papel de filtro previamente pesado. O conjunto filtrado-filtro foi seco em estufa e pesado para cálculo de conversão por gravimetria.

3.4.4.1 Cálculo de Rendimento e Seletividade

O rendimento dos produtos identificados e quantificados foi calculado com base na quantidade de carbono. Para o cálculo de rendimento levou-se em conta a quantidade de carbono presente na celulose carregada no reator e a quantidade de carbono referente a cada produto. O cálculo foi feito utilizando a equação 11:

$$\text{Rendimento Produto } i (\%) = \left(\frac{n^{\circ} C_{\text{produto } i} \cdot n^{\circ} \text{mol}_{\text{produto } i}}{6 \cdot n^{\circ} \text{mol}_{\text{monômeros Celulose}}} \right) \cdot 100 \quad (11)$$

onde $n^{\circ} C_{\text{produto}}$ representa o número de átomos de carbono na molécula do produto. Para sorbitol esse número é 6 e para etileno glicol é 2, por exemplo; $n^{\circ} \text{mol}_{\text{produto}}$ é a quantidade em mols do produto. Para finalidade de cálculo de rendimentos, considerou-se a glicose como sendo o monômero da celulose (muito embora a unidade repetitiva seja a celobiose). A seletividade dos produtos foi calculada pela razão do seu rendimento pela conversão de substrato, de acordo com a equação 12.

$$\text{Seletividade Produto } i (\%) = \left(\frac{\text{Rendimento}_{\text{produto } i}}{\text{Conversão}_{\text{Celulose}}} \right) \cdot 100 \quad (12)$$

3.5 Caracterização e Quantificação de Produtos

3.5.1 GC-FID dos Produtos das Reações com Éter Difenílico e Cicloexanol

Os produtos de reação foram analisados em um cromatógrafo a gás (Shimadzu QP2010 Plus) equipado com uma coluna Rxi-1 ms. O programa de temperaturas iniciou com

uma isoterma de 6 min em 40°C. Posteriormente, a temperatura foi elevada a 30°C min⁻¹ até 160°C e permaneceu nesta temperatura por 1 min. Novamente a temperatura foi elevada a 30°C min⁻¹ até 200°C, e a partir de então elevada a 10°C min⁻¹ até a ultima etapa isotérmica à 240°C por 1 min. A quantificação dos produtos foi realizada utilizando o método de padrão interno com múltiplos pontos. Foram construídas curvas analíticas baseadas na resposta do detector por ionização chama (FID) para cada analito relativamente à resposta do padrão interno. Todos os padrões foram preparados em uma solução de éter di-n-butílico 52 mmol L⁻¹ em metanol como solvente.

3.5.2 Análise de Produtos de HDO de Lignina

3.5.2.1 Cromatografia por Permeação em Gel (GPC)

Para analisar a distribuição de massas moleculares aparentes do substrato de lignina e dos produtos de reação, entre 15 e 25 mg de amostra foram dissolvidas em 2 mL de solução 1% LiBr em DMF e filtrada em filtros de 40 µm de PTFE antes da injeção. As análises de GPC foram feitas a 60°C em um HPLC Shimadzu operando com uma bomba LC-20AD, equipado com 3 colunas (Agilent Polar-Gel-M, Agilent Polar-Gel-L e uma Polar-Gel-M guard column) e utilizando a solução 1% LiBr/DMF como eluente. Foram utilizados dois tipos de detector, um por arranjo de diodos (PDA) (resultados reportados mostram o cromatograma a 275 nm) e um por índice de refração (IR). A massa molecular aparente foi atribuída relativamente a padrões de poliestireno (162 a 69.650 Da, Sigma-Aldrich).

3.5.2.2 TGA

O substrato residual de lignina após as reações catalíticas e os produtos orgânicos em fase líquida foram analisados por termogravimetria. As análises foram realizadas em um equipamento TGA Q500 (TA Instruments). As amostras foram aquecidas de 30 a 800°C a uma razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ sob fluxo de N₂ de 60 mL min⁻¹.

3.5.2.3 Análise Elementar

O substrato residual de lignina após as reações catalíticas e os produtos orgânicos em fase líquida foram analisados por análise elementar de CHN. As análises foram realizadas em um Analisador Elementar Cubo VarioMI-CRO, utilizando 1-2 mg de amostra. Cada amostra foi analisada três vezes e a media dos resultados foi obtida. A quantidade de oxigênio nas amostras foi estimada por diferença (%O = 100 - %C - %H - %N).

3.5.2.4 GC-MS

Para análise de produtos, cerca de 20-40 mg da mistura de produtos foi diluída em 1 mL de solução 0,023 mol L⁻¹ de éter di-n-butílico em metanol. A mistura de produtos foi então analisada por GC-MS (coluna Rxi-1 ms 30 m, 0.25 mm ID, d_f 0.25 µm) utilizando um cromatógrafo a gás Shimadzu QP2010 Plus. A temperatura do injetor foi de 300°C. O programa de temperaturas se iniciou com uma isoterma de 5 min a 40°C, seguido por uma rampa de aquecimento de 5,2°C min⁻¹ até 300°C, e mantido nessa temperatura por 5 min. Os produtos foram identificados utilizando as bibliotecas de espectrometria de massas NIST 08, NIST 08s e Wiley 9. A análise semiquantitativa foi feita utilizando o fator de resposta de alguns analitos identificados relativos ao éter di-n-butílico como padrão externo.

3.5.2.5 Carbono Orgânico Total na Fase Aquosa

A quantidade de Carbono Orgânico Total (TOC) na fase aquosa de produtos líquidos foi determinada utilizando um analisador TOC Sievers InnovOx Laboratory (GE Instruments). Para as análises, 0,05 mL de amostra foi diluída em 20 mL de água deionizada. Para cada amostra, as análises foram repetidas três vezes e obtido a média dos valores.

3.5.3 Produtos de Hidrogenação de Celulose

Os produtos de reação foram identificados e quantificados por cromatografia gasosa no LNLS e por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) no Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol (CTBE). Foram analisados por GC: acetol, acetona, butanol, etanol, etileno glicol, metanol, 1-propanol, 2-propanol, 1,2-propilenoglicol, e 1,3-propilenoglicol. As análises foram feitas em um cromatógrafo a gás da marca Agilent, modelo 7890A, equipado com uma coluna megabore HP-PLOT/Q (30 m x 0,530 mm x 40,0 µm) e detector por ionização em chama (FID).

Os açúcares, ácidos orgânicos e demais polióis foram analisados no CTBE por HPLC, em um cromatógrafo da marca Waters, modelo 1525 com detectores de índice de refração. As análises de glicose, frutose, ácido lático e ácido levulínico foram feitas utilizando-se um conjunto de colunas, composto por uma coluna de guarda Micro-Guard Cation PC H Refill Cartridges Bio-rad e uma coluna analítica Aminex HPX-87H com dimensões 300 mm x 1,00 UM° 7,8 mm x 9 µm, Bio-rad. O detector para esses analitos foi o de índice de refração. Para as análises de furfural e hidroximetilfurfural (HMF) utilizou-se uma coluna

analítica Acclaim 120, C18, 3 μ m Analítica, (4.6 x 150mm) Dionex, com detector por absorção na região ultra-violeta ($\lambda = 274$ nm).

*Capítulo 4: Propriedades Estruturais de
 Nb_2O_5 e Seleção dos Suportes para Preparação
dos Catalisadores*

4 Propriedades Estruturais de Nb₂O₅ e Seleção dos Suportes para Preparação dos Catalisadores

4.1 Objetivos

Os objetivos deste capítulo foram a preparação de Nb₂O₅ por duas rotas de síntese diferentes a partir de ANO e o estudo das mudanças estruturais do óxido de nióbio em função do tratamento térmico de calcinação. Foram selecionadas as temperaturas mais adequadas para calcinação de Nb₂O₅ e avaliado o efeito do procedimento de síntese e de calcinação nas propriedades texturais, estruturais e ácidas dos materiais. Foram então selecionados os suportes mais promissores para preparação dos catalisadores Ni/Nb₂O₅. Por fim, os suportes selecionados foram submetidos a tratamentos hidrotérmico e solvotérmico para se investigar suas estabilidades em condições similares às de reação, isso já projetando sua aplicação nos processos catalíticos de conversão de biomassa lignocelulósica.

4.2 Resultados e Discussão

4.2.1 Calcinação de Nb(HB) Monitorada por DRX *in situ*

De modo a se determinar as temperaturas das transições de fase cristalina de Nb(HB), foram feitos experimentos de calcinação em atmosfera de ar sintético monitorados *in situ* por DRX. A Figura 4.1 apresenta os difratogramas de Nb(HB) coletados em função da temperatura do tratamento térmico.

Figura 4.1 - DRX *in situ* de Nb(HB) durante aquecimento a 5°C min⁻¹ em atmosfera de ar sintético. Incerteza na temperatura de ±10°C.

Fonte: Autoria própria.

A amostra Nb(HB), inicialmente amorfa, passou por duas transições de fase cristalina. A primeira em torno de 450°C corresponde à formação da fase pseudo-hexagonal (TT), enquanto que a segunda ocorreu por volta de 637°C e corresponde à formação da fase ortorrômbica (T). Devido ao limite de temperatura de 800°C no experimento, não foram observados outros polimorfos de Nb_2O_5 . O pico de difração em $2\theta = 30,5^\circ$ e seu desdobramento em temperaturas mais altas caracteriza a transição da fase TT para a T. (NOWAK; ZIOLEK, 1999)

O tamanho médio dos cristalitos de um material é inversamente proporcional à largura a meia altura (FWHM) de seus picos de difração, enquanto que a quantidade de material cristalino está relacionada com a área dos picos de difração. (DINNEBIER; BILLINGE, 2008) Assim, foram medidos os valores de área e calculado o tamanho de cristalito (D) pela equação de Scherrer a partir de FWHM do pico (100) de Nb(HB) ($2\theta = 30,5^\circ$) em função da temperatura de calcinação. Foi avaliado o intervalo de temperaturas entre a primeira e segunda transição de fases e os resultados são apresentados na Figura 4.2.

Figura 4.2 - Área do pico (100) e tamanho médio de cristalito de Nb(HB) em função da temperatura de calcinação.

Fonte: Autoria própria.

De acordo com os valores de área integrada do pico (100) de Nb(HB) fase TT, houve um rápido aumento da quantidade de domínios cristalinos, indicando um acelerado processo de cristalização entre 450°C e 470°C . Notou-se também que o material se tornou cada vez

mais cristalino com o aumento da temperatura, como pode ser observado pelo aumento de D. No intervalo de aproximadamente 520 e 560°C o processo de cristalização da fase TT parece ter finalizado, e a partir de então o tamanho de cristalito começou a diminuir, até que ocorresse a segunda transição de fase, caracterizando o início da mudança de fase pseudo-hexagonal para ortorrômbica a partir de 560°C. Assim, ficaram estabelecidas as temperaturas de calcinação de 400°C e 550°C para obtenção de Nb(HB) amorfo e na fase TT, respectivamente.

Nb(HB) foi então calcinado em mufla por 2h nas temperaturas estabelecidas e a Figura 4.3 apresenta os padrões de difração de raios X coletados. Os resultados confirmaram a manutenção da fase amorfa de Nb(HB)400 e formação da fase pseudo-hexagonal TT sem que houvesse formação de fase T em Nb(HB)550.

Figura 4.3 - Difratomogramas de Nb(HB) calcinado em diferentes temperaturas.

Fonte: Autoria própria.

4.2.2 Calcinação de Nb(HT) Monitorada por DRX *in situ*

A Figura 4.4 apresenta os difratogramas de raios X de Nb(HT150) coletados durante tratamento térmico de calcinação.

Figura 4.4 - Difratogramas de raios X em função da temperatura de calcinação de Nb(HT150).

Fonte: Autoria própria.

No caso de Nb(HT), a amostra já se encontra em estado cristalino mesmo antes de calcinada. A fração cristalina apresenta picos de difração característicos da fase TT alargados e estreitos, típicos da orientação preferencial causada por morfologia de nanobastões. (LEITE et al., 2006) O ordenamento de longo alcance na direção do comprimento do bastão é desenvolvido na direção dos planos cristalinos (001) e (002) e de pequeno alcance (nanométrico) no diâmetro do bastão nos planos (100), (101) e (102) (Figura 4.5 que será apresentada a seguir). Estes resultados estão de acordo com os reportados por Ueda e colaboradores. (NAKAJIMA et al., 2018)

A primeira mudança observada no experimento de calcinação por DRX *in situ* em torno de 390°C foi o aumento de intensidade e diminuição da largura à meia altura do pico de difração na direção (100) da fase pseudo-hexagonal. O crescimento de planos cristalinos

nessa direção indicam a perda de orientação preferencial e morfologia de nanobastões, levando a partículas isomórficas. Já a transição TT para T ocorreu em torno 430°C, inferior do que o observado para Nb(HB). Isso mostra que tão logo a nióbia se torna isotrópica ocorre cristalização para a fase T

A Tabela 4.1 apresenta as transições de fase cristalina de Nb(HT). É possível observar que a temperatura de síntese hidrotérmica (150 e 175°C) não influenciou nas mudanças morfológicas e estruturais dos materiais.

Tabela 4.1 - Temperaturas de transição de fase de Nb(HT150) e Nb(HT175)

Amostra	Temperatura Transição Fase Cristalina (°C) (Incerteza: ±10)	
	Isomórfica	T-Nb ₂ O ₅
Nb(HT150)	391	430
Nb(HT175)	396	440

As amostras Nb(HT) foram calcinadas a 380°C, abaixo da temperatura onde ocorre a perda de morfologia de bastão e os difratogramas de Nb(HT150)380 e Nb(HT175)380 são apresentados na Figura 4.5. Mesmo com a calcinação a 380°C, as propriedades estruturais dos materiais foram preservadas.

Figura 4.5 - Difratogramas de Nb(HT150) e Nb(HT175) não calcinados e calcinados a 380°C.

Fonte: Autoria própria.

A intensidade relativa entre os picos (001) e (100) aumentou com o aumento da temperatura de síntese hidrotérmica de 150 para 175°C, como apresentado na Tabela 4.2. Esse resultado indica a formação de nanobastões de maior comprimento com o aumento da temperatura de síntese. Ocorreu também uma pequena diminuição dessa intensidade relativa após a calcinação dos materiais.

Tabela 4.2 - Razão de intensidades dos picos (001) e (100)

Razão (001)/(100)	
Nb(HT150)	1,8
Nb(HT150)380	1,6
Nb(HT175)	2,2
Nb(HT175)380	1,8

4.2.3 Fisissorção de N_2 em Nb_2O_5

A Figura 4.6-A e B apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 e a distribuição de tamanhos de poros, respectivamente, de Nb(HB) calcinada em diferentes temperaturas.

Figura 4.6 - A) Isotermas de adsorção (círculo preenchido)/dessorção (círculo vazado) de N_2 em Nb(HB) não calcinada e calcinada a 400 e 550°C e B) distribuição de tamanhos de poro.

Fonte: Autoria própria.

As isotermas de adsorção/dessorção foram do tipo IV, característica de materiais mesoporosos, e com histerese H2, sugerindo uma porosidade não estruturada ou com morfologia tipo garrafa. (THOMMES et al., 2015) Pela distribuição de tamanhos de poros observou-se predominância de mesoporos e ampla distribuição entre 1-10 nm, mas com a existência de uma parcela pequena de poros ainda maiores (10-110 nm).

A Figura 4.7-A e B apresenta, respectivamente, as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 e a distribuição de tamanhos de poros de Nb(HT150) e Nb(HT175) antes e após calcinação a 380°C .

Figura 4.7 – A) Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 e B) distribuição de tamanho de poros de Nb(HT150) e Nb(HT175) não calcinadas e calcinadas à 400°C .

Fonte: Autoria própria.

As amostras de Nb_2O_5 obtidas por tratamento hidrotérmico a 150 e 175°C apresentaram isotermas compostas por um misto de tipos I e II, características de materiais micro e mesoporosos com superfícies planas, com histerese tipos H3 e H4, indicando a presença de poros tipo fenda e/ou sem morfologia definida. Comparando-se as amostras Nb(HB) e Nb(HT), a amostra preparada por rota hidrotérmica apresentou um maior volume de gás adsorvido em baixa pressão relativa (P/P_0), indicando maior volume de microporos. Além disso, apresentou maior volume gás adsorvido em $P/P_0 \sim 1$, o que reflete uma maior

porosidade. A distribuição de tamanhos de poros (Figura 4.7-B) mostrou que a população de poros está distribuída principalmente na região em até 10 nm. O tratamento térmico de calcinação provocou diminuição de microporos, provavelmente devido à sinterização desses poros menores. Isso é reforçado pelo aumento do diâmetro médio de poros. A Tabela 4.3 apresenta os resultados quantitativos de área superficial específica, volume total de poros e diâmetro médio de poros de Nb₂O₅ preparado pelos dois métodos de síntese antes e após calcinação.

Tabela 4.3 - Área superficial específica, volume total de poros e diâmetro médio de poro de Nb₂O₅ (erro $\pm$ 5%)

Amostra	Área específica (m ² g ⁻¹)	Volume total de poros (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro médio de poro (Å)
Nb(HB)	64	0,122	77
Nb(HB)400	46	0,096	85
Nb(HB)550	25	0,078	128
Nb(HT150)	224	0,282	50
Nb(HT150)380	182	0,278	61
Nb(HT175)	271	0,337	50
Nb(HT175)380	196	0,276	56

Observou-se que o método hidrotérmico de preparação de Nb₂O₅ produziu materiais com propriedades texturais bastante superiores às dos materiais produzidos pelo método de hidrólise básica, com área superficial aproximadamente 4 vezes maior. Além disso, mesmo após o processo de calcinação, as amostras preparadas pelo método hidrotérmico ainda apresentam alta área superficial específica e porosidade. O aumento da temperatura do tratamento hidrotérmico de 150°C para 175°C aumentou tanto a área superficial (de 224 m² g⁻¹ para 271 m² g⁻¹) quanto a porosidade (de 0,282 cm³ g⁻¹ para 0,337 cm³ g⁻¹) de Nb(HT).

4.2.4 Acidez Superficial Determinada por medidas Espectroscópicas na Região do Infravermelho de Piridina Quimissorvida em Nb₂O₅

Os modos vibracionais de Py mais afetados pela interação com os sítios ácidos dos catalisadores são os modos torção de CH com estiramento do anel (19b) e estiramento de CCN (8a) (KNOZINGER, H., 1976) que ocorrem originalmente em 1439 e 1583 cm⁻¹, respectivamente. (DOLLISH; FATELEY; BENTLEY, 1974) Quando Py se liga a um sítio ácido, as frequências de estiramento desses modos vibracionais são deslocadas para maiores números de onda e dependem do tipo de sítio ácido (Brønsted ou Lewis) ao qual Py se liga.

A Tabela 4.4 apresenta as frequências de vibração dos modos 19b e 8a das espécies de Py nos diferentes tipos de sítios ácidos.

Tabela 4.4 - Frequência de vibração dos modos 19b e 8a de Py e Py ligada a sítios ácidos

Espécie	Frequência Estiramento Anel (cm ⁻¹)	
	19b	8a
Py	1439	1583
PyH	1440-1450	1580-1600
PyH ⁺	1535-1550	1640
PyL	1440-1460	1600-1635

Fonte: Dollish et. al. 1974.

Quando Py se liga a sítios ácidos de Brønsted (PyH) e não ocorre formação do íon piridínio (PyH⁺), os modos vibracionais 19b e 8a são observados, respectivamente, em 1440-1450 e 1580-1600 cm⁻¹. Quando ocorre formação de PyH⁺, as frequências de vibração ocorrem entre 1535-1550 e 1640 cm⁻¹. Quando Py se liga a sítios ácidos de Lewis (PyL), os modos vibracionais são observados nas regiões entre 1440-1460 e 1600-1635 cm⁻¹. A Figura 4.8 apresenta as estruturas de Py, PyL e PyH⁺ e, esquematicamente, como são formadas as espécies PyH e PyH⁺ na superfície de Nb₂O₅.

Figura 4.8 – A) Estruturas de Py, PyL e PyH⁺ e B) Espécies de Py ao se ligarem aos sítios ácidos de Brønsted.

Fonte: Autoria própria.

De acordo com Iizuka (IIZUKA; OGASAWARA; TANABE, 1983), bandas de piridina quimissorvida em Nb₂O₅ em 1610 cm⁻¹, 1480 cm⁻¹ e 1440 cm⁻¹ se referem a Py coordenada a sítios ácidos de Lewis (LAS). Já a banda em 1540 cm⁻¹ é referente à formação do íon piridínio em sítios ácidos de Brønsted (BAS). De acordo com (DATKA, 1992), o óxido de nióbio pode apresentar também grupamentos hidroxila em ponte entre dois átomos de Nb, o que aumenta a acidez do próton e favorece a formação de PyH⁺. Assim, foram atribuídos as bandas dos espectros de Py quimissorvida em Nb(HB)400, Nb(HB)550, Nb(HT150)380 e Nb(HT175)380 e os resultados estão apresentados na Figura 4.9.

Figura 4.9 - Espectros de FTIR das amostras de Nb₂O₅ após recozimento com Py a 150°C seguido de vácuo por 30 min a 25°C: A) Nb(HB)400; B) Nb(HB)550; C) Nb(HT150)380 e D) Nb(HT175)380.

Fonte: Autoria própria.

As amostras preparadas pela rota hidrotérmica apresentaram acidez de Brønsted e Lewis, enquanto que Nb(HB)400 apresentou majoritariamente acidez de Lewis e picos sutis relacionados com BAS. Foram calculadas as quantidades de LAS e de BAS utilizando-se a área integrada das bandas em 1540 e 1444 cm⁻¹, respectivamente. As bandas de LAS em

1444 cm⁻¹ foram compostas por duas bandas sobrepostas, uma referente a Py quimissorvida e outra a Py fisissorvida (1439 cm⁻¹). Para cálculo da quantidade de LAS, as bandas foram deconvoluídas, como apresentado na Figura 4.10, e utilizada a área da banda em 1444 cm⁻¹ (curva vermelha).

Figura 4.10 - Deconvolução da banda de LAS de a) Nb(HB)400; b) Nb(HB)550; c) Nb(HT150)380 e d) Nb(HT175)380.

Fonte: Autoria própria.

De modo a decifrar se as diferenças nas quantidades de LAS e BAS eram provenientes de variações nas áreas superficiais dos materiais ou se eram reflexos de diferenças estruturais, os resultados de LAS e BAS foram divididos pela área superficial dos materiais e os resultados estão apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Cálculo do número de sítios de Lewis e Brønsted de Nb₂O₅

	Área do Pico 1444 cm ⁻¹	LAS (μmol g ⁻¹)	LAS/Área Superficial (μmol m ⁻²)	Área do Pico 1540 cm ⁻¹	BAS (μmol g ⁻¹)	BAS/Área Superficial (μmol m ⁻²)
Nb(HB)400	0,062	28	0,61	---	---	---
Nb(HB)550	0,055	25	1,00	---	---	---
Nb(HT150)380	0,319	144	0,79	0,212	127	0,70
Nb(HT175)380	0,466	210	1,07	0,239	143	0,72

As quantidades de LAS de Nb(HB)400 e Nb(HB)550 foram similares (25 – 28 μmol g⁻¹). Entretanto, a área superficial específica determinada por BET de Nb(HB)550 foi inferior do que de Nb(HB)400 e, conseqüentemente, LAS/Área superficial de Nb(HB)550 foi superior, indicando um aumento da quantidade de LAS na superfície do material. Isso pode ser devido ao fato de os sítios ácidos de Brønsted (que eram presentes no material calcinado a 400°C) serem removidos por desidratação em mais alta temperatura, sendo formados sítios deficientes em oxigênio e conseqüentemente um aumento na quantidade de LAS na superfície, como apresentado na Figura 4.11. (KREISSL et al., 2017)

Muito embora não tenha sido possível quantificar BAS em Nb(HB)400 utilizando a banda em 1540 cm⁻¹, o material apresentou bandas de Py quimissorvida a BAS em 1634 e 1574 cm⁻¹ e a banda em 1634 cm⁻¹ não foi mais observada em Nb(HB)550.

Figura 4.11 - Proposta de mecanismo de formação de LAS em decorrência da desidratação de BAS em tratamento térmico de calcinação.

Fonte: Autoria própria.

Por apresentarem propriedades ácidas semelhantes e pelo fato de Nb(HB)400 apresentar propriedades texturais superiores a Nb(HB)550, o material Nb(HB)400 será utilizado na sequência do trabalho para síntese dos catalisadores Ni/Nb₂O₅.

Os materiais Nb(HT) apresentaram acidez de Brønsted e de Lewis superiores às dos materiais preparados por hidrólise básica. A acidez de Brønsted das amostras Nb(HT) aumentou de 127 μmol g⁻¹ para 143 μmol g⁻¹ com o aumento da temperatura de síntese hidrotérmica de 150°C para 175°C. Entretanto, a razão de BAS/Área Superficial (0,70 – 0,72 μmol m⁻²) foi semelhante para as duas temperaturas de síntese, o que indica que o aumento da acidez foi decorrência do aumento de área superficial. A acidez de Lewis de Nb(HT) também aumentou (de 144 μmol g⁻¹ para 210 μmol g⁻¹) com o aumento da temperatura de síntese hidrotérmica. O aumento de LAS de Nb(HT150)380 para Nb(HT175)380 pode ser devido à alterações estruturais no material, (KREISSL et al., 2017) como aumento do ordenamento a longo alcance na direção dos nanobastões, como observado por DRX. Isto porque a razão entre LAS pela área superficial dos materiais aumentou de 0,79 μmol m⁻² para 1,07 μmol m⁻².

Em suma, a acidez de Lewis dos materiais seguiu a ordem decrescente Nb(HT175)380 > Nb(HT150)380 > Nb(HB)400 ~ Nb(HB)550 e apenas os materiais sintetizados por rota hidrotérmica apresentou quantidade significativa de BAS.

4.2.5 Força dos Sítios Ácidos

Foi avaliada a força dos sítios ácidos de Nb(HB)400, Nb(HB)550, Nb(HT150)380 e Nb(HT175)380 por FTIR de Py quimissorvida nas amostras após tratamentos térmicos de

30 min a diferentes temperaturas sob vácuo dinâmico ($\sim 10^{-5}$ mbar) para dessorção das moléculas quimissorvidas. Os espectros coletados após dessorção a diferentes temperaturas estão apresentados na Figura 4.12.

Figura 4.12 - Espectros de Py quimissorvida em A) Nb(HB)400; B) Nb(HB)550; C) Nb(HT150)380 e D) Nb(HT175)380 após 30 min de vácuo à 25, 50, 100, 150, 200 e 250°C.

Fonte: Autoria própria.

A quantificação de LAS e BAS em função da temperatura de dessorção está apresentada na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - LAS e BAS em função da temperatura de tratamento térmico de dessorção de Py

Amostra	T (°C)	Sítios Ácidos de Lewis			Sítios Ácidos de Brønsted		
		ν (cm ⁻¹)	A _i (cm mg ⁻¹)	LAS	ν (cm ⁻¹)	A _i (cm mg ⁻¹)	BAS
Nb(HB)400	25	1444	0,062	28	NA*	NA	NA
	50	1444	0,075	34	NA	NA	NA
	100	1445	0,064	29	NA	NA	NA
	150	1445	0,026	12	NA	NA	NA
	200	1445	0,006	3	NA	NA	NA
Nb(HB)550	25	1445	0,055	25	NA	NA	NA
	50	1444	0,071	32	NA	NA	NA
	100	1445	0,074	33	NA	NA	NA
	150	1444	0,045	20	NA	NA	NA
	200	1446	0,024	11	NA	NA	NA
Nb(HT150)380	25	1445	0,319	144	1540	0,212	127
	50	1444	0,290	130	1540	0,151	90
	100	1445	0,247	111	1540	0,130	79
	150	1445	0,217	98	1540	0,108	64
	200	1447	0,153	69	1540	0,048	29
	250	1449	0,030	14	---	---	---
Nb(HT175)380	25	1445	0,446	200	1540	0,239	143
	50	1445	0,438	197	1540	0,199	119
	100	1445	0,417	188	1540	0,181	108
	150	1446	0,329	148	1540	0,127	76
	200	1445	0,410	185	1540	0,208	125
	250	1447	0,100	45	---	---	---

* NA: Não se aplica.

A quantidade de Py quimissorvida nas amostras diminuiu com o aumento da temperatura do tratamento térmico de dessorção, como esperado. Nb(HB) além de apresentar menor acidez apresentou também sítios ácidos mais fracos do que Nb(HT), tendo toda a Py dessorvida após tratamento a 200°C. Nb(HT175)380, além de apresentar maior quantidade, apresentou também maior força dos sítios ácidos, mantendo mais Py quimissorvida mesmo após tratamento a 250°C. Iizuka já havia reportado que após degasamento a 300°C, o sinal de PyH⁺ em Nb₂O₅ desaparece completamente, enquanto que PyL ainda permanece. (IIZUKA; OGASAWARA; TANABE, 1983)

4.2.6 Dessorção de NH_3 a Temperatura Programada (TPD- NH_3)

As amostras Nb(HB)400 e Nb(HT175)380 foram selecionadas para quantificação da acidez total por dessorção de NH_3 a temperatura programada (TPD- NH_3). Nb(HB)400 foi selecionada por apresentar maior área superficial que Nb(HB)550 enquanto que Nb(HT175)380 foi selecionada por apresentar maior acidez dentre todas as amostras. Para quantificação dos sítios ácidos, foi construída uma curva analítica, como apresentado no apêndice A. As curvas de TPD- NH_3 das amostras Nb(HB)400 e Nb(HT175)380 estão apresentadas na Figura 4.13.

Figura 4.13 - Curvas de TPD- NH_3 de A) Nb(HB)400 e B) Nb(HT175)380.

Fonte: Autoria própria.

Foi calculada a área sob as curvas pela integração do sinal de NH₃ em função do tempo, e então quantificada as moléculas de NH₃ liberadas durante o experimento de TPD, como apresentado na Tabela 4.7. Cada molécula de NH₃ se liga a um sítio ácido, seja LAS ou BAS.

Tabela 4.7 - Quantidade de moléculas de NH₃ quimissorvidas em Nb(HB)400 e Nb(HT175)380

Amostra	n _{NH3} (μmol g ⁻¹)
Nb(HB)400	123
Nb(HT175)380	953

Tal como determinado pelas análises de FTIR das amostras quimissorvidas com Py, Nb(HT175)380 apresentou acidez superficial bastante superior em relação a Nb(HB)400. A quantidade de moléculas de NH₃ ligadas a sítios ácidos foi maior do que às de Py nos experimentos de FTIR. Isto se deve ao fato de que nas análises de FTIR as moléculas de Py são quimissorvidas na amostra já na forma de pastilha, o que dificulta a difusão das moléculas dentro da pastilha, além de que as moléculas de amônia são de menor tamanho do que as moléculas de Py, o que permite a NH₃ se quimissorver em sítios ácidos próximos que não seriam acessíveis quando ligados com uma molécula grande de Py.

Para quantificação de sítios ácidos fracos (150-250°C), médios (250-350°C) e fortes (350-500°C), o perfil de dessorção de NH₃ de Nb(HT175)380 foi deconvoluído, como apresentado na Figura 4.14. Os quatro sinais deconvoluídos foram devido à NH₃ fisissorvida (pico 1) e ligada a sítios ácidos fracos (pico 2), de força média (pico 3) e fortes (pico 4). (LIU et al., 2013)

Figura 4.14 - Deconvolução dos picos do perfil de TPD-NH₃ de Nb(HT175)380.

Fonte: Autoria própria.

A Tabela 4.8 apresenta as temperaturas dos picos deconvoluídos e as respectivas quantidades de amônia envolvida. Como reportado na literatura (LIU et al., 2013), moléculas de NH_3 dessorvidas até $150^\circ C$ correspondem a espécies fisissorvidas e ligadas por ponte de hidrogênio, enquanto que moléculas dessorvidas acima de $150^\circ C$ correspondem a sítios ácidos de diferentes forças. Assim, a quantidade de moléculas fisissorvida (Pico 1) foi deduzida da quantidade total de moléculas para chegar ao resultado final de número de sítios ácidos totais.

Tabela 4.8 – Temperaturas dos picos deconvoluídos e quantidade de NH_3 relacionada a cada pico

		Temperatura ($^\circ C$)	n_{NH_3} ($\mu mol\ g^{-1}$)
Pico	1	116	157
	2	175	187
	3	313	442
	4	447	147
Moléculas NH_3		---	933
Total Sítios Ácidos		---	776

$Nb(HT175)380$ apresentou sítios ácidos fracos, médios e fortes, com predominância de sítios de força média e acidez total de $776\ \mu mol\ g^{-1}$.

4.2.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão por Varredura (STEM)

De modo a se determinar a morfologia dos suportes $Nb(HB)400$ e $Nb(HT175)380$, bem como garantir que o procedimento de calcinação preservou a morfologia de nanobastões de Nb_2O_5 produzido pelo método hidrotérmico, as amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão por varredura (HAADF-STEM). Como pode ser observado na Figura 4.15, o método de síntese de Nb_2O_5 por hidrólise básica produziu um material sem morfologia definida com a superfície toda porosa.

Figura 4.15 - Micrografias de Nb(HB)400 em campo claro e em campo escuro em diferentes ampliações.

Fonte: Autoria própria.

Já o método hidrotérmico produziu um emaranhado de nanobastões, corroborando com os resultados de DRX, com faixas de tamanhos de diâmetro de 3-4 nm e comprimento de 8-25 nm, como pode ser observado na Figura 4.16. Além disso, nas imagens com maior magnificação é possível ver inclusive os planos cristalinos de TT- Nb_2O_5 .

Figura 4.16 - Micrografias de Nb(HT175)380 em campo claro e em campo escuro em diferentes ampliações.

Fonte: Autoria própria.

4.2.8 Teste de Resistência Hidrotérmica e Solvotérmica de Nb_2O_5

As amostras Nb(HB)400 e Nb(HT175)380 foram submetidas a tratamentos térmicos em água (HT - Hidrotérmico) e n-hexano (ST - Solvotérmico) a 240°C sob pressão autôgena por 5 h para se avaliar mudanças nas propriedades texturais e estruturais dos materiais. A estabilidade desses materiais em meio aquoso e orgânico é particularmente importante para sua utilização em sistemas catalíticos para conversão de biomassa lignocelulósica, isso porque essas reações podem ser realizadas tanto em meio aquoso como em solvente orgânico e invariavelmente produzem água como subproduto. As Figuras 4.17 e 4.18 apresentam as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 e a distribuição de tamanho de poros de Nb(HB)400 e

$\text{Nb}(\text{HT}175)400$, respectivamente, antes e depois dos tratamentos térmicos. A Tabela 4.9 apresenta os resultados quantitativos das propriedades texturais dos materiais.

Figura 4.17 – A) Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 e B) distribuição de tamanhos de poros de $\text{Nb}(\text{HB})400$ antes e depois de tratamentos hidrotérmico e solvotérmico a 240°C .

Fonte: Autoria própria.

Figura 4.18 – A) Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 e B) distribuição de tamanhos de poros de $\text{Nb}(\text{HT}175)380$ antes e depois de tratamentos hidrotérmico e solvotérmico a 240°C .

Fonte: Autoria própria.

Tabela 4.9 – Área superficial específica, volume total de poros e diâmetro médio de poros de Nb(HB)400 e Nb(HT175)380 antes e após tratamentos hidrotérmico e solvotérmico a 240°C

	Área específica (m ² g ⁻¹)	Volume total de poros (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro médio de poros (nm)
Nb(HB)400	37	0,096	10
Nb(HB)400_HT240°C	20	0,046	9
Nb(HB)400_ST240°C	22	0,080	14
Nb(HT175)380	196	0,276	6
Nb(HT175)380_HT240°C	160	0,233	6
Nb(HT175)380_ST240°C	130	0,205	6

No tratamento hidrotérmico de Nb(HB)400, a perda de área superficial específica (46%) se dá pelo colapso de poros, especialmente nas regiões até 3 nm e entre 10 e 30 nm (Figura 4.17-B). Essa perda de propriedades texturais é acompanhada pela cristalização do material, como pode ser observado pelos difratogramas apresentados na Figura 4.19-A. Já é bem conhecido da literatura a falta de estabilidade hidrotérmica de Nb₂O₅ comercial. (PHAM et al., 2011) Após tratamento hidrotérmico, Nb(HT175)380 sofreu uma perda de área superficial (18%) menos pronunciada do que Nb(HB)400 (46%). Além disso, Nb(HT175)380 preservou suas propriedades estruturais (Figura 4.19-B), não havendo transição de fase cristalina como observado para Nb(HB)400.

A perda das propriedades texturais após tratamento solvotérmico, tanto para Nb(HB)400 quanto para Nb(HT175)380, se deve à deposição de produtos de isomerização, oligomerização e craqueamento de n-hexano catalisados por sólidos ácidos. (DAVIS; KEOGH; SRINIVASAN, 1994; FAN et al., 1997) Como pode ser observado pela distribuição de tamanhos de poros de Nb(HB)400 (Figura 4.17-B), a região entre 10 e 30 nm foi preservada após tratamento solvotérmico. Muito provavelmente, em meio hidrotérmico, essa região de tamanhos foi extinta durante a cristalização de Nb(HB). Por outro lado, os poros de diâmetro inferior a 5 nm podem ter sido preenchidos pela deposição de produtos de reação.

Figura 4.19 – Difratogramas de raios X de A) Nb(HB)400 e de B) Nb(HT175)380 antes e depois de tratamentos hidrotérmico e solvotérmico a 240°C por 5 h.

Fonte: Autoria própria.

Embora Nb(HT175)380 tenha preservado suas propriedades estruturais após tratamento HT, foi observado um aumento na razão de intensidades entre os picos (001) e (100), como apresentado na Tabela 4.10. Esse resultado pode ser devido ao alongamento dos nanobastões de Nb_2O_5 na direção do plano cristalino (001). Esse fenômeno foi menos pronunciado quando o material foi submetido ao tratamento ST.

Tabela 4.10 - Intensidades e razão entre os picos de difração (001) e (100)

Amostra	Intensidade dos Picos (u. a.)		Razão (001)/(100)
	(001)	(100)	
Nb(HT175)380	271	133	2,04
Nb(HT175)380_HT240°C	404	147	2,75
Nb(HT175)380_ST240°C	266	118	2,27

Esses resultados indicam que a amostra Nb(HT175)380 apresentou melhor estabilidade textural e estrutural, sendo mais conveniente para aplicação em meio hidrotérmico.

4.3 Conclusões Parciais

Nb(HB) inicialmente amorfo sofreu transições de fase cristalina em torno de 450°C para a fase pseudo-hexagonal (TT) e em torno de 637°C para a fase ortorrômbica (T). Ficaram determinadas as temperaturas de Nb(HB) em 400°C para obtenção de Nb₂O₅ amorfo e a 550°C para obtenção da fase TT. Quanto maior foi a temperatura de calcinação de Nb(HB) mais afetadas foram as propriedades texturais e Nb(HB)400 apresentou uma superfície toda porosa e partículas sem morfologia definida.

Nb₂O₅ preparado pela rota hidrotérmica Nb(HT) já se encontrava em estado cristalino (fase TT) mesmo antes do processo de calcinação. Além disso, um ordenamento a longo alcance na direção dos planos cristalinos (001) e (002) e de pequeno alcance na direção dos planos (100), (101) e (102) indicavam um material com morfologia de nanobastões de Nb₂O₅, o que foi comprovado por análises de STEM. Nb(HT) sofreu uma primeira alteração estrutural em torno de 390°C devido à perda de orientação preferencial e morfologia de nanobastões. Já a transição TT para T ocorreu em torno 440°C, bastante inferior ao que havia sido observado para Nb(HB). O método hidrotérmico produziu uma nióbia com propriedades texturais e ácidas favoráveis para aplicação em catálise quando comparada a nióbia preparada por hidrólise básica.

Para obtenção dos suportes a serem utilizados para a produção dos catalisadores, ficou estabelecida a temperatura de 400°C para Nb(HB) e de 380°C para Nb(HT175) para continuidade do trabalho. O suporte Nb(HT175)380 foi estável tanto em meio aquoso quanto em meio orgânico, enquanto que Nb(HB)400 foi estável apenas em meio orgânico.

*Capítulo 5: Redução de Ni e Ativação dos
Catalisadores Ni/Nb₂O₅*

5 Redução de Ni e Ativação dos Catalisadores Ni/Nb₂O₅

A partir desse capítulo a nomenclatura utilizada para o óxido de nióbio preparado pelas duas rotas de síntese será Nb(HB) e Nb(HT).

5.1 Objetivos

Os objetivos foram a realização da deposição de níquel nos suportes de nióbia, a otimização do procedimento de redução/ativação dos catalisadores Ni/Nb₂O₅. Foi avaliado o efeito da quantidade de Ni suportado e do método de síntese de Nb₂O₅ na temperatura de redução das espécies de níquel e do suporte de Nb₂O₅. Foi investigado o efeito da temperatura, do tempo do tratamento térmico de ativação e da atmosfera de hidrogênio nas propriedades estruturais dos catalisadores. Com isso, definiu-se as melhores condições de ativação dos catalisadores Ni/Nb₂O₅.

5.2 Resultados e Discussão

Antes de se iniciar o processo de deposição-precipitação (DP) de Ni em Nb₂O₅, foi determinado o ponto isoelétrico (PI) do suporte. O valor de PI de Nb₂O₅ variou entre 2,5 e 4,0, dependendo da temperatura de calcinação do material. As curvas de titulação estão apresentadas no apêndice B. O procedimento de DP por evaporação de amônia é conduzido em pH em torno de 10,5, que está bastante acima do valor de PI. Assim, a deposição das espécies de Ni em Nb₂O₅ deve ocorrer de maneira satisfatória devido a interação eletrostática entre a superfície negativa do suporte e as espécies catiônicas de níquel em solução.

5.2.1.1 Quantificação de Ni Depositado em Nb₂O₅

A quantificação de Ni depositado em Nb₂O₅ foi feita de maneira indireta por espectroscopia UV-Vis das espécies de Ni em solução após o processo de DP. Uma curva analítica foi construída para quantificação das espécies de níquel e está apresentada no apêndice C. O níquel remanescente em solução após o processo de deposição foi quantificado e então calculada por diferença a quantidade de Ni depositado em Nb₂O₅ e calculado o rendimento de deposição. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Quantificação de Ni suportado em Nb₂O₅

Amostra	%Ni_{Amostra}	Rendimento (± 3 %)
5% Ni/Nb(HB)	4,7	94
10% Ni/Nb(HB)	9,9	99
15% Ni/Nb(HB)	14,7	98
25% Ni/Nb(HB)	24,9	99
5% Ni/Nb(HT)	4,7	94
10% Ni/Nb(HT)	9,7	97
15% Ni/Nb(HT)	14,8	99
25% Ni/Nb(HT)	24,1	96

Independente do suporte utilizado e da quantidade de Ni depositada, o método de deposição de Ni foi eficiente e apresentou rendimento superior a 94%.

5.2.2 Otimização do Processo de Redução/Ativação dos Catalisadores de Ni/Nb₂O₅

5.2.2.1 Redução a Temperatura Programada

De acordo com o perfil de consumo de H₂ mostrado na Figura 5.1 os materiais Ni/Nb(HB) e Ni/Nb(HT) apresentaram dois picos de redução: o primeiro entre 320 e 345°C, referente à redução das espécies de Ni(II) para Ni(0); (JANKOVIĆ; ADNADEVIĆ; MENTUS, 2008; LIU et al., 2016) e o segundo acima de 800°C referente à redução do suporte de Nb₂O₅ para NbO₂. (WOJCIESZAK et al., 2006) A temperatura de redução das espécies de Ni suportadas em Nb₂O₅ foi bastante inferior à de redução de NiO *bulk*, que é normalmente reduzido em torno de 450°C. (JONES; MCNICOL, 1986) A redução das espécies de Ni em temperatura relativamente baixa (i.e., menor que 450°C) é importante para desfavorecer a redução parcial de espécies do suporte que levam às fortes interações entre metal e suporte, o que reduziria a atividade do catalisador para reações de hidrogenação. (CHANDLER, 2017; DENG et al., 2017)

Figura 5.1 - Curvas de TPR de A) Ni/Nb(HB) e B) Ni/Nb(HT).

Fonte: Autoria própria.

Ao contrário do observado por outros autores, (CHARY et al., 2003; WOJCIESZAK et al., 2006) não foi observado um deslocamento do pico de redução de Ni com aumento da quantidade de metal depositado. A temperatura de redução das espécies de Ni suportadas é diretamente proporcional à interação com o suporte. (LEWANDOWSKA et al., 2002) O que indica que a interação do Ni com o suporte não foi afetada pelo aumento do teor de níquel suportado. A Tabela 5.2 apresenta os eventos térmicos e as respectivas temperaturas de redução.

Tabela 5.2 - Eventos de redução e respectivas temperaturas de Ni/Nb₂O₅

Amostra	Temperatura de Redução (°C) ($\pm 10^\circ\text{C}$)		
	Ni ²⁺		Nb ₂ O ₅
	T _i – T _f [*]	T _{Máximo} [*]	T _{Máximo}
Nb(HB)	---	----	903
5% Ni/Nb(HB)	285 – 445	335	908
10% Ni/Nb(HB)	282 – 445	339	875
15% Ni/Nb(HB)	278 – 449	332	861
25% Ni/Nb(HB)	263 – 446	321	850
Nb(HT)	---	----	870
5% Ni/Nb(HT)	286 – 431	339	847
10% Ni/Nb(HT)	276 – 435	334	847
15% Ni/Nb(HT)	269 – 443	346	834
25% Ni/Nb(HT)	267 – 446	338	816

* T_i – Temperatura início do pico de redução; T_f – Temperatura final do pico de redução;
T_{Máximo} – Temperatura do máximo do pico de redução.

Os picos de redução alargados para redução das espécies de Ni(II) refletem uma sobreposição de diversos eventos térmicos de redução. Isso devido à uma variedade de espécies de Ni suportadas na nióbia e que apresentam diferentes forças de interação com o suporte e uma ampla distribuição de tamanhos de partículas de níquel. Esses resultados serão confirmados pela caracterização dos catalisadores por microscopia eletrônica de transmissão. A literatura reporta que o sistema Ni/Nb₂O₅ apresenta forte interação metal-suporte, (JASIK et al., 2005; WOJCIESZAK et al., 2006) podendo haver uma variedade de tamanhos de partícula devido à diferentes interações entre o metal e o suporte.

Diferentemente da temperatura de redução das espécies de Ni, a temperatura necessária para redução da nióbia diminuiu progressivamente com o aumento da quantidade de Ni depositado. Esses resultados indicam a importância de maiores quantidades de níquel para promover *spillover* do hidrogênio, i.e. migração de átomos de hidrogênio da partícula metálica para o suporte, (KARIM et al., 2017) acontecendo um processo redutivo na nióbia catalisada pelas espécies de Ni depositadas. (WOJCIESZAK et al., 2006)

5.2.2.2 Redução por DRX *in situ*

5.2.2.2.1 Efeito do Suporte e da Quantidade de Ni suportado

O processo de redução/ativação dos catalisadores foi estudado por DRX *in situ* com as amostras com 5 – 25% (m/m) de Ni depositado em Nb(HB) e Nb(HT). Os difratogramas

foram coletados em função da temperatura do tratamento térmico e o desenvolvimento dos cristallitos de Ni⁰ calculado a partir do pico (111) de Ni⁰ pela equação de Scherrer. As Figuras 5.2 e 5.3 apresentam, respectivamente, os difratogramas e evolução dos cristallitos de Ni⁰ de Ni/Nb(HB). As Figuras 5.4 e 5.5 apresentam os resultados para Ni/Nb(HT).

Figura 5.2 - Difratogramas de raios X coletados *in situ* durante processo de redução. A) 5% Ni/Nb(HB); B) 10% Ni/Nb(HB); C) 15% Ni/Nb(HB) e D) 25% Ni/Nb(HB).

Fonte: Autoria própria.

Figura 5.3 – Intensidade integrada (área) e tamanho médio de cristalito de Ni⁰ (± 5 nm) de A) 5% Ni/Nb(HB); B) 10% Ni/Nb(HB); C) 15% Ni/Nb(HB) e D) 25% Ni/Nb(HB).

Fonte: Autoria própria.

Figura 5.4 – Difratogramas de raios X coletados *in situ* durante processo de redução de A) 5% Ni/Nb(HT); B) 10% Ni/Nb(HT); C) 15% Ni/Nb(HT) e D) 25% Ni/Nb(HT).

Fonte: Autoria própria.

Figura 5.5 - Intensidade integrada (área) e tamanho médio de cristalito de Ni⁰ (± 5 nm) de A) 5% Ni/Nb(HT); B) 10% Ni/Nb(HT); C) 15% Ni/Nb(HT) e D) 25% Ni/Nb(HT).

Fonte: Autoria própria.

A evolução estrutural de Nb₂O₅ foi igual ao das amostras ausentes de Ni. Com o aumento da temperatura de redução, começaram a ser observados os picos característicos de Ni⁰. A Tabela 5.3 apresenta as temperaturas de cristalização de Ni⁰ e transições de fase de Nb₂O₅.

Tabela 5.3 - Temperaturas de cristalização e transição de fase cristalina de Ni/Nb₂O₅

	Amostra	Temperatura Transição Fase Cristalina (°C) ($\pm 10^\circ\text{C}$)			
		Ni ⁰	Nb ₂ O ₅ Isomórfica	Nb ₂ O ₅ Fase TT	Nb ₂ O ₅ Fase T
1	Nb(HB)*	---	---	450	637
2	5% Ni/Nb(HB)	265	---	381	536
3	10% Ni/Nb(HB)	253	---	382	509
4	15% Ni/Nb(HB)	298	---	442	613
5	25% Ni/Nb(HB)	272	---	433	551
6	Nb(HT)*	---	396	---	440
7	5% Ni/Nb(HT)	296	528	---	631
8	10% Ni/Nb(HT)	293	511	---	580
9	15% Ni/Nb(HT)	315	528	---	631
10	25% Ni/Nb(HT)	268	535	---	583

* Resultado do experimento de calcinação sob fluxo de ar sintético apresentado no capítulo 3.

De forma geral, a temperatura de cristalização da nióbia nas fases TT e T diminuiu com a presença de Ni em Nb(HB) independentemente do teor de Ni. (Tabela 5.3, linhas 1, 2, 3, 4 e 5)

Por outro lado, a presença de Ni suportado em Nb(HT) fez com que as temperaturas de transição da morfologia dos cristalitos da nióbia aumentasse. As espécies de Ni estabilizaram os nano-bastões de Nb₂O₅ frente à transição para cristalitos isomórficos.

A temperatura de redução/ativação do óxido de níquel suportado depende da natureza do suporte, da interação entre Ni e Nb₂O₅, do teor de Ni, bem como do tamanho de cristalito de Ni. (WOJCIESZAK et al., 2006) Quanto mais intensa a interação, devido ao baixo teor de Ni (< 5% em massa) e formação de Ni intimamente ligado à nióbia, mais difícil é a interação das espécies de níquel com o hidrogênio no processo de redução. (TAUSTER; FUNG; GARTEN, 1978; KO et al., 1983; LEWANDOWSKA et al., 2002; CHARY et al., 2004; WOJCIESZAK et al., 2006) Como observado na Tabela 5.3, ao se aumentar a quantidade de Ni depositado no mesmo tipo de suporte, não foi possível observar uma tendência na variação da temperatura de cristalização de Ni⁰. Os resultados de TPR (Figura 5.1, página 104) já mostraram que existem diversos tipos de espécies de Ni interagindo com a nióbia. No entanto, devido a elevada área superficial da nióbia HT e provavelmente a maior quantidade de partículas de Ni fortemente interagentes com a nióbia, estas estejam “blindando” o suporte e dificultando a mudança morfológica dos cristais de nióbia de nanobastões para uma forma isotrópica.

Observando-se os gráficos de evolução dos cristalitos de Ni⁰ em função da temperatura do tratamento térmico de redução (Figuras 5.3 e 5.5), em todos os casos a quantidade de domínio cristalinos e o tamanho médio dos cristalitos de Ni aumentaram com a temperatura. Para todos os casos, a área do pico de Ni⁰ aumentou rapidamente no início do processo de cristalização. Após atingir um máximo, observou-se que o valor de área do pico passou a diminuir, indicando diminuição na quantidade de cristalitos de Ni⁰. Os pontos onde foram identificados essas quedas coincidem com as temperaturas em que ocorreu cristalização do suporte Nb₂O₅ e/ou perda de morfologia de nano-bastões para Nb(HT), respectivamente em ~ 380°C e ~ 520°C. A diminuição na quantidade dos cristalitos de níquel metálico em decorrência dessas transformações estruturais do suporte pode ser devido à inserção de Ni na matriz de nióbia, inclusive com a possibilidade de formação de compostos intermetálicos Ni-Nb como predito em seu diagrama de fases. A não detecção de fases Ni-Nb cristalinas, indicam que a quantidade deve ser muito pequena formando nanocristais e/ou espécies amorfas. (KEJUN; XIANZHANG; ZHANPENG, 1992; BOLCAVAGE; KATTNER, 1996) Nas amostras com 15% e 25% de Ni esse fenômeno foi menos pronunciado, o que pode ser devido à uma maior interação e conexão das espécies de Ni com elas mesmas devido à maior quantidade do metal.

Com isso, foi possível ativar o Ni em temperaturas relativamente baixas (≈ 300°C) preservando-se as propriedades estruturais da nióbia.

5.2.2.2.2 Efeito do Tempo e da Temperatura de Isoterma

Após o estudo do processo de redução do Ni em função do tratamento térmico em rampa contínua, foi investigado o efeito do tempo de ativação em diferentes patamares de temperatura (280, 300, 320 e 360°C). Na Figura 5.6 estão apresentados os dados de intensidade integrada (área) do pico (111) de Ni⁰ e tamanho médio de cristalito obtidos em função do tempo de análise de 10% Ni/Nb(HB) e 10% Ni/Nb(HT).

Figura 5.6 - Intensidade integrada (área) do pico (111) e tamanho médio de cristalito de Ni⁰ em função do tempo de tratamento térmico de redução. A) 10% Ni/Nb(HB) e B) 10% Ni/Nb(HT). As curvas vermelhas indicam a temperatura ao longo dos experimentos.

Fonte: Autoria própria.

Através da Figura 5.6-A, observou-se que a amostra 10% Ni/Nb(HB) apresentou um rápido aumento na quantidade de domínios cristalinos até 280°C, como indicado pela curva de área do pico de Ni⁰. A partir desta temperatura, as mudanças na área e no tamanho de cristalito de Ni⁰ durante as isotermas permaneceram constantes até 320°C. Com o aumento da temperatura para 360°C ocorreram variações acentuadas tanto em D como na área, indicando diminuição na quantidade de domínios cristalinos de Ni⁰ e aumento no tamanho médio de cristalito. Durante a isoterma em 360°C observou-se cristalização da nióbia, o que pode ter

feito com que espécies de níquel passassem para a rede cristalina da nióbia e diminuísse assim a quantidade de domínios cristalinos do metal, (KHAMMAN et al., 2009) bem como ter favorecido a sinterização das partículas de Ni⁰ e, conseqüentemente, aumentado D.

Já a amostra 10% Ni/Nb(HT) (Figura 5.6-B) apresentou um aumento na quantidade de domínios cristalinos até 1h a 320°C, e então se estabilizou após o aumento da temperatura para 360°C. Isso indica que a redução do material por 1h a 320°C parece ser suficiente para redução do níquel disponível para ser reduzido. As mudanças em D durante as isotermas variaram sutilmente para maiores valores com o aumento da temperatura até 360°C, indicando baixa sinterização das partículas de Ni⁰. Além disso, o suporte Nb(HT) não sofreu cristalização até 360°C.

5.2.2.3 Redução Monitorada por XAS *in situ*

De modo a se entender as mudanças estruturais de ordem local das espécies de níquel durante o processo de redução e formação das nanopartículas de Ni⁰, foram feitas medidas *in situ* de absorção de raios X na borda K de absorção do Ni (8,33 KeV). A Figura 5.7 apresenta os espectros de XANES normalizados da amostra 10% Ni/Nb(HB).

Figura 5.7 - Espectros XANES da amostra 10% Ni/Nb(HB) obtidos na borda K do Ni durante o tratamento térmico sob fluxo da mistura 5%H₂/He. O espectro da folha de Ni metálico foi adicionado.

Fonte: Autoria própria.

Observou-se na Figura 5.7 que a região de pré-borda do espectro de absorção de raios X das espécies de níquel vai progressivamente se aproximando do perfil da folha metálica de Ni e chega a praticamente coincidir após 1h de tratamento térmico a 320°C. Este comportamento se mantém com o aquecimento a 360°C durante 1h de tratamento térmico. No entanto, as análises de XRD *in situ* mostraram que ocorreu um aumento do tamanho médio de cristalito de Ni com o aumento da temperatura de 320°C para 360°C. Desta forma, realizar o tratamento térmico de ativação dos catalisadores Ni/Nb₂O₅ a 320°C por 1h seria mais indicado de modo a evitar uma maior sinterização das nanopartículas de Ni. As ondulações acima da borda de absorção ($E = 8,33$ KeV) estão atenuadas na amostra, o que pode indicar que o níquel estaria mais desordenado, característico de material nanométrico. (LIU et al., 2016) Foi observado também que acima de 400°C o perfil dos espectros vai se diferenciando do níquel metálico (não apresentado na Figura 5.7). Provavelmente uma parcela de Ni passa a formar uma solução sólida com a rede da nióbia, formando niobatos de níquel e/ou compostos intermetálicos Ni-Nb. (KHAMMAN et al., 2009) Esses resultados corroboram com os resultados de DRX, que indicaram uma diminuição na quantidade de domínios cristalinos de Ni após tratamento isotérmico a 360°C.

A Figura 5.8 apresenta os espectros de XANES de 5% Ni/Nb(HB).

Figura 5.8 - Espectros XANES de 5% Ni/Nb(HB) obtidos na borda K do Ni durante o tratamento térmico sob fluxo de 50 mL min⁻¹ da mistura 5%H₂/He. O espectro da folha de Ni metálico foi adicionado.

Fonte: Autoria própria.

Diferentemente da amostra 10% Ni/Nb(HB) que apresentou forte caráter metálico após 1 h a 320°C, em 5% Ni/Nb(HB) não se identificou semelhança com o espectro da folha de Ni⁰. Isto pode indicar que os átomos de níquel apresentam uma maior interação com o suporte de Nb₂O₅ do que entre si, isso devido à formação de partículas menores para menores quantidades de Ni depositado.

A Figura 5.9 apresenta os espectros de XANES de 10% Ni/Nb(HT) coletados durante o experimento de redução *in situ*.

Figura 5.9 - Espectro XANES de 10% Ni/Nb(HT) obtidos na borda K do Ni durante o tratamento térmico sob fluxo de 50 mL min⁻¹ da mistura 5% H₂/He.

Fonte: Autoria própria.

Foi observado para 10% Ni/Nb(HT) que o perfil do espectro de Ni foi similar ao de Ni⁰ após 1 h a 320°C, tal como para 10% Ni/Nb(HB). Mesmo após aquecimento até 600°C o espectro se manteve praticamente inalterado, o que indica que não ocorreu inserção dos átomos de níquel metálico na rede da nióbia, corroborando com os experimentos de DRX.

Levando em consideração os resultados de DRX e XANES *in situ*, a redução dos catalisadores Ni/Nb₂O₅ a 320°C por pelo menos 1 h foi suficiente para se promover a ativação das partículas de Ni metálico e preservar as propriedades estruturais da nióbia.

5.2.2.4 Efeito da Concentração de H₂ da Atmosfera Redutora no Tamanho Médio de Cristalitos de Ni⁰

A avaliação do efeito da concentração de H₂ na atmosfera redutora no tamanho médio de cristalitos de Ni foi feito apenas na amostra Ni/Nb(HB). A Figura 5.10 apresenta os difratogramas de raios X das amostras reduzidas e é apresentado também um padrão de difração de Ni⁰. (HULL, 1921) O pico (111) em $2\theta = 44,6^\circ$ foi usado para se medir FWHM e então se calcular D de Ni⁰.

Figura 5.10 - Difratogramas de raios X de 5% e 10% Ni/Nb(HB) reduzidos em A) 5%H₂/He e B) 100% H₂.

Fonte: Autoria própria.

Os picos de difração das amostras Ni/Nb(HB) reduzidas coincidiram com a posição em 2θ dos picos do padrão de Ni⁰, comprovando que em ambas atmosferas e nas temperaturas usadas foi produzido níquel metálico e cristalino. Os resultados de tamanho médio de cristalitos de Ni⁰ calculados estão apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 - Diâmetro médio de cristalito de Ni⁰ nos catalisadores Ni/Nb(HB) reduzidos

Amostra	D _{Ni⁰} (± 1 nm)
5% Ni/Nb(HB)-5% H ₂ 320	15
5% Ni/Nb(HB)-5% H ₂ 360	18
10% Ni/Nb(HB)-5% H ₂ 320	18
5% Ni/Nb(HB)-100% H ₂ 320	8
5% Ni/Nb(HB)-100% H ₂ 360	9
10% Ni/Nb(HB)-100% H ₂ 320	10

Como pode ser observado na Tabela 5.4, o uso de H₂ puro produziu cristalitos de Ni menores do que quando usado 5% H₂/He. Além disso, o aumento da temperatura de redução de 320°C para 360°C favoreceu a sinterização das nanopartículas suportadas. Isso é resultado de uma sequência de etapas de desidratação e redução às quais as espécies de níquel estão sujeitas durante a ativação, como apresentado na Figura 5.11. (MARTIN; MIRODATOS; PRALIAUD, 1981) As mudanças entre uma espécie de níquel e outra está relacionada com parâmetros experimentais, como temperatura e disponibilidade de H₂.

Figura 5.11 - Processo de formação das nanopartículas de Ni⁰.

Fonte: Praliaud and Martin, 1981. (Adaptado)

As etapas 1 e 2 não dependem de H₂ para ocorrerem, sendo necessário apenas o fornecimento de energia térmica. A reação 1 consiste na transformação da camada inicial de hidróxido/carbonato em óxido de níquel e geralmente ocorre em temperaturas mais baixas

(170-200°C para materiais *bulk*). (PONCELET et al., 1977) A etapa 2 trata de mudanças morfológicas das camadas de óxido de níquel para formação de partículas, e pode ser atribuída a um processo de sinterização do óxido metálico. Entretanto, esta etapa consiste em um processo lento e que deve ocorrer acima de 300°C, de modo que a redução do óxido deve se iniciar antes da sinterização das partículas. Os resultados de TPR, DRX e XAS mostraram que no caso do sistema Ni/Nb₂O₅ essa redução se inicia de fato abaixo de 300°C. As reações 3 e 4 dizem respeito à redução da fase óxido e formação das partículas metálicas. A etapa 5 é atribuída a um fenômeno de sinterização de partículas metálicas que deve ocorrer em temperaturas acima de 600°C. (PONCELET et al., 1977) Entretanto, no sistema Ni/Nb₂O₅ a sinterização das partículas metálicas pode ocorrer abaixo de 600°C devido às alterações morfológicas e estruturais do suporte.

Baseado no mecanismo simplificado apresentado na Figura 5.11, podem ser feitas algumas considerações. Primeiro que a água eliminada por desidratação na etapa 1 e que poderia favorecer a sinterização das partículas na etapa 2 é eliminada continuamente pelo fluxo de gás utilizado para redução. Considerando o uso da mistura 5%H₂/He ou H₂ puro, os resultados de tamanho de cristalito de Ni⁰ podem ser interpretados como resultado de uma competição entre a etapa 2 e a reação 3. Aumentando-se a disponibilidade de H₂ a reação 3 foi favorecida em detrimento da etapa 2, enquanto que usando a mistura gasosa 5%H₂/He a competição entre essas etapas foi mais pronunciada, produzindo cristalitos maiores.

Uma vez que quanto menor as partículas de Ni maior deve ser a quantidade de sítios metálicos ativos expostos na superfície, será utilizado H₂ puro para ativação dos catalisadores Ni/Nb₂O₅.

5.2.2.5 Oxidação a Temperatura Programada (TPO) e Determinação do Grau de Redução dos Catalisadores Ni/Nb₂O₅ por Termogravimetria

Os catalisadores Ni/Nb₂O₅ reduzidos foram submetidos a tratamentos térmicos em atmosfera oxidante e a Figura 5.12 apresenta as curvas TG/DTG e os respectivos eventos térmicos de uma das amostras. O modo como foi feito o cálculo do grau de redução (α) está apresentado no Apêndice D.

Figura 5.12 – Curvas TG/DTG de 10% Ni/Nb(HT)-100%H₂320 durante experimento de TPO.

Fonte: Autoria própria.

O evento I é referente à perda de massa devido à desidratação do material, enquanto que o evento II ao ganho de massa devido à oxidação de Ni⁰. A região III da curva TG engloba eventos de perda de massa em mudanças estruturais do material, como cristalização e transições de fase. A Tabela 5.5 apresenta α calculado para todos os catalisadores.

Tabela 5.5 - Grau de redução dos catalisadores Ni/Nb₂O₅

Amostra	α
5% Ni/Nb(HB)-5%H ₂ 320	0,30
10% Ni/Nb(HB)-5%H ₂ 320	0,50
5% Ni/Nb(HB)-5%H ₂ 360	0,36
5% Ni/Nb(HB)-100%H ₂ 320	0,24
10% Ni/Nb(HB)-100%H ₂ 320	0,46
15% Ni/Nb(HB)-100%H ₂ 320	0,49
25% Ni/Nb(HB)-100%H ₂ 320	0,41
5% Ni/Nb(HB)-100%H ₂ 360	0,36
5% Ni/Nb(HT)-100%H ₂ 320	0,47
10% Ni/Nb(HT)-100%H ₂ 320	0,55
15% Ni/Nb(HT)-100%H ₂ 320	0,63
25% Ni/Nb(HT)-100%H ₂ 320	0,52

Como pode ser observado na Tabela 5.5, ter utilizado H₂ puro como agente redutor levou a um menor α . A formação de cristalitos metálicos menores faz com que se tenha mais átomos de níquel na interface com o suporte, sendo mais difíceis de serem reduzidos devido a interação com a nióbia. Entretanto, os catalisadores Ni/Nb(HT), apesar de possuírem maior área superficial, apresentaram maior α . Tanto o aumento na quantidade de níquel suportado como o uso de maior temperatura no processo de redução levaram a um maior α nos catalisadores. Nos catalisadores com 25% de Ni, não foi observada mais a tendência de se obter maior α para maiores teores de Ni, isso porque podem estar sendo formadas partículas de Ni maiores que preservem seu caroço na forma de óxido e que seja mais difícil de ser reduzido. Dados da literatura indicam um α em torno de 0,75 para o sistema Ni/Nb₂O₅ reduzido a 400°C. (JONES; MCNICOL, 1986) Devido às diferentes condições de temperatura de redução e concentração de H₂ na atmosfera redutora, bem como às particularidades de síntese de cada sistema, é difícil se estabelecer uma comparação com os dados da literatura.

5.3 Conclusões Parciais

O procedimento de deposição de níquel de DP por evaporação de amônia foi bem sucedido, apresentando rendimento de deposição superior a 94% independente da quantidade de Ni e do método de síntese do suporte. O sistema Ni/Nb₂O₅ parece ser formado por partículas de Ni de variados tamanhos e a interação do Ni com o suporte não foi afetada pelo aumento da quantidade de metal suportado. Entretanto, a temperatura de redução da nióbia diminuiu progressivamente com o aumento da quantidade de Ni.

De modo geral, a temperatura de cristalização da nióbia na fase TT, bem como a transição para a fase T, diminuiu com a presença de Ni em Nb(HB). Por outro lado, a deposição de Ni em Nb(HT) fez com que as temperaturas de transição de fase da nióbia aumentassem. Além disso, foi possível ativar as espécies de Ni em temperaturas relativamente baixas ($\approx 300^\circ\text{C}$) sem que houvessem alterações estruturais no suporte de Nb₂O₅. Realizar o tratamento térmico de redução/ativação dos catalisadores por 1 h a 320°C parece ser suficiente para obtenção de níquel em sua forma metálica. Elevar a temperatura de redução para acima de 400°C não fez com que mais níquel metálico fosse formado, e sim que as espécies de níquel fossem se diferenciando da forma metálica. Além disso, foi observado que a redução dos catalisadores em atmosfera de H₂ puro produziu cristalitos menores de Ni⁰.

Assim, as condições ótimas do processo de redução/ativação dos catalisadores ficaram estabelecidas como sendo temperatura de 320°C e tempo de isoterma de no mínimo 1 h sob fluxo de H₂ puro.

Capítulo 6: Caracterização dos Catalisadores

Ni/Nb₂O₅

6 Caracterização dos Catalisadores Ni/Nb₂O₅

Para simplificação na nomenclatura, os catalisadores de Ni suportado em Nb(HB) e Nb(HT) e reduzidos a 320°C em H₂ puro serão denominados %Ni/Nb(HB) e %Ni/Nb(HT).

6.1 Fisissorção de N₂

As Figuras 6.1 e 6.2 apresentam as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e a distribuição de tamanhos de poro de Ni/Nb(HB) e Ni/Nb(HT), respectivamente.

Figura 6.1 – A) Isotermas de adsorção (círculos preenchidos)/dessorção (círculos vazados) de N₂ e B) distribuição de tamanhos de poro de Ni/Nb(HB).

Fonte: Autoria própria.

Figura 6.2 – A) Isotermas de adsorção (círculos preenchidos)/dessorção (círculos vazados) de N₂ e B) distribuição de tamanhos de poro de Ni/Nb(HT).

Fonte: Autoria própria.

A Tabela 6.1 apresenta os valores de área superficial, volume de poros e diâmetro médio de poros.

Tabela 6.1 - Área superficial específica, porosidade e diâmetro médio de poros dos catalisadores Ni/Nb₂O₅ reduzidos

Amostra	Área específica (m ² g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro médio de poros (nm)
Nb(HB)	46	0,096	9
5% Ni/Nb(HB)	44	0,104	9
10% Ni/Nb(HB)	48	0,120	10
15% Ni/Nb(HB)	51	0,151	12
25% Ni/Nb(HB)	36	0,106	13
Nb(HT)	196	0,276	6
5% Ni/Nb(HT)	219	0,284	5
10% Ni/Nb(HT)	181	0,251	6
15% Ni/Nb(HT)	180	0,279	6
25% Ni/Nb(HT)	141	0,220	6

As amostras Ni/Nb(HB) (Figura 6.1) apresentaram isotermas do tipo IV com histerese H2, de acordo com classificação da IUPAC. (THOMMES et al., 2015) A deposição de quantidades moderadas de Ni (5-15% em massa) não provocou diminuições significativas na área superficial específica e porosidade dos catalisadores. Quando adicionado 25% em massa de Ni foi observado uma diminuição de área superficial de 46 m² g⁻¹ para 36 m² g⁻¹. A distribuição de tamanhos de poro revelou que com o aumento da quantidade de níquel depositado há uma diminuição da quantidade de poros de tamanhos entre 1 e 4 nm, e um aumento na região entre 5 e 30 nm. Isso indica que conforme se aumentou a quantidade de níquel depositado, os poros menores foram preenchidos, provocando a diminuição na região de 1 – 4 nm e o níquel depositado na superfície gerou poros maiores.

Já para as amostras Ni/Nb(HT) (Figura 6.2) foi observado que as isotermas foram compostas por um misto de isotermas tipo I e II e histereses tipos H3 e H4, de acordo com a classificação da IUPAC, (THOMMES et al., 2015) característico de materiais preparados por rota hidrotérmica com poros sem morfologia definida. (LOWELL et al., 2004) Além disso apresentou uma ampla distribuição de tamanho de poros, com presença de micro e mesoporos. A deposição de quantidades moderadas de Ni (5-15% em massa) não provocou diminuições significativas na área superficial e porosidade dos catalisadores. Foi observado uma diminuição de área superficial no sistema com 25% de Ni comparado com o suporte ausente de Ni de 196 m² g⁻¹ para 141 m² g⁻¹. Devido à grande quantidade de níquel depositado em 25% Ni/Nb(HT) pode haver formação de partículas maiores de Ni que podem impedir acesso ao sistema de poros do material. Os materiais Ni/Nb(HT) apresentaram propriedades texturais (Tabela 6.1) não muito distintas das de sistemas catalíticos de metais nobres suportados em Al₂O₃ (em torno de 200-250 m² g⁻¹) (GUAN et al., 2017; SHAO et al., 2017) ou SiO₂ (150-300 m² g⁻¹) (XIA et al., 2014; BARRIOS et al., 2018) usados em reações de hidredesoxigenação de moléculas de biomassa.

6.2 Difração de Raios X

Os catalisadores Ni/Nb₂O₅ reduzidos foram analisados por DRX e os padrões de difração de raios X são apresentados na Figura 6.3.

Fonte: Autoria própria.

Após a ativação dos catalisadores, as propriedades estruturais dos suportes Nb(HB) e Nb(HT) foram preservadas e foi observado a formação de Ni metálico e cristalino. A Tabela 6.2 apresenta os resultados de tamanho médio de cristalito de Ni⁰, que variaram de 7 nm a 15 nm com o aumento da quantidade de Ni de 5 para 25%. Independente do suporte, os tamanhos médio de cristalitos de Ni⁰ foram similares.

Tabela 6.2 - Tamanho médio de cristalito dos catalisadores Ni/Nb₂O₅

Catalisador	D _{Ni⁰} (± 1 nm)
5% Ni/Nb(HB)	8
10% Ni/Nb(HB)	10
15% Ni/Nb(HB)	11
25% Ni/Nb(HB)	14
5% Ni/Nb(HT)	7
10% Ni/Nb(HT)	12
15% Ni/Nb(HT)	14
25% Ni/Nb(HT)	15

6.3 Análise Qualitativa de Acidez por ATR-FTIR de Piridina Quimissorvida nos Catalisadores Ni/Nb₂O₅

De modo a se avaliar a natureza dos sítios ácidos dos catalisadores Ni/Nb₂O₅ após deposição e ativação de Ni, foram coletados espectros de FTIR em modo ATR de Py quimissorvida em Ni/Nb(HB) e Ni/Nb(HT). A Figura 6.4 apresenta os espectros de FTIR.

Figura 6.4 - Espectros de ATR-FTIR de Py quimissorvida em A) Ni/Nb(HB) e B) Ni/Nb(HT).

Fonte: Autoria própria.

Os catalisadores Ni/Nb(HT) apresentaram tanto LAS quanto BAS, enquanto que Ni/Nb(HB) apresentaram majoritariamente LAS.

Nb(HB) ausente de Ni apresentou LAS e picos sutis referentes a BAS, tal como nos resultados quantitativos apresentados no capítulo 4. Esse comportamento se manteve em 5% Ni/Nb(HB) e já para maiores quantidades de Ni (10-25 % em massa) houve predominância de LAS.

A intensidade da banda referente a BAS (1540 cm⁻¹) em Ni/Nb(HT) diminuiu com o aumento da quantidade de Ni depositado. A ligação de espécies de Ni(II) carregadas positivamente durante o processo de deposição com átomos de oxigênio envolvidos em

grupamentos hidroxila deve ter substituído prótons responsáveis pela acidez de Brønsted. Entretanto, mesmo com a deposição de 25 % em massa de Ni ainda é possível observar sinais de acidez de Brønsted. Por outro lado, LAS (bandas em 1606 cm⁻¹ e 1446 cm⁻¹) foram preservados após a deposição de Ni.

6.4 Espectroscopia Raman

Foram coletados espectros Raman de Ni/Nb(HB) e Ni/Nb(HT), como apresentado na Figura 6.5. A região de frequências entre 200 e 400 cm⁻¹ e 400 e 760 cm⁻¹ corresponde ao estiramento de ligações longas Nb-O, relacionada com acidez de Brønsted, (NOWAK; ZIOLEK, 1999) e flexão de Nb-O-Nb. Já a região de frequências entre 760 e 1000 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento de ligações mais curtas Nb=O, (JEHNG; WACHS, 1991b; PITTMAN; BELL, 1993) característica de materiais com acidez estrutural de Lewis. (NOWAK; ZIOLEK, 1999)

Figura 6.5 - Espectros Raman de A) Ni/Nb(HB) e B) Ni/Nb(HT).

Fonte: Autoria própria.

Como pode ser observado na Figura 6.5, o sinal em 998 cm⁻¹ de Ni/Nb(HT) (Figura 6.5-B), mais pronunciado do que em Ni/Nb(HB), é característico de ligações Nb=O ou Nb-O mais curtas em octaedros com arestas compartilhadas. (KREISSL et al., 2017) Isso corrobora com o resultado de maior acidez de Lewis de Nb(HT) em relação a Nb(HB) observado nos resultados quantitativos de acidez apresentados no Capítulo 4.

A banda alargada na região entre 550-750 cm⁻¹ observada tanto em Nb(HT) como Nb(HB) é característica de ligações Nb-O em sistemas com baixa cristalinidade ou amorfos e está também relacionada com a ocorrência de sítios ácidos de Brønsted. (KREISSL et al., 2017) Esses resultados corroboram com os dados de DRX e STEM, que mostraram Nb(HB) amorfo e Nb(HT) cristalino de dimensões nanométricas. Além disso, essa banda em 600-750 cm⁻¹ diminuiu com o aumento da quantidade de Ni depositado, estando de acordo com os resultados qualitativos de acidez por FTIR de Py quimissorvida que indicou diminuição na acidez de Brønsted com o aumento do teor de Ni.

Por fim, a banda em torno de 495 cm⁻¹ aumentou de intensidade com a quantidade de Ni e está relacionada ao estiramento de ligações Ni-O. (SAVOVA et al., 2010)

6.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão por Varredura (HAADF-STEM)

Os catalisadores 15% Ni/Nb₂O₅ foram avaliadas por STEM e as micrografias de Ni/Nb(HB) e Ni/Nb(HT) estão apresentadas nas Figuras 6.6 e 6.7, respectivamente.

Figura 6.6 - Micrografias de 15% Ni/Nb(HB) A) Campo claro; B) Campo escuro; C) Mapa Ni; D) Mapa de Ni e Nb; E) Maior ampliação; F) Maior ampliação com destaque em azul para os poros do suporte Nb(HB).

Fonte: Autoria própria.

Figura 6.7 - Micrografias de 15% Ni/Nb(HT) A) Campo claro; B) Campo escuro; C) Mapa de Ni; D) Mapa de Ni e Nb; E) Maior ampliação com destaques para as nanopartículas de Ni; F) Maior ampliação com destaque para nanopartículas de Ni.

Fonte: Autoria própria.

De modo geral, as partículas de Ni apresentaram morfologia esférica com uma distribuição de tamanhos não uniforme variando desde 2 nm até 25 nm. Os resultados de H₂-TPR apresentados no Capítulo 5 já indicavam que o sistema Ni/Nb₂O₅ apresentaria uma diversidade de tamanhos de partículas de Ni. Além disso, o tamanho médio de cristalitos de Ni⁰ de todos os catalisadores (Tabela 6.2) se encontrou dentro desse intervalo de tamanhos.

A Figura 6.6 mostra que as partículas de Ni estão aglomeradas sobre Nb(HB), isso devido a baixa área superficial da nióbia. A Figura 6.6-B e F mostra que a porosidade do suporte foi preservada (destaque em azul em F) após deposição e ativação do Ni, sendo possível observar a estrutura porosa da superfície do suporte tal como observado nos resultados de STEM (Figura 4.15) do capítulo 4.

A Figura 6.7 mostra que os nanobastões de Nb₂O₅ foram preservados após o procedimento de deposição e ativação de Ni. Os resultados de DRX já mostravam que a orientação preferencial de Nb₂O₅ no sentido de nanobastões havia sido preservada (Figura 6.3-B). Além disso, por Nb(HT) apresentar maior área superficial, as partículas de Ni parecem estar mais bem dispersas do que em Ni/Nb(HB). A Figura 6.7-E e F destaca (setas em amarelo) a formação de partículas metálicas com uma distribuição de tamanhos bastante variadas desde 2 nm até cerca de 20 nm em Ni/Nb(HT).

6.6 Conclusões

Observou-se que as propriedades estruturais, morfológicas e acidez de Lewis dos suportes Nb(HB) (amorfo) e Nb(HT) (cristalino na fase TT) foram preservadas após o procedimento de deposição de Ni e ativação dos catalisadores. Isso devido às condições de temperatura relativamente baixa (320°C) e atmosfera de H₂ puro, o que minimizou a sinterização das partículas metálicas e preservou as características do suporte. Entretanto, o tamanho dos cristalitos de níquel metálico aumentou e a acidez de Brønsted diminuiu com o aumento do teor de Ni de 5 para 25%.

A preparação dos catalisadores Ni/Nb₂O₅ utilizando o suporte Nb(HT) levou à um sistema catalítico com propriedades texturais e estruturais superiores quando da utilização de Nb(HB). Os resultados de caracterização estrutural, superficial e morfológica mostraram que a formação dos nanobastões da fase cristalina TT de Nb₂O₅ foi primordial para as propriedades físico-químicas observadas nos materiais. A preservação das propriedades ácidas da nióbia será fundamental para que o sistema Ni/Nb₂O₅ possa catalisar etapas de

desidratação nas reações de conversões de biomassa que serão apresentadas na sequência do trabalho. Além disso, o caráter metálico das nanopartículas de Ni deve conferir propriedade de hidrogenação para os catalisadores.

*Capítulo 7: Atividade Catalítica de $\text{Ni/Nb}_2\text{O}_5$
na Reação de Hidrodesoxigenação de Éter
Difenílico e Lignina*

7 Atividade Catalítica de Ni/Nb₂O₅ na Reação de Hidrodesoxigenação de Éter Difenílico e Lignina

7.1 Objetivos

Foram avaliados os efeitos da quantidade de Ni depositado (5, 10, 15 e 25% de Ni) e do método de síntese do suporte Nb₂O₅ (HB e HT) na atividade catalítica de Ni/Nb₂O₅. Os catalisadores foram testados na reação de hidrodesoxigenação de éter difenílico (EDF). O catalisador mais promissor foi testado em sucessivos ciclos de reação e caracterizado após o teste de reciclagem. Por fim, o catalisador foi aplicado na hidrodesoxigenação de um substrato real de lignina.

7.2 Resultados e Discussão

7.2.1 Hidrodesoxigenação Catalítica de Éter Difenílico

A reação modelo de HDO de EDF foi usada com o intuito de se avaliar a seletividade dos catalisadores na clivagem da ligação éter C–O, hidrogenação do anel aromático e hidrodesoxigenação de compostos monocíclicos. Os possíveis caminhos de conversão de EDF para cicloexano são apresentados na Figura 7.1.

Figura 7.1 – Possíveis caminhos de reação para conversão de éter difenílico em cicloexano. SA = Sítio Acido. 1 = Éter difenílico; 2 = Éter fenil-cicloexílico; 3 = Éter dicicloexílico; 4 = Fenol; 5 = Benzeno; 6 = Cicloexanol; 7 = Cicloexano.

Fonte: Wang e Rinaldi, 2016. (Adaptado)

Inicialmente foram feitas reações de conversão de EDF na ausência de catalisador (branco) e utilizando os suportes Nb(HB) e Nb(HT). Os resultados são apresentados na Tabela 7.1.

Tabela 7.1 – Rendimento de produtos em reações de hidrogenação de éter difenílico ausente de catalisador e usando os diferentes suportes de óxido de nióbio. Condições de Reação: 0,5 g de catalisador; 160°C; 4 MPa de H₂.

Catalisador	Conversão (%)	Tempo (min)	Rendimento (%)					
			2	3	4	5	6	7
Branco	8	180	1,5	0,3	0,2	0,6	2,8	2,5
Nb(HB)	8	180	2,7	0,5	0,3	0,6	2,1	1,9
Nb(HT)	15	180	4,4	1,1	0,3	1,1	2,3	4,0

Nos três casos foi observado uma baixa conversão do substrato. O suporte Nb(HT) converteu mais substrato e apresentou maior rendimento para cicloexano, o que deve estar relacionado com a maior área superficial e acidez.

Então, os catalisadores com 5, 10, 15 e 25% Ni (m/m) suportado em Nb(HB) e Nb(HT) foram testados na reação de HDO de EDF. De modo a se avaliar até que ponto a reação de HDO se processou em função do tempo, foi calculada a extensão de reação relativamente a conversão total a cicloexano. Os resultados são apresentados na Figura 7.2.

Figura 7.2 - Extensão da reação de HDO utilizando A) Ni/Nb(HB) e B) Ni/Nb(HT).

*Condições de Reação: 0,5 g de catalisador; 160°C; 4 MPa de H₂.

Fonte: Autoria própria.

Como esperado, a extensão de HDO aumentou com o tempo de reação. O uso de Nb(HT) como suporte (Figura 7.2-B) e maiores quantidades de Ni (até 25% m/m) levaram a catalisadores com maior atividade para a reação de HDO. Embora o aumento da quantidade de Ni tenha provocado uma diminuição da área superficial e porosidade, bem como diminuição da acidez de Brønsted e aumento dos cristalitos de Ni, como apresentado no Capítulo 6, maiores teores de Ni parecem ter favorecido a ativação de H₂, tal como observado nos experimentos de TPR-H₂ (Item 5.2.2.1). Isso promoveu a atividade do catalisador para reações de hidrogenação, levando a maiores valores de Extensão de HDO.

A performance dos catalisadores Ni/Nb₂O₅ foi avaliada em termos de seletividade aos possíveis produtos, como apresentado nas Figuras 7.3 e 7.4. A composição da mistura reacional para todas as reações é apresentada no apêndice E.

Figura 7.3 – Seletividade para produtos de HDO de EDF utilizando os catalisadores: A) 5%Ni/Nb(HB); B) 10%Ni/Nb(HB); C) 15%Ni/Nb(HB); D) 25%Ni/Nb(HB).

*Condições de Reação: 0,5 g de catalisador; 160°C; 4 MPa de H₂.

Fonte: Autoria própria.

Considerando os resultados obtidos com os catalisadores Ni/Nb(HB) apresentados na Figura 7.3, os perfis de seletividade foram bastante similares para as quatro proporções de Ni. O aumento do teor de Ni de 5 % para 10, 15 e 25 % favoreceu produção de éter dicicloexílico pela hidrogenação completa do substrato. Foi possível observar uma competição entre as rotas paralelas de clivagem da ligação éter e hidrogenação dos anéis aromáticos para éter dicicloexílico. A soma de seletividade para cicloexanol e cicloexano foi um pouco superior a 50%, com uma ligeira predominância de cicloexanol. Benzeno e fenol foram produzidos no início da reação e então rapidamente consumidos. A partir de 30 min de reação, a seletividade

para cicloexanol e cicloexano permaneceu aproximadamente constante. Conforme a reação se processou, éter fenil-cicloexílico formado no início da reação passou a ser hidrogenado para formação éter dicicloexílico.

Figura 7.4 - Seletividade para produtos de HDO de EDF utilizando os catalisadores: A) 5%Ni/Nb(HT); B) 10%Ni/Nb(HT); C) 15%Ni/Nb(HT); D) 25%Ni/Nb(HT).

*Condições de Reação: 0,5 g de catalisador; 160°C; 4 MPa de H₂.

Fonte: Autoria própria.

Considerando a performance de Ni/Nb(HT) (Figura 7.4), composto monocíclicos representaram mais do que 60% de produtos, o que indica uma maior seletividade para clivagem da ligação éter. Conforme se aumentou a quantidade de Ni depositado de 10 % para 15 e 25 % houve uma diminuição da seletividade para cicloexano e aumento da seletividade

para éter dicitcloexílico. Conforme apresentado no capítulo 6, a acidez dos catalisadores diminuiu com o aumento do teor de Ni, o que refletiu em uma menor capacidade de promover a etapa de desidratação de cicloexanol para cicloexano. Quanto maior a quantidade de Ni suportado mais recoberta deve estar a superfície do suporte, desfavorecendo a reação de desidratação. Esses resultados revelam a importância do suporte ácido de óxido de nióbio nessa etapa, tal como já observado na literatura para HDO de fenol, e do balanço entre a quantidade de sítios ácidos e metálicos. (BARRIOS et al., 2017) Apenas o catalisador com 25% Ni mostrou maior seletividade para cicloexanol do que para cicloexano após 180 min de reação, além de maior produção de éter dicitcloexílico. O aumento do teor de Ni resultou em catalisadores com maior atividade para hidrogenação, o que favoreceu a formação de éter dicitcloexílico. Vale destacar que para os catalisadores 5, 10 e 15% de Ni, mesmo após 180 min de reação, a seletividade para cicloexano ainda apresentava tendência de crescimento.

Para se comparar os valores de seletividade, as razões de produtos $[\Sigma(4-7)/\Sigma(2,3)]$ e $[\Sigma(5,7)/\Sigma(4,6)]$ foram analisadas, tal como apresentado na Tabela 7.2. A razão $\Sigma(4-7)/\Sigma(2,3)$ descreve a seletividade para compostos monocíclicos produzidos pela clivagem da ligação éter C–O. Já a razão $\Sigma(5,7)/\Sigma(4,6)$ define a seletividade para hidrodesoxigenação após a clivagem da ligação éter, que reflete a habilidade do catalisador de promover a sequência de reações: fenol $\rightarrow$ cicloexanol $\rightarrow$ cicloexeno $\rightarrow$ cicloexano. (WANG; RINALDI, 2016) A Tabela 7.2 apresenta os resultados de seletividade em condições isoconversão do substrato.

Tabela 7.2 – Seletividade dos catalisadores comparadas em condições de conversão similar de substrato. Condições de Reação: 0,5 g de catalisador; 160°C; 4 MPa de H₂.

<div><div> </div></div>												
Catalisador	Conversão (%)	Tempo (min)	Seletividade (%)							Σ (4-7)	Σ (5,7)	Ext. HDO (%)
			2	3	4	5	6	7	Σ (2,3)	Σ (4,6)		
5%Ni/Nb(HB)	56	180	26	14	1	5	28	25	1,48	1,03	21,2	
10%Ni/Nb(HB)	54	90	26	18	1	3	27	25	1,27	1,00	20,2	
15%Ni/Nb(HB)	56	90	21	19	1	4	28	26	1,48	1,03	21,8	
25%Ni/Nb(HB)	55	60	25	15	1	5	29	25	1,50	1,00	20,7	
5%Ni/Nb(HT)	55	180	23	5	1	4	29	38	2,57	1,40	28,2	
10%Ni/Nb(HT)	51	90	25	5	1	4	32	33	2,33	1,12	24,4	
15%Ni/Nb(HT)	56	90	25	6	1	4	33	31	2,23	1,03	26,1	
25%Ni/Nb(HT)	63	60	22	11	1	3	36	27	2,03	0,81	27,8	

Para os catalisadores Ni/Nb(HB) observou-se maior seletividade para clivagem da ligação éter, como pode ser observado nos valores de $\Sigma(4-7)/\Sigma(2,3)$ maiores que 1 apresentados na Tabela 7.2. Por outro lado, não apresentou atividade para remoção do átomo de oxigênio, uma vez que $\Sigma(5,7)/\Sigma(4,6)$ foi igual à 1, independente da quantidade de Ni.

Utilizando o suporte Nb(HT) os catalisadores apresentaram maior seletividade para clivagem da ligação éter C–O ao invés da hidrogenação dos éteres bicíclicos. Utilizando-se até 15% de Ni, a seletividade para HDO foi maior do que utilizando o suporte Nb(HB). Para o catalisador 25%Ni/Nb(HT) a seletividade para cicloexanol foi maior do que para cicloexano. Por um lado, aumentando-se a quantidade de Ni, a capacidade de clivagem da ligação C–O éter e de hidrodesoxigenação foi inferior. Por outro lado, favoreceu a hidrogenação dos éteres bicíclicos em detrimento da clivagem da ligação éter. Muito embora utilizando-se 5% de Ni em Nb(HT) o catalisador tenha apresentado maior seletividade para clivagem da ligação éter, a atividade para conversão do substrato foi menor.

Considerando as curvas de seletividade dos catalisadores 10 e 15%Ni/Nb(HT) (Figura 7.4-B e C), a seletividade para cicloexano ainda apresentava tendência de crescimento após 180 min. Assim, de modo a se obter um compromisso entre conversão do substrato e seletividade para cicloexano, os catalisadores 10 e 15%Ni/Nb(HT) foram investigados em reações de HDO de EDF a 200°C. Os resultados de distribuição de produtos em função do tempo de reação são apresentados na Figura 7.5.

Figura 7.5 – Distribuição de produtos de HDO de éter difenílico utilizando os catalisadores: A) 10%Ni/Nb(HT); B) 15%Ni/Nb(HT).

*Condições de Reação: 0,5 g de catalisador; 200°C; 4 MPa de H₂.

Fonte: Autoria própria.

Como pode ser observado na Figura 7.5, a 200°C foi favorecida a clivagem da ligação éter, formando majoritariamente cicloexanol e cicloexano. O catalisador 15%Ni/Nb(HT) apresentou maior atividade para conversão do substrato, como pode ser observado pelo consumo de EDF na curva em preto, e maior produção de cicloexano. A Tabela 7.3 apresenta os valores de seletividade, das razões $[\Sigma(4-7)/\Sigma(2,3)]$ e $[\Sigma(5,7)/\Sigma(4,6)]$ e do grau de desoxigenação do substrato (DOD) após 180 min de reação.

Tabela 7.3 – Seletividade dos catalisadores na reação de HDO de éter difenílico a 200°C

Catalisador	Conversão (%)	Tempo (min)	Seletividade (%)						$\Sigma(4-7)$	$\Sigma(5,7)$	Ext. HDO (%)	DOD (%)
			2	3	4	5	6	7	$\Sigma(2,3)$	$\Sigma(4,6)$		
10%Ni/Nb(HT)	96	180	4	2	0,5	1	11	81	15,6	7,1	82	0,72
15%Ni/Nb(HT)	100	180	1	2	0	0	7	88	31,7	12,6	91	0,85

15%Ni/Nb(HT) foi mais ativo não somente para produção de compostos monocíclicos, como observado pela maior razão $[\Sigma(4-7)/\Sigma(2,3)]$, como também para a etapa de hidrodesoxigenação, como pode ser observado nos maiores valores de $[\Sigma(5,7)/\Sigma(4,6)]$ e DOD. Assim, 15% Ni/Nb(HT) será usado para teste de reciclagem e conversão de substrato real de lignina.

Por fim, de modo a se avaliar se existe alguma contribuição catalítica homogênea de espécies que podem ter se lixiviado da superfície, foi feito um “cozimento” do catalisador em solvente nas mesmas condições das reações catalíticas. Então, o catalisador sólido foi removido, adicionados substrato e padrão interno ao solvente e realizada uma reação de hidrogenação. Foram observadas conversão de substrato e seletividade de produtos similares à reação ausente de catalisador, o que confirma que o processo catalítico é heterogêneo. Análises de espectrometria de emissão atômica de Plasma por Acoplamento Indutivo (ICP) do catalisador antes e depois da reação revelaram que não houve lixiviação de Ni durante a reação catalítica, como apresentado no Apêndice C.

7.2.2 Desidratação de Cicloexanol

Para uma investigação do efeito da quantidade de Ni nas propriedades ácidas dos catalisadores, foram conduzidas reações de desidratação de cicloexanol de 30 min a 200°C. (ZHAO et al., 2009, 2010; WANG; RINALDI, 2016) Os resultados são apresentados na Tabela 7.4.

Tabela 7.4 – Conversão de cicloexanol para diferentes catalisadores

Catalisador	Conversão de Cicloexanol (%)
Sem Catalisador	3
Nb(HB)	16
Nb(HT)	75
5% Ni/Nb(HT)	40
10% Ni/Nb(HT)	37
15% Ni/Nb(HT)	31
25% Ni/Nb(HT)	31

A conversão de cicloexanol foi consideravelmente alta utilizando apenas o suporte Nb(HT) comparado às reações ausente de catalisador, com Nb(HB) ou Ni/Nb(HT), isso devido às propriedades ácidas bastante destacadas de Nb(HT). O uso do suporte Nb(HB) também promoveu a conversão catalítica do cicloexanol comparada à conversão realizada na ausência de catalisador.

A conversão de cicloexanol decresceu consideravelmente quando foi depositado 5% de Ni em Nb(HT). A caracterização da acidez dos catalisadores mostrou que a acidez de Lewis do suporte foi preservada e a acidez de Brønsted diminuiu após deposição de Ni, conforme apresentado na Figura 6.4, o que levou uma diminuição da atividade para desidratação. E de fato, sítios ácidos de Brønsted são mais ativos do que sítios de Lewis em reações de desidratação de álcoois. (FOO et al., 2014)

Aumentando-se a quantidade de Ni depositado de 5 para 10 %, a conversão de cicloexanol continuou decrescendo, mas de maneira muito menos pronunciada e estabilizou em torno de 31%. As análises de STEM revelaram a formação de uma diversidade de tamanhos de partículas de Ni depositadas em Nb₂O₅. As partículas menores já se formariam por toda a superfície do catalisador com a deposição de teores de Ni menores que 5%. O aumento da quantidade do metal não levou necessariamente a um maior recobrimento da

superfície da nióbia, e sim à formação de partículas metálicas maiores. Por isso da queda abrupta na conversão de cicloexanol com a deposição de apenas 5% de Ni e então uma tendência a estabilização com a deposição de teores do metal superior a 15%. Caso estivesse ocorrendo um recobrimento da superfície do suporte proporcionalmente ao aumento do teor de Ni (> 5%), a queda da atividade para desidratação do cicloexanol em função da quantidade do metal deveria ser mais pronunciada. E de fato, como observado por DRX, o aumento da quantidade de Ni levou a um aumento do tamanho médio dos cristalitos metálicos.

7.2.3 DRX de 15%Ni/Nb(HT) Após Reações Catalíticas

De modo a se observar se houve sinterização das partículas de Ni e/ou mudanças estruturais no suporte de Nb₂O₅ após as reações catalíticas de HDO de EDF, foram feitas análises de DRX dos catalisadores 15% Ni/Nb₂O₅. Isso após cozimento das amostras no solvente de reação a 160°C por 3h, após reação com EDF por 3 h a 160°C e a 200°C.

Os difratogramas de raios X são apresentados na Figura 7.6. Em todos os casos, a estrutura do suporte de Nb₂O₅ foi preservada e não houve sinterização das partículas de Ni. A nióbia Nb(HT) se manteve na estrutura TT, bem como a orientação preferencial dos planos (100). Isso indica que a morfologia de nanobastões também foi preservada. A nióbia Nb(HB) não sofreu transições de fase, se mantendo em estado amorfo.

Figura 7.6 - Padrão de difração de 15% Ni/Nb(HT) A) após cozimento em metilcicloexano a 160°C por 3 h; B) após reação de HDO de éter difenílico a 160°C por 3 h; C) após reação de HDO de éter difenílico a 200°C por 3 h e D) 15% Ni/Nb(HB) após reação de HDO de éter difenílico a 160°C por 3 h.

Fonte: Autoria própria.

7.2.4 Teste de Reciclagem

A estabilidade do catalisador 15%Ni/Nb(HT) foi avaliada em sucessivos ciclos de reação de HDO de EDF a 200°C por 4h. Após cada ciclo de reação o catalisador foi lavado com solvente, sem que fosse exposto ao ar atmosférico, e então usado no ciclo seguinte de reação. Os resultados de conversão de substrato e seletividade para produtos estão apresentados na Figura 7.7.

Figura 7.7 – Teste de Reciclagem de 15%Ni/Nb(HT).

*Condições de Reação: 0,5 g de catalisador; 200°C; 4 h; 4 MPa de H₂.

Fonte: Autoria própria.

Mesmo após 5 ciclos de reação, o catalisador converteu 100% do substrato e produziu 91% de cicloexano. A seletividade a cicloexano diminuiu até o quarto ciclo de 100% para 91%. Como subprodutos a partir do terceiro ciclo em diante, foi detectado a formação de cerca de 4 a 5% de cicloexanol e éter dicicloexílico. Após os cinco ciclos de reação, o catalisador perdeu seu caráter ácido de Brønsted, como pode ser observado pelo desaparecimento da banda em 1540 cm⁻¹ no espectro de FTIR de piridina quimissorvida em 15% Ni/Nb(HT) apresentado na Figura 7.8. Assim, a formação dos subprodutos cicloexanol e éter dicicloexílico pode estar relacionada com a perda do caráter ácido de Brønsted após o teste de reciclagem. Isso porque a diminuição da acidez Brønsted reduziu a atividade para desidratação do cicloexanol e para hidrólise da ligação éter. (NASH et al., 2016)

Figura 7.8 - Espectro de ATR-FTIR de Py adsorvida ao catalisador 15% Ni/Nb(HT) após teste de reciclagem.

Fonte: Autoria própria.

O éter dicitcloexílico formado é altamente estável frente à reações de hidrogenólise. (WANG; RINALDI, 2012) Assim, a quebra de sua ligação éter deve ocorrer por hidrólise ácida. (NASH et al., 2016) Uma vez que não haja mais acidez de Brønsted na superfície do catalisador, a reação de hidrólise não prosseguiu e portanto não houve conversão total para cicloexano. O mecanismo de hidrólise ácida do éter dicitcloexílico catalisada por sítio ácido de Brønsted de Nb₂O₅ é apresentado na Figura 7.9.

Figura 7.9 - Mecanismo de hidrólise ácida do éter dicitcloexílico catalisada por BAS de Nb₂O₅.

Fonte: Autoria própria.

A preservação da acidez de Lewis foi responsável por o catalisador ainda apresentar excelentes resultados de seletividade para cicloexano mesmo após os 5 ciclos de reação. Esses sítios ácidos de Lewis puderam então atuar na etapa de desidratação do cicloexanol para formação de cicloexano. Isso mostra que os sítios ácidos de Lewis de Nb₂O₅ foram tolerantes à água formada como produto de desidratação. (NAKAJIMA et al., 2011; FOO et al., 2014)

O catalisador 15% Ni/Nb(HT) também manteve grande parte de suas propriedades texturais após o teste de reciclagem, apresentando ainda uma alta área superficial específica de 144 m² g⁻¹ e porosidade de 0,223 cm³ g⁻¹ (os valores anteriores indicavam 180 m² g⁻¹ e 0,279 cm³ g⁻¹). Além disso, as propriedades estruturais de Nb₂O₅-HT foram preservadas, como apresentado na Figura 7.10, e ocorreu um aumento sutil no tamanho médio de cristalito de Ni⁰ de 14 nm para 15 nm.

Figura 7.10 - Difratoograma de raios X de 15% Ni/Nb(HT) após teste de reciclagem.

Fonte: Autoria própria.

Tanto a morfologia de nanobastões do suporte como o tamanho das partículas de Ni foram preservados, como apresentado a seguir na Figura 7.11. Ainda é possível observar partículas bem pequenas do metal (< 5 nm), como indicado pelas setas em amarelo, além de partículas maiores de cerca de 20 nm.

Figura 7.11 - Micrografias do catalisador 15% Ni/Nb(HT) após teste de reciclagem.

Fonte: Autoria própria.

Essa estabilidade e possibilidade de reaproveitamento do catalisador $\text{Ni/Nb}_2\text{O}_5$ é de extrema importância para sua aplicação em processos catalíticos industriais.

7.2.5 Hidrodesoxigenação de Lignina

Uma vez que foi selecionado o catalisador 15%Ni/Nb(HT) como o mais promissor nas reações de HDO de éter difenílico, foi avaliada também seu potencial para despolimerização redutiva de um substrato real de lignina. A Tabela 7.5 apresenta os resultados de conversão de lignina para os diferentes tempos de reação. Foi feita também uma reação de 24 h na ausência de catalisador (branco).

Tabela 7.5 – Conversão catalítica do substrato de lignina para diferentes tempos de reação

Catalisador	Tempo (h)	Conversão (%)
Branco	24	60
15%Ni/Nb(HT)	6	56
15%Ni/Nb(HT)	12	65
15%Ni/Nb(HT)	24	70
15%Ni/Nb(HT)	48	84

T = 250°C; P = 7 MPa de H₂.

Foi observado que a conversão do substrato de lignina aumentou em função do tempo de reação, como esperado. Entretanto, o resultado de conversão na ausência de catalisador (60%) também foi alto. Visualmente, é possível observar a diferença na mistura de produtos obtida utilizando o catalisador e na sua ausência, como apresentado na Tabela 7.6.

Tabela 7.6 – Substrato de lignina e produtos de reação após remoção do solvente

Substrato de Lignina	Branco 24h	15%Ni-Nb(HT)			
		6 h	12 h	24 h	48 h

O substrato sólido inicial foi convertido em uma mistura líquida bifásica de produtos. A formação da fase aquosa se deve a reações de HDO do substrato, que gera água como subproduto. Conforme a reação se processou, foi obtido um bio-óleo cada vez mais claro, o que deve estar relacionado com a diminuição do grau de oxidação da mistura. A reação realizada sem catalisador produziu um bio-óleo mais escuro, que pode ser produto de pirólise do substrato.

Os cromatogramas de permeação em gel do substrato residual de lignina e dos produtos são apresentados na Figura 7.12 e os resultados de massa molecular aparente médio (M_w) são apresentados na Tabela 7.7. Não foi possível isolar o sólido residual da reação de 48 h em quantidade suficiente para análise por GPC e o sólido residual após a reação ausente de catalisador não foi solúvel no eluente para análise.

Figura 7.12 – Cromatogramas de permeação em gel de A) substrato residual de lignina após reação catalítica e B) Fase orgânica dos produtos de reação.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 7.7 - Massa molecular aparente calculada usando o detector de índice de refração e de arranjo de fotodiodos para o substrato de lignina e dos produtos

Amostra	Tempo de Reação (h)	M_w (Da)	
		RI	PDA
Substrato de Lignina	---	2932	---
Lignina Residual	6	479	799
Lignina Residual	12	255	435
Lignina Residual	24	284	470
Produtos	6	267	204
Produtos	12	213	201
Produtos	24	231	207
Produtos	48	312	325
Produtos Reação Branco	24	205	182

Observou-se que a massa molecular aparente da fração sólida de lignina diminuiu de 2932 Da para 284 Da após 24 horas de reação. O perfil da curva de GPC mostra que a fração de maior peso molecular do substrato (acima de 1200 Da) foi consumida, havendo um estreitamento da distribuição de massas moleculares. Esses resultados revelam que está havendo desconstrução da estrutura macromolecular do substrato inicial com o decorrer do tempo de reação. Já a massa molecular aparente da mistura de produtos diminuiu até 12 h de reação para 213 Da (IR) e 201 Da (PDA), e então aumentou para 312 Da (IR) e 325 Da (PDA). A diminuição da massa molecular aparente dos produtos em relação ao substrato de lignina está relacionada a formação de monômeros e produtos de menor massa molecular. O aumento da massa molecular dos produtos para maiores tempos de reação pode estar relacionado com a formação de produtos de alquilação. (HE et al., 2014a) Os produtos da reação Branco apresentaram massa molecular aparente ainda menor do que os produtos das reações catalíticas.

Os produtos e a lignina residual foram analisados por termogravimetria em atmosfera inerte e as curvas TG são apresentadas na Figura 7.13. Observou-se que os substratos residuais de lignina após as reações catalíticas degradaram em temperatura inferior ao substrato inicial. Isso indica que houve desconstrução da estrutura macromolecular da lignina. (CANEVAROLO, 2004) Além disso, os produtos de reação degradaram/volatilizaram em temperatura ainda inferior. O resíduo de lignina após a reação branco sofreu degradação em temperaturas bastante superiores, indicando um material mais recalcitrante do que o inicial. A reação em alta temperatura sem catalisador deve ter promovido polimerização para uma estrutura mais estável do que o substrato inicial.

Figura 7.13 - Curvas TG A) do substrato residual de lignina e B) dos produtos de reação.

Fonte: Autoria própria.

O substrato de lignina e os produtos de reação foram avaliados por análise elementar, e os resultados são apresentados na Tabela 7.8.

Tabela 7.8 – Análise elementar do substrato de lignina e da fração orgânica de produtos

Amostra	Tempo (h)	Massa (%)				H/C	O/C
		C	O	H	N		
Substrato de Lignina	---	57,30	35,39	7,20	0,11	0,126	0,618
Branco	24	60,26	30,87	8,84	0,02	0,147	0,512
Produtos	6	68,60	21,68	9,70	0,02	0,141	0,316
Produtos	12	65,48	24,98	9,52	0,02	0,145	0,381
Produtos	24	65,47	25,02	9,43	0,08	0,144	0,382
Produtos	48	76,56	11,48	11,91	0,05	0,156	0,150

Observou-se que houve redução da quantidade de oxigênio de 35% para 11% e aumento de hidrogênio de 7% para 11% nos produtos após 48 h de reação quando comparado ao substrato de lignina, o que mostra a ocorrência de reação de HDO. A quantidade de oxigênio nos produtos da reação branco ainda foi de cerca de 31%. Embora os resultados de GPC e TGA tenham apontado para a formação de uma mistura de produtos de baixa massa molecular na reação branco, o grau de oxidação ainda permaneceu alto. A Figura 7.14 apresenta o diagrama de van Krevelen da fração orgânica de produtos e do substrato. (RINALDI, 2015)

Figura 7.14 - Diagrama de van Krevelen com as razões H/C e O/C do substrato inicial de lignina e dos produtos.

Fonte: Autoria própria.

No balanço de carbono das reações catalíticas, pouco menos de 50% do carbono carregado no início da reação foi isolado nos produtos finais, como apresentado na

Tabela 7.9. O não fechamento do balanço de carbono em 100% se deve principalmente à volatilização de produtos durante o processo de remoção do solvente, formação de produtos na fase vapor que são perdidos quando o reator é aberto ao final da reação e reações de demetoxilação. (VAN DEN BOSCH et al., 2015)

Tabela 7.9 - Balanço de carbono das reações catalíticas de HDO de Lignina

Tempo de Reação (h)	Quantidade de Carbono Convertido (mmol)	Quantidade de Carbono nos Produtos (mmol)			Balanço de Carbono * (%)
		Fase Orgânica	Fase Aquosa	Total	
24 h – Branco	57,2	16,8	1,1	17,9	31,3
6	55,0	26,5	0,9	27,4	49,8
12	63,1	26,8	1,5	28,3	44,8
24	69,2	32,4	1,0	33,4	48,3
48	81,1	36,4	0,9	37,3	46,0

* Calculado em relação à quantidade de carbono convertido.

A identificação e análise semi-quantitativa de produtos foi feita por GC-MS e a Figura 7.15 apresenta os cromatogramas do substrato de lignina e da mistura de produtos da fase orgânica para os diferentes tempos de reação.

Tabela 7.10 - Análise semi-quantitativa de produtos (% em massa) de HDO de lignina

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
	R ₁ : H	R ₁ : OH		R ₁ : H	R ₁ : OH		R ₁ =R ₂ : H	R ₁ =R ₂ : OCH ₃		R ₁ =R ₂ : H	R ₁ : H; R ₂ : OCH ₃	R ₁ =R ₂ : OCH ₃	R ₁ =R ₂ : H	R ₁ : H; R ₂ : OCH ₃	R ₁ =R ₂ : OCH ₃	R ₁ : H; R ₂ : OCH ₃	R ₁ =R ₂ : OCH ₃	R ₁ : H; R ₂ : OCH ₃	R ₁ =R ₂ : OCH ₃
Lignina	0	0	0,7	0	0	0,6	2,8	0,2	0,2	0,5	0,6	1,3	0,2	0,6	1,6	9,7	9,3	0	0
6 h	1,7	7,1	3,1	0	1,2	2,4	0,1	1,5	0,3	1,0	3,7	4,3	0,4	2,7	5,9	0	1,4	2,0	0,4
12 h	0,7	6,1	2,9	0,2	0,8	1,3	0	0,9	0,5	0,2	5,1	6,2	0,2	2,3	6,2	0	1,3	1,9	0,3
24 h	1,1	6,6	4,2	0,2	1,1	0,7	0	0,8	0,6	0,3	7,4	7,4	0	2,4	6,0	0	0,5	1,3	0,4
48 h	2,0	1,0	3,5	5,9	3,1	5,8	0	0,1	0	3,4	0	0,8	0,3	0,8	0	0	0	0	0
Branco	0,2	0,3	2,8	0,1	0,6	1,6	5,1	4,7	0,9	0,7	2,9	5,0	0,6	2,2	6,1	0,2	1,6	3,4	0,4

1 = Cicloexano; 2 = Cicloexanol; 3 = 4-Etil-cicloexanol; 4 = Propil-cicloexano; 5 = 4-Propil-cicloexanol; 6 = Cicloexil-propan-1-ol; 7 = Fenol; 8 = 2,6-Dimetóxi-fenol; 9 = 2,6-Dimetóxi-4-metil-fenol; 10 = 4-Etil-fenol; 11 = 2-Metóxi-4-etilfenol; 12 = 2,6-Dimetóxi-4-etilfenol; 13 = 4-Propilfenol; 14 = 2-Metóxi-4-propil-fenol; 15 = 2,6-Dimetóxi-4-propil-fenol; 16 = 4-(3-hidróxi-propil)-2-metóxi-fenol; 17 = 4-(3-hidróxi-propil)-2,6-dimetóxi-fenol; 18 = 4-Alil-2-metóxi-fenol; 19 = 4-Alil-2,6-dimetóxi-fenol.

Primeiramente, foi possível observar que a fração volátil do substrato de lignina foi formada pelos compostos 16 e 17, que são monômeros primários da lignina. Após 24 h de reação de HDO, o consumo de 16 e 17 e produção de 15, 14, 12, 11, 3 e 2 indicam que a desoxigenação do substrato se iniciou pela demetoxilação dos anéis aromáticos e clivagem de Cγ-OH da cadeia propânica. Além disso, a formação de 15, 14, 12 e 11 pode ser proveniente da despolimerização do substrato polimérico de lignina, como detectado nos resultados de GPC. Após 48 h de reação, a demetoxilação dos monômeros já havia se processado quase que completamente, como pode ser determinado pelo consumo de 17, 16, 15, 14, 12, 11, 9 e 8 e produção de 1 – 6 e 10. A formação de 1 – 6 mostrou que os anéis aromáticos resultantes após demetoxilação dos monômeros foram por fim hidrogenados para formação de cicloexanóis (2, 3 e 5) e cicloalcanos (1 e 4). A Figura 7.16 apresenta as reações envolvidas com 2,6-dimetóxi-4-(3-hidroxipropil)-fenol até a formação de propilcicloexano.

Figura 7.16 - Reações envolvidas na conversão de 2,6-dimetóxi-4-(3-hidroxipropil)-fenol, 2-metóxi-4-(3-hidroxipropil)-fenol e 4-(3-hidroxipropil)-fenol em propilcicloexano.

Fonte: Autoria própria.

Em suma, o catalisador foi ativo para desconstrução do substrato de lignina e para redução do grau de oxidação dos produtos. A mistura de produtos obtida após 48 h de reação pode ser mais facilmente processada do que o substrato original de lignina, além de poder ser utilizada como combustível líquido devido a sua baixa razão O/C. Comparado com resultados da literatura, o catalisador 15% Ni/Nb(HT) foi mais eficiente para conversão do substrato de lignina (84 %) do que o reportado por Shao e colaboradores para o sistema Ru/Nb₂O₅, que foi de 35%. (SHAO et al., 2017) Já a seletividade a compostos saturados monocíclicos que foi de cerca de 80% utilizando 15% Ni/Nb(HT) foi superior ao reportado para o catalisador 20% Ni/HZSM-5 por Kasakov, que obteve cerca de 40% de cicloalcanos, (KASAKOV et al., 2015) e similar ao obtido por Zhao e Lercher que ficou entre 75-90%. (ZHAO; LERCHER, 2012) Deve-se ter em mente a dificuldade em se comparar a performance entre os catalisadores, uma vez que nos trabalhos citados a biomassa e o método de extração de lignina foram diferentes. Além disso, os parâmetros de reação para o sistema Ni/Nb(HT) na conversão de lignina ainda precisam ser otimizados de modo a se direcionar a transformação do substrato para um determinado grupo de produtos em uma única operação em batelada.

7.2.6 Reciclagem de 15%Ni/Nb(HT) em mais um Ciclo de Reação de HDO de Lignina

Foi avaliada a reutilização do catalisador em mais um ciclo de reação de 24 h de HDO do substrato de lignina. O perfil dos cromatogramas de GPC do resíduo de lignina e dos produtos dos dois ciclos de reação são apresentados na Figura 7.17 e os resultados de massa molecular aparente na Tabela 7.11.

Figura 7.17 – Cromatogramas de permeação em gel dos dois ciclos sucessivos de HDO de substrato de lignina. A) substrato residual de lignina após reação catalítica e B) Fase orgânica dos produtos de reação.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 7.11 – Massa molecular aparente da lignina residual e produtos de dois ciclos sucessivos de HDO

Amostra	M_w RI (Da)	M_w PDA (Da)
Substrato de Lignina	2932	---
Lignina Residual Ciclo 1	284	470
Lignina Residual Ciclo 2	270	391
Produtos Ciclo 1	231	207
Produtos Ciclo 2	220	201

Os resultados mostram que o catalisador continuou ativo para promover a despolimerização da lignina e para formação de produtos de baixa massa molecular.

Observou-se também que os resultados de conversão ($\sim 70\%$) e as razões H/C e O/C dos dois ciclos de reação foram similares, como apresentado na Tabela 7.12. O balanço de carbono do segundo ciclo de reação fechou em 42%, enquanto que do primeiro ciclo tinha fechado em 48%. A análise completa de produtos dos dois ciclos de reação está apresentada no Apêndice F. Pequenas diferenças foram observadas na composição de produtos entre os dois ciclos de HDO. Não foi formado cicloexano no segundo ciclo de reação, o que indica perda de capacidade de promover desidratação de cicloexanol. Esse resultado está de acordo com os resultados de perda de acidez Brønsted e capacidade de promover HDO observada nos sucessivos ciclos de reação de éter difenílico.

Tabela 7.12 - Resultados de conversão e de análise elementar do substrato de lignina e da mistura de produtos de dois ciclos consecutivos de reação

Amostra	Conversão (%)	Massa (%)				H/C	O/C	$\Sigma_{\text{saturados}}$
		C	O	H	N			$\Sigma_{\text{aromáticos}}$
Substrato de Lignina	---	57,30	35,39	7,20	0,11	0,126	0,618	
Ciclo 1	70	65,47	25,02	9,43	0,08	0,144	0,382	0,5
Ciclo 2	72	68,34	21,75	9,88	0,02	0,145	0,312	0,3

Como expresso pela razão entre a soma da quantidade de produtos saturados/aromáticos apresentada na Tabela 7.12, o catalisador perdeu poder de hidrogenação no segundo ciclo de reação. Isso porque houve sinterização das partículas de Ni, aumentando o tamanho médio de cristalito de 14 para 42 nm. As propriedades estruturais do suporte de Nb₂O₅ foram preservadas após as reações catalíticas, como apresentado na Figura 7.18.

Figura 7.18 - Difratomogramas de 15% Ni/Nb(HT) antes e após dois ciclos de HDO de lignina a 250°C por 24 h.

Fonte: Autoria própria.

7.3 Conclusões

O sistema Ni/Nb(HT) apresentou atividade catalítica para reações de hidrogenólise de ligações éter, hidrogenação do anel aromático e hidrodesoxigenação de monômeros oxigenados na conversão catalítica de éter difenílico. Isso devido ao caráter metálico das nanopartículas de Ni e propriedades ácidas e texturais elevadas. O sistema catalítico Ni/Nb(HB) foi menos ativo e não apresentou atividade para remoção do átomo de oxigênio do éter difenílico, isso devido à suas baixas propriedades texturais e ácidas. O aumento da

quantidade de Ni fez com que os catalisadores fossem mais ativos para reações de HDO. Entretanto, isso foi devido principalmente à maior capacidade de hidrogenação dos catalisadores do que de remoção do átomo de oxigênio, uma vez que a atividade para HDO de EDF é calculada relativamente à conversão total do substrato em cicloexano. O recobrimento da superfície do suporte e a diminuição da acidez dos catalisadores com a deposição de Ni em Nb₂O₅ refletiu em uma menor capacidade de promover a remoção dos átomos de oxigênio do substrato.

O catalisador que apresentou um bom compromisso entre atividade para reação de HDO e seletividade para produtos desoxigenados foi 15%Ni/Nb(HT). Em reações a 200°C por 4 h o catalisador foi ativo para conversão completa do substrato e seletividade maior que 99% para cicloexano. Além disso, apresentou boa estabilidade estrutural e textural em ciclos sucessivos de reação de HDO de EDF, com sítios ácidos de Lewis tolerantes à água formada como subproduto de HDO. Por fim, 15%Ni/Nb(HT) foi ativo na despolimerização redutiva de lignina e redução de seu grau de oxigenação. A mistura de produtos obtida apresenta potencial para ser utilizada como biocombustíveis líquidos devido à sua baixa razão O/C.

O sistema Ni/Nb(HT) foi robusto para reações de HDO de lignina, mesmo em condições de reação com presença de água, altas temperaturas e pressões.

*Capítulo 8: Experimentos Exploratórios de
Conversão Catalítica de Celulose*

8 Experimentos Exploratórios de Conversão Catalítica de Celulose

8.1 Objetivos

Foi avaliada a potencialidade dos catalisadores Ni/Nb₂O₅ na hidrogenação catalítica de celulose em meio aquoso e pressão de H₂ para produção de polióis. Foi investigado o efeito do suporte de nióbia e do teor de Ni suportado na conversão de celulose e seletividade de produtos. Foi avaliado o efeito da temperatura (190 – 220°C) e da pressão de H₂ (4 e 6 MPa) no processo catalítico.

8.2 Resultados e Discussão

A primeira etapa da conversão catalítica de celulose é a hidrólise ácida catalisada pelo meio aquoso quente e por sítios ácidos na superfície do catalisador. (RINALDI; SCHÜTH, 2009a) Uma vez obtido o monômero de glicose pela hidrólise de celulose, as três rotas reacionais mais prováveis de ocorrerem são hidrogenação direta para sorbitol, isomerização em frutose e retro-condensação aldólica em glicolaldeído e eritrose, como apresentado Figura 8.1.

Figura 8.1 - Rotas primárias de conversão catalítica de glicose em atmosfera redutora.

Fonte: Ooms, R. *et al.*, 2014. (Adaptado)

Esses produtos podem ser finais de rota ou serem intermediários para outras reações catalíticas. Além da possibilidade de hidrogenação direta da glicose ou frutose para formação de hexitóis, a reação que irá determinar a seletividade dos catalisadores para produção de compostos de dois (Rota C₂) ou três (Rota C₃) átomos de carbono é a isomerização da glicose

em frutose, que faz com que a posterior retro-condensação aldólica ocorra entre C4 e C5 da glicose (Rota C₂) ou entre C3 e C4 da frutose (Rota C₃), como apresentado na Figura 8.2.

Figura 8.2 - Isomerização de glicose em frutose como etapa determinante na seletividade de C₂ e C₃ em reações de hidrogenólise.

Fonte: Autoria própria.

Tendo como base esses possíveis caminhos de reação, além da possibilidade de ocorrer desidratação dos açúcares, é que foi feita a quantificação de produtos.

Primeiramente foram feitas reações sem catalisador (branco) e com apenas os suportes Nb(HB) e Nb(HT). Na sequência, foram avaliados os catalisadores Ni/Nb₂O₅ com diferentes teores de Ni e a Tabela 8.1 apresenta os resultados.

Tabela 8.1 - Conversão de celulose e seletividade de produtos de reações de hidrogenação sem catalisador, utilizando Nb₂O₅ e utilizando o catalisador Ni/Nb₂O₅

Reação	Catalisador	T (°C)	P (MPa)	Conversão (%)	Seletividade (%) **									
					Cel	Gli	Fru	Sor	Man	EG	1,2-PG	Acetol	HMF	Ác. Lev.
1	---	190	4	9	5,1	11,9	1,0	0	0	1	0	9,5	9,8	0
2	---	220	4	45	0,9	6,5	0	0,3	0	1,2	0,3	10,7	11,2	3,7
3	Nb(HB)	190	4	16	1,3	2,4	0	0	0	0	0	10,5	15,7	0
4	Nb(HT)	190	4	18	0,7	0,8	0	0	0	0	0	6,3	9,0	0
5	10% Ni/Nb(HB)	190	4	12	0,9	1,6	3,2	10,5	3,3	2,3	2,5	3,7	0	10,4
6	25% Ni/Nb(HB)	190	4	10	0,3	1,4	3,9	11,8	3,8	2,6	3,1	3,3	0	0
7	10% Ni/Nb(HB)*	190	4	12	1,0	1,2	1,5	4,1	1,2	2,1	0,9	8,1	0	0
8	25% Ni/Nb(HB)*	190	4	10	0,6	1,2	3,1	9,9	2,6	2,4	2,1	5,7	0	0
9	10% Ni/Nb(HT)	190	4	12	0	0	1,8	6,2	2,5	5,7	5,2	2,5	0	0
10	25% Ni/Nb(HT)	190	4	11	0	1,1	1,8	21,8	5,4	2,4	2,8	0	0	0
11	10% Ni/Nb(HB)	220	4	37	0,2	0,5	0	16,0	3,7	4,4	4,7	4,3	0	0
12	10% Ni/Nb(HB)	190	6	11	0,8	1,6	3,4	12,4	3,5	2,5	2,9	3,4	0	0

*Pressão de H₂ carregada no reator após atingir a temperatura de reação.

** Cel = Celobiose; Gli = Glicose; Fru = Frutose; Sor = Sorbitol; Man = Manitol; EG = Etileno Glicol; 1,2-PG = 1,2- Propileno Glicol; HMF = Hidróximetilfurfural; Ác. Lev. = Ácido Levulínico.

Quando a reação de conversão de celulose foi realizada na ausência de catalisador (Reações 1 e 2) foi observado principalmente a formação de açúcares (glicose como açúcar majoritário), acetol e produtos de desidratação (majoritariamente HMF) catalisados pelo meio aquoso quente. Além disso, a conversão de celulose aumentou de 9% para 45% com o aumento da temperatura de 190°C para 220°C, sendo esta última a que apresentou maior conversão dentre todas as reações realizadas. A formação de acetol mesmo na ausência de catalisador já havia sido observado em experimentos prévios realizados no grupo e reportados em Rodella et al., 2015 e Leal et al., 2016.

O uso da nióbia como catalisador (Reações 3 e 4) quando comparado à ausência de catalisador dobrou a conversão da celulose para 18% (16% para Nb(HB)), isso devido à contribuição dos sítios ácidos da superfície da nióbia. As atividades para conversão do substrato celulósico das diferentes nióbias em ordem decrescente foram: Nb(HT) > Nb(HB). A preparação de Nb₂O₅ pelo método hidrotérmico produziu um sistema catalítico estruturalmente estável em condições hidrotérmicas. (PHAM et al., 2011) A boa estabilidade hidrotérmica de Nb(HT), como já determinada nos testes de “cozimento” e reações com lignina (Figura 4.19 e Figura 7.18), permite sua reutilização em sucessivos ciclos catalíticos de reação. As reações realizadas com os dois diferentes suportes Nb₂O₅ produziram celobiose, glicose, HMF e acetol. A ausência de Ni fez com que não fossem formados produtos de hidrogenação como sorbitol e 1,2-PG. Houve formação majoritariamente HMF como produto de desidratação e acetol proveniente da hidrogenólise de frutose. Além da contribuição do meio, a acidez de Lewis dos suportes de Nb₂O₅ contribuem para a isomerização da glicose em frutose (mecanismo apresentado na Figura 8.3) (KREISSL et al., 2017) e possibilita a formação de produtos C₃. De fato quando foi usado nióbia como catalisador foi produzido menos glicose do que nas reações ausente de catalisador. Muito embora não tenha sido observado frutose nessas reações, esta pode ter sido rapidamente convertida em produtos de desidratação e hidrogenólise. (ZHANG et al., 2015)

Figura 8.3 - Isomerização de glicose em frutose catalisada por sítios ácidos de Lewis.

Fonte: Adaptado de KREISSL et. al., 2017.

Usar H_2 desde o início do aquecimento, ao invés de ser colocado somente quando a temperatura de reação foi alcançada, não afetou a conversão de celulose (Reações 5 – 8), isto porque hidrogênio molecular não participa da etapa de hidrólise do polissacarídeo. Por outro lado, a seletividade para hexitóis foi favorecida (Tabela 8.1- Reações 5 e 6 em comparação com reações 7 e 8), isto por já ter hidrogênio disponível no meio para hidrogenação da glicose/frutose logo após serem hidrolisadas/isomerizadas antes de seguirem para outros caminhos de reação, como retro-condensação aldólica. A literatura reporta usualmente o uso de H_2 desde o início do aquecimento. Além de fazer com que haja abundância de H_2 desde o início do processo, faz também com que, independentemente da temperatura de reação empregada, a pressão parcial de H_2 seja a mesma em todas as reações. Cronologicamente, esses experimentos foram realizados antes mesmo das reações catalíticas com éter difenílico e lignina apresentadas no capítulo 7.

A conversão de celulose diminuiu com o aumento da quantidade de Ni depositado de 10 para 25% (Tabela 8.1 - Reações 5 e 6, 9 e 10). Isso deve ocorrer devido ao recobrimento da superfície do suporte Nb_2O_5 e consequente diminuição de sítios ácidos expostos para catálise. Os resultados de STEM e mapas de Ni distribuído na superfície de Nb_2O_5 apresentados no capítulo 6 mostram que o suporte é recoberto por pequenas partículas de Ni por toda sua superfície, havendo também a formação de partículas metálicas maiores. Diferentemente dos resultados de conversão de HDO de éter difenílico apresentados no

capítulo 7 que tem sua primeira etapa de conversão catalisada pelas partículas de Ni, e consequentemente sua conversão favorecida com o aumento da quantidade de Ni. De modo interessante, a adição de 10% de Ni em Nb(HT) diminuiu a conversão de celulose de 18% para 12%. Um aumento posterior para 25% de Ni fez com que a conversão fosse de 11%, aproximadamente a mesma para quando usado 10% de Ni. Resultados similares foram observados para a conversão de cicloexanol em função da quantidade de Ni depositado apresentado no capítulo 7.

O efeito mais pronunciado do teor de Ni na seletividade de produtos foi para o sistema Ni/Nb(HT) (Tabela 8.1– Reações 9 e 10). O aumento do teor de Ni de 10% para 25% fez com que a seletividade para hexitóis (sorbitol + manitol) aumentasse de 8,0% para 23,6% em detrimento da produção de compostos C₂ e C₃ que caiu de 13,4% para 5,2%. A formação de acetol caiu de 2,5% para 0%, isso devido ao aumento da capacidade de hidrogenação dos catalisadores que converteu todo o acetol formado em 1,2-PG. Além disso, não foram formados produtos de rotas de desidratação para o sistema Ni/Nb(HT), apesar da alta acidez do suporte de Nb₂O₅ preparado por rota hidrotérmica. Dentre todos os catalisadores testados, 10% Ni/Nb(HT), apresentou maior seletividade para compostos C₂ e C₃ (13,4%). Parece que o teor de Ni depositado em Nb(HT) foi o fator determinante para se controlar a seletividade do processo para C₂ e C₃ ou para C₆. Isso por afetar o balanço entre sítios ácidos e metálicos na superfície do catalisador devido ao recobrimento do suporte e disponibilidade das espécies de nióbia em participar do processo catalítico. Catalisadores com outros teores de Ni (inclusive 1%) devem ser investigados para se obter resultados mais conclusivos.

Considerando os catalisadores Ni/Nb(HB), aumentar a quantidade de Ni não afetou significativamente a seletividade para rota C₂ e C₃ ou C₆, havendo um sutil aumento na seletividade das três rotas de reação. Entretanto, quando o reator foi pressurizado com H₂ na temperatura de reação, e não a temperatura ambiente, o aumento da quantidade de Ni depositado em Nb(HB) de 10% para 25% foi mais pronunciado, aumentando a seletividade para hexitóis de 5,3% para 12,5%.

Aumentar a temperatura de reação de 190°C para 220°C (Tabela 8.1- Reação 11) utilizando o catalisador Ni/Nb(HB) aumentou a seletividade para hexitóis de 15,6% para 19,7%, sendo que o aumento da seletividade de sorbitol foi de 10,5% para 16%, e de C₂ + C₃ de 8,5% para 13,4%, havendo formação de apenas 0,7% de açúcares. Não houve formação de produtos de desidratação.

O aumento da pressão de H_2 de 4 MPa para 6 MPa (Tabela 8.1- Reações 12) não afetou significativamente a conversão de celulose. Entretanto, aumentou ligeiramente a seletividade para hexitóis de 13,8% para 15,9%, isso devido à maior disponibilidade de H_2 para promover a hidrogenação dos monossacarídeos. O efeito não foi significativo na seletividade dos demais produtos. O aumento da pressão de H_2 em 50% não provocou um reflexo proporcional na distribuição, indicando que a disponibilidade de H_2 não estava sendo uma limitante do processo nas condições empregadas.

Em suma, o catalisador que apresentou melhor desempenho na conversão de celulose e seletividade para C_2 e C_3 foi 10% Ni/Nb(HT), e seria interessante investigá-lo variando-se parâmetros de reação. Já o uso do catalisador 25% Ni/Nb(HT) apresentou melhor seletividade para hexitóis. A princípio foi utilizada uma temperatura de reação relativamente baixa (190°C) de modo a favorecer a seletividade do processo para hexitóis e observar o efeito dos sítios ácidos do suporte na conversão do substrato. Entretanto, mesmo em reações a 190°C a seletividade para polióis C_6 foi baixa. Em reações em meio aquoso acima de 200°C o efeito promotor do suporte ácido na hidrólise de celulose é mínimo e difícil de se diferenciar entre dois suportes diferentes, isso devido a rápida hidrólise do polissacarídeo pela contribuição de prótons proveniente do meio aquoso quente. (LIANG et al., 2014) As reações ainda poderiam ser melhor exploradas em condições mais drásticas, em especial com o catalisador Ni/Nb(HT).

8.3 Conclusões Parciais

Em geral, os produtos das reações utilizando apenas o suporte de Nb_2O_5 como catalisador produziram celobiose, glicose, HMF e acetol. Além da acidez do meio aquoso quente, as propriedades ácidas de Nb_2O_5 contribuíram para a despolimerização da celulose e para isomerização da glicose em frutose. Nos catalisadores Ni/ Nb_2O_5 , se por um lado o aumento da quantidade de Ni aumentou a capacidade de hidrogenação e favoreceu a produção de hexitóis, por outro lado diminuiu a atividade para conversão de celulose. O balanço de sítios ácidos do suporte e metálicos do metal, que foi afetado pelo teor de Ni depositado em Nb(HT), foi fator determinante para se controlar a seletividade do processo para C_2 e C_3 ou para C_6 , isso devido ao recobrimento do suporte e disponibilidade das espécies da nióbia em participar do processo catalítico. O aumento da temperatura de reação de 190°C para 220°C aumentou tanto a seletividade para hexitóis quanto para compostos $C_2 + C_3$ e não houve formação de produtos de desidratação. Enquanto que o aumento da pressão de H_2 de 4 MPa

para 6 Mpa não exerceu influência significativa na conversão de celulose e seletividade de produtos.

Ainda é necessário investigar a potencialidade do sistema $\text{Ni/Nb}_2\text{O}_5$ com diferentes teores de Ni (i.e. 5 e 15% m/m) e em condições mais drásticas, isso para se modular a seletividade do processo catalítico para polióis de 6 carbonos ou glicóis de 2 e 3 carbonos. A análise de produtos precisa ser enriquecida com analitos como sorbitano, isorbido e gamavalerolactona (GVL), de modo a se diminuir a fração de produtos não identificados.

Capítulo 9: Conclusões

9 Conclusões

Foi preparado Nb_2O_5 por duas rotas de síntese distintas: hidrotérmica e por hidrólise básica. Os resultados de caracterização estrutural, superficial e morfológica mostraram que a formação dos nanobastões da fase cristalina TT de Nb_2O_5 pelo método hidrotérmico foi fundamental para suas propriedades físico-químicas. Assim, a preparação dos catalisadores $\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ utilizando o suporte $\text{Nb}(\text{HT})$ levou a um sistema catalítico com propriedades superiores à quando utilizado $\text{Nb}(\text{HB})$. Além disso, a possibilidade de ativação dos catalisadores em temperaturas relativamente baixas preservou as propriedades do suporte ao passo que foram formadas as nanopartículas metálicas.

O sistema $\text{Ni}/\text{Nb}(\text{HT})$ apresentou atividade catalítica para reações de hidrogenólise de ligações éter, hidrogenação de anel aromático e hidrodesoxigenação de monômeros oxigenados. Isso devido ao caráter metálico das nanopartículas de Ni e propriedades ácidas e texturais elevadas. As baixas área superficial e acidez de $\text{Ni}/\text{Nb}(\text{HB})$ fez com que este não apresentasse atividade para remoção do átomo de oxigênio do éter difenílico. O aumento da quantidade de Ni levou a catalisadores com maior poder de hidrogenação, mas com menor capacidade de redução do grau de oxigenação do substrato. Isso devido ao recobrimento da superfície do suporte e a diminuição da acidez dos catalisadores.

O sistema $\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ foi ativo para desconstrução da estrutura macromolecular da lignina e redução do seu grau de oxigenação. A mistura de produtos obtida apresenta potencial para ser utilizada como biocombustíveis líquidos devido a sua baixa razão O/C . Além disso, experimentos exploratórios de conversão de celulose indicarem que o sistema $\text{Ni}/\text{Nb}(\text{HT})$ apresenta potencial para obtenção de polióis e glicóis a partir de celulose. O teor de Ni depositado foi fator determinante para se controlar a seletividade do processo para C_2 e C_3 ou para C_6 , principalmente pela disponibilidade das espécies da nióbia em participar do processo catalítico de isomerização de glicose em frutose catalisada por sítios ácidos de Lewis.

De modo geral, o desenvolvimento de catalisadores de $\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ robustos e multifuncionais, especialmente com a preparação dos nanobastões de nióbia TT, abre novas perspectivas para o desenvolvimento de processos catalíticos na biorrefinaria de biomassa lignocelulósica, tanto para valorização da lignina como da celulose.

Capítulo 10: Perspectivas Futuras

10 Perspectivas Futuras

O catalisador Ni/Nb₂O₅ apresenta potencial para desempenhar um papel chave em diversos processos catalíticos em uma biorrefinaria de biomassa lignocelulósica, tanto para a produção de combustíveis a partir de lignina como para produção de produtos químicos a partir dos carboidratos. Isso abre algumas possibilidades de novos trabalhos a serem desenvolvidos:

- Do ponto de vista das propriedades do catalisador, investigar as propriedades eletrônicas do sistema Ni-Nb por EXAFS para explorar o efeito de SMSI nos catalisadores.
- Confirmar a perda de morfologia controlada dos nanobastões de Nb₂O₅ em tratamentos térmicos em temperatura elevada.
- Avaliar a aplicação em ligninas extraídas de diversas matérias primas, para garantir a versatilidade do sistema catalítico independentemente da biomassa de origem.
- A otimização do processo catalítico de conversão catalítica de lignina em cicloalcanos em uma única etapa. Isso através da investigação em maiores temperaturas de reação e razão catalisador substrato.
- Investigar a influência de diferentes solventes no processo catalítico de hidrodesoxigenação de lignina.
- Aprofundar os estudos da hidrogenação catalítica de celulose de modo a se entender com maior clareza a influência das propriedades físico-químicas do catalisador e das variáveis do processo catalítico na seletividade de produtos.
- Aplicar o sistema catalítico Ni/Nb₂O₅ na conversão de frações do bagaço de cana-de-açúcar.

*Capítulo 11: Cursos, Eventos e Produção
Científica no Período do Curso de Doutorado*

11 Cursos, Eventos e Produção Científica no Período do Curso de Doutorado

Artigos Publicados:

Leal, G. F.; Ramos, L. A.; Barrett, D. H.; Curvelo, A. A. S.; Rodella, C. B. A thermogravimetric analysis (TGA) method to determine the catalytic conversion of cellulose from carbono-supported hydrogenolysis process. **Thermochimica Acta**, 2015, 616, 9-13.

Leal, G. F.; Moya, S. F.; Meira, D. M.; Barrett, D. H.; Teixeira-Neto, E.; Curvelo, A. A. S.; Silva, V. T.; Rodella, C. B. Promotion effects of Pd on tungsten carbide catalysts: physiochemical properties and cellulose conversion performance. **RSC Advances**, 2016, 6, 87756-87766.

Artigo submetido para publicação:

Leal, G. F.; Carrer, H.; Barrett, D. H.; Teixeira-Neto, E.; Curvelo, A. A. S.; Rinaldi, R. Rodella, C. B. Morphological, structural and chemical properties for the production of thermally stable Ni-Nb₂O₅ for catalytic application. **The Journal of Physical Chemistry**.

Artigo em elaboração:

Leal, G. F.; Graça, I.; Lima, S.; Carrer, H.; Barrett, D. H.; Teixeira-Neto, E.; Curvelo, A. A. S.; Rodella, C. B.; Rinaldi, R. Ni-supported Nb₂O₅ nanorods as eficiente and recyclable catalysts for hydrodeoxygenation of lignin.

Trabalhos Apresentados em Eventos Científicos:

XXXVIII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Effect of Pd-promoted tungsten carbide catalysts in the hydrogenolysis of cellulose. Apresentação oral. Águas de Lindóia, São Paulo, Brasil. 25 a 28 de maio de 2015.

XVIII Congresso Brasileiro de Catálise. Conversão Catalítica de celulose com catalisadores de carbeto de tungstênio: efeito do promotor Pd e investigação das rotas reacionais. Pôster. Porto Seguro, Bahia, Brasil. 13 a 17 de setembro de 2015.

V Encontro da Escola Brasileira de Química Verde. Valorização da biomassa através da catálise heterogênea: Produção de etileno glicol via hidrogenólise de celulose usando catalisador Pd-W_xC/C. Apresentação Oral e Pôster – Menção Honrosa. Campinas, Brasil. 19 e 20 de Outubro de 2015.

III Congresso Ibero americano de biorrefinarias. Biomass valorization by heterogeneous catalysis: Ethylene glycol production via hydrogenolysis of cellulose using Pd-W_xC/C catalyst. Apresentação oral. Concepción, Chile. 23 a 25 de novembro de 2015.

VI Encontro da Escola Brasileira de Química Verde. Desenvolvimento de catalisadores de Ni-Nb₂O₅ para a reação de hidrogenação de celulose. Apresentação Oral e Pôster – Menção Honrosa. Campinas, Brasil. 26 e 27 de Setembro de 2016.

Workshop “Perspectivas da Pós-Graduação em Química no Brasil – 45 anos do Programa de Pós-Graduação – IQSC”. Obtenção de produtos de hidrogenação/hidrogenólise de biomassa lignocelulósica de interesse industrial. Apresentação Oral. São Carlos, Brasil. 20 de Outubro de 2016.

19º Congresso Brasileiro de Catálise e IX Congresso Mercosul de Catálise. Influence of the synthesis procedure on the structural, textural and morphological properties of Nb₂O₅. Apresentação Oral. Ouro Preto, Brasil. 17 a 21 de Setembro de 2017.

6th International Congress on Operando Conference. In situ XRD and XANES studies of Ni/Nb₂O₅ catalysts. Pôster. Málaga, Espanha. 19 de Abril de 2018.

Cursos:

Escola São Paulo de Ciência Avançada “on the Present and Future of Bioenergy”. Faculdade de Engenharia Química (FEQ), Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, Brasil. 10 a 17 de Outubro de 2014. 56 h.

Treinamento de Segurança na Operação de Unidades de Processo Conforme Exigência da NR-13. Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais, Campinas, Brasil. 16 a 23 de junho de 2015. 40 h.

Escola São Paulo de Ciência Avançada “Recent Developments in Synchrotron Radiation (SyncLight 2015)”. Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais, Campinas, Brasil. 13 a 24 de julho de 2015. 92 h.

“Analytical Methods in Forest Biorefineries”. Unidad de Desarrollo Tecnológico, Concepción, Chile. 22 de novembro de 2015. 6 h.

“The Biorefinery as a multi-platform for energy and biomaterials”. Universidad de Concepción, Concepcion, Chile. 26 e 27 de novembro de 2015. 16 h.

“6th Transmission Electron Microscopy (TEM) Summer School”. Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais, Campinas, Brasil. 11 a 24 de janeiro de 2016. 70 h.

“5th School on X-ray Spectroscopy Methods”. Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais, Campinas, Brasil. 22 e 23 de agosto de 2016. 16 h. Prêmio de Melhor Pôster.

Capítulo 12: Referências Bibliográficas

12 Referências Bibliográficas

ALONSO, D. M.; BOND, J. Q.; DUMESIC, J. A. Catalytic conversion of biomass to biofuels. **Green Chemistry**, v. 12, p. 1493, 2010.

ANTONELLI, D. M.; YING, J. Y. Synthesis of a stable hexagonally packed mesoporous niobium oxide molecular sieve through a novel ligand-assisted templating mechanism. **Angewandte Chemie, International Edition**, v. 35, n. 4, p. 426–430, 1996.

ARANDA, D. A. G.; NORONHA, F. B.; SCHMAL, M.; PASSOS, F. B. Characterization of Pt-Sn bimetallic catalysts supported on alumina and niobia. **Applied Catalysis A, General**, v. 100, n. 1, p. 77–84, 1993.

BARRIOS, A. M.; TELES, C. A.; SOUZA, P. M.; RABELO-NETO, R. C.; JACOBS, G.; DAVIS, B. H.; BORGES, L. E. P.; NORONHA, F. B. Hydrodeoxygenation of phenol over niobia supported Pd catalyst. **Catalysis Today**, v. 302, p. 115–124, 2017.

BARZETTI, T.; SELLI, E.; MOSCOTTI, D.; FORNI, L. Pyridine and ammonia as probes for FTIR analysis of solid acid catalysts. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 92, n. 8, p. 1401, 1996.

BOLCAVAGE, A.; KATTNER, U. R. A reassessment of the calculated Ni-Nb phase diagram. **Journal of Phase Equilibria**, v. 17, n. 2, p. 92–100, 1996.

BRODSKY, C. J.; KO, E. I. Effect of supercritical drying temperature on the properties of zirconia, niobia and titania-silica aerogels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 186, p. 88–95, 1995.

BRODSKY, C. J.; KO, E. I. Effects of preparative and supercritical drying parameters on the physical properties of niobia aerogels. **Langmuir**, v. 12, p. 6164–6166, 1996.

BURCHAM, L. J.; DATKA, J.; WACHS, I. E. In situ vibrational spectroscopy studies of supported niobium oxide catalysts. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, p. 6015–6024, 1999.

CANEVAROLO, S. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. 448 p.

CHANDLER, B. D. Strong metal–support interactions: an extra layer of complexity. **Nature Chemistry**, v. 9, n. 2, p. 108–109, 2017.

CHANDLER, G. S.; SASSE, W. H. F. Synthetical applications of activated metal catalysts. XVII. The hydrogenolysis of aromatic ethers by raney nickel. **Australian Journal of Chemistry**, v. 16, n. 1, p. 20–30, 1963.

CHARY, K. V. R.; LAKSHMI, K. S.; RAO, P. V. R.; RAO, K. S. R.; PAPADAKI, M. Characterization and catalytic properties of niobia supported nickel catalysts in the hydrodechlorination of 1,2,4-trichlorobenzene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 223, n. 1–2, p. 353–361, 2004.

- CHARY, K. V. R.; SRI LAKSHMI, K.; MURTHY, M. R. V. S.; RAO, K. S. R.; PAPADAKI, M. Hydrodechlorination of 1,2,4-trichlorobenzene over niobia supported nickel catalysts. **Catalysis Communications**, v. 4, n. 10, p. 531–535, 2003.
- CHE, M.; BENNETT, C. O. The influence of particle size on the catalytic properties of alumina-supported rhodium catalysts. **Advances in Catalysis**, v. 36, p. 55–172, 1989.
- CHERUBINI, F. The biorefinery concept: using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 7, p. 1412–1421, 2010.
- CHERUBINI, F.; STROMMAN, A. H. Chemicals from lignocellulosic biomass: opportunities, perspectives, and potential of biorefinery systems. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 5, n. 5, p. 548–561, 2011.
- CLIMENT, M. J.; CORMA, A.; IBORRA, S. Converting carbohydrates to bulk chemicals and fine chemicals over heterogeneous catalysts. **Green Chemistry**, v. 13, p. 520, 2011a.
- CLIMENT, M. J.; CORMA, A.; IBORRA, S. Heterogeneous catalysts for the one-pot synthesis of chemicals and fine chemicals. **Chemical reviews**, v. 111, n. 2, p. 1072–1133, fev. 2011b.
- CLIMENT, M. J.; CORMA, A.; IBORRA, S. Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels. **Green Chemistry**, v. 16, p. 516–547, 2014.
- CORTEZ, L. A. B. **Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade**. São Paulo: Editora Blucher, 2010. 992 p.
- CURVELO, A. A. S. **Processo de deslignificação organossolve**. 1992. 94 f. Tese (Livre Docência) - Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1992.
- DATKA, J. Acidic properties of supported niobium oxide catalysts: an infrared spectroscopy investigation. **Journal of Catalysis**, v. 135, n. 1, p. 186–199, 1992.
- DAVIS, B. H.; KEOGH, R. A.; SRINIVASAN, R. Sulfated zirconia as a hydrocarbon conversion catalyst. **Catalysis Today**, v. 20, n. 2, p. 219–256, 1994.
- DENG, L.; MIURA, H.; SHISHIDO, T.; HOSOKAWA, S.; TERAMURA, K.; TANAKA, T. Strong metal-support interaction between Pt and SiO₂ following high-temperature reduction: a catalytic interface for propane dehydrogenation. **Chemical Communications**, v. 53, p. 6937–6940, 2017.
- DINNEBIER, R. E.; BILLINGE, S. J. L. **Powder diffraction: theory and practice**. Londres: The Royal Society of Chemistry, 2008. 582 p.
- DOHERTY, W. O. S.; MOUSAVIOUN, P.; FELLOWS, C. M. Value-adding to cellulosic ethanol: lignin polymers. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 2, p. 259–276, 2011.
- DOLLISH, F. R.; FATELEY, W. G.; BENTLEY, F. F. **Characteristic raman frequencies of organic compounds**. Nova York: Wiley, 1974. 443 p.

DORRESTIJN, E.; LAARHOVEN, L. J. J.; ARENDS, I. W. C. E.; MULDER, P. Occurrence and reactivity of phenoxyl linkages in lignin and low rank coal. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 54, n. 1, p. 153–192, 2000.

EMEIS, C. A. Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 141, p. 347–354, 1993.

ERTL, G.; KNÖZINGER, H.; WEITKAMP, J. **Preparation of solid catalysts**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 1999. 622 p.

FAN, L.; NAKAMURA, I.; ISHIDA, S.; FUJIMOTO, K. Supercritical-phase alkylation reaction on solid acid catalysts: mechanistic study and catalyst development. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, n. 5, p. 1458–1463, 1997.

FANG, H.; DU, J.; TIAN, C.; ZHENG, J.; DUAN, X.; YE, L.; YUAN, Y. Regioselective hydrogenolysis of aryl ether C–O bonds by tungsten carbides with controlled phase compositions. **Chemical Communications**, v. 53, n. 74, p. 10295–10298, 2017.

FELICZAK-GUZIŁ, A.; SPRYNSKYY, M.; NOWAK, I.; JARONIEC, M.; BUSZEWSKI, B. Application of novel hierarchical niobium-containing zeolites for synthesis of alkyl lactate and lactic acid. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 516, p. 379–383, 2018.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: W. de Gruyter, 1989. 613 p.

FERRINI, P.; REZENDE, C. A.; RINALDI, R. Catalytic upstream biorefining through hydrogen transfer reactions: understanding the process from the pulp perspective. **ChemSusChem**, v. 9, n. 22, p. 3171–3180, 2016.

FERRINI, P.; RINALDI, R. Catalytic biorefining of plant biomass to non-pyrolytic lignin bio-oil and carbohydrates through hydrogen transfer reactions. **Angewandte Chemie, International Edition**, v. 53, n. 33, p. 8634–8639, 2014.

FOO, G. S.; WEI, D.; SHOLL, D. S.; SIEVERS, C. Role of Lewis and Brønsted acid sites in the dehydration of glycerol over niobia. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 9, p. 3180–3192, 2014.

FUKUOKA, A.; DHEPE, P. L. Catalytic conversion of cellulose into sugar alcohols. **Angewandte Chemie, International Edition**, v. 45, p. 5161–5163, 2006.

GALLEZOT, P. Conversion of biomass to selected chemical products. **Chemical Society Reviews**, v. 41, p. 1538–1558, 2012.

GARCÍA-SANCHO, C.; SÁDABA, I.; MORENO-TOST, R.; MÉRIDA-ROBLES, J.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; LÓPEZ-GRANADOS, M.; MAIRELES-TORRES, P. Dehydration of xylose to furfural over MCM-41-supported niobium-oxide catalysts. **ChemSusChem**, v. 6, n. 4, p. 635–642, 2013.

GEBOERS, J.; VAN DE VYVER, S.; CARPENTIER, K.; JACOBS, P.; SELS, B. Efficient hydrolytic hydrogenation of cellulose in the presence of Ru-loaded zeolites and trace amounts of mineral acid. **Chemical Communications**, v. 47, p. 5590–5592, 2011.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the elements**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997. 1600 p.

GUAN, W.; CHEN, X.; JIN, S.; LI, C.; TSANG, C.-W.; LIANG, C. Highly stable Nb₂O₅ – Al₂O₃ composites supported Pt catalysts for hydrodeoxygenation of diphenyl ether. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 47, p. 14034–14042, 2017.

GUCZI, L.; ERDŐHELYI, A. **Catalysis for alternative energy generation**. New York: Springer-Verlag, 2012. 538 p.

HARA, M.; NAKAJIMA, K.; KAMATA, K. Recent progress in the development of solid catalysts for biomass conversion into high value-added chemicals. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 16, n. 3, p. 34903–34924, 2015.

HARRIS, D. W.; FEATHER, M. S. Studies on the Mechanism of the Interconversion of D-glucose, D-mannose, and D-fructose. **Journal of the American Chemical Society**, v. 97, p. 178–181, 1975.

HE, J.; LU, L.; ZHAO, C.; MEI, D.; LERCHER, J. A. Mechanisms of catalytic cleavage of benzyl phenyl ether in aqueous and apolar phases. **Journal of Catalysis**, v. 311, p. 41–51, 2014a.

HE, J.; ZHAO, C.; LERCHER, J. A. Ni-catalyzed cleavage of aryl ethers in the aqueous phase. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 51, p. 20768–20775, 2012.

HE, J.; ZHAO, C.; MEI, D.; LERCHER, J. A. Mechanisms of selective cleavage of C-O bonds in di-aryl ethers in aqueous phase. **Journal of Catalysis**, v. 309, p. 280–290, 2014b.

HENRIQUE, M.; SILVEIRA, L.; MORAIS, R. C.; COSTA, M. Current pretreatment technologies for the development of cellulosic ethanol and biorefineries. **ChemSusChem**, v. 8, p. 3366–3390, 2015.

HORSLEY, J. A. A molecular orbital study of strong metal-support interaction between platinum and titanium dioxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 101, p. 2870–2874, 1979.

HU, L.; ZHAO, G.; HAO, W.; TANG, X.; SUN, Y.; LIN, L.; LIU, S. Catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates into fuels and chemicals via furanic aldehydes. **RSC Advances**, v. 2, n. 30, p. 11184, 2012.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. **Chemical Reviews**, v. 106, n. 9, p. 4044–4098, 2006.

HULL, A. Crystal structures of common elements. **Physical Review**, v. 17, p. 571–587, 1921.

IGLESIA, E. Bifunctional pathways in catalysis by solid acids and bases. **Catalysis Today**, v. 38, p. 339–360, 1997.

IIZUKA, T.; FUJIE, S.; USHIKUBO, T.; CHEN, Z.; TANABE, K. Esterification of acrylic acid with methanol over niobic acid catalyst. **Applied Catalysis**, v. 28, p. 1–5, 1986.

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

JANKOVIĆ, B.; ADNADEVIĆ, B.; MENTUS, S. The kinetic study of temperature-programmed reduction of nickel oxide in hydrogen atmosphere. **Chemical Engineering Science**, v. 63, n. 3, p. 567–575, 2008.

JASIK, A.; WOJCIESZAK, R.; MONTEVERDI, S.; ZIOLEK, M.; BETTAHAR, M. M. Study of nickel catalysts supported on Al_2O_3 , SiO_2 or Nb_2O_5 oxides. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 242, n. 1–2, p. 81–90, 2005.

JEHNG, J.-M.; WACHS, I. E. The molecular catalysts structures and reactivity of supported niobium oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 8, p. 37–55, 1990.

JEHNG, J.-M.; WACHS, I. E. Molecular structures of supported niobium oxide catalysts under in situ conditions. **Journal of Physical Chemistry**, v. 95, p. 7373–7379, 1991a.

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

JL, N.; ZHANG, T.; ZHENG, M.; WANG, A.; WANG, H.; WANG, X.; SHU, Y.; STOTTLEMYER, A. L.; CHEN, J. G. Catalytic conversion of cellulose into ethylene glycol over supported carbide catalysts. **Catalysis Today**, v. 147, p. 77–85, 2009.

JONES, A.; MCNICOL, B. D. **Temperature-programmed reduction for solid materials characterization**. New York: Marcel Dekker, 1986. 199 p.

KAMM, B.; KAMM, M. Principles of biorefineries. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 64, p. 137–145, 2004a.

KAMM, B.; KAMM, M. Biorefinery-systems. **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**, v. 18, n. 1, p. 1–6, 2004b.

KARIM, W.; SPREAFICO, C.; KLEIBERT, A.; GOBRECHT, J.; VANDEVONDELE, J.; EKINCI, Y.; VAN BOKHOVEN, J. A. Catalyst support effects on hydrogen spillover. **Nature**, v. 541, n. 7635, p. 68–71, 2017.

KASAKOV, S.; SHI, H.; CAMAIONI, D. M.; ZHAO, C.; BARÁTH, E.; JENTYS, A.; LERCHER, J. A. Reductive deconstruction of organosolv lignin catalyzed by zeolite supported nickel nanoparticles. **Green Chemistry**, v. 17, p. 5079–5090, 2015.

KEJUN, Z.; XIANZHANG, Z.; ZHANPENG, J. A thermodynamic calculation of the Ni-Nb phase diagram. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 179, n. 1–2, p. 177–185, 1992.

KHAMMAN, O.; LAOSIRITAWORN, Y.; YIMNIRUN, R.; ANANTA, S. Effect of vibro-milling time and calcination condition on phase formation and particle size of nickel niobate nanopowders. **Ceramics International**, v. 35, p. 177–180, 2009.

KIKUCHI, E.; INO, T.; ITO, N.; MORITA, Y. Hydrocarbons and hydrogen over transition metal catalysts (Part 1) summary. **Bulletin of the Japan Petroleum Institute**, v. 18, n. 2, p. 139–145, 1976.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P.; BOHN, A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie, International Edition**, v. 44, p. 3358–3393, 2005.

KO, E. I.; HUPP, J. M.; ROGAN, F. H.; WAGNER, N. J. Preparation, reduction, and chemisorption behavior of niobia-supported nickel catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 84, n. 1, p. 85–94, 1983.

KO, E. I.; WEISSMAN, J. G. Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior. **Catalysis Today**, v. 8, n. 1, p. 27–36, 1990.

KOBAYASHI, H.; KOMANOYA, T.; GUHA, S. K.; HARA, K.; FUKUOKA, A. Conversion of cellulose into renewable chemicals by supported metal catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 409–410, p. 13–20, 2011.

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. Structural studies of bulk to nanosize niobium oxides with correlation to their acidity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, p. 12670–12680, 2017.

LEAL, G. F.; MOYA, S. F.; MEIRA, D. M.; BARRETT, D. H.; TEIXEIRA-NETO, E.; CURVELO, A. A. S.; TEIXEIRA DA SILVA, V.; RODELLA, C. B. Promotion effects of Pd on tungsten carbide catalysts: physiochemical properties and cellulose conversion performance. **RSC Advances**, v. 6, n. 90, p. 87756–87766, 2016.

LEITE, E. R.; VILA, C.; BETTINI, J.; LONGO, E. Synthesis of niobia nanocrystals with controlled morphology. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 37, p. 18088–18090, 2006.

LEWANDOWSKA, A.; MONTEVERDI, S.; BETTAHAR, M.; ZIOLEK, M. MCM-41 mesoporous molecular sieves supported nickel—physico-chemical properties and catalytic activity in hydrogenation of benzene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 188, p. 85–95, 2002.

LI, C.; ZHAO, X.; WANG, A.; HUBER, G. W.; ZHANG, T. Catalytic transformation of lignin for the production of chemicals and fuels. **Chemical Reviews**, v. 115, p. 11559–11624, 2015.

LIANG, G.; CHENG, H.; LI, W.; HE, L.; YU, Y.; ZHAO, F. Selective conversion of microcrystalline cellulose into hexitols on nickel particles encapsulated within ZSM-5 zeolite. **Green Chemistry**, v. 14, n. 8, p. 2146, 2012.

- LIANG, G.; HE, L.; CHENG, H.; LI, W.; LI, X.; ZHANG, C.; YU, Y.; ZHAO, F. The hydrogenation/dehydrogenation activity of supported Ni catalysts and their effect on hexitols selectivity in hydrolytic hydrogenation of cellulose. **Journal of Catalysis**, v. 309, p. 468–476, 2014.
- LIANG, G.; WU, C.; HE, L.; MING, J.; CHENG, H.; ZHUO, L.; ZHAO, F. Selective conversion of concentrated microcrystalline cellulose to isosorbide over Ru/C catalyst. **Green Chemistry**, v. 13, p. 839, 2011.
- LIN, S. Y.; DENCE, C. W. **Methods in lignin chemistry**. Berlim: Springer, 1992. 578 p.
- LIU, D.; YUAN, P.; LIU, H.; CAI, J.; TAN, D.; HE, H.; ZHU, J.; CHEN, T. Quantitative characterization of the solid acidity of montmorillonite using combined FTIR and TPD based on the NH₃ adsorption system. **Applied Clay Science**, v. 80–81, p. 407–412, 2013.
- LIU, H.; GAO, N.; LIAO, M.; FANG, X. Hexagonal-like Nb₂O₅ nanoplates-based photodetectors and photocatalyst with high performances. **Scientific Reports**, v. 5, p. 7716, 2015.
- LIU, J.-Y.; SU, W.-N.; RICK, J.; YANG, S.-C.; PAN, C.-J.; LEE, J.-F.; CHEN, J.-M.; HWANG, B.-J. Rational design of ethanol steam reforming catalyst based on analysis of Ni/La₂O₃ metal-support interactions. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, p. 3449–3456, 2016.
- LOWELL, S.; SHIELDS, J. E.; THOMAS, M. A.; THOMMES, M. **Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density**. Dordrecht: Kluwer Academic, 2003. 347 p.
- LYND, L. R.; CRUZ, C. H. B. Make way for ethanol. **Science**, v. 330, p. 1176–1177, 2010.
- MARTIN, G. A.; MIRODATOS, C.; PRALIAUD, H. Chemistry of silica-supported catalyst: preparation, activation and reduction. **Applied Catalysis**, v. 1, p. 367–382, 1981.
- MATSUBU, J. C.; ZHANG, S.; DERITA, L.; MARINKOVIC, N. S.; CHEN, J. G.; GRAHAM, G. W.; PAN, X.; CHRISTOPHER, P. Adsorbate-mediated strong metal-support interactions in oxide-supported Rh catalysts. **Nature Chemistry**, v. 9, n. 2, p. 120–127, 2017.
- MAURER, S. M.; KO, E. I. Structural and acidic characterization of niobia aerogels. **Journal of Catalysis**, v. 135, n. 1, p. 125–134, 1992.
- MAURER, S. M.; NG, D.; KO, E. I. Structural and acidic properties of aerogels of niobia, niobia/silica, and niobia/titania. **Catalysis Today**, v. 16, p. 319–331, 1993.
- NAKAJIMA, K.; BABA, Y.; NOMA, R.; KITANO, M.; KONDO, J.; HAYASHI, S.; HARA, M. Nb₂O₅.nH₂O as a heterogeneous catalyst with water-tolerant Lewis acid sites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, p. 4224, 2011.

NAKAJIMA, K.; HIRATA, J.; KIM, M.; GUPTA, N. K.; MURAYAMA, T.; YOSHIDA, A.; HIYOSHI, N.; FUKUOKA, A.; UEDA, W. Facile formation of lactic acid from a triose sugar in water over niobium oxide with a deformed orthorhombic phase. **ACS Catalysis**, v. 8, n. 1, p. 283–290, 2018.

NASH, C. P.; RAMANATHAN, A.; RUDDY, D. A.; BEHL, M.; GJERSING, E.; GRIFFIN, M.; ZHU, H.; SUBRAMANIAM, B.; SCHAIDLE, J. A.; HENSLEY, J. E. Mixed alcohol dehydration over Brønsted and Lewis acidic catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 510, p. 110–124, 2016.

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

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

OOMS, R.; DUSSELIÉ, M.; GEBOERS, J. A.; OP DE BEEK, B.; VERHAEVEN, R.; GOBECHIYA, E.; MARTENS, J. A.; REDL, A.; SELS, B. F. Conversion of sugars to ethylene glycol with nickel tungsten carbide in a fed-batch reactor: high productivity and reaction network elucidation. **Green Chemistry**, v. 16, p. 695–707, 2014.

PALKOVITS, R.; TAJVIDI, K.; PROCELEWSKA, J.; RINALDI, R.; RUPPERT, A. Hydrogenolysis of cellulose combining mineral acids and hydrogenation catalysts. **Green Chemistry**, v. 12, n. 6, p. 972, 2010.

PARTHASARATHI, R.; ROMERO, R. A.; REDONDO, A.; GNANAKARAN, S. Theoretical study of the remarkably diverse linkages in lignin. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 2, n. 20, p. 2660–2666, 2011.

PÂRVULESCU, V.; RUWET, M.; GRANGE, P.; PÂRVULESCU, V. I. Preparation, characterisation and catalytic behaviour of cobalt-niobia catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 135, n. 1, p. 75–88, 1998.

PEREGO, C.; VILLA, P. Catalyst preparation methods. **Catalysis Today**, v. 34, p. 281–305, 1997.

PHAM, H. N.; PAGAN-TORRES, Y. J.; SERRANO-RUIZ, J. C.; WANG, D.; DUMESIC, J. A.; DATYE, A. K. Improved hydrothermal stability of niobia-supported Pd catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 397, n. 1–2, p. 153–162, 2011.

PITTMAN, R. M.; BELL, A. T. Raman studies of the structure of Nb₂O₅/TiO₂. **Journal of Physical Chemistry**, v. 97, p. 12178–12185, 1993.

PONCELET, G.; JACOBS, P. A.; DELMON, B.; GRANGE, P. **Preparation of catalysts II: scientific bases for the preparation of heterogeneous catalysts**. Amsterdam: Elsevier Science, 1977. 761 p.

PRALIAUD, H.; MARTIN, G. A. Evidence of a strong metal-support interaction and of Ni-Si alloy formation in silica-supported nickel catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 72, p. 394–396, 1981.

- RAGAUSKAS, A. J.; BECKHAM, G. T.; BIDDY, M. J.; CHANDRA, R.; CHEN, F.; DAVIS, M. F.; DAVISON, B. H.; DIXON, R. A.; GILNA, P.; KELLER, M.; LANGAN, P.; NASKAR, A. K.; SADDLER, J. N.; TSCHAPLINSKI, T. J.; TUSKAN, G. A.; WYMAN, C. E. Lignin valorization: improving lignin processing in the biorefinery. **Science**, v. 344, n. 6185, p. 709–719, 2014.
- RAGAUSKAS, A. J.; WILLIAMS, C. K.; DAVISON, B. H.; BRITOVSEK, G.; CAIRNEY, J.; ECKERT, C. A.; FREDERICK, W. J.; HALLETT, J. P.; LEAK, D. J.; LIOTTA, C. L.; MIELENZ, J. R.; MURPHY, R.; TEMPLER, R.; TSCHAPLINSKI, T. The path forward for biofuels and biomaterials. **Science**, v. 311, n. 5760, p. 484–489, 2006.
- RINALDI, R. **Catalytic hydrogenation for biomass valorization**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2015. 310 p.
- RINALDI, R.; JASTRZEBSKI, R.; CLOUGH, M. T.; RALPH, J.; KENNEMA, M.; BRUIJNINCX, P. C. A.; WECKHUYSEN, B. M. Paving the way for lignin valorisation: recent advances in bioengineering, biorefining and catalysis. **Angewandte Chemie, International Edition**, v. 55, n. 29, p. 8164–8215, 2016.
- RINALDI, R.; SCHÜTH, F. Acid hydrolysis of cellulose as the entry point into biorefinery schemes. **ChemSusChem**, v. 2, n. 12, p. 1096–1107, 2009a.
- RINALDI, R.; SCHÜTH, F. Design of solid catalysts for the conversion of biomass. **Energy & Environmental Science**, v. 2, p. 610, 2009b.
- RODELLA, C. B.; BARRETT, D. H.; MOYA, S. F.; FIGUEROA, S. J. A.; PIMENTA, M. T. B.; CURVELO, A. A. S.; TEIXEIRA DA SILVA, V. Physical and chemical studies of tungsten carbide catalysts: effects of Ni promotion and sulphonated carbon. **RSC Advances**, v. 5, n. 30, p. 23874–23885, 2015.
- ROSATELLA, A. A.; SIMEONOV, S. P.; FRADE, R. F. M.; AFONSO, C. A. M. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: biological properties, synthesis and synthetic applications. **Green Chemistry**, v. 13, n. 4, p. 754, 2011.
- SAVOVA, B.; LORIDANT, S.; FILKOVA, D.; MILLET, J. M. M. Ni-Nb-O catalysts for ethane oxidative dehydrogenation. **Applied Catalysis A: General**, v. 390, n. 1–2, p. 148–157, 2010.
- SCHÄFER, H.; GRUEHN, R.; SCHULTE, F. The modifications of niobium pentoxide. **Angewandte Chemie, International Edition**, v. 5, n. 1, p. 40–52, 1966.
- SERGEEV, A. G.; HARTWIG, J. F. Selective, nickel-catalyzed hydrogenolysis of aryl ethers. **Science**, v. 332, n. June, p. 439–444, 2011.
- SERRANO-RUIZ, J. C.; BRADEN, D. J.; WEST, R. M.; DUMESIC, J. A. Conversion of cellulose to hydrocarbon fuels by progressive removal of oxygen. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 100, n. 1–2, p. 184–189, 2010.

SERRANO-RUIZ, J. C.; LUQUE, R.; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A. Transformations of biomass-derived platform molecules: from high added-value chemicals to fuels via aqueous-phase processing. **Chemical Society Reviews**, v. 40, p. 5266, 2011.

SHALVOY, R. B.; DAVIS, B. H.; REUCROFT, P. J. Studies of the metal-support interaction in coprecipitated nickel on alumina methanation catalysts using x-ray photoelectron spectroscopy. **Surface and Interface Analysis**, v. 2, n. 1, p. 11–16, 1980.

SHAO, Y.; XIA, Q.; DONG, L.; LIU, X.; HAN, X.; PARKER, S. F.; CHENG, Y.; DAEMEN, L. L.; RAMIREZ-CUESTA, A. J.; YANG, S.; WANG, Y. Selective production of arenes via direct lignin upgrading over a niobium-based catalyst. **Nature Communications**, v. 8, p. 1–9, 2017.

SHUTTLEWORTH, P. S.; DE BRUYN, M.; PARKER, H. L.; HUNT, A. J.; BUDARIN, V. L.; MATHARU, A. S.; CLARK, J. H. Applications of nanoparticles in biomass conversion to chemicals and fuels. **Green Chemistry**, v. 16, p. 573, 2014.

SUGANUMA, S.; NAKAJIMA, K.; KITANO, M.; YAMAGUCHI, D.; KATO, H.; HAYASHI, S.; HARA, M. Hydrolysis of cellulose by amorphous carbon bearing SO₃H, COOH, and OH groups. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 38, p. 12787–12793, 2008.

TANABE, K. Catalytic application of niobium compounds. **Catalysis Today**, v. 78, p. 65–77, 2003.

TAUSTER, S. J.; FUNG, S. C. Strong metal-support interactions: occurrence among the binary oxides of Groups IIA-VB. **Journal of Catalysis**, v. 55, p. 29–35, 1978.

TAUSTER, S. J.; FUNG, S. C.; GARTEN, R. L. Strong metal-support interactions. Group 8 noble metals supported on TiO₂. **Journal of the American Chemical Society**, v. 100, n. 1, p. 170–175, 1978.

TEWARI, Y. B.; GOLDBERG, R. N. Thermodynamics of the conversion of aqueous glucose to fructose. **Journal of Solution Chemistry**, v. 13, n. 8, p. 523–547, 1984.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

TWEEDIE, V. L.; BARRON, B. G. Hydrogenolysis by metal hydrides. II. Hydrogenolysis of aryl vinyl ethers by lithium aluminum hydride. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 25, n. 11, p. 2023–2026, 1960.

TWEEDIE, V. L.; CUSCURIDA, M. Hydrogenolysis by metal hydrides I. Hydrogenolysis of aryl allyl ethers by lithium aluminum hydride. **Journal of the American Chemical Society**, v. 79, n. 20, p. 5463–5466, 1957.

UCHIJIMA, T. SMSI effect in some reducible oxides including niobia. **Catalysis Today**, v. 28, n. 1–2, p. 105–117, 1996.

- USHIKUBO, T.; KOIKE, Y.; WADA, K.; XIE, L.; WANG, D.; GUO, X. Study of the structure of niobium oxide by X-ray absorption fine structure and surface science techniques. **Catalysis Today**, v. 28, n. 1–2, p. 59–69, 1996.
- UTOH, S.; HIRATA, T.; ODA, H.; YOKOKAWA, C. Studies on the catalysts for coal liquefaction, I. Specific behaviours of various catalysts in the hydrogenolysis of model compounds. **Fuel Processing Technology**, v. 14, p. 221–229, 1986.
- VAN DE VYVER, S.; GEBOERS, J.; SCHUTYSER, W.; DUSSELIER, M.; ELOY, P.; DORNEZ, E.; SEO, J. W.; COURTIN, C. M.; GAIGNEAUX, E. M.; JACOBS, P. A.; SELS, B. F. Tuning the acid/metal balance of carbon nanofiber-supported nickel catalysts for hydrolytic hydrogenation of cellulose. **ChemSusChem**, v. 5, n. 8, p. 1549–1558, 2012.
- VAN DEN BOSCH, S.; SCHUTYSER, W.; VANHOLME, R.; DRIESSEN, T.; KOELEWIJN, S.-F.; RENDERS, T.; DE MEESTER, B.; HUIJGEN, W. J. J.; DEHAEN, W.; COURTIN, C. M.; LAGRAIN, B.; BOERJAN, W.; SELS, B. F. Reductive lignocellulose fractionation into soluble lignin-derived phenolic monomers and dimers and processable carbohydrate pulps. **Energy & Environmental Science**, v. 8, n. 6, p. 1748–1763, 2015.
- VAN DUZEE, E. M.; ADKINS, H. Hydrogenation and hydrogenolysis of ethers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 57, n. 1, p. 147–151, 1935.
- VILCOCQ, L.; CASTILHO, P. C.; CARVALHEIRO, F.; DUARTE, L. C. Hydrolysis of oligosaccharides over solid acid catalysts: a review. **ChemSusChem**, v. 7, p. 1010–1019, 2014.
- WANG, L.; XIAO, F.-S. Nanoporous catalysts for biomass conversion. **Green Chemistry**, v. 17, p. 24–39, 2015.
- WANG, X.; RINALDI, R. Solvent effects on the hydrogenolysis of diphenyl ether with raney nickel and their implications for the conversion of lignin. **ChemSusChem**, v. 5, n. 8, p. 1455–1466, 2012.
- WANG, X.; RINALDI, R. Bifunctional Ni catalysts for the one-pot conversion of organosolv lignin into cycloalkanes. **Catalysis Today**, v. 269, p. 48–55, 2016.
- WEEKS, M. E. The discovery of the elements. VII. Columbium, tantalum, and vanadium. **Journal of Chemical Education**, v. 9, n. 5, p. 863–884, 1932.
- WOJCIESZAK, R.; JASIK, A.; MONTEVERDI, S.; ZIOLEK, M.; BETTAHAR, M. M. Nickel niobia interaction in non-classical Ni/Nb₂O₅ catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 256, n. 1–2, p. 225–233, 2006.
- WONG, T. M. **Niobium**: properties, production and applications. Nova York: Nova Science Publishers, 2011. 443 p.
- WU, Z.; GE, S.; REN, C.; ZHANG, M.; YIP, A.; XU, C. Selective conversion of cellulose into bulk chemicals over Brønsted acid-promoted ruthenium catalyst: one-pot vs. sequential process. **Green Chemistry**, v. 14, p. 3336–3343, 2012.

XIA, Q. N.; CUAN, Q.; LIU, X. H.; GONG, X. Q.; LU, G. Z.; WANG, Y. Q. Pd/NbOPO₄ multifunctional catalyst for the direct production of liquid alkanes from aldol adducts of furans. **Angewandte Chemie, International Edition**, v. 53, n. 37, p. 9755–9760, 2014.

YABUSHITA, M.; KOBAYASHI, H.; FUKUOKA, A. Catalytic transformation of cellulose into platform chemicals. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 145, p. 1–9, 2014.

YAMAGUCHI, T.; NISHIMICHI, C. Olefin-aldehyde condensation reaction on solid acids. **Catalysis Today**, v. 16, n. 3–4, p. 555–562, 1993.

YOUNKER, J. M.; BESTE, A.; BUCHANAN, A. C. Computational study of bond dissociation enthalpies for substituted β -O-4 lignin model compounds. **ChemPhysChem**, v. 12, n. 18, p. 3556–3565, 2011.

YUE, H.; ZHAO, Y.; MA, X.; GONG, J. Ethylene glycol: properties, synthesis, and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 11, p. 4218, 2012.

ZAHEER, M.; HERMANNSDÖRFER, J.; KRETSCHMER, W. P.; MOTZ, G.; KEMPE, R. Robust heterogeneous nickel catalysts with tailored porosity for the selective hydrogenolysis of aryl ethers. **ChemCatChem**, v. 6, n. 1, p. 91–95, 2014.

ZAHEER, M.; KEMPE, R. Catalytic hydrogenolysis of aryl ethers: a key step in lignin valorization to valuable chemicals. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 3, p. 1675–1684, 2015.

ZAKZESKI, J.; BRUIJNINCX, P. C. A.; JONGERIUS, A. L.; WECKHUYSEN, B. M. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. **Chemical Reviews**, v. 110, p. 3552–3599, 2010.

ZHANG, Y.; WANG, J.; LI, X.; LIU, X.; XIA, Y.; HU, B.; LU, G.; WANG, Y. Direct conversion of biomass-derived carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural over water-tolerant niobium-based catalysts. **Fuel**, v. 139, p. 301–307, 2015.

ZHAO, C.; KOU, Y.; LEMONIDOU, A. A.; LI, X.; LERCHER, J. A. Highly selective catalytic conversion of phenolic bio-oil to alkanes. **Angewandte Chemie, International Edition**, v. 48, n. 22, p. 3987–3990, 2009.

ZHAO, C.; KOU, Y.; LEMONIDOU, A. A.; LI, X.; LERCHER, J. A. Hydrodeoxygenation of bio-derived phenols to hydrocarbons using RANEY[®] Ni and Nafion/SiO₂ catalysts. **Chemical Communications**, v. 46, n. 3, p. 412–414, 2010.

ZHAO, C.; LERCHER, J. A. Upgrading pyrolysis oil over Ni/HZSM-5 by cascade reactions. **Angewandte Chemie**, v. 124, p. 6037–6042, 2012.

ZHAO, Y.; ELEY, C.; HU, J.; FOORD, J. S.; YE, L.; HE, H.; TSANG, S. C. E. Shape-dependent acidity and photocatalytic activity of Nb₂O₅ nanocrystals with an active TT (001) surface. **Angewandte Chemie, International Edition**, v. 51, n. 16, p. 3846–3849, 2012.

ZHENG, M.; PANG, J.; SUN, R.; WANG, A.; ZHANG, T. Selectivity control for cellulose to diols: dancing on the eggs. **ACS Catalysis**, v. 7, n. 3, p. 1939–1954, 2017.

ZIOLEK, M. Niobium-containing catalysts—the state of the art. **Catalysis Today**, v. 78, n. 1–4, p. 47–64, 2003.

ZUGENMAIER, P. Conformation and packing of various crystalline cellulose fibers. **Progress in Polymer Science**, v. 26, p. 1341–1417, 2001.

Apêndices

Apêndice A – Curva Analítica TPD-NH₃

Para quantificação da acidez total de Nb₂O₅ por dessorção de NH₃ à temperatura programada foi construída uma curva analítica (Figura A.1) pela injeção de quantidades conhecidas de amônia e calculada a área sob cada pico do sinal de NH₃ em função do tempo.

Figura A.1 - Curva analítica para quantificação de amônia.

Fonte: Autoria própria.

Apêndice B – Determinação Titrimétrica do Ponto Isoelétrico de Nb_2O_5

Experimental

Titulações ácido-base de suspensões das partículas de nióbia foram realizadas para determinar o ponto isoelétrico das partículas. As medidas foram feitas em um equipamento ZetaSizer Nano (MPT-2 Autotitrator), em uma cela do tipo DTS 1060. Foram utilizadas soluções $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl e NaOH como titulantes.

Resultados e Discussão

Antes de se iniciar o processo de DP de Ni em Nb_2O_5 foi determinado o ponto isoelétrico (PI) do suporte para se garantir que esse método é adequado para esse material. As medidas foram feitas apenas com o suporte Nb(HB) calcinado a 400 e 550°C. A Figura B.1 apresenta as curvas de titulação com fit sigmoidal das suspensões das amostras Nb(HB)400 e Nb(HB)550.

Figura B.1 - Curvas de titulação de A) Nb(HB)400 e B) Nb(HB)550.

O procedimento de DP por evaporação de amônia foi conduzido em pH em torno de 10,5, que está bastante acima do PI de ambos os suportes (2,6 e 3,8 para Nb(HB)400 e Nb(HB)550, respectivamente). Assim, a deposição do metal na nióbia pelo método de deposição-precipitação deverá ser conduzido de maneira satisfatória.

Apêndice C – Quantificação de Ni depositado em Nb₂O₅

A quantificação de Ni depositado em Nb₂O₅ foi feita de maneira indireta por espectroscopia UV-Vis das espécies de Ni em solução após o processo de DP. Foi construída uma curva analítica para quantificação das espécies de níquel residual no sobrenadante das deposições, apresentada na Figura C.1.

Figura C.1 – A) Espectros eletrônicos UV-Vis das soluções padrão e B) respectiva curva analítica.

Fonte: Autoria própria.

Comparativamente aos resultados de UV-Vis dos sobrenadantes de deposição, foi feita a quantificação de Ni nos catalisadores Ni/Nb₂O₅ por Espectrometria de Emissão Atômica por ICP-MS. As medidas foram realizadas em um espectrômetro 7900 ICP-MS (Agilent). Para as análises, cerca de 5 mg de catalisador foi suspenso em HNO₃ (10 mL, > 68%, Fisher Chemical) e feita a digestão por irradiação de micro ondas a 200°C por 15 min utilizando um micro ondas CEM MARS6. Após digestão, uma alíquota de solução (0,1 mL) foi diluída 100 vezes em água deionizada (9,9 mL).

Os resultados obtidos pelas duas técnicas foram concordantes e estão apresentados na Tabela C.1. Além disso, foi observado que não houve lixiviação do Ni suportado em Nb(HT) após 5 ciclos de reação de HDO de EDF.

Tabela C.1 - Quantificação por ICP e UV-Vis de Ni nos catalisadores Ni/Nb₂O₅

Catalisador	Quantidade de Ni (%)	
	ICP	UV-Vis
5% Ni/Nb(HB)	3,9	4,7
10% Ni/Nb(HB)	8,9	9,9
15% Ni/Nb(HB)	14,5	14,7
25% Ni/Nb(HB)	22,4	24,9
5% Ni/Nb(HT)	4,8	4,7
10% Ni/Nb(HT)	9,4	9,7
15% Ni/Nb(HT)	13,9	14,8
25% Ni/Nb(HT)	23,8	24,1
15% Ni/Nb(HT) após teste de reciclagem com EDF	15,7	----

Apêndice D – Cálculo de α por Oxidação à Temperatura Programada

O grau de redução (α) dos catalisadores Ni/Nb₂O₅ foi calculado a partir dos eventos térmicos de perda de massa (Δm) da curva TG dos materiais em atmosfera oxidante. Foram utilizados dois eventos térmicos para o cálculo, o de perda de umidade e o de oxidação do metal, tal como apresentado na Figura D.1 para a amostra 10% Ni/Nb(HT)-100%H₂320.

Figura D. 1 – Curvas TG/DTG de 10% Ni/Nb(HT)-100%H₂320 durante experimento de TPO.

Fonte: Autoria própria.

A reação de oxidação do níquel metálico pode ser descrita pela equação a seguir:

Numa reação de 1 mol de Ni ($MM_{Ni} = 58,69 \text{ g mol}^{-1}$) com 0,5 mol de O₂ ($MM_{O_2} = 16,00 \text{ g mol}^{-1}$) produzindo 1 mol de NiO, temos um aumento de massa da espécie de níquel de 27,26%. Assim, para uma amostra na qual se tem 100% de níquel metálico, o ganho de massa numa oxidação completa do material seria de 27,26%.

Para o exemplo da amostra 10% Ni/Nb(HT)-100%H₂320 apresentado na Figura D.1 acima, a quantidade total de níquel foi 9,7% de níquel (determinado por análise de UV-Vis do sobrenadante residual do procedimento de deposição) em relação a massa total da amostra. Considerando que todo este níquel estivesse na forma metálica, o máximo ganho de massa que poderia ser observado durante o processo de oxidação (evento II da curva TG) seria de:

Para 100% Ni ----- $\Delta m = 27,26\%$

Para 9,7% Ni ----- $\Delta m = x \%$

Logo, $x = 2,64\%$.

Experimentalmente foi observado um ganho de massa de $1,44\%$ (com base na massa seca da amostra). A partir disso, pode-se calcular a porcentagem de Ni^0 na amostra da seguinte forma:

$$\begin{aligned} 9,7\% Ni^0 & \text{-----} \text{Ganharia } 2,64\% \text{ de massa} \\ \% Ni^0 = y & \text{-----} \text{Para um ganho de } 1,44\% \end{aligned}$$

Então, $y = 5,29\%$ de Ni^0 .

Uma vez que se sabe a porcentagem total de Ni na amostra, e a porcentagem de Ni^0 , o grau de redução α é calculado por:

$$\alpha = \left(\frac{\%Ni^0}{\%Ni_{total}} \right) = \frac{5,29}{9,70} = 0,55$$

Então, $\alpha = 0,55$ para $10\% Ni/Nb(HT)-100\%H_2320$.

A Tabela D.1 apresenta os resultados de perda/ganho de massa de todos os catalisadores Ni/Nb_2O_5 utilizados nesse trabalho e os respectivos valores de α calculado.

Tabela D.1 - Resultados de perda/ganho de massa de Ni/Nb_2O_5 medidos por TGA, porcentagens de Ni total e Ni^0 e resultado calculado do grau de redução

Amostra	$\Delta m (\%)$			% Ni	% Ni^0	α
	Umidade	Oxidação	Oxidação (base seca)			
5% Ni/Nb(HB)-5%H_2320	-1,61	+0,39	+0,40	4,80	1,45	0,30
10% Ni/Nb(HB)-5%H_2320	-1,46	+1,31	+1,33	9,73	4,88	0,50
5% Ni/Nb(HB)-5%H_2360	-1,60	+0,46	+0,47	4,80	1,71	0,36
5% Ni/Nb(HB)-100%H_2320	-1,91	+0,31	+0,32	4,80	1,16	0,24
10% Ni/Nb(HB)-100%H_2320	-1,52	+1,20	+1,22	9,73	4,47	0,46
15% Ni/Nb(HB)-100%H_2320	-1,00	+1,89	+1,91	14,41	7,00	0,49
25% Ni/Nb(HB)-100%H_2320	-0,70	+2,74	+2,76	24,86	10,12	0,41
5% Ni/Nb(HB)-100%H_2360	-1,36	+0,47	+0,48	4,80	1,75	0,36
5% Ni/Nb(HT)-100%H_2320	-3,35	+0,58	+0,60	4,71	2,20	0,47
10% Ni/Nb(HT)-100%H_2320	-2,17	+1,41	+1,44	9,68	5,29	0,55
15% Ni/Nb(HT)-100%H_2320	-2,03	+2,48	+2,53	14,82	9,29	0,63
25% Ni/Nb(HT)-100%H_2320	-2,79	+3,3	+3,39	24,06	12,45	0,52

Apêndice E – Composição das Misturas Reacionais das Reações de HDO de Éter difenílico a 160°C

As Figuras E.1 e E.2 apresentam a composição química das misturas das reações de HDO de EDF a 160°C.

Figura E. 1 - Composição da mistura reacional das reações de HDO de éter difenílico catalisada por A) 5%Ni/Nb(HB); B) 10%Ni/Nb(HB); C) 15%Ni/Nb(HB); D) 25%Ni/Nb(HB).

Fonte: Autoria própria.

Figura E. 2 - Composição da mistura reacional das reações de HDO de éter difenílico catalisada por A) 5%Ni/Nb(HT); B) 10%Ni/Nb(HT); C) 15%Ni/Nb(HT); D) 25%Ni/Nb(HT).

Fonte: Autoria própria.

Apêndice F – Análise de Produtos do Teste de Reciclagem de 15% Ni/Nb(HT) de HDO de Lignina

Tabela F. 1 - Análise semi-quantitativa de produtos (% em massa) de teste de reciclagem de 15% Ni/Nb(HT) na reação de HDO de lignina

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
	R ₁ : H	R ₁ : OH		R ₁ : H	R ₁ : OH		R ₁ =R ₂ : H	R ₁ =R ₂ : OCH ₃		R ₁ =R ₂ : H	R ₁ : H; R ₂ : OCH ₃	R ₁ =R ₂ : OCH ₃	R ₁ =R ₂ : H	R ₁ : H; R ₂ : OCH ₃	R ₁ =R ₂ : OCH ₃	R ₁ : H; R ₂ : OCH ₃	R ₁ =R ₂ : OCH ₃	R ₁ : H; R ₂ : OCH ₃	R ₁ =R ₂ : OCH ₃
Lignina	0	0	0,7	0	0	0,6	2,8	0,2	0,2	0,5	0,6	1,3	0,2	0,6	1,6	9,7	9,3	0	0
Ciclo 1	1,1	6,6	4,2	0,2	1,1	0,7	0	0,8	0,6	0,3	7,4	7,4	0	2,4	6,0	0	0,5	1,3	0,4
Ciclo 2	0	0,3	4,1	0,2	1,0	0,8	0	0,9	0,5	0,0	6,0	5,6	0,6	2,0	4,2	0	0	0,5	0,2

1 = Cicloexano; 2 = Cicloexanol; 3 = 4-Etil-cicloexanol; 4 = Propil-cicloexano; 5 = 4-Propil-cicloexanol; 6 = Cicloexil-propan-1-ol; 7 = Fenol; 8 = 2,6-Dimetóxi-fenol; 9 = 2,6-Dimetóxi-4-metil-fenol; 10 = 4-Etil-fenol; 11 = 2-Metóxi-4-etilfenol; 12 = 2,6-Dimetóxi-4-etilfenol; 13 = 4-Propilfenol; 14 = 2-Metóxi-4-propil-fenol; 15 = 2,6-Dimetóxi-4-propil-fenol; 16 = 4-(3-hidróxi-propil)-2-metóxi-fenol; 17 = 4-(3-hidróxi-propil)-2,6-dimetóxi-fenol; 18 = 4-Alil-2-metóxi-fenol; 19 = 4-Alil-2,6-dimetóxi-fenol.