



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Química

LETÍCIA FRANZO DE LIMA

**EFEITO DE TRATAMENTOS ÁCIDOS APLICADOS A CATALISADORES À BASE
DE NIÓBIO SOBRE O DESEMPENHO CATALÍTICO NA REAÇÃO DE
DESIDRATAÇÃO DA XILOSE A FURFURAL**

**EFFECT OF ACID TREATMENTS APPLIED TO NIOBIUM-BASED CATALYSTS
ON CATALYTIC PERFORMANCE IN THE DEHYDRATION REACTION OF
XYLOSE TO FURFURAL**

CAMPINAS
2020

LETÍCIA FRANZO DE LIMA

**EFEITO DE TRATAMENTOS ÁCIDOS APLICADOS A CATALISADORES À BASE
DE NIÓBIO SOBRE O DESEMPENHO CATALÍTICO NA REAÇÃO DE
DESIDRATAÇÃO DA XILOSE A FURFURAL**

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Raphael Soeiro Suppino

Co-orientadora: Dra. Silvia Fernanda Moya

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA TESE DEFENDIDA PELA ALUNA
LETÍCIA FRANZO DE LIMA, E ORIENTADA
PELO PROF. DR. RAPHAEL SOEIRO SUPPINO

CAMPINAS

2020

FICHA CATALOGRÁFICA

Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

L628e Lima, Leticia Franço de, 1989-
Efeito de tratamentos ácidos aplicados a catalisadores à base de nióbio sobre o desempenho catalítico na reação de desidratação da xilose a furfural / Leticia Franço de Lima. – Campinas, SP : [s.n.], 2020.

Orientador: Raphael Soeiro Suppino.
Coorientador: Silvia Fernanda Moya.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Xilose. 2. Desidratação. 3. Furfural. 4. Catálise heterogênea. 5. Nióbio. I. Suppino, Raphael Soeiro, 1984-. II. Moya, Silvia Fernanda. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Effect of acid treatments applied to niobium-based catalysts on catalytic performance in the dehydration reaction of xylose to furfural

Palavras-chave em inglês:

Xylose

Dehydration

Furfural

Heterogeneous catalysis

Niobium

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Doutora em Engenharia Química

Banca examinadora:

Raphael Soeiro Suppino [Orientador]

Marco André Fraga

Gustavo Paim Valença

Gustavo Doubek

João Batista Oliveira dos Santos

Data de defesa: 20-11-2020

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0003-1754-0399>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/5430633848933524>

Folha de Aprovação da Defesa de Tese de Doutorado defendida por Letícia Franzo de Lima em 20 de novembro de 2020 pela banca examinadora constituída pelos doutores.

Prof. Dr. Raphael Soeiro Suppino
Presidente e Orientador - FEQ / Unicamp
Videoconferência

Dr. Marco André Fraga
Instituto Nacional de Tecnologia
Videoconferência

Prof. Dr. Gustavo Paim Valença
FEQ / UNICAMP
Videoconferência

Prof. Dr. Gustavo Doubek
FEQ / UNICAMP
Videoconferência

Dr. João Batista Oliveira dos Santos
DEQ – UFSCar
Videoconferência

Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

AGRADECIMENTOS

Agradeço

A Deus, por estar sempre presente em minha vida e por me conceder mais esta conquista.

Aos meus pais, Gilberto e Neide, pelo apoio incondicional mesmo que isso custasse o nosso distanciamento geográfico, por acreditarem na minha capacidade e pelo amor e carinho ofertados a mim.

Ao meu irmão Pedro, pelo constante exemplo de vida, alegria, resiliência e de força de vontade.

Aos meus familiares que sempre estiveram presentes em minha vida ao longo desses mais de quatro anos.

Ao meu noivo Douglas por não me deixar duvidar da minha capacidade e estar ao meu lado em todos os momentos.

Aos queridos Elissandro, Gabriella, Geovani, Laise, Manu, Mariana, Maria Fernanda, Neto, Olívia, Thatianne e Thiago por todo apoio que me foi dado aqui em Campinas e pelos momentos de descontração que compartilhamos.

Aos demais amigos de Campinas e aos meus amigos distantes espalhados pelo Brasil, por cada dia que mostraram seu encorajamento mesmo que à distância, acreditando em mim e me dando forças para prosseguir.

Ao professor Dr. Raphael Soeiro Suppino e à Dra. Silvia Fernanda Moya pela orientação e oportunidade de desenvolvimento desta tese. Orientar é um trabalho complexo de guiar, encaminhar, conduzir e aprimorar o orientado. Tive uma enorme sorte em tê-los comigo nessa caminhada de aprimorar meus conhecimentos, sempre me cobrando, corrigindo, incentivando, valorizando e, principalmente, respeitando. Aprendi com meus pais o valor do professor e vocês foram exemplos de como quero ser como profissional.

Aos meus amigos de trabalho do Laboratório de Engenharia de Processos Catalíticos e Biorrefinarias (LEPCatBior) pela oportunidade de compartilharmos uns com os outros muito mais do que apenas conhecimentos acadêmicos. Em especial ao meu colega Diogo, parceiro de publicações: obrigada pelas horas de discussão científica, por termos acompanhado um ao outro nas novas descobertas ao longo desses anos.

Às alunas de Iniciação Científica, Marina e Júlia (FAPESP Processo 2018/20532-0), que junto comigo depositaram tanto esforço na parte experimental.

Aos professores Dr. Italo Odone Mazali, Dr. Gustavo Paim Valença e Dr. Richard Landers e à professora Dra. Heloise de Oliveira Pastore pela colaboração direta, viabilizando algumas análises de caracterização.

Aos técnicos do Laboratório de Caracterização de Biomassa, Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) e também à Mara Medeiros dos Santos, Fernando Rodrigo Frederico, Érica Oliveira, Milene Heloisa Martins, Sônia Aparecida Marchetti Fanelli e Éder Valdir de Oliveira pelo grande apoio na realização das etapas experimentais.

Aos professores e funcionários da Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP pela colaboração direta e indireta no desenvolvimento deste trabalho.

Pelo suporte financeiro, agradeço ao Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes – Código de Financiamento 001), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ – Processos 142364/2016-9 e 431272/2018-2) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP – Processo 2018/20532-0). Esse trabalho também se encontra no escopo de projetos do Processo 2015/20630-4 da FAPESP.

À Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração pelo fornecimento do óxido de nióbio utilizado na minha pesquisa.

Ao Programa de Equipamentos Multiusuários 3 (FAPESP Processo 2009/054066-7) pela análise de Raman.

E a todos que, embora não citados, de uma forma ou outra contribuíram com este trabalho.

RESUMO

Tendo em vista os efeitos causados pelo uso intenso de fontes energéticas não renováveis, cada vez mais pesquisas vêm sendo realizadas para o aproveitamento de matérias-primas renováveis, como a biomassa. A desidratação catalítica da xilose advinda da biomassa lignocelulósica pode levar à formação de furfural, molécula-plataforma para novas rotas de obtenção de produtos químicos. Neste sentido, o presente estudo tem por objetivo avaliar o desempenho de catalisadores ácidos à base de nióbio na reação de desidratação da xilose para obtenção de furfural. Para tanto, foram testados a nióbia ácida e o Nb_2O_5 suportado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por impregnação úmida. Ambos foram também funcionalizados por meio de tratamento com H_3PO_4 ou HNO_3 . Todos os catalisadores foram calcinados previamente aos testes catalíticos que foram conduzidos em um reator Parr sob atmosfera inerte (40 bar de N_2). Foram testados como solventes a água e a mistura água/isopropanol 1:0,8 (v/v) e as reações foram conduzidas a 140 e 160 °C. Os catalisadores foram caracterizados por meio de análises de XRF, análises térmicas, DRX, adsorção de N_2 à -196 °C, espectroscopia Raman, FTIR, XPS, TPD- NH_3 e FTIR-Py. As caracterizações indicaram que todos os catalisadores são predominantemente não cristalinos e apresentaram área superficial específica entre 95 e 142 m^2/g , com exceção do P-NB-AL que teve uma drástica redução após o tratamento ácido (26 m^2/g). Tanto suporte como os catalisadores foram classificados como mesoporosos. As análises de Raman e FTIR permitiram identificar nos catalisadores não suportados as ligações entre nióbio e oxigênio referentes a estruturas distorcidas de NbO_6 , característicos da nióbia. Nos catalisadores P-NB e P-NB-AL foram identificadas ligações atribuídas à estrutura HPO_4^{2-} ancoradas após a quebra de ligações $\text{Nb}=\text{O}$. Por XPS, observou-se que nos catalisadores suportados foi formada uma segunda estrutura de nióbio além do Nb_2O_5 . Já nos catalisadores não suportados identificou-se Nb_2O_5 para todos e, em N-NB verificou-se também a formação de uma outra estrutura de nióbio. Os catalisadores sem tratamento ácido tiveram densidade total de sítios ácidos similar entre si. No entanto, NB-AL apresenta uma quantidade maior de sítios de força forte. Além disso, a fração dos sítios ácidos de Brønsted no NB foi cerca de 13 vezes maior que no NB-AL. Em relação ao desempenho reacional, todos os seis catalisadores mostraram-se ativos. Na reação com água a 160 °C, NB foi mais ativo que NB-AL no início da reação, mas foi observada maior conversão para NB-AL ao longo da reação, o que pode indicar desativação dos sítios ácidos do catalisador NB. Foi observada a presença de lioxose na reação com NB-AL, o que pode estar relacionado ao maior teor de sítios ácidos de Lewis deste sólido, contribuindo também para uma formação maior de huminas. Não houve diferença significativo em desempenho para os catalisadores tratados com HNO_3 . Já os tratados com H_3PO_4 mostraram-se menos ativos, porém muito mais seletivos e induziram menor formação de huminas, o que foi relacionado ao maior número de sítios ácidos de Brønsted. A taxa de conversão da xilose, bem como a seletividade a furfural foram menores nas reações a 140 °C do que nas realizadas a 160 °C. O uso de isopropanol no meio reacional proporcionou, de forma geral, maiores atividades e conversões finais, entretanto houve intensificação de reações paralelas. Em contrapartida, apontou-se que houve uma menor formação de huminas e maior solubilidade dos subprodutos, o que pode resultar em uma maior estabilidade aos catalisadores.

PALAVRAS-CHAVE: Xilose; Desidratação; Furfural; Catálise heterogênea; Nióbio; Alumina.

ABSTRACT

Considering the effects caused by the intense use of non-renewable energy sources, more research on how to use renewable raw materials, such as biomass, is needed. The catalytic dehydration of xylose from lignocellulosic biomass can lead to the formation of furfural, a platform molecule for new routes for obtaining chemical products, such as solvents, lubricants, among others. In this sense, the present study aims to evaluate the performance of acid niobium based catalysts in the dehydration of xylose to obtain furfural. Niobic acid and Nb_2O_5 supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ by wet impregnation were tested. Both were also functionalized through treatment with H_3PO_4 or HNO_3 . All catalysts were calcined prior to the catalytic tests that were conducted in a Parr reactor under an inert atmosphere (40 bar of N_2). Water and the mixture water/isopropanol 1:0.8 (v/v) system were tested as solvents and the reactions were conducted at 140 and 160 °C. The catalysts were characterized by XRF, thermal analysis, XRD, N_2 adsorption at -196 °C, Raman spectroscopy, FTIR, XPS, TPD- NH_3 and FTIR-Py. The characterizations indicated that all catalysts are predominantly non crystalline with specific surface area ranging from 95 to 142 m^2/g , with the exception of P-NB-AL, which presented a drastic decrease after acid treatment (26 m^2/g). Both support and catalysts were classified as mesoporous. The Raman and FTIR analyzes of the unsupported catalysts indicated bonding between niobium and oxygen referring to distorted NbO_6 structures, characteristic of niobium. In the P-NB and P-NB-AL catalysts, bonding attributed to the HPO_4^{2-} structure anchored after breaking $\text{Nb}=\text{O}$ bonds were identified. By XPS, it was observed that on the supported catalysts a second niobium structure was formed in addition to Nb_2O_5 . On the unsupported catalysts surfaces, Nb_2O_5 was identified and in N-NB, the formation of another niobium structure was also verified. The catalysts without acid treatment had similar total acid density. However, NB-AL has a larger number of strong force sites. In addition, the fraction of Brønsted acid sites in NB was about 13 times higher than in NB-AL. Regarding the reaction performance, all six catalysts were active. In the reaction with water at 160 °C, NB was more active than NB-AL at the beginning of the reaction, but a higher conversion was observed throughout the reaction for NB-AL, which may indicate the occurrence of deactivation of the acidic sites of the NB catalyst. The presence of lyxose was observed in the reaction with NB-AL and it may be related to its higher content of Lewis acid sites which also contributed to a higher formation of humins. No significant effect was induced by treating the catalysts with HNO_3 . In turn, the catalysts treated with H_3PO_4 was less active, but much more selective to furfural and less humins formation. These results were related to the higher number of Brønsted acid sites. The conversion rate of xylose, as well as selectivity to furfural, were lower in reactions at 140 °C than in those carried out at 160 °C. The use of isopropanol in the reaction medium led to, in general, higher activities and final conversions. Notwithstanding, there was an increase of parallel reactions. In turn, it was pointed out that there was a possible decrease on the formation of humins and higher solubility of the by-products, resulting in higher stability to the catalysts.

KEY-WORDS: Xylose; Dehydration; Furfural; Heterogeneous catalysis; Niobium; Alumina.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1: Ciclo de CO ₂ para combustíveis de origem fóssil e renovável.	29
Figura 2.2: Estrutura da biomassa lignocelulósica.	30
Figura 2.3: Reações e principais produtos que podem ser obtidos diretamente a partir da xilose.	33
Figura 2.4: Possíveis produtos químicos à base de furano com furfural como precursor.	35
Figura 2.5: Estequiometria da reação de desidratação da xilose a furfural.	36
Figura 2.6: Caminhos de reação para a conversão de xilose em furfural.	38
Figura 2.7: Mecanismo cíclico da desidratação da xilose.	41
Figura 2.8: Mecanismo acíclico da desidratação da xilose.	42
Figura 2.9: Desidratação da xilose a furfural e possíveis reações laterais.	43
Figura 2.10: Possível rota para as reações de (a) resinificação e (b) condensação.	44
Figura 2.11: Principais cossolventes usados na reação de desidratação da xilose a furfural.	45
Figura 2.12: Representação das interações entre isopropanol e furfural.	47
Figura 2.13: Compostos de nióbio usados em catálise heterogênea.	48
Figura 2.14: Possíveis estruturas apresentadas pelo óxido de nióbio.	49
Figura 4.1: Curvas da (a) análise termogravimétrica e de (b) calorimetria diferencial de varredura para NB, NB-AL e oxalato de nióbio amoniacal não calcinados.	66
Figura 4.2: Curvas da (a) análise termogravimétrica e de (b) calorimetria diferencial de varredura para NB, P-NB e N-NB calcinados.	68
Figura 4.3: Curvas da (a) análise termogravimétrica e de (b) calorimetria diferencial de varredura para NB-AL, P-NB-AL e N-NB-AL calcinados.	68
Figura 4.4: Digratogramas de raios X dos catalisadores NB, P-NB e N-NB.	70
Figura 4.5: Digratogramas de raios X dos catalisadores NB-AL, P-NB-AL e N-NB-AL e do suporte calcinado e não calcinado.	70
Figura 4.6: Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ das amostras NB, P-NB e N-NB.	71
Figura 4.7: Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ das amostras NB-AL, P-NB-AL e N-NB-AL.	72
Figura 4.8: Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ das amostras de suporte γ -Al ₂ O ₃ calcinado e não calcinado.	72

Figura 4.9: Espectros Raman dos catalisadores NB, P-NB e N-NB.....	75
Figura 4.10: Esquema proposto para as estruturas presentes nos catalisadores (a) NB e N-NB e (b) P-NB e as respectivas bandas de vibrações Raman.	76
Figura 4.11: Espectro de FTIR dos catalisadores NB, P-NB e N-NB.	77
Figura 4.12: Espectro de FTIR dos catalisadores NB-AL, P-NB-AL e N-NB-AL.....	77
Figura 4.13: Espectros de nióbio 3d para os catalisadores (a) NB, (b) P-NB, (c) N-NB, (d) NB-AL*, (e) P-NB-AL* e (f) N-NB-AL*	80
Figura 4.14: Espectros de fósforo 2p para os catalisadores (a) P-NB e (b) P-NB-AL.	84
Figura 4.15: Perfil de dessorção de NH ₃ até 650 °C para os sólidos NB, P-NB, γ -Al ₂ O ₃ calcinado, NB-AL e P-NB-AL.....	86
Figura 4.16: Perfil de dessorção de NH ₃ até 300 °C para os sólidos N-NB e N-NB-AL.	86
Figura 4.17: Distribuição da densidade de força dos sítios ácidos dos catalisadores e do suporte.	87
Figura 4.18: Deconvolução da banda de LAS para a amostra NB.	90
Figura 4.19: Espectro de IR dos catalisadores (a) NB, (b) P-NB, (c) NB-AL e (d) P-NB-AL após recozimento da piridina, após a dessorção a 100 °C, após a dessorção à 200 °C, após a dessorção à 300 °C e antes da adição da piridina.	91
Figura 4.20: Esquema ilustrativo do possível entupimento dos poros causado pela adição de grupamentos fosfato na superfície dos catalisadores P-NB e P-NB-AL. ..	92
Figura 4.21: Densidade de sítios ácidos de (a) Brønsted e (b) Lewis em função da força.	94
Figura 4.22: Possível geração de novos sítios ácidos de Brønsted na presença de água.	95
Figura 5.1: Conversão de xilose ao longo do tempo para os catalisadores NB e NB-AL na reação com água a 160 °C.....	99
Figura 5.2: Curvas de (a) seletividade ao furfural e (b) balanço de carbono ao longo do tempo para os catalisadores NB e NB-AL na reação com água a 160 °C.	100
Figura 5.3: Seletividade à lioxose ao longo do tempo na reação de NB-AL com água a 160 °C.	102
Figura 5.4: TGA dos catalisadores (a) NB e (b) NB-AL frescos e após o uso.....	103

Figura 5.5: Evolução dos parâmetros de desempenho (conversão de xilose, seletividade ao furfural e balanço de carbono) para os catalisadores (a) P-NB, (B) N-NB, (c) P-NB-AL e (d) N-NB-AL nas reações com água a 160 °C.	105
Figura 5.6: Seletividade à lioxose ao longo do tempo na reação de N-NB-AL com água a 160 °C.	106
Figura 5.7: TGA dos catalisadores (a) P-NB e (b) P-NB-AL frescos e após o uso..	107
Figura 5.8: Relação entre a seletividade ao furfural e a proporção de BAS nos catalisadores NB, P-NB, NB-AL e P-NB-AL para as reações com água a 160 °C..	109
Figura 5.9: Evolução dos parâmetros de desempenho (conversão de xilose, seletividade ao furfural e balanço de carbono) para os catalisadores (a) NB, (B) P-NB, (c) N-NB, (d) NB-AL, (e) P-NB-AL e (f) N-NB-AL nas reações com água a 140 °C.	111
Figura 5.10: Seletividade à lioxose ao longo do tempo na reação de NB com água a 140 °C.	113
Figura 5.11: Seletividade à lioxose ao longo do tempo na reação de N-NB-AL com água a 140 °C.	114
Figura 5.12: Evolução dos parâmetros de desempenho (conversão de xilose, seletividade ao furfural e balanço de carbono) para os catalisadores (a) NB, (B) P-NB, (c) N-NB, (d) NB-AL, (e) P-NB-AL e (f) N-NB-AL nas reações com água/IPA a 160 °C.	116
Figura 5.13: Conversão de xilose alcançada em 45 minutos de reação nas reações com água e água/IPA.....	117
Figura 5.14: Seletividade à lioxose ao longo do tempo nas reações com água/IPA a 160 °C utilizando os catalisadores (a) NB e (b) N-NB.	118
Figura B.1: Tipos de isoterma de fisissorção.....	143
Figura B.2: Principais deformações nas ligações após radiação infravermelha.....	148
Figura B.3: Modos de adsorção da piridina nos sítios ácidos da superfície de sólidos.	151
Figura D.1 Espectro <i>survey</i> do catalisador NB.....	154
Figura D.2: Espectro <i>survey</i> do catalisador P-NB.	154
Figura D.3: Espectro <i>survey</i> do catalisador N-NB.	155
Figura D.4: Espectro <i>survey</i> do catalisador NB-AL.	155
Figura D.5: Espectro <i>survey</i> do catalisador P-NB-AL.....	156
Figura D.6: Espectro <i>survey</i> do catalisador N-NB-AL.	156
Figura E.1: Espectro de XPS do alumínio para o catalisador NB-AL.	157

Figura E.2: Espectro de XPS do alumínio para o catalisador P-NB-AL.....	157
Figura E.3: Espectro de XPS do alumínio para o catalisador N-NB-AL.	157
Figura F.1: Cromatograma de reações com água sem formação de subprodutos..	158
Figura F.2: Cromatograma de reações com água e isopropanol sem formação de subprodutos.....	158
Figura F.3: Cromatograma de reações com água com formação de subprodutos..	158
Figura H.1: Curvas de TGA e DSC do catalisador NB ao final da reação conduzida com (a) água a 160 °C e com (b) água/IPA a 160 °C.....	160
Figura H.2: Curvas de TGA e DSC do catalisador NB-AL ao final da reação conduzida com (a) água a 160 °C e com (b) água/IPA a 160 °C.....	160
Figura H.3: Curvas de TGA e DSC do catalisador P-NB ao final da reação conduzida com (a) água a 160 °C e com (b) água/IPA a 160 °C.....	161
Figura H.4: Curvas de TGA e DSC do catalisador P-NB-AL ao final da reação conduzida com (a) água a 160 °C e com (b) água/IPA a 160 °C.	161
Figura J.1: Rotas reacionais que podem ocorrer durante a reação de desidratação da xilose.	163

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Composição química de diferentes tipos de biomassa lignocelulósica. .31	31
Tabela 2.2: Proporção das unidades monoméricas em diferentes fontes de biomassa lignocelulósica.32	32
Tabela 2.3: Propriedades e características do furfural.34	34
Tabela 2.4: Valores de entalpia da xilose e do furfural.....36	36
Tabela 2.5: Catalisadores sólidos aplicados na desidratação de xilose em furfural em fase líquida.40	40
Tabela 3.1: Denominação e tratamento de cada catalisador.54	54
Tabela 3.2: Detalhamento dos objetivos das análises de caracterização.57	57
Tabela 3.3: Condições do tratamento térmico aplicado em cada catalisador.61	61
Tabela 3.4: Condições operacionais para os ensaios de desidratação da xilose.63	63
Tabela 4.1: Composição química do catalisador NB-AL.65	65
Tabela 4.2: Principais eventos de perda de massa do oxalato de nióbio amoniacal não calcinado.66	66
Tabela 4.3: Principais eventos de perda de massa do catalisador NB-AL não calcinado.67	67
Tabela 4.4: Principais eventos de perda de massa do catalisador NB não calcinado.67	67
Tabela 4.5: Área superficial específica, volume de poros e diâmetro de poros dos seis catalisadores e do suporte.73	73
Tabela 4.6: Regiões das bandas FTIR identificadas e suas possíveis atribuições. ..78	78
Tabela 4.7: Composição atômica e energias de ligação para os catalisadores não suportados.....81	81
Tabela 4.8: Composição atômica e energias de ligação para os catalisadores suportados.....82	82
Tabela 4.9: Propriedades ácidas dos catalisadores e do suporte.87	87
Tabela 4.10: Sítios ácidos totais de Lewis (LAS) e Brønsted (BAS) e fração de sítios de Brønsted para os sólidos estudados..89	89
Tabela 4.11: Distribuição de força dos sítios ácidos de Lewis e Brønsted para os catalisadores analisados.93	93
Tabela A.1: Valores de entalpia da xilose e do furfural.139	139

Tabela C.1: Análise estatística dos resultados das leituras realizadas em dez repetições.....	153
Tabela G.1: Fotos dos catalisadores filtrados após o final das reações e as respectivas condições aplicadas.	159
Tabela I.1: Parâmetros de desempenho (<i>X</i> , <i>S</i> , <i>R</i> e <i>BC</i>) ao final de todas as reações desse estudo.....	162
Tabela J.1: Tempo de retenção dos picos dos compostos desconhecidos nos cromatogramas de HPLC e os compostos a eles atribuídos.....	164
Tabela J.2: Tempo de retenção dos picos dos subprodutos nos cromatogramas de HPLC e as respectivas reações nas quais foram observados.	165

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AF	Ácido fórmico
ARA	Arabinose
BAS	Sítios ácidos de Brønsted
BC	Balanco de Carbono
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barett-Joyner-Halenda
BL	Biomassa lignocelulósica
CPME	Ciclopentil metil éter
DMSO	Dimetilsulfóxido
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
FA	Álcool furfurílico
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
FTIR-Py	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier com adsorção de piridina
GAL	Galactose
GPMMM	Grupo de Peneiras Moleculares Micro e Mesoporosas
GVL	γ -valeractona
HMF	5-hidroximetil-furfural
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
ICDD	Centro Internacional para Dados de Difração
IFGW	Instituto de Física Gleb Wataghin
IPA	Isopropanol
IQ	Instituto de Química
IR	Infravermelho
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LAS	Sítios ácidos de Lewis
LDPC	Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos
LEC	Laboratório de Equipamentos Cromatográficos
LEPAC	Laboratório para Estudo de Processos de Adsorção e Catálise
LEPCatBior	Laboratório de Engenharia de Processos Catalíticos e Biorrefinarias
LMEOA	Laboratório Multiusuário de Espectroscopia Óptica Avançada
LPTF	Laboratório de Processos Termofluidodinâmicos
LRAC	Laboratório de Caracterização de Biomassa, Recursos Analíticos e de Calibração
MAN	Manose
MIBK	Metil-isobutil-cetona
NB	Catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
NB-AL	Catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$
N-NB	Catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ após o tratamento com ácido nítrico

N-NB-AL	Catalisador Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ após o tratamento com ácido nítrico
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
NOX	Número de oxidação
PDF	<i>Powder Diffraction File</i>
P-NB	Catalisador Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O após o tratamento com ácido fosfórico
P-NB-AL	Catalisador Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ após o tratamento com ácido fosfórico
TA	Análises térmicas
TCD	Detector de condutividade térmica
TGA	Análise termogravimétrica
THF	Tetrahidrofurano
TPD	Dessorção à temperatura programada
TPD-NH ₃	Dessorção de amônia à temperatura programada
Unicamp	Universidade Estadual de Campinas
XIL	Xilose
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
XRF	Fluorescência de raios X

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Significado	Aplicação
°C	Graus Celsius	
g	Gramma	
kg	Kilograma (10^3 grama)	
mg	Miligrama (10^{-3} grama)	
µg	Micrograma (10^{-6} grama)	
L	Litro	
mL	Microlitro (10^{-3} litro)	
s	Segundo	
min	Minuto	
h	Hora	
m ³	Metro cúbico	
cm ³	Centímetro cúbico (10^{-6} metro cúbico)	
nm ²	Nanômetro quadrado (10^{-18} metro quadrado)	
cm ²	Centímetro quadrado (10^{-4} metro quadrado)	
nm	Nanômetro (10^{-9} metro)	
µm	Micrometro (10^{-6} metro)	
cm	Centímetro (10^{-2} metro)	
µmol	Micromol (10^{-6} metro)	
rpm	Rotações por minuto	
%	Percentual	
wt%	Percentual mássico	
atm	Atmosfera	
mbar	Milibar (10^{-3} bar)	
mmHg	Milímetro de mercúrio	
µmHg	Micrometro de mercúrio (10^{-3} mmHg)	
kV	Quilovolt (10^3 volt)	
kW	Quilowatt (10^3 watt)	
mW	Miliwatt (10^{-3} watt)	
Å	Ångstrom (10^{10} metros)	
eV	Elétron-volt	
mA	Miliampere	
σ	Densidade superficial das pastilhas (mg/cm ²)	Equação 3.1
m	Massa da pastilha (mg)	Equação 3.1
A	Área da pastilha ao final do experimento de FTIR-Py (cm ²)	Equação 3.1
C _B	Concentração dos sítios ácidos de Brønsted (µmol/g)	Equação 3.2
C _L	Concentração dos sítios ácidos de Lewis (µmol/g)	Equação 3.2
I _B	Coeficiente de extinção dos sítios ácidos de Brønsted (cm/µmol)	Equação 3.2
I _L	Coeficiente de extinção dos sítios ácidos de Lewis (cm/µmol)	Equação 3.2
A _{banda}	Área abaixo da curva da banda correspondente (cm ⁻¹)	Equação 3.2
X	Conversão de xilose	Equação 3.3
S	Seletividade ao furfural	Equação 3.4

R	Rendimento de furfural	Equação 3.5
BC	Balço de carbono	Equação 3.6
N_{xilose}	Concentraço de xilose	Equação 3.6
$N_{produto}$	Concentraço de um determinado produto	Equação 3.6
n_c	Número de carbonos de uma molécula	Equação 3.6
d	distância interplanar (Å)	Equação B.1
θ	Ângulo entre o feixe de raios-X e o plano de reflexão	Equação B.1
n	Número de comprimento de onda	Equação B.1
λ	Comprimento de onda (Å)	Equação B.1
P_0	pressão de saturaço do gás (mmHg)	Equação B.2
P	Pressão do gás à temperatura de adsorço (mmHg)	Equação B.2
V	Volume de gás adsorvido à pressão P (cm^3)	Equação B.2
V_m	Volume de gás correspondente à monocamada (cm^3)	Equação B.2
C	Constante relacionada com o calor de adsorço da primeira camada e com o calor de condensação do sólido	Equação B.2
S_g	Área superficial específica (m^2/g)	Equação B.3
N_a	Número de Avogadro ($6,021 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)	Equação B.3
σ	Área da seço transversal de uma molécula de N_2 ($0,162 \text{ nm}^2$)	Equação 3.3
V_{N_2}	Volume molar de N_2 à $0 \text{ }^\circ\text{C}$ e 1 atm ($0,0224 \text{ m}^3/\text{mol}$)	Equação B.3
r_K	Raio de Kelvin	Equação B.4
t	Espessura do filme formado após a adsorço de N_2	Equação B.5
r_p	Raio do poro	Equação B.6
$\Delta V_{gás}$	Variação do volume de gás adsorvido	Equação B.7
ΔV_{liq}	Variação do volume de líquido adsorvido	Equação B.7
V	Volume de poros	Equação B.8
\bar{r}_K	Média dos raios de Kelvin	Equação B.8
\bar{r}_p	Média dos raios do poro	Equação B.8
Δt	Variação da espessura do filme	Equação B.8
ΣS	Área cumulativa do filme referente à alteraçõ no volume	Equação B.8
S	Área superficial	Equação B.9
V_p	Volume total dos poros	Equação B.10
\bar{d}_p	Diâmetro médio de poros	Equação B.11
E_K	Energia cinética do fóton emitido	Equação B.12
E_B	Energia de ligaço	Equação B.12
hv	Energia do fóton incidente	Equação B.12
ϕ	Função trabalho do espectrômetro	Equação B.12
E_{total}	Energia total de uma molécula	Equação B.13
$E_{eletrônica}$	Energia eletrônica de uma molécula	Equação B.13
$E_{vibracional}$	Energia vibracional de uma molécula	Equação B.13
$E_{rotacional}$	Energia rotacional de uma molécula	Equação B.13
$E_{translacional}$	Energia translacional de uma molécula	Equação B.13

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
1.1 MOTIVAÇÃO À PESQUISA.....	23
1.2 OBJETIVOS.....	27
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	28
2.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS DA BIOMASSA	28
2.1.1 Hemicelulose e xilose.....	31
2.2 REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DA XILOSE A FURFURAL	33
2.2.1 Catálise heterogênea aplicada na desidratação da xilose	37
2.2.2 Composição do meio reacional	44
2.3 CATALISADORES À BASE DE NIÓBIO.....	47
2.3.1 Catalisadores de nióbio suportados	50
2.3.2 Tratamentos ácidos aplicados a catalisadores à base de nióbio ...	52
3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	54
3.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	54
3.1.1 Óxido de nióbio comercial.....	54
3.1.2 Óxido de nióbio suportado em alumina.....	55
3.1.3 Tratamento ácido dos catalisadores	56
3.2 CARACTERIZAÇÃO	56
3.2.1 Espectroscopia de fluorescência de raios X (XRF)	57
3.2.2 Análises térmicas (TA)	57
3.2.3 Difração de Raios-X (DRX)	58
3.2.4 Adsorção de N ₂ a -196 °C	58
3.2.5 Espectroscopia Raman	58
3.2.6 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	59
3.2.7 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	59

3.2.8	Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH ₃).....	60
3.2.9	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier com adsorção de piridina (FTIR-Py)	60
3.3	TESTES CATALÍTICOS DE DESIDRATAÇÃO DA XILOSE.....	62
3.4	ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	63
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO DAS CARACTERIZAÇÕES DOS SÓLIDOS	65
4.1	ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (XRF).....	65
4.2	ANÁLISES TÉRMICAS (TA).....	65
4.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	69
4.4	ADSORÇÃO DE N ₂ À -196 °C	71
4.5	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	75
4.6	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	76
4.7	ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS).....	79
4.8	DESSORÇÃO DE AMÔNIA À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD-NH ₃).....	85
4.9	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER COM ADSORÇÃO DE PIRIDINA (FTIR-PY).....	89
4.10	CONCLUSÕES PARCIAS	95
5	DESEMPENHO CATALÍTICO NA REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DA XILOSE..	98
5.1	COMPARATIVO DE DESEMPENHO ENTRE CATALISADORES DE NIÓBIO MÁSSICO E SUPORTADO.....	98
5.2	ESTUDO DE TRATAMENTOS ÁCIDOS APLICADOS AOS CATALISADORES NB E NB-AL	104
5.3	ESTUDO DO DESEMPENHO CATALÍTICO EM DIFERENTES TEMPERATURAS.....	110
5.4	ESTUDO DO DESEMPENHO CATALÍTICO EM PRESENÇA DE DIFERENTES SOLVENTES.....	115

5.5 CONCLUSÕES PARCIAIS	119
6 CONCLUSÕES FINAIS	122
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	124
REFERÊNCIAS.....	125
APÊNDICES.....	139
A. CÁLCULO DA ENTALPIA DA REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DA XILOSE A FURFURAL	139
B. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DAS ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÕES DOS SÓLIDOS	140
B.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (XRF)	140
B.2 ANÁLISES TÉRMICAS (TA).....	140
B.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	141
B.4 ADSORÇÃO DE N ₂ À -196 °C.....	142
B.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN	146
B.6 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	147
B.7 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS).....	149
B.8 DESSORÇÃO DE AMÔNIA À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD-NH ₃).....	149
B.9 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER COM ADSORÇÃO DE PIRIDINA (FTIR-Py)	150
C. ANÁLISE DE REPRODUTIBILIDADE DOS DADOS	153
D. ESPECTROS SURVEY DOS CATALISADORES.....	154
E. ESPECTROS DO ALUMÍNIO DOS CATALISADORES NB-AL, P-NB-AL E N-NB-AL	157
F. CROMATOGRAMAS DAS ANÁLISES DE HPLC	158
G. FOTOS DOS CATALISADORES APÓS AS REAÇÕES.....	159
H. ANÁLISES TÉRMICAS DOS CATALISADORES APÓS A REAÇÃO	160

I. DESEMPENHO REACIONAL DOS CATALISADORES EM TODAS AS REAÇÕES 162

J. DISCUSSÃO SOBRE A INVESTIGAÇÃO DOS SUBPRODUTOS FORMADOS NO MEIO REACIONAL 163

1 INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO À PESQUISA

Estima-se que entre os anos 2010 e 2040, o consumo mundial de energia tenha um acréscimo de quase 60%. Tendo em vista que os combustíveis fósseis ainda permanecem como fonte principal de energia, é possível que as emissões de dióxido de carbono advindo principalmente da queima desse material aumentem em mais de 40% nas próximas duas décadas (BAJWA et al., 2018). Este cenário preocupante ambiental e economicamente vem fomentando o interesse em energias de fonte renovável. Este panorama fica evidente ao observar redução de 24,6% para 3,4% da participação do petróleo e derivados na oferta interna de energia elétrica mundial entre os anos de 1973 e 2018, refletindo o esforço de substituição desses produtos (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2019).

Dentre as principais fontes de matéria-prima renovável destaca-se a biomassa. Os produtos oriundos da sua conversão, aplicados na substituição aos derivados fósseis, estão se tornando um requisito essencial para aumentar gradualmente a produção de compostos de origem renovável (AGIRREZABAL-TELLERIA et al., 2014a). A conversão catalítica da biomassa tem sido objeto de intensos esforços de pesquisa durante a última década, resultando em um aumento anual de 20% no número de publicações sobre o assunto (BESSION et al., 2014).

Composta por lignina, celulose e hemicelulose, a biomassa lignocelulósica (BL) advém de resíduos agrícolas, plantas aquáticas e madeira, os quais apresentam grande potencial para uso como matéria-prima para a produção de compostos de valor agregado (MACHADO et al., 2016). Com sua vasta extensão territorial e disponibilidade de matéria-prima, o Brasil tem um grande potencial para implantação e consolidação de biorrefinarias, sendo a cana-de-açúcar sua principal fonte de biomassa lignocelulósica (E4tech, Re-Cord e WUR, 2015).

Apesar da conhecida produção de etanol a partir da celulose, é possível um aproveitamento ainda maior da BL. Os derivados de hemicelulose, por exemplo, aparecem como matéria-prima muito importante para sintetizar produtos químicos verdes. A hemicelulose é um heteropolímero não cristalino cujos componentes monoméricos são basicamente xilose, manose, galactose, glicose e arabinose (MACHADO et al., 2016), com destaque para a xilose que constituiu até cerca de 30%

da BL (KWAK et al., 2019) e pode ser transformada em furfural, álcool furfurílico, xilitol, tetrahydro-furano, ácido levunílico, etileno glicol, entre outros.

O furfural (2-furaldeído) é atualmente obtido através da desidratação da xilose e tem uma produção média de 370.000 toneladas por ano (DALVAND et al., 2018). Cerca de 70% desta produção é oriunda da China e os processos industriais operam com rendimento teórico de cerca de 30% (MISHRA et al., 2019). Conforme exposto por Weingarten et al. (2010), o furfural é um excelente solvente de materiais orgânicos como resinas e polímeros, assim como pode ser utilizado como matéria-prima para a produção de gasolina, diesel e combustível de avião.

A primeira produção industrial de furfural foi realizada pela *Quaker Oats Company* na década de 20 e a partir daí houve um consequente desenvolvimento da indústria de forma que o valor da tonelada de furfural subiu de US\$ 1.700 para US\$ 2.000 entre os anos 2002 e 2011 (YAN et al. 2014). Esta técnica pioneira possuía alguns percalços como baixo rendimento de furfural, elevada demanda energética (vapor) e enorme quantidade de efluentes gerados (WIN, 2005). A partir daí, viu-se a necessidade de investir em pesquisas para o desenvolvimento de novas rotas para obtenção do furfural, em que se destaca o uso de catalisadores sólidos devido à facilidade de separação e recuperação de catalisadores e produtos (LUO et al., 2019).

Os catalisadores sólidos aplicados na produção de furfural são das mais diversas origens: sílicas (AGIRREZABAL-TELLERIA et al., 2014b), zeólitas (LIMA et al., 2008), fosfatos (PHOLJAROEN et al., 2013), óxidos (GARCÍA-SANCHO et al., 2013) e outros. Os óxidos derivados do nióbio como a nióbia (Nb_2O_5) e a nióbia ácida ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) vêm sendo bastante analisados neste sistema reacional (DOISEAU et al., 2014; GARCÍA-SANCHO et al., 2014a; MOLINA et al., 2015; VIEIRA et al., 2020). O Brasil é responsável por quase 80% da reserva mundial de nióbio (ECKERT, 2012) e seus óxidos possuem características como, por exemplo, o elevado número de sítios ácidos na superfície, que viabilizam a reação que converte xilose em furfural (DATKA et al., 1992; KITANO et al., 2012). Desta forma, o emprego de catalisadores à base de nióbio na conversão catalítica da xilose mostra-se promissor no estabelecimento de uma indústria baseada no beneficiamento da biomassa e que ainda deve ser objeto de pesquisas científicas.

Em pesquisa realizada na base de dados *Web of Science* em julho de 2020, foi verificado que a literatura conta com 13 trabalhos sobre a aplicação de catalisadores a base de nióbio empregados como catalisadores da reação de desidratação da xilose

a furfural. Agirrezabal-Telleria et al. (2013) conduziram a reação de desidratação da xilose a 175 °C usando água como solvente e compararam o desempenho de dois catalisadores: um que possuía apenas sítios ácidos de Lewis (LAS) com um que apresentava apenas sítios ácidos de Brønsted (BAS). Os autores concluíram que catalisadores que apresentarem uma proporção de LAS e BAS e não exclusivamente um único tipo de sítio, seriam os com melhor desempenho na desidratação da xilose a furfural em meio aquoso.

Pholjaroen et al. (2013) aplicaram diversos catalisadores na reação de desidratação da xilose e, dentre eles, destaca-se o catalisador de nióbia ácida tratada com ácido fosfórico. As reações foram conduzidas a 160 °C utilizando uma mistura de água e um cossolvente orgânico. Foi verificado que a conversão de xilose aumenta conforme há o aumento de LAS na superfície catalítica. Entretanto, LAS são muito ativos para diversas reações, não apenas para a que forma o furfural. Tal característica leva à formação de diversos subprodutos como, por exemplo, as huminas (sólidos solúveis ou insolúveis formados por reações de resinificação e condensação entre as moléculas de xilose e furfural). Em contrapartida, a seletividade ao furfural aumenta proporcionalmente com o aumento da razão BAS/LAS. Sendo assim, para rendimentos ótimos, deve-se aplicar catalisadores com uma proporção entre os dois tipos de sítios, os quais terão um efeito sinérgico para atingir maiores desempenhos reacionais. O comparativo entre diferentes solventes mostra que alguns álcoois (n-butanol e 2-butanol) conduziram a reação à maiores conversões de xilose. Já os testes com diferentes temperaturas mostraram que a adsorção da xilose nos LAS pode ser enfraquecida em altas temperaturas, o que seria útil para suprimir reações de condensação que forma alguns subprodutos. Por fim, o catalisador de nióbio após o tratamento ácido não apresentou indícios de lixiviação de nióbio e manteve-se estável por seis ciclos.

O estudo de Garcia-Sancho et al. (2014a) avaliou a aplicação de óxido de nióbio suportado em γ -Al₂O₃, SBA-15 e MCM-41. Dentre as principais conclusões, verificou-se que, apesar do uso do tolueno como cossolvente ter contribuído para ganho em seletividade, na atividade do catalisador não houve alterações. Ademais, o catalisador suportado em alumina mostrou-se mais ativo, entretanto com a formação mais intensa de subprodutos que em sílicas, nas condições utilizadas.

O trabalho realizado por Molina et al. (2015) fez uma análise comparativa entre a nióbia ácida e o óxido de nióbio suportado em zircônia. A atividade na reação de

desidratação da xilose foi superior para o catalisador mássico devido à maior densidade ácida. Além disso, em reações com um sistema monofásico de dois solventes (água/CPME e água/Isopropanol), a nióbia ácida alcançou tanto conversão de xilose quanto seletividade ao furfural superiores do que quando a reação foi conduzida apenas com água.

Nióbia ácida e fosfato de nióbio foram aplicados na reação de desidratação da xilose a furfural (em água a 160 °C) e, dentre as principais conclusões apresentadas pelo estudo de Carvalho et al. (2018), destaca-se que a mistura de mesma proporção entre ambos catalisadores gerou o maior desempenho do que quando comparado com ambos isoladamente. Isso foi atribuído ao efeito sinérgico mais eficiente entre LAS e BAS gerado com o uso dessa mistura de sólidos.

Já no estudo mais recente do tema, Viera et al. (2020) analisaram o desempenho do óxido de nióbio para a reação de desidratação da xilose a furfural. Os resultados mostraram que a acidez de Lewis e de Brønsted do Nb_2O_5 foi capaz não só de isomerizar a xilose, mas principalmente de formar a molécula de interesse (furfural). Os rendimentos foram similares para reações com água e com a mistura THF/água e a seletividade ao furfural alcançada por Nb_2O_5 foi similar ao obtido comercialmente via catalisadores homogêneos de ácidos inorgânicos, destacando a importância de novos estudos para o entendimento e aplicação desse tipo de catalisador para obtenção do furfural a partir da xilose.

Diante desse apanhado, fica evidente que ainda há muitos parâmetros a se avaliar para otimizar o desempenho da reação de xilose a furfural com aplicação de catalisadores a base de nióbio. A literatura carece de um comparativo entre o uso dos catalisadores de nióbio com e sem tratamento ácido. A alteração de acidez provocada por esse tratamento no catalisador é essencial para analisar com maiores detalhes como a proporção dos diferentes tipos de sítios ácidos reflete no rendimento da reação. Além disso, são necessárias pesquisas mais direcionadas a diferentes sistemas de solventes, com destaque aos sistemas monofásicos. Com isso poderão ser delimitados os principais parâmetros para obter maiores rendimentos, minimizando a desativação do catalisador e aumentando sua estabilidade.

1.2 OBJETIVOS

Este projeto tem como objetivo principal o estudo dos efeitos dos tratamentos ácidos aplicados a catalisadores à base de nióbio empregados na reação de desidratação da xilose, com vistas à obtenção de furfural.

Dentre os objetivos específicos tem-se:

- Fazer um comparativo entre os desempenhos catalíticos de catalisadores de nióbia mássico e suportado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na reação de desidratação da xilose a furfural utilizando água como solvente na temperatura de 160 °C;
- Avaliar a correlação entre os desempenhos apresentados pelos catalisadores e suas propriedades ácidas;
- Compreender as modificações ocasionadas nos catalisadores a base de nióbio após o tratamento com ácido fosfórico ou nítrico e como elas influenciarão no seu desempenho reacional em reações com água a 160 °C;
- Estudar as alterações em conversão e seletividade nas reações de desidratação da xilose a furfural conduzidas em temperaturas de 140 °C;
- Avaliar o desempenho dos catalisadores na reação de desidratação da xilose quando aplicado o sistema monofásico de solventes água/isopropanol na proporção 1:0,8 (v/v).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste Capítulo apresenta-se a revisão bibliográfica sobre os principais tópicos relacionados a este estudo: características gerais da biomassa e da hemicelulose, obtenção e utilização da xilose, desidratação da xilose para obtenção do furfural e catalisadores à base de nióbio.

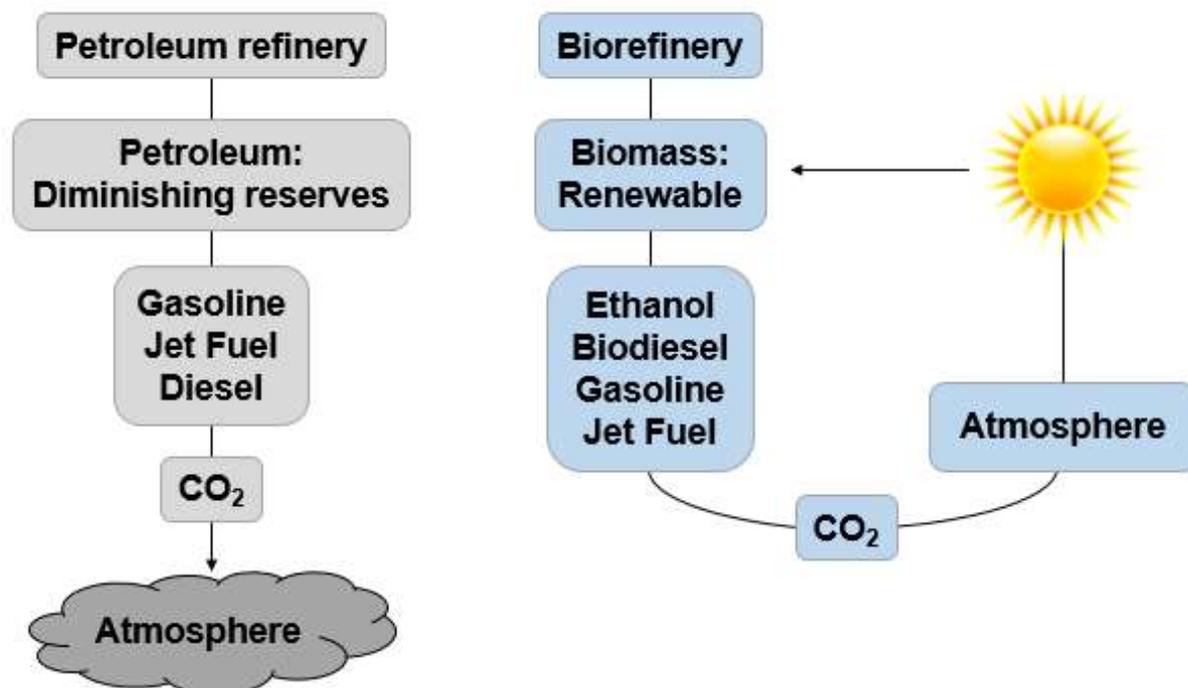
2.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS DA BIOMASSA

A demanda energética mundial apresenta-se crescente o longo dos anos e os recursos de origem fóssil são ainda intensamente presentes no cotidiano. Apesar disso, suas consequências negativas como os gases de efeito estufa e respectivas implicações tem causado impactos nas mudanças climáticas (KUMAR et al., 2020). Diante das preocupações desse cenário, a biomassa destaca-se como fonte de energia renovável cada vez mais estudada e aplicada como uma opção para substituir os combustíveis fósseis convencionais (KAN et al., 2016).

A biomassa é uma fonte renovável de energia composta por materiais ricos em carbono, podendo ser aplicada como uma alternativa ao uso dos recursos não-renováveis. Desta forma, o uso da biomassa como fonte de energia pode, através dos ciclos de replantio, mitigar os efeitos climáticos gerados pela presença de CO₂ na atmosfera (ALONSO, BOND e DUMESIC, 2010), conforme exposto no esquema da Figura 2.1.

O Brasil neste contexto, destaca-se pela utilização de energias renováveis, as quais compõem mais de 40% de sua matriz energética, enquanto que a oferta de energia renovável no mundo não chega a 14% (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2018). Devido à sua vasta biodiversidade e ampla disponibilidade territorial, o país está em uma posição favorável para o uso da biomassa, com ênfase para a cana-de-açúcar. Apesar da ligeira queda em relação ao ano anterior, a safra brasileira de cana 2020/2021 é estimada em 642,07 milhões de toneladas (CONAB, 2020). Esse valor ainda mantém o país na liderança do ranking mundial de produção de cana-de-açúcar (UDOP, 2020) e tal fato fomenta o desenvolvimento de novas tecnologias para o aproveitamento integral da biomassa em rotas economicamente competitivas (LEAL, 2018).

Figura 2.1: Ciclo de CO₂ para combustíveis de origem fóssil e renovável.

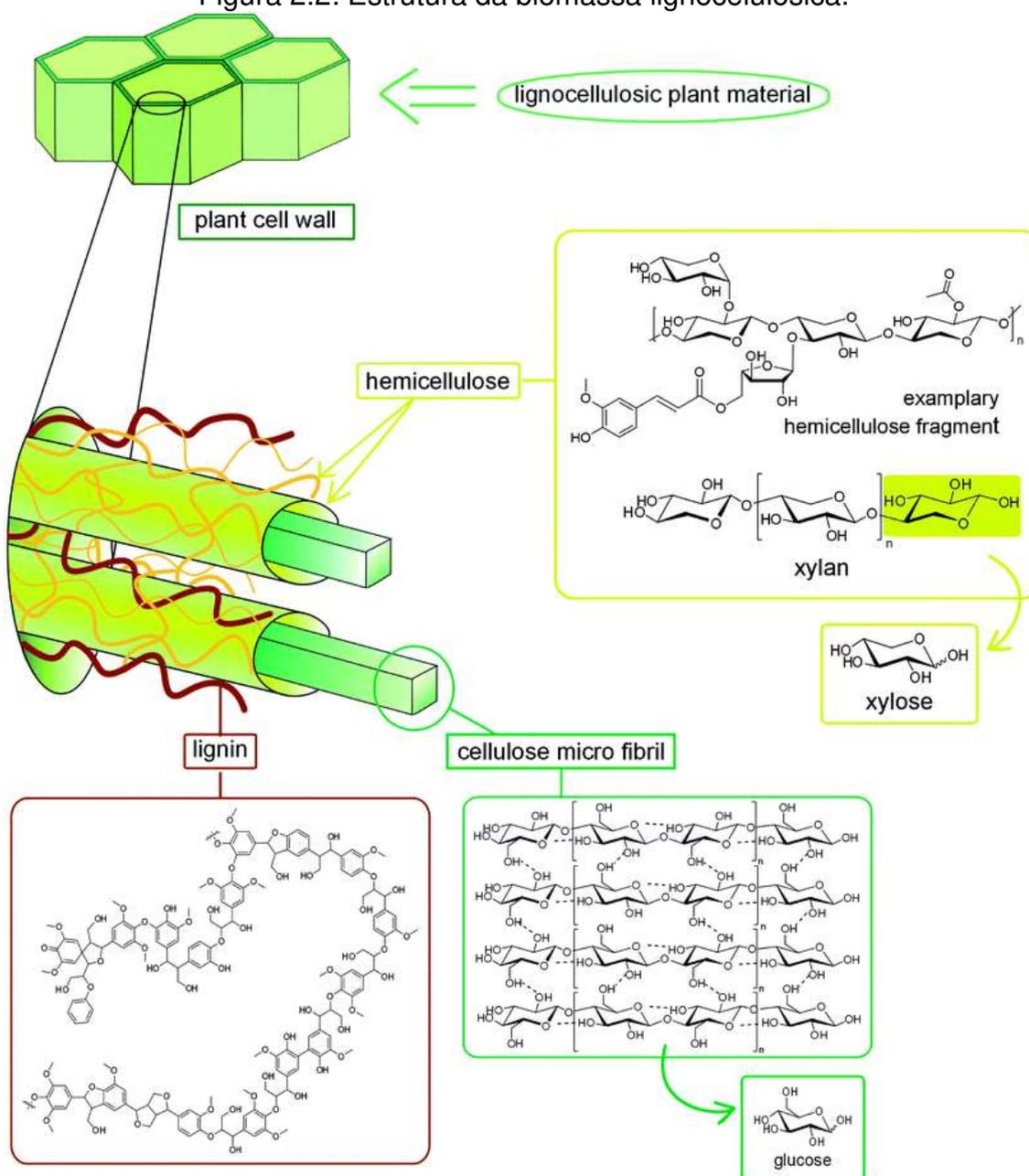


Fonte: Adaptado de Alonso, Bond e Dumesic (2010).

A origem da biomassa está nos resíduos florestais, agrícolas, industriais e urbanos, e conhecer suas características é de essencial importância para estabelecer os processos de biorrefinaria. Sua complexa composição vai dos abundantes carboidratos, proteínas, lignina e gorduras até as vitaminas, corantes e flavorizantes, presentes em menor quantidade (MAITY, 2015).

A biomassa lignocelulósica (BL), uma das classes da biomassa, é considerada a matéria-prima sustentável mais abundante do planeta, podendo servir de base para a produção de insumos químicos, principalmente combustíveis (XU et al., 2015). Destaca-se que a BL também tem a estrutura composta por três diferentes grupos: a celulose, a hemicelulose e a lignina, conforme exposto na Figura 2.2.

Figura 2.2: Estrutura da biomassa lignocelulósica.



Fonte: Möller e Schröder (2013).

A celulose é um polímero de glicose com natureza altamente cristalina, a qual faz com que seja completamente insolúvel em água e, portanto, também com resistência elevada à hidrólise (MAITY, 2015). A lignina, por sua vez, é um heteropolímero com estrutura completamente não cristalina e constituído de três diferentes unidades de álcool: p-cumarílico, coniferílico e sinapílico. Por fim, a hemicelulose, é um heteropolissacarídeo complexo não cristalino composto por unidades de D-xilose, D-galactose, D-manose, D-glicose, L-arabinose, ácido

glucurônico e ácido 4-O-metil-glucurônico (MACHADO et al., 2016). A Tabela 2.1 traz a composição química de diferentes tipos de biomassa lignocelulósica.

Tabela 2.1: Composição química de diferentes tipos de biomassa lignocelulósica.

Matéria-prima	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
Bagaço de cana-de-açúcar	40	24	25
Palha de milho	40	25	17
Palha de arroz	35	25	12
Palha de soja	25	12	18
Gramma	25-40	35-50	10-30
Resíduo de papel	76	13	11
Madeira dura ^a	43	32	24
Madeira macia ^b	40	31	28

^a Espécie *Fagus sylvatica*. ^b Espécie *Picea abies*.

Fonte: Adaptado de Machado et al. (2016) e Maity (2015).

As interações intermoleculares entre os três constituintes da biomassa lignocelulósica são o que determinam sua estrutura recalcitrante (MACHADO et al., 2016). Devido às suas características químicas e morfológicas, a estrutura não cristalina da BL acaba agindo como uma barreira natural ao ataque de micro-organismos ou enzimas tornando esse material pouco reativo. Desta forma, o pré-tratamento da BL é um passo crucial para a separação dos seus biopolímeros e aumento da eficácia da conversão da biomassa em biocombustíveis (SINGH, 2021).

2.1.1 Hemicelulose e xilose

Para separar as três unidades constituintes da BL, as técnicas de pré-tratamento mais eficazes no que diz respeito à recuperação da hemicelulose são o tratamento químico por ácido diluído, o tratamento biológico e o tratamento combinado por explosão de vapor (SANTOS et al., 2012). Além também do tratamento hidrotérmico que tem como principal vantagem a possibilidade de uso da biomassa sem necessidade de pré-secagem (TEKIN et al., 2014). Estes processos são importantes para quebrar as paredes das células da planta, dissolvendo as hemiceluloses e a lignina e diminuindo a cristalinidade da celulose na biomassa (YAO et al., 2017).

A composição do hidrolisado de hemicelulose pode variar com o método de pré-tratamento empregado, principalmente por ser o componente mais sensível aos

tratamentos térmicos e químicos. Dentre os principais monômeros de sua estrutura podemos citar xilose, arabinose, galactose, glucose, manose, entre outros (Arcaño et al., 2018). A Tabela 2.2 expõe a proporção das unidades monoméricas da hemicelulose em algumas fontes de BL.

Tabela 2.2: Proporção das unidades monoméricas em diferentes fontes de biomassa lignocelulósica.

Matéria-prima	Composição			
	XIL (%)	ARA (%)	MAN (%)	GAL (%)
Bagaço de cana-de-açúcar	20,5-25,6	2,3-6,3	0,5-0,6	1,6
Palha de milho	14,8-25,2	2,0-3,6	0,3-0,4	0,8-2,2
Espiga de milho	28,0-35,3	3,2-5,0	-	1,0-1,2
Palha de arroz	14,8-23,0	2,7-4,5	1,8	0,4
Palha de trigo	19,2-21,0	2,4-3,8	0-0,8	1,7-2,4
Madeira dura ^a	14,0-19,1	0,6-1,0	1,0-2,0	1,0-1,9
Madeira macia ^b	5,3-10,6	2,0-4,2	5,6-13,3	1,9-3,8

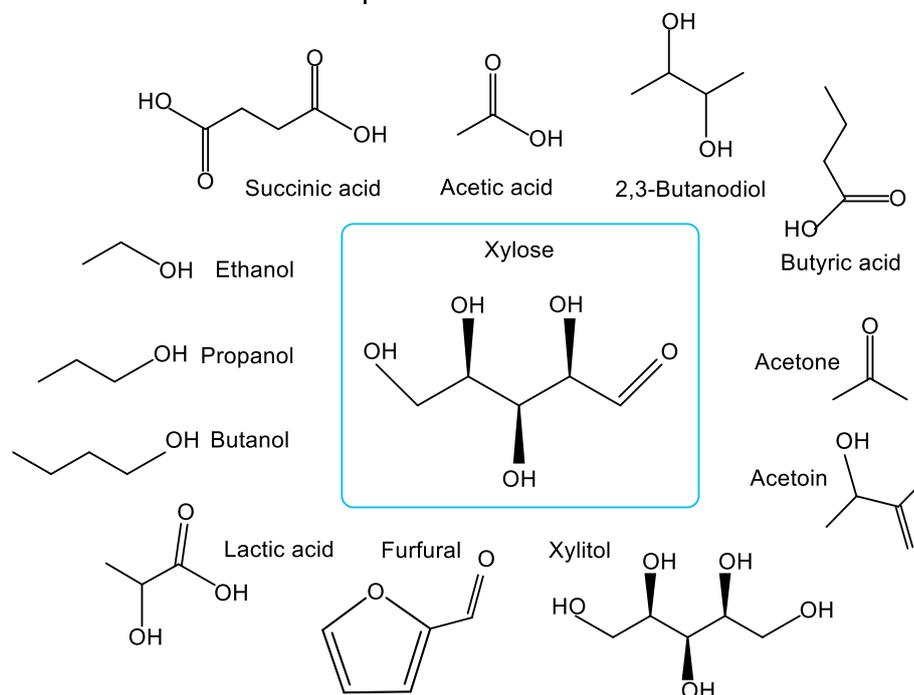
^a Espécie *Eucalyptus globulus*. ^b Espécie *Pinus pinaster*.

XIL: xilose; ARA: arabinose; MAN: manose; GAL: galactose

Fonte: Adaptado de Gírio et al. (2010).

Como observado pela Tabela 2.2, verifica-se que um dos principais produtos advindos da hemicelulose é a xilose ($C_5H_{10}O_5$) com proporções que variam entre 5 e 35%. A Figura 2.3 expõe alguns dos principais produtos que podem ser originados a partir da xilose.

Figura 2.3: Reações e principais produtos que podem ser obtidos diretamente a partir da xilose.



Fonte: Adaptado de Arcaño et al. (2018).

A gama de compostos que podem ser obtidos a partir da xilose é bem vasta. Isso ilustra a sua importância nas indústrias de biorrefinaria e também fomenta estudos científicos para intensificar ainda mais seu aproveitamento.

2.2 REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DA XILOSE A FURFURAL

Entre os produtos que podem ser obtidos a partir da xilose, há o furfural (2-furaldeído), o qual é um composto versátil que pode ser utilizado na síntese de vários produtos químicos e é amplamente utilizado em diversas aplicações no refino de petróleo, indústrias de plásticos, farmacêutica e agroquímica (MACHADO et al., 2016). Este composto é formado a partir da desidratação da xilose e já foi listado entre os 30 materiais advindos da biomassa lignocelulósica com maior valor agregado (U.S. Department of Energy, 2004).

Nos últimos anos, diversos estudos vêm sendo realizados a respeito da obtenção do furfural, motivados por conta de sua versatilidade como molécula plataforma precursora na síntese de uma vasta gama de produtos químicos (XU et al., 2015). O furfural oferece enormes perspectivas para o desenvolvimento das biorrefinarias direcionando para a produção dos seus derivados. É importante

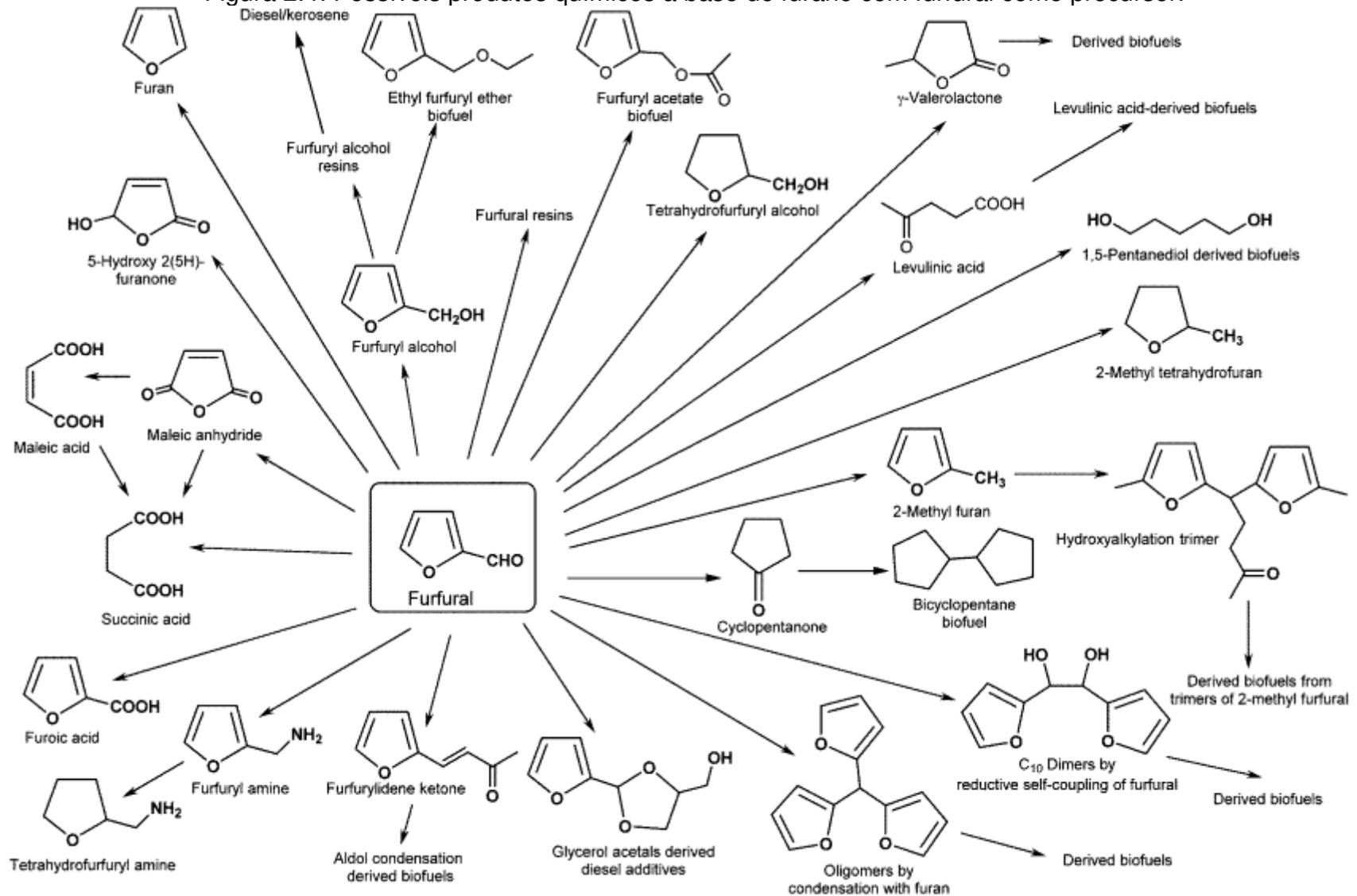
ressaltar que com essa versatilidade ele promete abrir uma nova classe de produtos químicos furânicos que podem ser derivados de biomassa (MANDAKIKA et al., 2014). Sua aplicação é na formação de álcool furfurílico, furanos, ácido furoico e diversos outros, conforme exposto na Figura 2.4. A Tabela 2.3 ilustra algumas das principais características e propriedades do furfural e a Figura 2.5 ilustra a estequiometria da reação de desidratação da xilose a furfural.

Tabela 2.3: Propriedades e características do furfural.

Fórmula molecular	$C_5H_4O_2$
Aspecto físico	Líquido incolor (quando exposto ao oxigênio varia a coloração entre amarelo, vermelho e marrom)
Massa molecular	96,08 g/mol
Ponto de fusão	-36,5 °C
Ponto de ebulição (760 mmHg)	161,7 °C
Massa específica (25 °C)	1,16 g/mL
Solubilidade em água (20 °C)	83,0 g/L

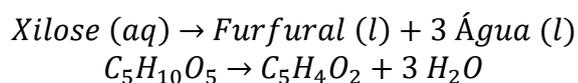
Fonte: Adaptado de Machado et al. (2016).

Figura 2.4: Possíveis produtos químicos à base de furano com furfural como precursor.



Fonte: Mariscal et al. (2016).

Figura 2.5: Estequiometria da reação de desidratação da xilose a furfural.



Em relação a termodinâmica da reação de formação de furfural a partir da xilose, a Tabela 2.4 traz os dados de entalpia dos compostos relacionados e nos permite inferir que esta reação possui característica exotérmica com variação de entalpia de -13,27 kJ/mol ao final do processo. Os detalhes sobre o cálculo da entalpia da reação de desidratação da xilose a furfural encontram-se no Apêndice A.

Tabela 2.4: Valores de entalpia da xilose e do furfural.

Parâmetro	Valor	Referência
$\Delta H_f^\circ \text{ xilose}(s)$	-1057,8 kJ/mol	CRC, 2017
$\Delta H_{\text{solução}}^\circ \text{ xilose}(s)$	11,98 kJ/mol	CESÁRIO, 1986
$\Delta H_f^\circ \text{ furfural}(l)$	-201,6 kJ/mol	CRC, 2017
$\Delta H_f^\circ \text{ água}(l)$	-285,83 kJ/mol	CODATA, 1989

Atualmente o maior produtor mundial de furfural é a China com um processo de conversão da xilose advinda do sabugo de milho. Juntamente com a China, África do Sul e República Dominicana dominam 90% da produção mundial de furfural (MARISCAL et al., 2016). A produção anual de furfural pelo mundo atinge cerca de 370.000 toneladas e seu valor de mercado atual é de aproximadamente US\$1500,00/tonelada. É importante mencionar que além de maior produtor, a China também é o maior consumidor de furfural, favorecendo assim seu mercado interno (DALVAND et al., 2018).

O furfural foi isolado pela primeira vez em 1821 como um subproduto da produção de ácido fórmico (DASHTBAN et al., 2012) e só mais de 100 anos depois iniciou-se sua primeira produção industrial quando, em 1922, a *Quaker Oats Company* desenvolveu o processo que leva o próprio nome da empresa (BROWNLEE e MINER, 1948). O processo *Quaker Oats* emprega ácidos inorgânicos concentrados sob altas pressão e temperatura para fornecer calor, degradar a biomassa lignocelulósica e retirar o furfural formado (CHOUDHARY et al., 2012; GARCÍA-SANCHO et al., 2014a). As principais matérias-primas utilizadas foram bagaço de cana-de-açúcar e espigas de milho (DASHTBAN et al., 2012).

Apesar do desenvolvimento de alguns novos processos para obtenção do furfural, todos eram apenas pequenas derivações do processo inicial *Quaker Oats* (DASHTBAN et al., 2012), o qual possuía uma série de limitações. Além do rendimento de apenas cerca de 50% (CHOUDHARY et al. 2012), havia uma grande dificuldade na separação do catalisador (DIAS et al., 2006a), sem mencionar o alto potencial corrosivo e toxicidade do uso dos ácidos concentrados. Este cenário, portanto, viabilizou o surgimento dos estudos para desenvolvimento de processos com maiores rendimentos e ambientalmente responsáveis, onde destaca-se a aplicação de catalisadores sólidos (MOREAU et al., 1998; DIAS et al., 2006b; CHOUDHARY et al., 2012; SATO et al., 2019).

2.2.1 Catálise heterogênea aplicada na desidratação da xilose

Após o início da aplicação da catálise heterogênea na reação de desidratação da xilose, diversos materiais já foram utilizados para este fim: sílicas (CAMPOS-MOLINA et al. 2017), zeólitas (SATO et al., 2019), óxidos (VIEIRA et al., 2020), carvão (CHATTERJEE et al., 2019), entre outros. Os trabalhos sobre o tema permanecem em constante estudo devido à vasta gama de materiais que podem ser aplicados neste sistema.

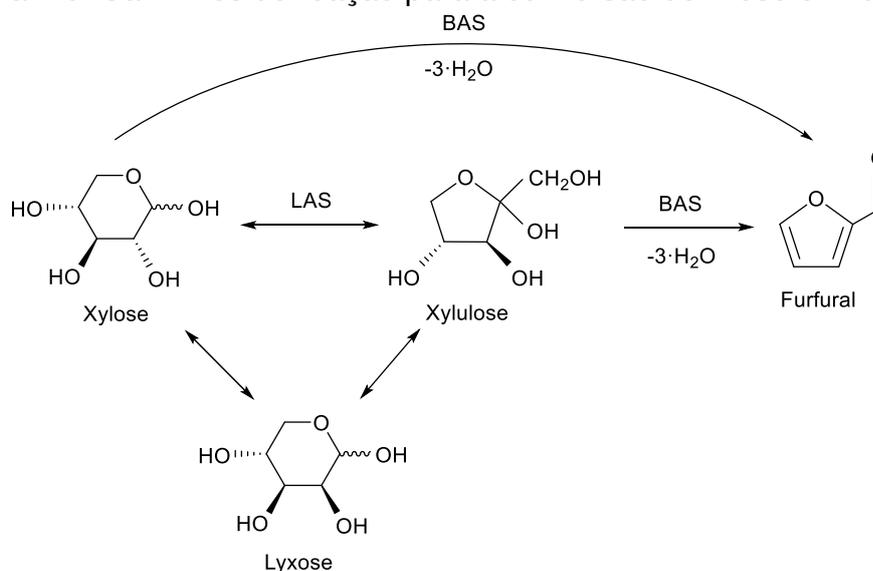
Os catalisadores sólidos diferenciam-se pelas suas propriedades como, por exemplo, seletividade, acidez, área superficial específica, resistência mecânica, térmica, estabilidade hidrotérmica e custo. No tocante à seletividade, por exemplo, ela é a propriedade que relaciona o quanto o catalisador favorece uma entre as várias reações possíveis, ou seja, favorece o produto de interesse em detrimento aos demais que podem ser formados (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 2015).

Já em relação à atividade do catalisador, ela é medida pelo efeito de cada diferente catalisador na velocidade da reação. Em geral, alguns parâmetros para comparação de atividade de catalisadores são, por exemplo: a temperatura necessária para atingir uma conversão fixada ou o tempo de contato para o qual se obtém uma determinada conversão pré-fixada (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 2015). A estabilidade do catalisador, por sua vez, é determinada pela estabilidade das diversas fases sólidas e sua resistência aos processos de desativação como, por exemplo, o envenenamento.

Em relação à acidez, existem diferentes características ácidas: natureza, força e densidade de sítios ácidos. Quanto à natureza, os sítios podem ser do tipo Brønsted (capazes de doar prótons) ou Lewis (capazes de aceitar pares de elétrons). A densidade de sítios, por sua vez, pode ser entendida como a proximidade entre os sítios ao redor da superfície do catalisador e é uma propriedade extremamente relevante principalmente quando se tratam de reações bimoleculares. No tocante à força dos sítios ácidos, ela está diretamente ligada a capacidade de retenção de uma base em temperaturas elevadas. É importante mencionar que quanto maior a temperatura na qual o sítio ácido retém essa base e o quanto maior for a densidade de sítios (contando que não haja impedimento estérico), maior será a atividade do catalisador (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 2015).

Em relação à reação de desidratação da xilose, é importante mencionar que em relação aos sítios ácidos, tanto os de Lewis quanto os de Brønsted são ativos nesta reação (GARCÍA-SANCHO et al., 2014b). Segundo relatado por Agirrezabal-Telleria et al. (2013) a conversão da xilose a furfural ocorre quando ácidos de Brønsted protonam os grupos hidroxila da xilose promovendo sua desidratação. Desta forma, catalisadores com maior quantidade de sítios ácidos de Brønsted (BAS) favorecerão a rota direta para formação do produto desejado, o furfural, enquanto a presença de sítios ácidos de Lewis (LAS) promove a isomerização da xilose (rota indireta) como ilustrado na Figura 2.6.

Figura 2.6: Caminhos de reação para a conversão de xilose em furfural.



Fonte: Adaptado de Choudhary et al. (2012).

Estudos relataram que a conversão direta da xilose a furfural possui uma energia de ativação de 133,9 kJ/mol, valor bastante superior aos 64,9 kJ/mol necessário para a isomerização da xilose em xilulose e aos 97,7 kJ/mol para formação da lixose (CHODHARY et al., 2012; ZHU et al., 2016). Desta forma, é indicado o uso de temperaturas elevadas para que esta rota de conversão seja favorecida (WEINGARTEN et al., 2010; CHOUDHARY et al. 2011; CHOUDHARY et al. 2012) além de possivelmente suprimir algumas reações de formação de subprodutos pelo enfraquecimento da adsorção da xilose em LAS (PHOLJAROEN et al., 2013). Contudo, é de extrema importância avaliar a influência da temperatura de acordo com cada catalisador sólido empregado devido aos seus comportamentos singulares, além de que, neste sistema reacional, o furfural pode ser obtido pela reação sequenciada de isomerização-desidratação as quais necessitam de menor energia. Ademais, é notável o interesse em se operar em baixas temperaturas devido a menores custos e possibilidade de aumento da vida útil do catalisador.

Pholjaroen et al. (2013) expõem que a desidratação da xilulose ocorre mais rapidamente que a da xilose, de forma que elevados rendimentos de furfural podem ser obtidos mesmo em baixas temperaturas. Além disso, elevada quantidade de sítios ácidos de Lewis aumenta a conversão de xilose enquanto o aumento dos sítios de Brønsted reflete no aumento da seletividade ao furfural (GARCÍA-SANCHO et al., 2014b). Desta forma, depreende-se que a escolha do catalisador empregado neste sistema reacional deve levar em conta a proporção entre os dois tipos de sítios ácidos. A Tabela 2.5 mostra alguns dos principais estudos sobre desidratação de xilose a furfural, as condições de análise e os principais resultados obtidos.

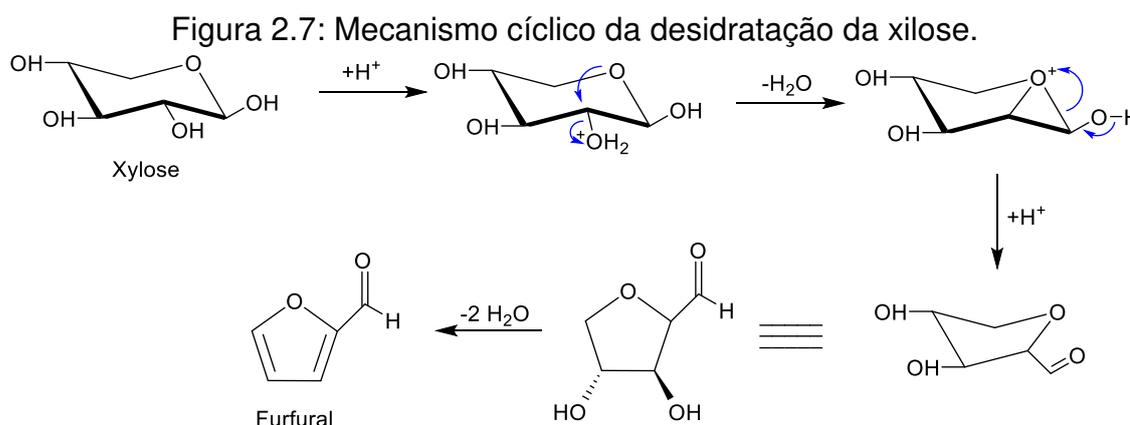
Fica evidente ao observar os resultados da Tabela 2.5 que são diversos os parâmetros que influenciam no desempenho reacional. A escolha do solvente, da temperatura de reação e principalmente do catalisador afetarão o rendimento da reação. Ao passo que se sabe da influência de tais variáveis no resultado final alcançado, é imprescindível que haja estudos para avaliar as implicações obtidas com as diferentes combinações entre elas.

Tabela 2.5: Catalisadores sólidos aplicados na desidratação de xilose em furfural em fase líquida.

Referência	Catalisador	Temperatura de operação	Solvente	Tempo (min)	X* (%)	S** (%)
Pholjaroen et al. (2013)	Fosfato de nióbio	160 °C	Água	60	44	40
Pholjaroen et al. (2013)	Fosfato de nióbio	160 °C	Água/n-butanol	60	64	25
Pholjaroen et al. (2013)	Fosfato de nióbio	160 °C	Água/Tolueno	60	52	43
García-Sancho et al. (2014a)	Nb ₂ O ₅ -SBA-15	160 °C	Água/Tolueno	240	38	92
García-Sancho et al. (2014a)	Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	160 °C	Água/Tolueno	240	62	59
You et al. (2015)	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	160 °C	Água	720	33	26
You et al. (2015)	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	200 °C	Água	720	93	39
Iglesias et al. (2016)	Zeólita H-β	150 °C	Água/IPA	540	98	52
Wang et al. (2017)	Carbão sulfatado	190 (°C)	Água/CPME	60	100	60
Míllan et al. (2018)	Al ₂ O ₃	170 °C	Água	180	98	25
Míllan et al. (2018)	ZrO ₂ (SO ₄) ²⁻	170 °C	Água	180	100	35
Chatterjee et al. (2019)	Cinzas de carvão sulfatadas	170 °C	Água/Tolueno	210	70	40
Vieira et al. (2020)	Nb ₂ O ₅	130 °C	Água/THF	120	95	47
Vieira et al. (2020)	Nb ₂ O ₅ -PO ₄	130 °C	Água/THF	120	96	40
Vieira et al. (2020)	Nb ₂ O ₅ -SO ₄	130 °C	Água/THF	120	99	35

* em relação à xilose ** em relação ao furfural

Dentre os estudos da reação de desidratação da xilose, diversos foram os mecanismos propostos (AHMAD et al., 1995; ANTAL JR. et al., 1991; NIMLOS et al., 2006; RASMUSSEN et al., 2014). Sabe-se que a molécula de xilose em presença de água apresenta-se em diferentes conformações com a cadeia fechada e também aberta (ENSLOW E BELL, 2015), desta forma é necessário o estudo de mecanismo para ambos os casos. A Figura 2.7 ilustra um dos mecanismos para transformação da xilose sem abertura da cadeia.



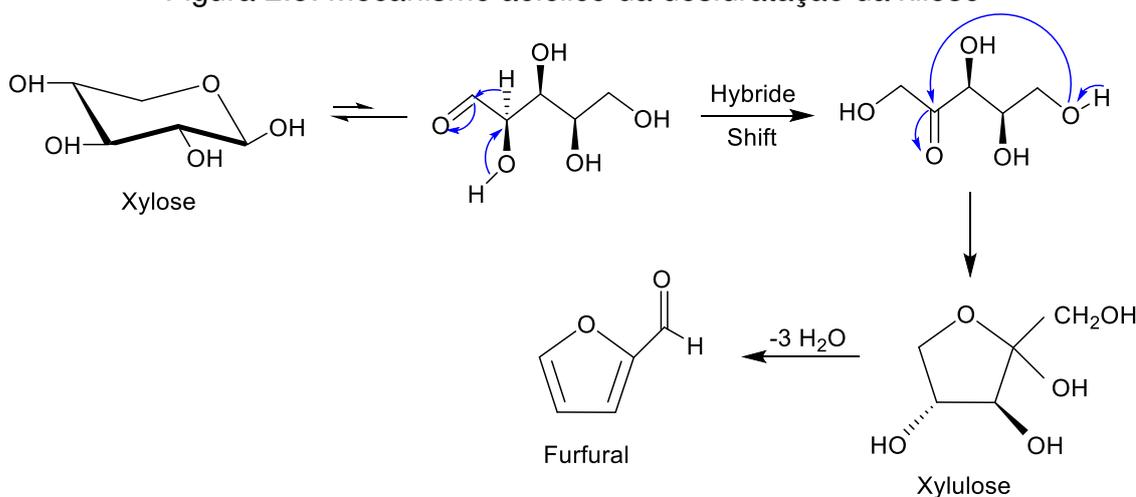
Fonte: Adaptado de Enslow e Bell (2012).

Através de um sítio ácido de Brønsted (doador de prótons), há o ataque do H^+ no grupo OH do carbono 2 (C2), em seguida tem-se a liberação de uma molécula de água e a ligação formada entre o oxigênio do anel e este mesmo carbono. Posteriormente, é quebrada a ligação entre o carbono 1 e o oxigênio do anel, além da formação do grupo formila externo ao anel. Por fim, há novamente a liberação de duas moléculas de água e a formação das duplas ligações no anel.

É importante mencionar que estudos mostraram que a protonação da hidroxila do C2 exibe a menor barreira energética em comparação às outras hidroxilas (NIMLOS et al., 2006). Destarte, este foi o mecanismo selecionado para apresentar neste trabalho, apesar da possibilidade da protonação das demais hidroxilas da molécula.

Como já mencionado, a conversão da xilose a furfural também pode ser por rota indireta (com a etapa de isomerização nos sítios ácidos de Lewis). O mecanismo para esta reação através da rota indireta com abertura do anel está exposto na Figura 2.8.

Figura 2.8: Mecanismo acíclico da desidratação da xilose



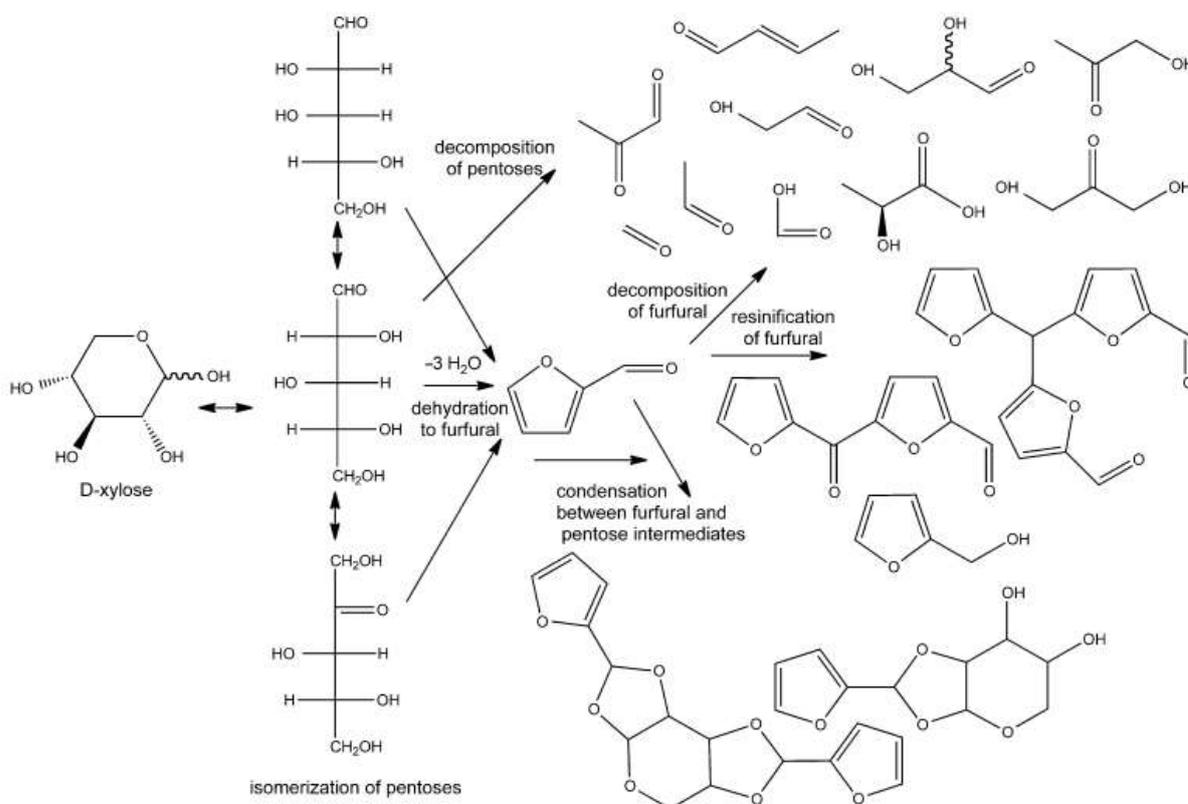
Fonte: Adaptado de Enslow e Bell (2012).

A partir da Figura 2.8, verifica-se que a conversão de xilose se inicia com a abertura do anel e apresenta a formação da xilulose em uma das etapas através dos sítios de Lewis (BHAUMIK e DHEPE, 2017). Além deste isômero, alguns estudos também observaram a presença da xilose nas reações de conversão da xilose a furfural (CHOUDHARY et al. 2011; CHOUDHARY et al. 2012).

Além dos isômeros supracitados, a literatura mostra que esta reação pode apresentar diversos outros produtos através, por exemplo, da fragmentação da xilose ou do furfural como o ácido láctico, ácido fórmico, gliceraldeído, formaldeído, entre outros (ANTAL JR. et al., 1991; AIDA et al., 2010). A Figura 2.9 ilustra um mecanismo simplificado da desidratação da xilose a furfural e as formações indesejadas que podem ocorrer.

Conforme o exposto na Figura 2.9, a desidratação da xilose a furfural apresenta também reações secundárias de furfural com intermediários do processo (reações de condensação) e furfural com ele mesmo (reações de resinificação). Estas etapas ocorrem principalmente quando a reação se dá na presença de água e, como consequência, é mencionado na literatura que ocorre perda de rendimento de furfural (GARCÍA-SANCHO et al., 2014a).

Figura 2.9: Desidratação da xilose a furfural e possíveis reações laterais.



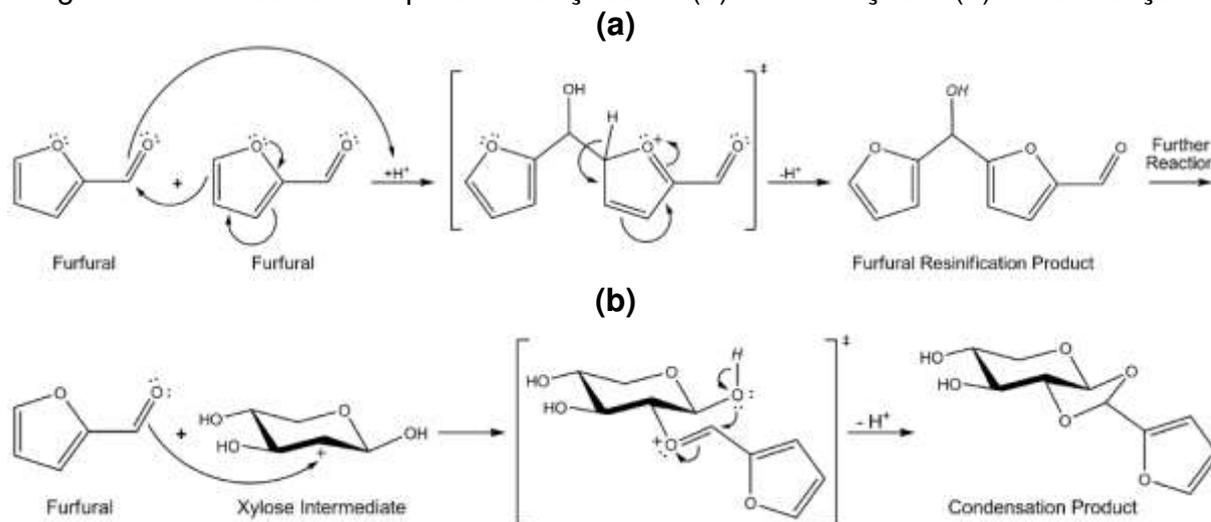
Fonte: Karinen et al. (2011).

É importante mencionar que a reação de desidratação da xilose, assim como outras reações de conversão ácida de derivados da biomassa lignocelulósica são inevitavelmente acompanhadas pela formação de uma classe de subprodutos conhecida como huminas (ZANDVOORT et al., 2013). As huminas são sólidos carbonáceos polimerizados heterogêneos solúveis e insolúveis, cuja estrutura molecular é pouco conhecida (WEINGARTEN et al., 2011). Infelizmente, esse material recebe pouca atenção em relação ao mecanismo de formação e elucidação de sua estrutura molecular.

Apesar disso, sabe-se que se trata de um conjunto complexo de polímeros com variados pesos moleculares, apresentando moléculas com grupos funcionais oxigenados (álcoois, por exemplo) além de uma estrutura resultante de inúmeros anéis furanos ligados (ZANDVOORT et al., 2013). Essa alta propensão do furfural à polimerização é devido ao seu anel e seu grupo carbonila serem muito reativos. Tal fator acaba favorecendo a produção de intermediários também reativos que podem reagir com o furfural e, eventualmente, formar polímeros insolúveis (HU et al., 2014) causando a desativação do catalisador (MOLINA et al., 2015). A Figura 2.10 mostra

possíveis rotas para formação dos subprodutos através das reações de condensação e resinificação.

Figura 2.10: Possível rota para as reações de (a) resinificação e (b) condensação.



Fonte: Adaptado de Enslow e Bell (2015).

Apesar deste panorama, estudos mostram que a formação de huminas e dos demais subprodutos pode ser minimizada, melhorando assim o rendimento do produto de interesse (WANG et al., 2016). Dentre uma das possíveis técnicas, lista-se o *stripping* contínuo a vapor e a aplicação de um cossolvente orgânico no sistema. Desta forma, a determinação da composição do meio reacional deve levar em consideração todos os cuidados mencionados anteriormente visando obter melhores rendimentos.

2.2.2 Composição do meio reacional

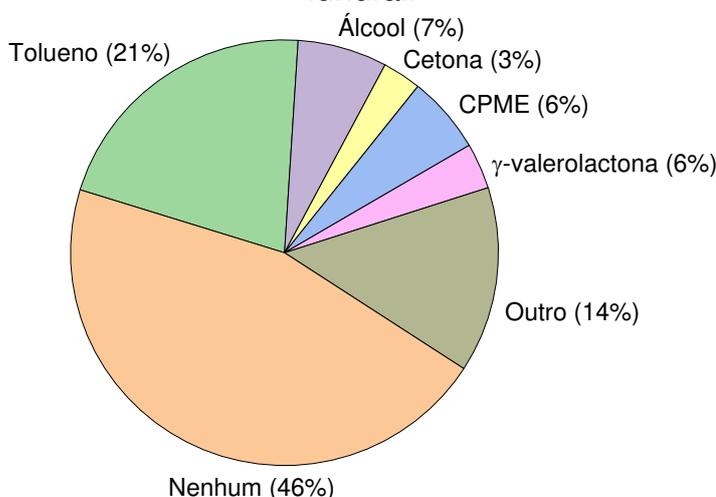
Um dos desafios enfrentados na reação de desidratação da xilose é a, já mencionada, formação de huminas e dos demais subprodutos. O catalisador e o sistema de solventes empregados são fatores decisivos neste quesito. O catalisador irá catalisar não só a reação de desidratação da xilose, mas também as de formação dos subprodutos, enquanto os solventes afetarão a dispersão e conversão de xilose, bem como a formação, distribuição, degradação e separação de furfural (HU et al., 2014). A água é o solvente mais utilizado devido às suas excelentes propriedades de solubilização da xilose e ao seu baixo custo, entretanto o uso de outros solventes

busca melhorar a estabilidade do catalisador e o desempenho reacional (MOLINA et al., 2015).

Na literatura, sugere-se ser possível minimizar essa produção de subprodutos refletindo em melhores rendimentos do furfural (WANG et al., 2016). Isso pode ocorrer através do uso de um cossolvente orgânico ou ainda utilizando um gás transportador para retirar o produto já formado, em uma técnica de *stripping* reativo (CHOUDHARY et al. 2012).

O primeiro estudo para aplicação de um cossolvente junto da água para extração do furfural foi realizado na década de 40, no qual aplicaram acetato de etila como meio extrator (TRIMBLE e DUNLOP, 1940). Desde então, diversos outros solventes orgânicos vem sendo estudados no sistema de desidratação da xilose como, por exemplo, isopropanol (MOLINA et al., 2015; IGLESIAS et al., 2016), 1-butanol (ZHANG et al., 2012; PAREJAS et al., 2017) metil-isobutil-cetona (MIBK) (MOREAU et al. 1998; WEINGARTEN et al., 2010), dimetilsulfóxido (DMSO) (WANG et al., 2014; GUO et al., 2018), ciclopentil metil éter (CPME) (CAMPOS-MOLINA et al., 2017; LIU et al., 2018) e tolueno (LIMA et al., 2008; SÁBADA et al., 2011; GARCÍA-SANCHO et al., 2014a; CHATTERJEE et al., 2019), sendo o último o mais relatado na literatura devido à sua grande afinidade com o furfural (PHOLJAROEN et al., 2013). A Figura 2.11 mostra o panorama do uso de cossolventes aplicados na reação de desidratação da xilose a furfural em estudos de catálise heterogênea.

Figura 2.11: Principais cossolventes usados na reação de desidratação da xilose a furfural.



Fonte: Web of Science. Busca por "xylose + dehydration" ou "xylose + furfural".
Acessado em: julho/2020.

Apesar de o tolueno ainda ser o cossolvente mais aplicado nos estudos de desidratação da xilose a furfural, a literatura reporta que o uso de cossolventes aromáticos, embora aumente a produção de furfural, também pode aumentar sua degradação (HU et al., 2014). Diante disso, atualmente vem crescendo a busca por novos solventes principalmente os de menor toxicidade e também que formem uma única fase com a água de forma a se evitar possíveis problemas com transferência de massa ou agitação (IGLESIAS et al., 2016). Diversos trabalhos já podem ser encontrados na literatura comparando o desempenho de diferentes cossolventes neste sistema. Pholjaroen et al. (2013), por exemplo, desenvolveram um estudo comparativo empregando os seguintes cossolventes: tolueno, MIBK, 1-butanol, 2-butanol e hexanol. Os maiores valores de conversão da xilose foram obtidos na aplicação dos álcoois 1-butanol e 2-butanol e da cetona (MIBK) com valores entre 52 e 64%.

O estudo realizado por Arimi et al. (2010) comparou propanona, MIBK, isopropanol (IPA), 1-butanol e tetrahidrofurano (THF) em um sistema para conversão de palha de arroz em 5-hidroximetil-furfural (HMF) e furfural. A melhor conversão obtida foi em presença da propanona (76,3%) seguida da MIBK (70,3%), 1-butanol (69,4%), IPA (66,3%) e THF (52,5%). Em relação ao rendimento, para cada quilograma inicial de material, foi possível obter cerca de 120 g de furfural quando em presença de THF, seguido do IPA (≈90 g), 1-butanol (≈90 g), MIBK (≈70 g) e propanona (≈30 g).

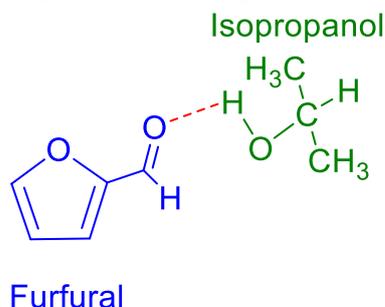
O estudo desenvolvido por Molina et al. (2015) testou IPA, ciclopentil metil éter (CPME) e γ -valeractona (GVL) como cossolventes para desidratação da xilose. Os valores de conversão de xilose obtidos foram todos acima de 90%, bem como o rendimento de furfural foi sempre superior a 50%.

Como visto acima, os álcoois formam uma classe de cossolventes bastante estudada para aplicação na reação de desidratação da xilose. Segundo Hu et al. (2014), quando se utilizam poliálcoois neste meio reacional, estes condensam-se em conjunto com o furfural formando um polímero solúvel. Desta forma, monoálcoois como 1-propanol, isopropanol, 1-butanol e 2-butanol são os mais indicados para uso na reação de desidratação da xilose.

Para o isopropanol, a formação de ligações de hidrogênio entre o álcool e o furfural é um fator que pode contribuir para a degradação mais lenta do furfural na presença desse cossolvente. Como exposto na Figura 2.12, as ligações dos álcoois

podem encapsular-se em torno da carbonila do furfural, proporcionando um efeito de proteção à polimerização (HU et al., 2014). Desta forma, as reações de formação de subprodutos podem ser evitadas.

Figura 2.12: Representação das interações entre isopropanol e furfural.



Fonte: Adaptado de Hu et al. (2014).

O trabalho supracitado de Molina et al. (2015) elucidou que misturas aquosas contendo isopropanol podem também melhorar a estabilidade do catalisador e melhorar a solubilidade de alguns dos produtos de condensação formados durante a reação. Ademais, a presença deste álcool na água foi capaz de aumentar a atividade do catalisador, refletindo em maiores conversões de xilose. Tal comportamento também foi observado por Perez (2018) que o atribuiu ao fato de que o isopropanol preserva a integridade dos sítios ácidos do catalisador facilitando o acesso da xilose a eles.

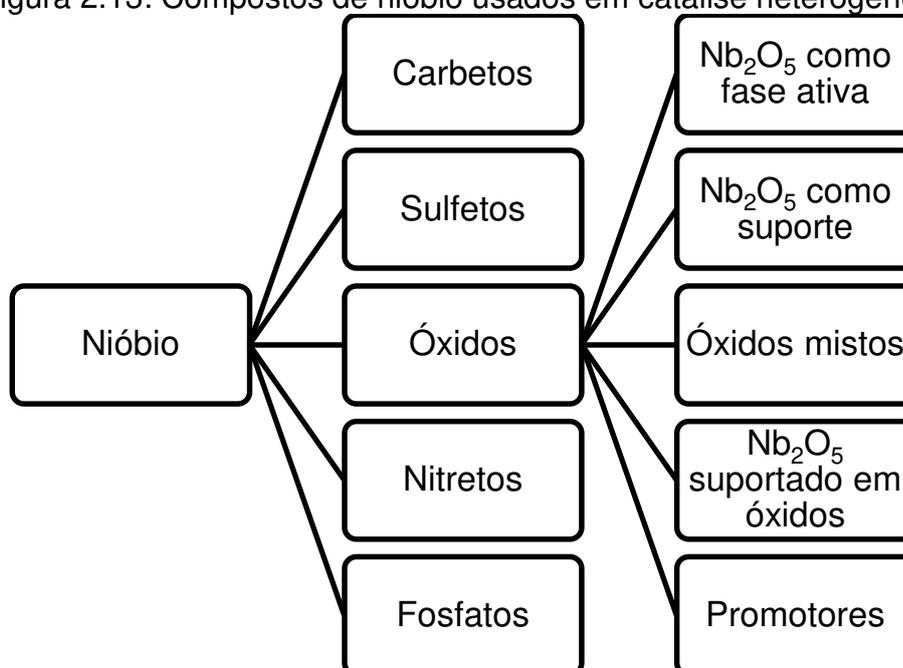
Diante desse apanhado sobre a possibilidade de melhoria no desempenho reacional, o isopropanol foi selecionado como cossolvente desse estudo.

2.3 CATALISADORES À BASE DE NIÓBIO

O nióbio (Nb) é o 33º elemento de maior abundância no planeta. As maiores reservas de Nb estão localizadas no Brasil, Canadá, Nigéria e Zaire, sendo o Brasil responsável por 78% da reserva mundial estimada em 4,1 milhões de toneladas (ECKERT, 2012). Este metal é bom condutor térmico, refratário e possui pontos de fusão e ebulição de 2477 °C e 4744 °C, respectivamente. Na tabela periódica, ele encontra-se na família V dos metais de transição com número atômico 41 e massa atômica de 92,90 g/mol.

Dentre os seus compostos, destacam-se as moléculas formadas entre nióbio e oxigênio. Quando ligado ao oxigênio, o nióbio pode apresentar números de oxidação 0, +2, +4 e +5, geralmente atribuídos aos compostos Nb, NbO, NbO₂ e Nb₂O₅, respectivamente. O conjunto de óxidos de nióbio apresenta uma grande complexidade relacionada à existência de várias fases estequiométricas e não estequiométricas. Desta forma, há uma grande dificuldade em sintetizar uma única fase destes compostos (NICO et al., 2016). Os materiais a base de nióbio que vem sendo estudados em reações catalíticas heterogêneas podem ser agrupados de acordo com a Figura 2.13.

Figura 2.13: Compostos de nióbio usados em catálise heterogênea.

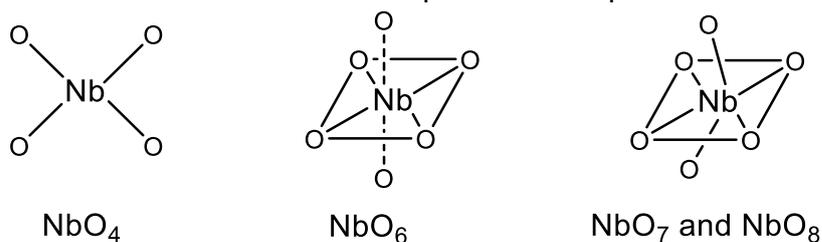


Fonte: Adaptado de Ziolek (2003).

Dentre os óxidos, o pentóxido de nióbio (Nb₂O₅), também chamado de nióbia, é o estado termodinamicamente mais estável do sistema oxigênio-nióbio. Tal composto pode se apresentar no estado não cristalino ou em um dos muitos polimorfos cristalinos (NICO et al., 2016). A transição de uma estrutura para outra depende de fatores como os materiais usados na síntese, nível de impureza e aquecimento. Apesar da escala de temperatura não ser absoluta, considera-se que, a partir de uma fase não cristalina, Nb₂O₅ cristaliza nas formas *Tief-Tief* (TT) ou *Tief* (T) próximo aos 500 °C, na forma *Medium* (M) ou *Blätter* (B) ao atingir cerca de 800 °C e, por fim, na fase *Hoch* (H) à cerca de 1000 °C (KO e WEISSMAN, 1990). Geralmente,

as estruturas de Nb_2O_5 são baseadas em octaedros NbO_6 que podem ser mais ou menos distorcida, dependendo do tipo de ligação entre os octaedros. Além disso, as unidades NbO_7 e NbO_8 aparecem ocasionalmente e, em bem menor proporção, a unidade tetraédrica NbO_4 (ZIOLEK 2003). A Figura 2.14 mostra a as principais estruturas apresentadas pelo óxido de nióbio.

Figura 2.14: Possíveis estruturas apresentadas pelo óxido de nióbio.



Fonte: Adaptado de Nowak e Ziolek (1999).

Outro óxido bastante estudado é o pentóxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; nióbia ácida) devido a sua elevada propriedade ácida chegando a atingir cerca de 70% da acidez do ácido sulfúrico (TANABE, 1987). Por conter água em sua estrutura, a nióbia ácida apresenta alto desempenho catalítico em reações nas quais as moléculas de água participam ou são liberadas (NOWAK E ZIOLEK, 1999; TANABE, 2003). Este catalisador possui ambos os sítios ácidos: os de Lewis (aumentam até 500 °C e diminui em valores mais altos) e os de Brønsted (mais abundante em 100 °C e diminuem em temperaturas mais altas). Sua estrutura cristaliza próximo a 580 °C e sua forte propriedade ácida desaparece quando é aquecida a temperaturas superiores à 520 °C.

Assim como a nióbia, a nióbia ácida possui estruturas características majoritariamente de octaedros NbO_6 distorcidos, além de NbO_7 , NbO_8 e NbO_4 (NOWAK E ZIOLEK, 1999). Os diferentes arranjos irão corresponder a diferentes tipos de sítios ácidos (JENHG et al., 1990a) sendo, por exemplo, os tetraedros NbO_4 relacionados a sítios ácidos de Lewis (NAKAGIMA et al., 2011; NAKAGIMA et al., 2013). É importante destacar que a presença de água no meio reacional influencia diretamente na natureza dos sítios ácidos. Omata e Nambu (2020) retratam a possibilidade da transformação de LAS em BAS na presença de água na superfície desse material, ademais, a água pode formar adutos ácido-base de Lewis entre ela e o átomo de Nb, desativando parte dos LAS (NAKAGIMA et al., 2011; NAKAGIMA et

al., 2013). Apesar disso, cerca de 20% dos LAS permanecerão atuantes como sítios ativos tolerantes à água (NAKAGIMA et al., 2011). Com isso, fica evidente a influência direta da presença de água na natureza dos sítios na superfície da nióbia ácida.

Apesar da classe dos óxidos já ser bem consolidada no ramo da catálise, é importante relatar que novos materiais como os carbetos ou nitretos, por exemplo, vem sendo estudados em trabalhos da área (NOWAK E ZIOLEK, 1999), evidenciando ainda mais a importância dos compostos derivados de nióbio para a catálise heterogênea.

2.3.1 Catalisadores de nióbio suportados

Além da aplicação dos óxidos de nióbio como catalisadores mássicos, a aplicação destes como catalisadores suportados também vem sendo relatada na literatura. Tais materiais possuem uma camada superficial do óxido sobre um suporte de elevada área superficial e suas propriedades dependerão da natureza do suporte empregado (JEHNG e WACHS, 1990a). Este grupo de catalisadores vem sendo estudado visando aumentar a dispersão do óxido de nióbio, a estabilidade e o número de sítios ativos disponíveis nos suportes (GARCÍA-SANCHO et al., 2014a).

Além disso, estudos mostraram que a elevada densidade de sítios ácidos dos catalisadores mássicos de nióbio pode desencadear a diminuição da atividade do catalisador através da grande formação de huminas em reações como a desidratação da xilose (MARZO et al., 2012). Desta forma, a aplicação de catalisadores de nióbio suportados nesta reação visa também a diminuição da densidade dos sítios ácidos das superfícies do catalisador objetivando uma menor formação das huminas e maior estabilidade do catalisador.

Dentre os materiais usados com precursores de nióbio para obtenção de óxidos de nióbio suportados, tem-se os oxalatos (JEHNG e WACHS, 1990a), os etóxidos (KO et al., 1985) e os cloretos (WADA et al., 1988). Desta forma, com o decorrer dos anos o óxido de nióbio tem sido suportado em diferentes sólidos, dentre os quais se destacam sílica (GARCÍA-SANCHO et al., 2014a), Al_2O_3 (ROCHA et al., 2012), TiO_2 (WACHS et al., 1989), $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (BRAGA et al., 2005), ZrO_2 (JEHNG e WACHS, 1990a), SiO_2 (JEHNG e WACHS, 1990a), MgO (JEHNG e WACHS, 1991), dentre outros.

Em relação ao preparo de catalisadores de nióbio suportados, é relevante salientar que as propriedades do suporte influenciam diretamente na estrutura do material final, bem como a cobertura da superfície. Suportes que possuem propriedades básicas, por exemplo, levarão à formação de grupos NbO_6 altamente distorcidos, enquanto superfícies ácidas levam à formação de grupos NbO_6 , NbO_7 e NbO_8 levemente distorcidos (JEHNG e WACHS, 1990a).

Dentre os diversos materiais supracitados que já foram aplicados como suporte, estudos mostraram que Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 e MgO apresentam apenas sítios ácidos de Lewis em sua estrutura. Entretanto, após a adição do precursor de nióbio, os materiais finais com os suportes Al_2O_3 e SiO_2 apresentaram um considerável valor de sítios ácidos de Brønsted (JEHNG e WACHS, 1990a; DATKA et al, 1992). Além disso, Jehng e Wachs (1990a) relataram que devido a interação do suporte com o óxido formado na superfície, os sítios de Lewis já existentes apresentaram-se significativamente mais ativos quando coordenados com as superfícies de Al_2O_3 e SiO_2 do que com as superfícies de TiO_2 , ZrO_2 e MgO .

Kitano et al. (2012) analisaram a nióbia suportada em alumina e constataram aumento na quantidade de sítios ácidos de Brønsted, sendo a impregnação com 16% de percentual mássico de Nb_2O_5 a que obteve maior valor dentro da faixa analisada (0 a 30 wt%). Além disso, variando o pH durante o processo de impregnação de 0,8 a 4,1 para averiguação da acidez dos catalisadores, Kitano et al. (2014) concluíram que uma maior quantidade de sítios ácidos de Brønsted está presente quando o pH de impregnação é 1,7. Diante desta disponibilidade de sítios ácidos de Brønsted no nióbio suportado em alumina (Al_2O_3) é esperada uma boa atividade deste material em reações da desidratação da xilose em furfural.

Dentre as técnicas para preparo de catalisadores de nióbia suportados, a impregnação úmida é a mais utilizada (WACHS et al., 1989; JEHNG e WACHS, 1990b; DATKA et al., 1992; BRAGA et al., 2005; GARCÍA-SANCHO et al., 2014a; KITANO et al., 2014). Esta técnica consiste em adicionar uma solução de sal precursor em uma suspensão contendo o suporte, sob agitação e, em alguns casos, aquecimento. É importante que se conheça o comportamento do suporte no que diz respeito à adsorção de cátions ou ânions em sua superfície. A alumina, por exemplo, possui caráter anfótero de forma que, dependendo do pH do meio, pode adsorver cátions ou ânions (SUPPINO, 2014). Desta forma, a determinação do ponto de carga

zero é imprescindível, pois, tendo em vista a carga do íon que irá ser adsorvido na superfície do suporte, determina-se a faixa de pH a ser trabalhada nesta etapa.

2.3.2 Tratamentos ácidos aplicados a catalisadores à base de nióbio

Assim como a temperatura pode reduzir drasticamente a acidez de um catalisador, esta pode ser intensificada através de tratamentos ácidos (GUO e QIAN, 1993; NOWAK e ZIOLEK, 1999; BRANDÃO et al., 2009) nos quais a adição de alguns ânions, tais como SO_4^- proveniente do ácido sulfúrico, contribuem para o aumento da acidez do óxido precursor (OKAZAKI e KUROSAKI, 1990). Tais tratamentos são conhecidos na literatura especializada (OKAZAKI e KUROSAKI, 1990; GUO e QIAN, 1993; GARCÍA-SANCHO et al., 2018).

Em um dos trabalhos pioneiros na aplicação de tratamentos com ácidos inorgânicos em catalisadores a base de nióbio, Okazaki e Kurosaki (1990) aplicaram ácido fosfórico em nióbia ácida. Além de alteração nas propriedades físicas como a redução na área superficial específica, o tratamento quase triplicou o valor da acidez superficial quando o material tratado foi calcinado a 200 °C. Também foi identificado uma relevante melhora no desempenho do catalisador: a conversão de cicloexanol em cicloexeno em 180 °C aumentou de menos de 20% com o material sem tratamento calcinado a 200 °C, para quase 100% quando aplicado o material tratado com ácido fosfórico e calcinado na mesma temperatura.

Fontana (2016), em seu estudo sobre a esterificação do glicerol, tratou a nióbia ácida com ácidos nítrico, fosfórico e sulfúrico. Como resultado, verificou que, apesar das amostras de nióbia tratadas apresentarem menores áreas superficiais específicas em relação à nióbia ácida ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), elas apresentaram aumento significativo no diâmetro de poro dos materiais, o que, segundo a autora, pode melhorar o desempenho desses catalisadores em processos com moléculas grandes, como a do glicerol e da xilose. Além disso, pela caracterização de dessorção de amônia à temperatura programada (TPD- NH_3), a autora determinou a acidez total dos materiais que obedeceu a seguinte ordem: $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{HNO}_3 > \text{Nb}_2\text{O}_5/\text{H}_3\text{PO}_4 > \text{Nb}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. A esterificação do glicerol, assim como a desidratação da xilose, necessita de sítios ácidos de Brønsted e, apesar da técnica de TPD- NH_3 não especificar a natureza dos sítios ácidos, os desempenhos dos catalisadores mostram

que há relação direta entre a quantidade total de sítios ácidos e a conversão obtida com a aplicação deste catalisador na reação em questão.

Mais recentemente, García-Sancho et al. (2018) testaram, em diferentes proporções, o tratamento com ácido fosfórico em nióbia suportada em sílica aplicada na reação de desidratação do glicerol. Para todos materiais tratados, houve uma redução na área superficial específica e aumento no diâmetro médio dos poros. Os difratogramas revelaram alguns sinais com intensidade reduzida após o tratamento ácido, entretanto houve a preservação da estrutura do material. Além disso, para o tratamento com razão molar Nb/P de 1 e 0,6, a relação da acidez por área de cada catalisador teve um decréscimo, o que não foi observado quando as proporções aplicadas foram de 0,2 e 0,1. Em relação à conversão e seletividade, foram obtidos valores mais elevados para ambos parâmetros apenas com os catalisadores de proporção 0,2 e 0,1. Tais observações reiteram o quão importante é a escolha das condições de preparo do catalisador a fim de atingir um melhor desempenho reacional.

Diante do apresentado, o tratamento ácido aplicado a catalisadores a base de nióbio, sejam eles mássicos ou suportados, apresenta características promissoras no desenvolvimento de materiais a serem aplicados na catálise heterogênea da reação de desidratação da xilose a furfural.

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste Capítulo, apresenta-se a metodologia experimental aplicada neste estudo, contemplando desde os materiais e equipamentos utilizados, bem como os métodos empregados nos testes catalíticos e caracterização dos catalisadores.

3.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Baseado em resultados expostos na literatura sobre o emprego de catalisadores a base de nióbio no sistema reacional de desidratação da xilose e visando a valorização de um material cujo mercado é praticamente dominado pelo Brasil (ECKERT, 2012), neste estudo utilizou-se catalisadores à base de nióbio sob diferentes formas: pentóxido de nióbio hidratado e nióbia suportada em alumina, sendo ambos submetidos a etapas de tratamento ácido. A Tabela 3.1 expõe a nomenclatura dos catalisadores adotada para este trabalho e os tratamentos aos quais foram submetidos.

Tabela 3.1: Denominação e tratamento de cada catalisador.

Catalisador	Denominação	Tratamento
$Nb_2O_5 \cdot nH_2O$	NB	Calcinação a 300 °C
$Nb_2O_5 \cdot nH_2O/H_3PO_4$	P-NB	Tratamento de NB com ácido fosfórico e calcinação a 300 °C
$Nb_2O_5 \cdot nH_2O/HNO_3$	N-NB	Tratamento de NB com ácido nítrico e calcinação a 300 °C
Nb_2O_5/Al_2O_3	NB-AL	Impregnação úmida para adição do suporte e calcinação a 400 °C
$Nb_2O_5/Al_2O_3/H_3PO_4$	P-NB-AL	Tratamento de NB-AL com ácido fosfórico e calcinação a 300 °C
$Nb_2O_5/Al_2O_3/HNO_3$	N-NB-AL	Tratamento de NB-AL com ácido nítrico e calcinação a 300 °C

3.1.1 Óxido de nióbio comercial

O óxido de nióbio (NB) de origem comercial ($Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, 77,4%) foi testado no meio reacional conforme recebido, sem estar suportado sobre qualquer material, apenas passando pelo processo de calcinação a 300 °C sob fluxo de ar sintético (80 mL/min) com taxa de

aquecimento de 10 °C/min e a manutenção da temperatura desejada por 4 horas, conforme sugerido por Fontana (2016).

A calcinação foi realizada em um tubo de quartzo aquecido por resistência elétrica acoplada a um controlador no Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos (LDPC) da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp). Esta etapa foi realizada usando no máximo 10 g de catalisador por calcinação.

3.1.2 Óxido de nióbio suportado em alumina

O suporte de γ -Al₂O₃ (Alfa Aesar, 99,99%) foi previamente calcinado a 550 °C sob fluxo de ar sintético (80 mL/min) com taxa de aquecimento de 10 °C/min e a manutenção da temperatura desejada por 6 horas. Esta etapa é de extrema importância para garantir a estabilidade do material em uma futura etapa de regeneração.

A técnica usada para suportar o óxido de nióbio na alumina (NB-AL) foi a impregnação úmida com oxalato de nióbio amoniacal (NH₄NbO(C₂O₄)₂·(H₂O)_n – Sigma-Aldrich, 99,99%) como precursor conforme adaptação de Kitano et al. (2014). O procedimento foi realizado em rotaevaporador (IKA - RV 10 control) ao invés do clássico preparo por gotejamento. Para obter o catalisador suportado com 16% de percentual mássico de Nb₂O₅, foi preparada uma solução de oxalato de nióbio amoniacal em concentração tal que o material final possa ter a porcentagem mássica desejada.

A solução com o precursor foi colocada em contato com o suporte em um balão de fundo chato e, conforme sugerido por Braga et al. (2005), foi mantida a razão massa de sólidos/volume de água de 1:10. Este balão foi mantido por 2 horas sob agitação em um rotaevaporador na temperatura de 80 °C. Após este intervalo de tempo iniciou-se a redução da pressão do sistema (entre 300 e 450 mbar) até a quase totalidade da evaporação da água. Esta etapa foi realizada no Laboratório de Processos Termofluidodinâmicos (LPTF) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp.

Posteriormente o sólido foi seco em estufa a 80 °C por 12 horas e submetido à calcinação a 400 °C sob fluxo de ar sintético (32 mL/min) com taxa de aquecimento de 10 °C/min e a manutenção da temperatura desejada por 4 horas (máximo de 4 g

por calcinação). A temperatura de 400 °C foi definida após o resultado da análise térmica do catalisador NB-AL apresentada na Seção 4.2.

3.1.3 Tratamento ácido dos catalisadores

Para obtenção das amostras P-NB e P-NB-AL obedeceu-se a proporção na qual 3 g de cada catalisador base já calcinado (NB e NB-AL) foram adicionados a 10 mL de uma solução 1 mol/L de ácido fosfórico (H_3PO_4 – Êxodo, 85%). O becker foi coberto com Parafilm® (PM-996; Bemis Company) e mantido por 48 horas em temperatura ambiente sob agitação para, posteriormente, ser seco por 48 horas em uma estufa a 110 °C (BRANDÃO et al., 2009).

No tratamento com ácido nítrico para obtenção dos catalisadores N-NB e N-NB-AL, seguiu-se o mesmo procedimento realizado com ácido fosfórico, substituindo-o pelo ácido nítrico (HNO_3 – Êxodo, 70%).

Todos os tratamentos ácidos foram realizados no Laboratório de Engenharia de Processos Catalíticos e Biorrefinarias (LEPCatBior) e, ao fim de cada etapa de tratamento as amostras também foram calcinadas a 300 °C, de acordo com os procedimentos descritos nos itens 3.1.1 (P-NB e N-NB) e 3.1.2 (P-NB-AL e N-NB-AL).

3.2 CARACTERIZAÇÃO

Para maior conhecimento das características químicas e físicas dos catalisadores e também para melhor compreensão do seu desempenho catalítico, foram realizadas as análises de caracterização listadas na Tabela 3.2 e os fundamentos teóricos de cada uma delas está exposto no Apêndice B.

Tabela 3.2: Detalhamento dos objetivos das análises de caracterização.

Técnica	Objetivo
Espectroscopia de Fluorescência de raios X (XRF)	Analisar a composição química elementar dos sólidos de forma semi-quantitativa
Análises térmicas (TA)	Determinar a temperatura de degradação dos catalisadores
Difração de raios X (DRX)	Determinar a cristalinidade dos catalisadores
Adsorção de N ₂ a -196 °C	Determinar as áreas superficiais específicas dos sólidos
Espectroscopia Raman	Identificar as ligações químicas presentes na estrutura dos catalisadores
Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	Identificar as ligações químicas presentes na estrutura dos catalisadores
Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	Analisar quimicamente a superfície dos catalisadores
Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH ₃)	Determinar a acidez total e a quantidade e força dos sítos ácidos dos catalisadores
Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier com adsorção de piridina (FTIR-Py)	Diferenciar os sítos ácidos de Lewis e de Brønsted dos catalisadores

3.2.1 Espectroscopia de fluorescência de raios X (XRF)

A análise de Espectroscopia de fluorescência de raios X (XRF) deste estudo foi realizado no equipamento Panalytical Axios 1kW (aplicação Omniam) e a amostra foi fundida no forno Panalytical Eagon 2, ambos do Laboratório de Caracterização de Biomassa, Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC). O material fundente usado foi uma mistura (1:1) de tetraborato (Li₂B₄O₇) e metaborato de lítio (LiBO₂), carbonato de lítio (LiCO₃) foi usado como oxidante e o desmoldante foi iodeto de amônio (NH₄I).

3.2.2 Análises térmicas (TA)

Para as Análises térmicas, a massa de cada sólido (cerca de 10 mg) foi colocada num cadinho pelo qual passa um gás inerte e sua variação de massa com o aquecimento é verificada em uma microbalança sensível. As análises de TA foram realizadas no LRAC através de um analisador termogravimétrico SHIMADZU TGA-50M e uma balança microanalítica da marca Mettler Toledo, modelo MX5. A razão de aquecimento empregada foi de 10 °C/min, fluxo de ar sintético de 50 mL/min, da temperatura ambiente à temperatura de 900 °C.

3.2.3 Difração de Raios-X (DRX)

As análises de DRX deste estudo também foram realizadas no LRAC. Utilizou-se o difratômetro de Raios X Philips Analytical X-Ray, modelo X'Pert-MPD. A radiação utilizada foi Cu K α com comprimento de onda de 1,54056 Å (Almelo, Netherlands). A faixa de varredura 2 θ foi de 20° a 80°, com passo de 0,02°, tempo de 0,50 s/passos, velocidade de 0,04 °/s, corrente de 40 mA e voltagem de 40 kV.

3.2.4 Adsorção de N₂ a -196 °C

A primeira etapa para aplicação da técnica de Adsorção de N₂ a 196 °C é o pré-tratamento. Nesse estudo os sólidos foram tratados em estufa a 110 °C por pelo menos 12 horas. Posteriormente o material foi adicionado em um tubo padrão e, após acoplá-lo ao equipamento, a amostra foi tratada com alta temperatura (200 °C) para remoção de possíveis resíduos. Após atingir 3 μ mHg de pressão constante, a amostra foi resfriada até -196 °C e realizou-se adição de incrementos de N₂ de forma que a pressão relativa é medida após o equilíbrio (intervalos de 10 segundos). O aparelho utilizado foi o aparelho ASAP 2010, Micromeritics, pertencente ao LRAC.

O resultado final foi tratado empregando-se os métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (BRUNAUER et al., 1938) e de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (BARETT et al., 1951).

3.2.5 Espectroscopia Raman

A análise de espectroscopia Raman foi realizada no Espectrômetro Raman T64000 da Marca HORIBA equipado com detector CCD 1024x256, no Laboratório Multiusuário de Espectroscopia Óptica Avançada (LMEOA) do Instituto de Química (IQ) da Unicamp. Na configuração usada a luz espalhada é coletada na geometria de retroespalhamento usando um microscópio confocal (BX41 da marca Olympus) com uma objetiva de 10x para recolher o sinal Raman, que por sua vez foi analisado pelo espectrômetro. A potência do laser (laser verde de 532 nm) foi de aproximadamente 15 mW, com resolução espectral de 4 cm⁻¹. As amostras foram analisadas em duas regiões diferentes e os espectros foram registrados na região de 200 a 1180 cm⁻¹ com 5 acumulações de 30 segundos.

3.2.6 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR foi conduzida no Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) Nicolet 6700 (Thermo Scientific) do LRAC. A medida foi realizada no modo Transmissão utilizando o acessório SNAP-IN BASEPLATE na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} . A pastilha foi preparada com aproximadamente 100 mg de KBr e cerca de 1 mg de amostra, macerando-as em almofariz e prensando a mistura sob uma carga de 7 toneladas por cerca de 5 minutos.

3.2.7 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

Neste estudo, as análises de XPS foram conduzidas no Instituto de Física Gleb Wataghin da Unicamp (IFGW), no Laboratório de Física de Superfícies. Para tanto, utilizou-se um analisador esférico VSW HA-100 com um ânodo de alumínio ($\text{Al K}\alpha$, $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$), onde foi incidida uma energia constante de passagem de 44 eV, em modo de transmissão fixo, o qual fornece uma largura da linha de 1,6 eV de $\text{Au 4f}^{7/2}$. A pressão usada durante a análise foi inferior a $2 \cdot 10^{-13} \text{ MPa}$ e, para correções das energias de ligação, foi usada como referência a linha C 1s (energia de ligação de 284,6 eV) para todas as amostras.

Os espectros passaram pelo processo de deconvolução de curvas com auxílio do software *Origin 8.0*. Inicialmente foram realizadas a subtração do fundo inelástico e a escolha da forma de linha. O fundo inelástico foi subtraído através do algoritmo de Shirley e a forma da linha selecionada no software foi Voigt que é a convolução de uma Gaussiana e uma Lorensiana. Em seguida foram configuradas algumas imposições necessárias como, por exemplo no caso de multipletos em que é necessário impor a distância entre os dois componentes bem como a relação entre as áreas de ambos. Tais parâmetros são estabelecidos em *Handbooks* especializados (MOULDER et al., 1992) e foram selecionados manual e individualmente para realizar as deconvoluções.

Os resultados obtidos foram comparados aos valores apresentados em literatura especializada e no banco de dados do *National Institute of Standards and Technology* (NIST) disponível em sua página online. Para este estudo foi estipulado um intervalo máximo de 0,5 eV para mais e para menos para fazer as atribuições.

3.2.8 Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃)

As análises de TPD-NH₃ foram realizadas no Laboratório para Estudo de Processos de Adsorção e Catálise (LEPAC) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp com o equipamento Micromeritics AutoChem II 2920. Inicialmente, foi realizado o tratamento térmico das amostras sob fluxo de Hélio (He) até 300 °C (taxa de 10 °C/min e vazão de 25 mL/min), seguindo-se da redução da temperatura para 50 °C, saturação da amostra com NH₃ por 30 minutos, purga com He por 30 minutos para a eliminação de NH₃ fracamente adsorvida e, por fim, para a dessorção da amônia quimissorvida houve o aquecimento da amostra a uma taxa de 10 °C/min, mantendo o patamar de temperatura por 20 minutos (BRASIL, 2016). A amônia dessorvida foi acompanhada utilizando-se um detector de condutividade térmica (TCD).

3.2.9 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier com adsorção de piridina (FTIR-Py)

Nesse estudo, a análise de FTIR-Py foi realizada no Grupo de Peneiras Moleculares Micro e Mesoporosas (GPMMM) no Instituto de Química da 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.

Inicialmente cada amostra foi pastilhada com aplicação de cerca de 5 toneladas de pressão de modo a formar uma pastilha de cerca de 2 cm, a qual foi adicionada à cela experimental para a primeira etapa de tratamento. Nessa fase ocorre a limpeza da superfície e desidratação do material através da aplicação de temperatura sob vácuo dinâmico de 2.10⁻⁵ mbar. Em seguida a amostra é resfriada e é coletado o espectro da amostra desidratada. As temperaturas aplicadas em cada amostra nesta etapa de desidratação, bem como o tempo do tratamento térmico estão expostas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Condições do tratamento térmico aplicado em cada catalisador.

Catalisador	Temperatura (°C)	Tempo (h)
NB	150	2
P-NB	150	22
NB-AL	250	14
P-NB-AL	250	21

Posteriormente, ocorre a etapa de adição de piridina dentro da cela e ocorre o recozimento do material, no qual a pastilha foi deixada por mais 1 hora a 150 °C. Após isso o sistema é novamente resfriado à temperatura ambiente e é coletado um novo espectro. O espectro da pastilha desidratada foi subtraído do segundo espectro e o espectro resultante foi usado para quantificação total de sítios ácidos de Brønsted (BAS) e de Lewis (LAS).

Para a quantificação dos sítios ácidos foi feita a normalização dos espectros através da densidade superficial das pastilhas (σ) através da Equação 3.1, na qual m é a massa da pastilha (g) e A é a área da pastilha ao final do experimento (cm²).

$$\sigma = \frac{m}{A} \quad (\text{eq. 3.1})$$

Por fim, aplicou-se a Equação 3.2 para determinar a concentração dos sítios ácidos (em $\mu\text{mol/g}$) de Lewis (C_L) e de Brønsted (C_B), na qual A_{banda} é a área abaixo da curva da banda correspondente (cm⁻¹), $I_{L,B}$ é o coeficiente de extinção (cm/ μmol) e σ é a densidade superficial (g/cm²). Os valores aplicados de coeficiente de extinção são os apresentados no estudo de Datka et al. (1992) ($I_L=1,1$ cm/ μmol e $I_B=0,73$ cm/ μmol).

$$C_{L,B} = \frac{A_{\text{banda}}}{I_{L,B} \cdot \sigma} \quad (\text{eq. 3.2})$$

Para avaliação da força dos sítios ácidos, a amostra foi mantida sob vácuo dinâmico (2×10^{-5} mbar) por 1 hora a 100, 200 e 300 °C para dessorção de piridina (GARCÍA-SANCHO et al., 2015). Em cada etapa de aquecimento, após o resfriamento total do sistema, foram então coletados novos espectros da amostra. Novamente, destes espectros, foi feita a subtração do espectro da amostra após a desidratação. Por fim, foram aplicadas as Equações 3.1 e 3.2 para fazer a quantificação dos sítios.

3.3 TESTES CATALÍTICOS DE DESIDRATAÇÃO DA XILOSE

A reação de desidratação da xilose foi conduzida em fase líquida e os catalisadores foram avaliados quanto à conversão de xilose, seletividade ao furfural, rendimento de furfural e balanço de carbono. Buscou-se avaliar os efeitos do tratamento ácido ao qual os sólidos foram submetidos, bem como da temperatura e do solvente sobre o desempenho catalítico. Os ensaios foram realizados no LDPC da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp e foram conduzidos em diferentes temperaturas de 140 e 160 °C, sob 700 rpm de agitação e pressão de 40 atm (pressão necessária apenas para manter o sistema em fase líquida) em atmosfera inerte de nitrogênio.

Devido à grande quantidade de estudos já realizados com aplicação de tolueno como cossolvente e visando o emprego de materiais de menor agressividade ao meio ambiente, escolheu-se a aplicação de isopropanol (IPA) neste estudo. Ele possui toxicidade classe 3 enquanto o tolueno, cossolvente mais aplicado no sistema de desidratação da xilose, está inserido no grupo de solventes classe 2 (FDA, 2017). Além disso, a presença do IPA no meio reacional contribuiu com um possível ganho na estabilidade do catalisador e melhoria na solubilidade de alguns sub-produtos (MOLINA et al., 2015), sem mencionar que também vem sendo empregado em outros estudos do grupo de trabalho com o furfural. Dessa forma, testou-se como solvente a água e a mistura de água e isopropanol (Sigma-Aldrich, 99,8%) na proporção 1:0,8 (v/v) para manter a mesma massa de ambos.

A reação foi conduzida em um reator Parr com capacidade de 300 mL, no qual foram adicionados a xilose (D-(+)-xilose – Sigma-Aldrich, $\geq 99,9\%$), o solvente e o catalisador. O tempo inicial da reação foi considerado como o instante em que o reagente é adicionado ao sistema após a estabilização da temperatura. Conforme adaptação de García-Sancho et al. (2014a), a quantidade de xilose foi suficiente para que esteja com 20 g/kg em relação à massa total do sistema (xilose+solvente) a ser adicionado no reator. A massa de catalisador adicionada foi de 20wt% em relação à massa de xilose adicionada. As condições reacionais foram as expostas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Condições operacionais para os ensaios de desidratação da xilose.

Parâmetros	Valores aplicados
Temperaturas (°C)	140
	160
Solventes	Água Água/IPA
Pressão (bar)	40
Agitação (rpm)	700
Massa da xilose (g)	4,0
Massa de solvente (g)	196,0
Massa total xilose+solvente (g)	200
Massa de catalisador (g)	0,8
Tempo total de reação (h)	6

Foram coletadas 12 alíquotas durante as seis horas de reação, as quais foram retiradas do reator em tempos pré-definidos, filtradas em membranas de 0,45 µm e quantificadas através de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) modelo Waters 717 plus Autosamples, presente no Laboratório de Equipamentos Cromatográfico (LEC) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp.

Para verificação dos desvios-padrão das análises, foram realizadas leituras em repetições. Os resultados estão expostos no Apêndice C.

Para a detecção do furfural e da xilose foi utilizado o detector de índice de refração modelo Waters 410 Differential Refractometer e foi aplicada a coluna Phenomenex Rezex RHM Monosaccharide H⁺ com fase móvel de água (vazão de 0,6 mL/min) à 80 °C. As concentrações dos produtos foram calculadas por comparação com curvas de calibração.

3.4 ANÁLISE DOS RESULTADOS

Os parâmetros que foram utilizados para avaliar o desempenho dos catalisadores na reação de desidratação da xilose são: conversão de xilose (X), seletividade ao furfural (S) e rendimento de furfural (R), expressos pelas Equações 3.3, 3.4 e 3.5 respectivamente.

$$X = \frac{\text{mols de xilose que reagem}}{\text{mols de xilose inicial}} \quad (\text{eq. 3.3})$$

$$S = \frac{\text{mols de furfural formado}}{\text{mols de xilose que reagem}} \quad (\text{eq. 3.4})$$

$$R = \frac{\text{mols de furfural formado}}{\text{mols de xilose inicial}} \quad (\text{eq. 3.5})$$

Além disso, foi calculado também o balanço de carbono (BC) para cada reação através da Equação 3.6, na qual N_{xylose_i} é a concentração de xilose no início da reação, N_{xilose_t} é a concentração de xilose em um determinado tempo t, $N_{produto_t}$ é a concentração de um produto no mesmo tempo t, e n_c é o número de carbonos que este produto possui em sua molécula.

$$BC = \frac{N_{xilose_t} \cdot 5 + \sum N_{produto_t} \cdot n_c}{N_{xylose_i} \cdot 5} \quad (\text{eq. 3.6})$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO DAS CARACTERIZAÇÕES DOS SÓLIDOS

A caracterização físico-química de catalisadores é essencial para correlacionar as propriedades dos catalisadores com sua atividade catalítica. Os resultados das caracterizações realizadas nos catalisadores deste estudo estão apresentados a seguir.

4.1 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (XRF)

De modo a avaliar a composição química dos catalisadores NB e NB-AL, empregou-se a técnica de XRF, cujo resultado é apresentado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Composição química do catalisador NB-AL.

Catalisador	Al₂O₃	Nb₂O₅	outros
NB	-	99%	1% *
NB-AL	87%	11%	1% **

* CuO, Fe₂O₃, Na₂O e SiO₂; ** CaO, CuO, Na₂O e SiO₂

Para o catalisador NB, o percentual de Nb₂O₅ apontado pela análise de XRF foi superior ao fornecido pelo fabricante. Isso é devido ao processo de calcinação que liberou as moléculas de água presentes a estrutura da nióbia ácida.

Foi observado que a composição química do catalisador NB-AL foi de 12% de Nb₂O₅, 87,4% de Al₂O₃ e 0,8% de impurezas. Tais valores foram considerados próximos dos teores nominais, tendo em vista que essa é uma técnica semi-quantitativa com calibração de um único ponto.

Segundo o trabalho de Kitano et al. (2013), a monocamada de óxido de nióbio na superfície da alumina é formada apenas quando se atinge o percentual mássico de 16% de Nb₂O₅. Sendo assim, conclui-se que, provavelmente, não foi formada completamente a monocamada da fase ativa sobre o suporte.

4.2 ANÁLISES TÉRMICAS (TA)

Amostras não calcinadas do precursor (oxalato de nióbio amoniacal) e dos catalisadores NB-AL e NB-AL, além dos seis catalisadores calcinados, foram caracterizadas por análises térmicas e os resultados estão expostos nas Figuras 4.1,

4.2 e 4.3. As Tabelas 4.2 (oxalato de nióbio amoniacal não calcinado), 4.3 (NB-AL não calcinado) e 4.4 (NB não calcinado) reúnem os eventos de perda de massa, as respectivas faixas de temperatura na qual ocorrem e as possíveis atribuições.

Figura 4.1: Curvas da (a) análise termogravimétrica e de (b) calorimetria diferencial de varredura para NB, NB-AL e oxalato de nióbio amoniacal não calcinados.

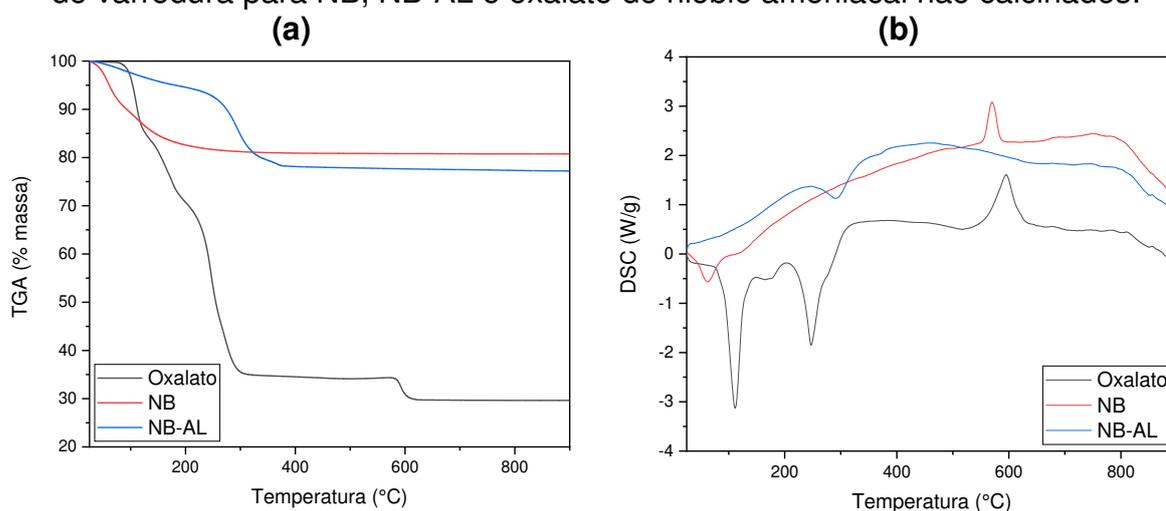


Tabela 4.2: Principais eventos de perda de massa do oxalato de nióbio amoniacal não calcinado.

Faixa de temperatura	Perda de massa aproximada	Atribuição *
70 °C ~ 130 °C	16%	Desidratação
145 °C ~ 200 °C	14%	Decomposição de ligantes de oxalato
210 °C ~ 310 °C	35%	Decomposição de ligantes de oxalato
570 °C ~ 630 °C	5%	Formação de Nb ₂ O ₅ anidro

* Su et al. (2009)

Medeiros et al. (2006) realizaram análise termogravimétrica em uma amostra de oxalato de nióbio em um equipamento com detector de CO₂ e NH₃ na sua saída. Através destes sensores, foi possível verificar a liberação de NH₃ nos eventos de segunda e terceira perda de massa e a liberação de CO₂ no segundo, terceiro e quarto eventos. Os autores relataram que o NH₃ presente na molécula de oxalato é removido lentamente de 149 a 272 °C. A liberação de CO₂, por sua vez, pode ser devida à oxidação de carbono piroliticamente formado por traços de oxigênio na atmosfera ou a um evento relacionado à decomposição do complexo de nióbio.

Tabela 4.3: Principais eventos de perda de massa do catalisador NB-AL não calcinado.

Faixa de temperatura	Perda de massa Aproximada	Atribuição *
25 °C ~ 210 °C	6%	Desidratação
210 °C ~ 340 °C	14%	Decomposição do ligante oxalato
340 °C ~ 400 °C	2%	Decomposição do ligante oxalato

* Medeiros et al. (2006) e Su et al. (2009)

O resultado apontado pela análise termogravimétrica de NB-AL auxiliou na determinação da temperatura de calcinação a que o catalisador foi submetido (400 °C). Observou-se que a partir desta temperatura não ocorrem mais eventos de perda massa, o precursor já fora todo decomposto e o óxido formado. Por fim, a curva de DSC indica que todos os eventos de perda de massa foram de origem endotérmica.

Tabela 4.4: Principais eventos de perda de massa do catalisador NB não calcinado.

Faixa de temperatura	Perda de massa aproximada	Atribuição *
30 °C ~ 90 °C	10%	Desidratação
90 °C ~ 205 °C	8%	Desidratação

* Yang et al. (2011)

No perfil de DSC de NB não calcinado apresentado na Figura 4.1b, fica bem evidente um evento exotérmico (aproximadamente -870 mJ) próximo a 550 °C sem perda de massa na curva TG correspondente. Okazaki et al. (1987) relataram que esse resultado se refere à transformação da fase não cristalina da nióbia na fase cristalina. O trabalho de Kitano et al. (2014) também reporta que a calcinação acima de 500 °C pode transformar a nióbia ácida não cristalina em suas formas cristalinas (fases TT e T). Dessa forma, para evitar a cristalização do material e consequente perda da área superficial e das propriedades ácidas, esse material não deve ser calcinado a altas temperaturas (acima de aproximadamente 500 °C).

Figura 4.2: Curvas da (a) análise termogravimétrica e de (b) calorimetria diferencial de varredura para NB, P-NB e N-NB calcinados.

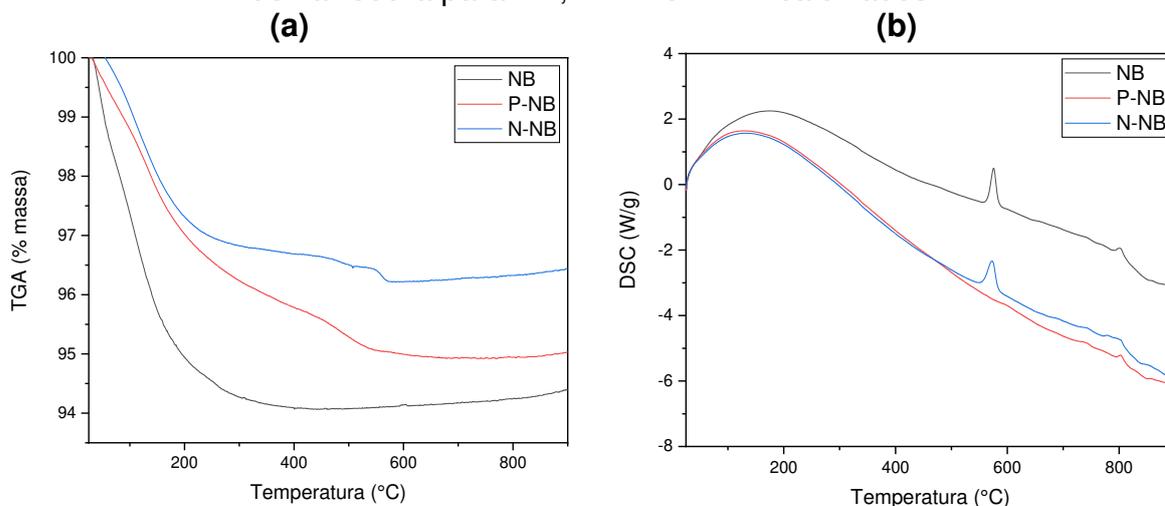
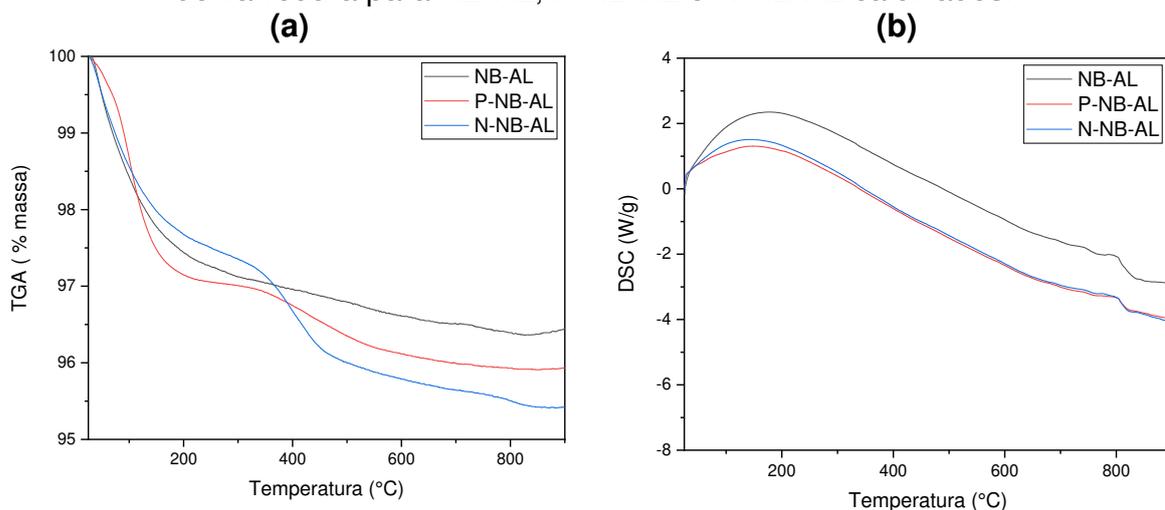


Figura 4.3: Curvas da (a) análise termogravimétrica e de (b) calorimetria diferencial de varredura para NB-AL, P-NB-AL e N-NB-AL calcinados.



É possível observar nas Figuras 4.2a e 4.3a uma pequena perda de massa até cerca de 250 °C variando entre 3% e 5%. Tais eventos podem ser atribuídos à dessorção de água presente na superfície dos catalisadores. Houve também algumas perdas de massa em temperaturas mais altas devido à eventuais desidroxilações ocorridas nos catalisadores. Assim como apresentado na Figura 4.1b para o NB não calcinado, na Figura 4.2b é possível também verificar para NB e N-NB um evento exotérmico próximo a 500 °C. Analogamente ao que fora discutido, esse evento é referente à cristalização da nióbia (Iizuka et al., 1983; Okazaki et al., 1987; Guo e Qian, 1993). Estudos sobre o tratamento com ácidos inorgânicos reportaram que o uso de ácido fosfórico em determinadas concentrações pode prevenir a cristalização da nióbia ácida (Okazaki et al., 1987; Brandão et al., 2009), o que pode ser observado

em P-NB (Figura 4.2b) pela ausência do pico exotérmico referente à cristalização (500 °C).

4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Para verificar os tipos de estruturas apresentadas pelos materiais deste estudo, sejam elas cristalinas ou não cristalinas, foi realizada a análise de difração de raios X e os resultados estão expostos nas Figuras 4.4 e 4.5.

A Figura 4.4 apresenta o difratograma das amostras NB, P-NB e N-NB, a partir da qual é possível concluir que a fase Nb_2O_5 é predominantemente não cristalina. O processo de calcinação não provocou alteração estrutural dos catalisadores, em concordância com os resultados apresentados por Iizuka et al. (1983), Brandão et al. (2009), e Chan et al. (2017), os quais estudaram a nióbia ácida não calcinada. É possível notar a presença de um pico discreto em $27,9^\circ$ (2θ) no difratograma do catalisador P-NB (destacado com * no gráfico). Este pico não foi observado para os catalisadores NB e N-NB. O estudo de De Pietre et al. (2010) também relataram alteração no difratograma da nióbia após tratamento com ácido fosfórico. No estudo supracitado, foi observado a presença de picos indicativos de sutis formações cristalinas de NbOPO_4 ou de $\text{NbOPO}(\text{OH})_2$, os quais foram atribuídos após o comparativo com os padrões JCPDS 37-0376, 19-0866 e 5-0427. Apesar disso, a amostra P-NB ainda tem sua estrutura predominantemente não cristalina. Brandão et al. (2009) verificaram em seu trabalho que o tratamento com ácido nítrico não altera a cristalinidade de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ utilizado como precursor, o que é corroborado no presente estudo, conforme pode ser visto na Figura 4.4.

Figura 4.4: Digratogramas de raios X dos catalisadores NB, P-NB e N-NB.

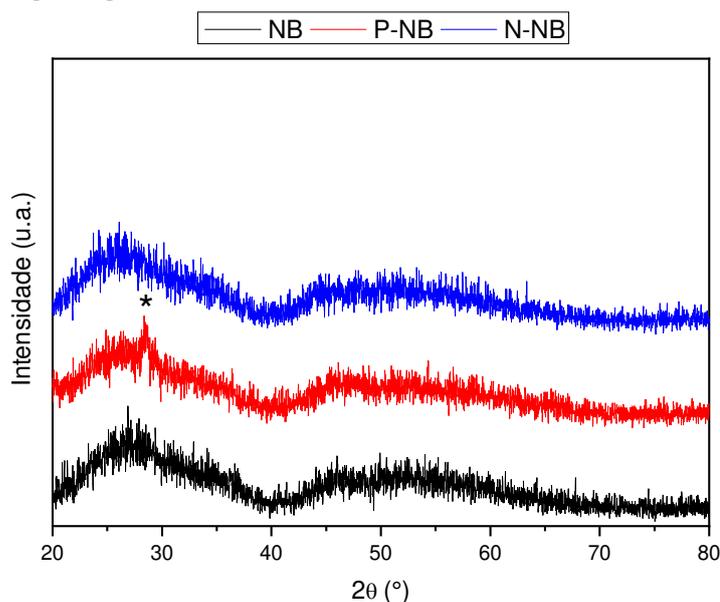
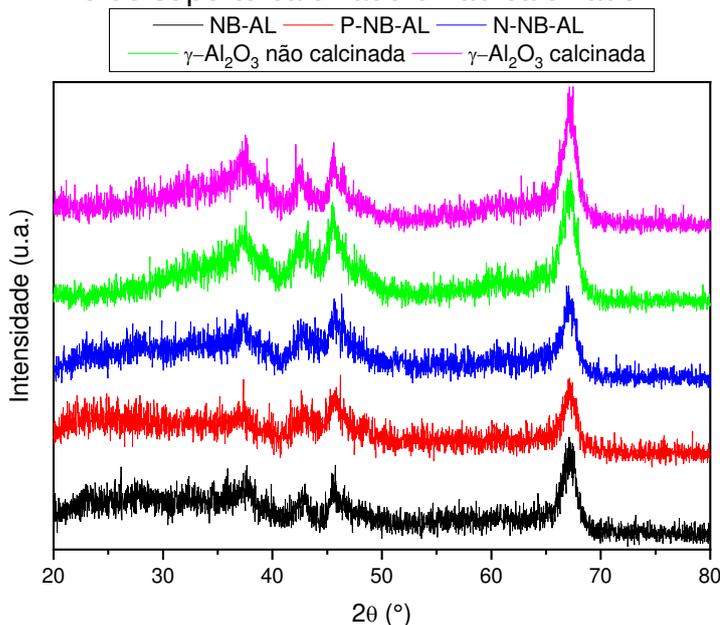


Figura 4.5: Digratogramas de raios X dos catalisadores NB-AL, P-NB-AL e N-NB-AL e do suporte calcinado e não calcinado.



O difratograma da γ -Al₂O₃ não calcinada exposto na Figura 4.5 apresenta picos característicos em 37,4, 39,7, 42,8, 45,8, 60,5 e 67,3° (2θ) (JCPDS 4-0880) atribuídos à alumina em fase γ . Verifica-se também que a etapa de calcinação aplicada ao suporte não provocou alterações na estrutura da alumina, pois os picos característicos se mantiveram os mesmos após a calcinação.

Em relação aos catalisadores suportados, o perfil dos difratogramas não possuíram alterações em relação ao do suporte. García-Sancho et al. (2014a) relatam

que, em catalisadores suportados, a ausência de picos característicos das fases Nb_2O_5 cristalinas deve-se à presença de partículas não cristalinas ou de cristalitos de óxido de nióbio de pequenas dimensões na superfície.

Kitano et al. (2012) avaliaram o catalisador de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ com percentual de impregnação similar ao deste estudo e observaram que até a temperatura de calcinação de 850 °C sua estrutura apresenta perfil bem similar ao apresentado na Figura 4.5. Jiao et al. (2016) avaliaram a impregnação de Nb_2O_5 em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na faixa de 1 a 40% e verificaram que, com o tipo de radiação aplicada nesse estudo, apenas a partir de 25% de percentual mássico de impregnação é possível verificar alguns picos característicos da nióbia (região entre 22 e 29°).

4.4 ADSORÇÃO DE N_2 À -196 °C

Sendo a catálise heterogênea um processo essencialmente de superfície e, como as reações ocorrem após o transporte dos reagentes da fase fluida até os sítios ativos, é muito importante conhecer a área superficial específica e a dimensão dos poros dos catalisadores (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 2015). Para analisar tais parâmetros, o suporte antes e depois da calcinação e também os seis catalisadores sintetizados neste estudo foram submetidos à análise de adsorção de N_2 a 196 °C e as isotermas obtidas estão expostas nas Figuras 4.6, 4.7 e 4.8.

Figura 4.6: Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 das amostras NB, P-NB e N-NB.

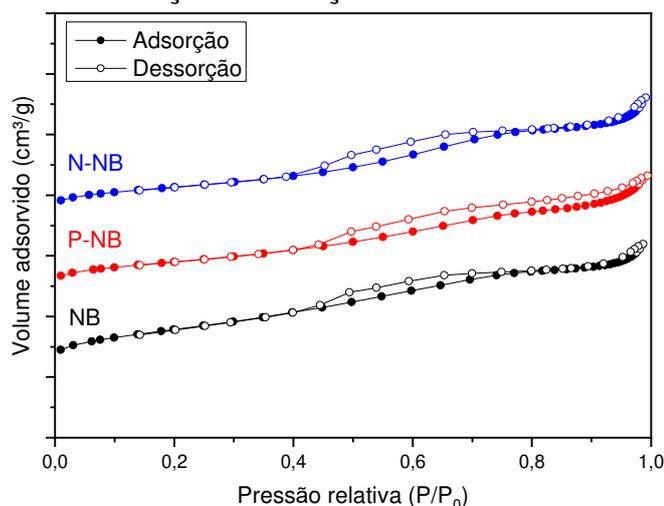


Figura 4.7: Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ das amostras NB-AL, P-NB-AL e N-NB-AL.

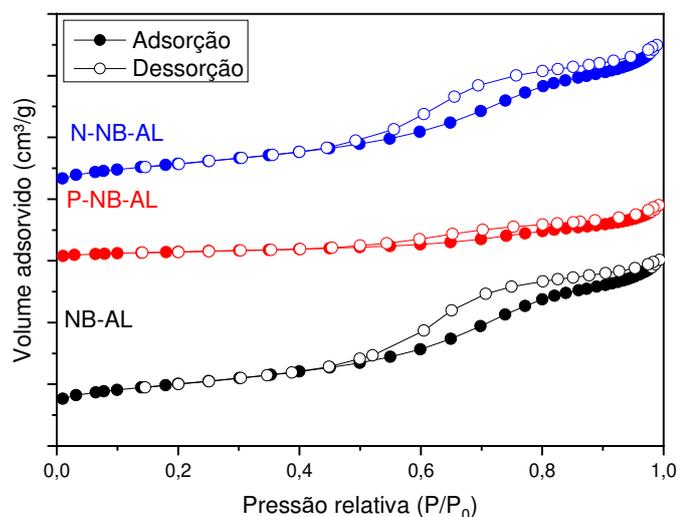
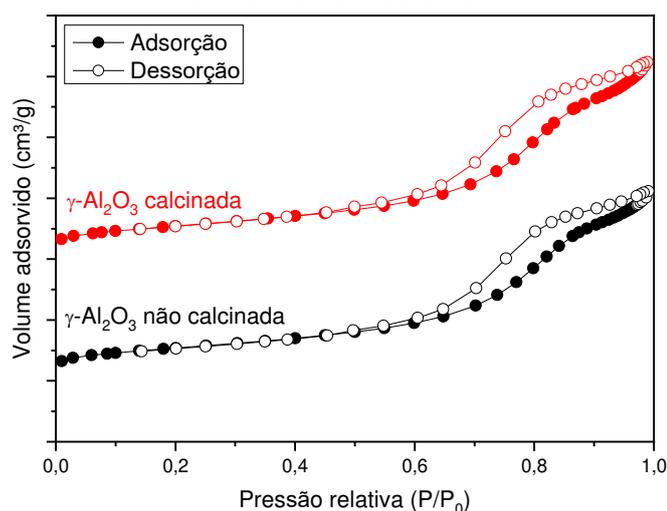


Figura 4.8: Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ das amostras de suporte γ -Al₂O₃ calcinado e não calcinado.



Conforme exposto na Apêndice B, existem oito possíveis tipos de isoterma de adsorção que são associadas a diferentes materiais (THOMMES et al., 2015). De acordo com as Figuras 4.6, 4.7 e 4.8, todas as isotermas obtidas neste estudo apresentaram perfil misto entre os tipos II e IV(a). A isoterma do tipo II é caracterizada pela presença de mono-multicamadas (ausência de patamar bem definido) e pode ser atribuída à materiais não porosos ou macroporosos. Por sua vez, a isoterma do tipo IV(a), apesar de apresentar em sua parte inicial a mesma adsorção mono-multicamadas da isoterma tipo II, é caracterizada pela presença de histerese, que está associada à condensação capilar nos poros. Este tipo de isoterma é geralmente atribuído à materiais mesoporosos (THOMMES et al., 2015).

A presença de histereses nas isotermas das Figuras 4.6, 4.7 e 4.8 pode ser associada à condensação capilar nos mesoporos (THOMMES et al., 2015). As formas apresentadas por elas podem ser atribuídas a estruturas porosas específicas e as histereses apresentadas nas isotermas supacitadas são um misto dos tipos 3 e 4. O primeiro tipo pode estar relacionado a agregados de partículas semelhantes a placas enquanto o segundo é referente ao preenchimento de microporos do material (THOMMES et al., 2015).

A Tabela 4.5 abaixo ilustra os resultados de área superficial específica, volume de poros e diâmetro médio de poros calculados a partir dos dados das isotermas das Figuras 4.6, 4.7 e 4.8. Os cálculos empregados estão detalhados no Apêndice B.

Tabela 4.5: Área superficial específica, volume de poros e diâmetro de poros dos seis catalisadores e do suporte.

Entrada	Amostra	Área superficial específica (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)	Diâmetro médio de poros (Å)
1	NB	142	0,16	44
2	P-NB	92	0,15	65
3	N-NB	95	0,15	63
4	γ -Al ₂ O ₃ não calcinada	95	0,24	100
5	γ -Al ₂ O ₃ calcinada	95	0,25	106
6	NB-AL	108	0,21	76
7	P-NB-AL	26	0,07	101
8	N-NB-AL	102	0,19	77

Na literatura os poros são classificados de acordo com seus tamanhos em três diferentes grupos: microporos (diâmetro menor que 20 Å), mesoporos (diâmetro entre 20 e 500 Å) e macroporos (diâmetro maior que 500 Å) segundo classificação da IUPAC (EVERETT, 1972). Portanto, de acordo com os valores de diâmetro médio de poros apresentados na Tabela 4.5 (entradas de 1 a 8), todos os catalisadores e também o suporte (antes e depois da calcinação) podem ser classificados como mesoporosos.

Diversos estudos da literatura apresentaram valores de área superficial específica e volume de poros próximos aos apresentados na Tabela 4.5. Em relação ao catalisador NB, Avila et al. (2011) obtiveram 98 m²/g de área superficial específica e 0,11 cm³/g de volume de poros para Nb₂O₅ calcinada à 300 °C. De Pietre et al. (2010) relataram área superficial de 119 m²/g para o mesmo material. Em relação à

nióbia suportada em alumina, o trabalho de Kitano et al. (2012) obteve o valor 106 m²/g para a amostra com mesmo percentual mássico de impregnação que o catalisador NB-AL. Por fim, Suppino et al. (2016) em seu estudo com γ -Al₂O₃ não calcinada obtiveram 97 m²/g de área superficial específica.

Após a impregnação úmida, o catalisador NB-AL, em comparativo com o suporte calcinado, teve um aumento de área superficial possivelmente devido aos óxidos de nióbio que se formaram sobre a superfície da alumina (KITANO et al., 2012). Apesar disso, o volume e diâmetro médio de poros foram reduzidos indicando que durante a impregnação formaram-se aglomerados na superfície ocasionando bloqueio de parte dos poros do suporte, provavelmente os de menor diâmetro.

É possível verificar que houve alteração nas propriedades texturais dos dois catalisadores NB e NB-AL após o tratamento ácido (P-NB, N-NB, P-NB-AL e N-NB-AL). Todos os catalisadores tratados com ácido apresentaram valores menores para área superficial específica e volume de poros, além de valores maiores para diâmetro médio de poros. O catalisador P-NB-AL foi o que apresentou valores mais destacado dos demais. Sua área superficial específica reduziu em aproximadamente 76%, enquanto seu volume de poros também caiu para um terço do valor de antes do tratamento.

O estudo de García-Sancho et al. (2018) verificou que, após o tratamento com ácido fosfórico, os catalisadores apresentaram menores valores para área superficial específica e maiores diâmetros médios de poros. Tais alterações foram atribuídas a um colapso parcial da estrutura mesoporosa dos catalisadores após a adição de espécies fosfatadas. Possivelmente esse colapso também ocorreu nos catalisadores P-NB e P-NB-AL. Okazaki e Kurosaki (1990) e De Pietre et al. (2010) igualmente observaram a redução da área superficial específica da nióbia ácida não calcinada após tratamento com ácido fosfórico. Brandão et al. (2009) obtiveram valores de 162, 50 e 102 m²/g de área superficial para Nb₂O₅.nH₂O sem tratamento, tratada com ácido fosfórico e tratada com ácido nítrico, respectivamente.

Sabe-se que as propriedades texturais da nióbia são influenciadas por tratamentos térmicos em geral devido ao processo de perda de água do interior da estrutura formando espaços vazios. Entretanto, deve-se atentar que a escolha da temperatura mais apropriada para tais tratamentos é essencial, pois estas alterações supracitadas podem dar lugar a processos indesejáveis como a cristalização de sua estrutura (TABANE, 1987; NOWAK E ZIOLEK, 1999) provocando a perda de área

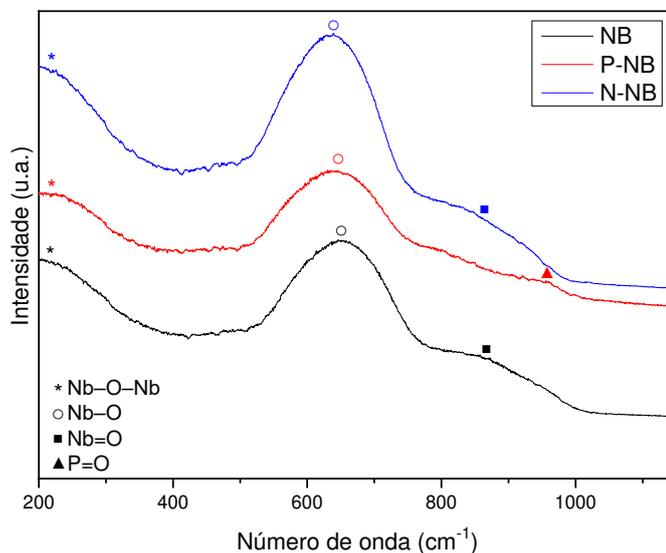
superficial e mudanças nas características ácidas, levando a mudanças em sua atividade catalítica.

4.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os catalisadores foram submetidos à análise de Espectroscopia Raman a fim de determinar as ligações químicas presentes em suas estruturas. É importante ressaltar que devido a alumina não exibir bandas Raman (WACHS et al., 1996) e, em catalisadores suportados, ser necessário um maior percentual mássico de impregnação do que o usado neste estudo para que o espectro tenha sinais evidentes (KITANO et al., 2012), apenas o resultado dos catalisadores não suportados será apresentado (Figura 4.9).

Os espectros Raman dos três catalisadores foram bastante similares. Os perfis sem picos bem definidos indicam que os materiais são predominantemente não cristalinos ou pouco cristalinos (RABA et al., 2016), o que está em consonância com o resultado de DRX dos catalisadores (Seção 4.3). Ambos apresentaram uma banda larga bem evidente na região próxima a 650 cm^{-1} referente ao estiramento de ligações Nb–O presentes nas estruturas octaédricas distorcidas NbO_6 (WACHS et al., 1989; ARMAROLI et al., 2000; GARCÍA-SANCHO et al., 2014b). Conforme exposto anteriormente (Seção 2.3), a nióbia é composta majoritariamente de octaedros NbO_6 distorcidos (ZIOLEK, 2003), desta forma esta banda identificada é condizente com a estrutura esperada dos três catalisadores.

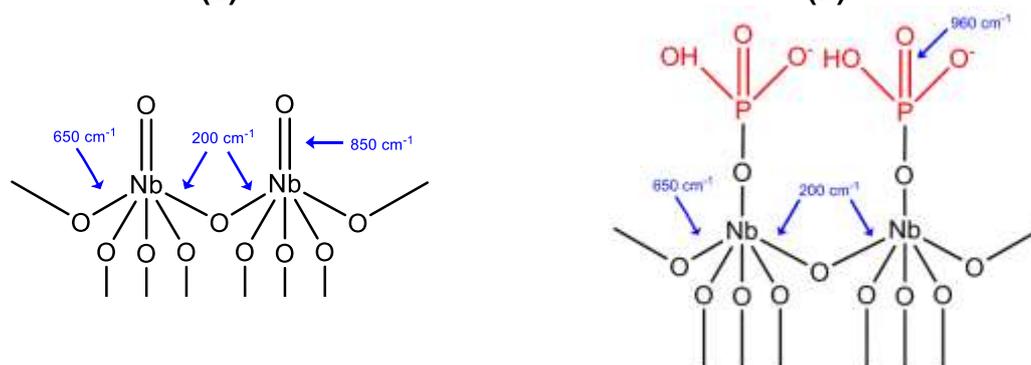
Figura 4.9: Espectros Raman dos catalisadores NB, P-NB e N-NB.



A região próxima a 200 cm^{-1} também apresenta uma banda atribuída à deformação da ligação Nb–O–Nb (WACHS et al., 1989; JEHNG e WACHS, 1990b; GARCÍA-SANCHO et al., 2014b; RABA et al., 2016) devido ao alongamento simétrico da nióbia. Além disso, o discreto ombro na região próxima a 850 cm^{-1} verificado para os catalisadores NB e N-NB, são referentes ao estiramento simétrico da ligação Nb=O presente na estrutura da nióbia (WACHS et al., 1989; BRAYNER e BOZON-VERDURAZ, 2006).

No catalisador P-NB, o leve ombro próximo a 960 cm^{-1} pode ser devido à presença de fosfatos na superfície do catalisador e sendo atribuído à vibração simétrica da ligação P=O em estruturas do tipo HPO_4^{2-} (DENG et al 1998; BRANDÃO et al., 2009). A ausência da banda em 850 cm^{-1} para o catalisador P-NB é, possivelmente, devido à quebra de parte das ligações Nb=O para que o grupamento fosfato seja ligado à superfície da nióbia. Diante do exposto, a estrutura apresentada pelos catalisadores NB e N-NB deve ser similar ao apresentado na Figura 4.10a, bem como a possível estrutura do fosfato (HPO_4^{2-}) formado sobre a nióbia após o tratamento ácido no catalisador P-NB está representada na Figura 4.10b.

Figura 4.10: Esquema proposto para as estruturas presentes nos catalisadores (a) NB e N-NB e (b) P-NB e as respectivas bandas de vibrações Raman.



Fonte: Adaptado de Burcham et al. (1999) e Ekhsan et al. (2014).

4.6 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os catalisadores deste estudo também foram submetidos à análise de FTIR para identificar as ligações químicas presentes em suas estruturas. Os resultados para os catalisadores NB, P-NB e N-NB estão expostos na Figura 4.11 e para os

catalisadores NB-AL, P-NB-AL e N-NB-AL estão expostos na Figura 4.12. Ademais, a Tabela 4.6 expõe um apanhado das atribuições das bandas observadas em todos os catalisadores.

Figura 4.11: Espectro de FTIR dos catalisadores NB, P-NB e N-NB.

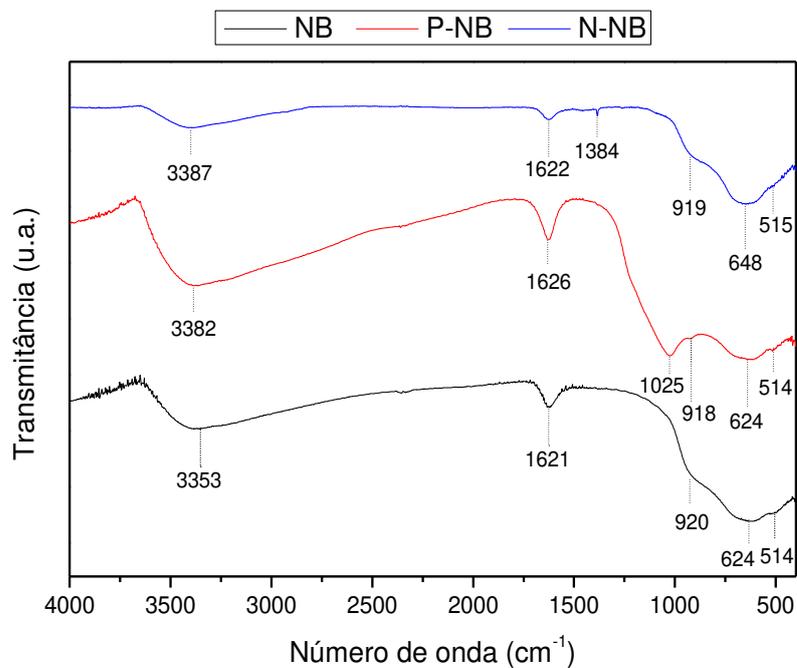


Figura 4.12: Espectro de FTIR dos catalisadores NB-AL, P-NB-AL e N-NB-AL.

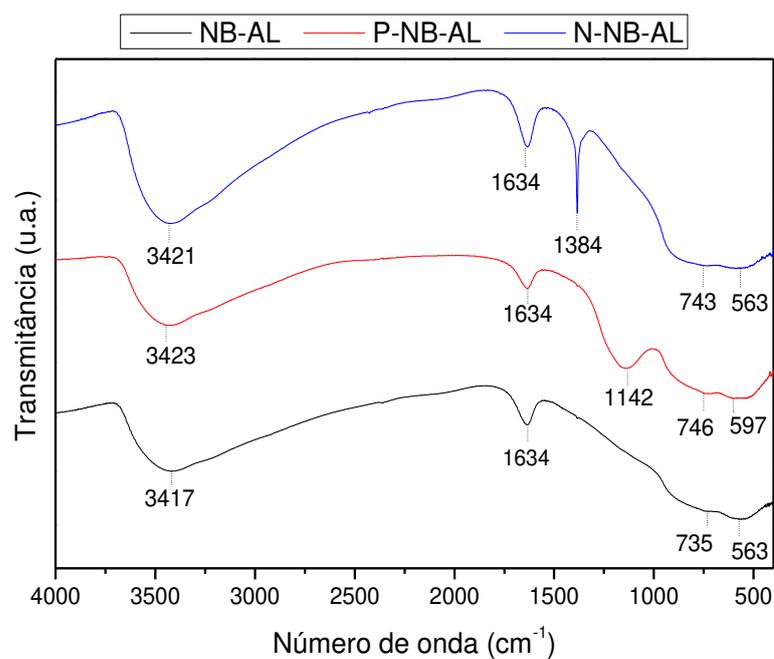


Tabela 4.6: Regiões das bandas FTIR identificadas e suas possíveis atribuições.

Região da banda	Vibração atribuída
≈ 3350	v O–H
≈ 1620	v O–H
≈ 1380	v N–O
≈ 1100	v P–O
≈ 920	v Nb–O–Nb
≈ 740	v Al–O
≈ 630	v Nb=O
≈ 570	δ Al–O–Al
≈ 514	v Nb–O

Os catalisadores não suportados NB, P-NB e N-NB apresentaram uma discreta banda próximo a 514 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação Nb–O (BRAGA et al., 2005) e também outras duas bandas em aproximadamente 630 e 920 cm^{-1} , os quais, por sua vez, são atribuídos a ligações Nb=O e ao estiramento do grupo Nb–O–Nb. Essas três bandas são referentes à estrutura NbO₆ levemente distorcida, ratificando o exposto na Seção 4.5. Apesar de serem análises diferentes, a FTIR e o Raman estão interligadas. Desta forma, é possível relacionar as bandas IR em 514 , 630 e 920 cm^{-1} às bandas Raman em 650 , 850 e 200 cm^{-1} , respectivamente.

O catalisador P-NB apresentou uma banda em 1025 cm^{-1} que, segundo o estudo de Mennour et al. (1988) pode ser atribuído estiramento da ligação P–O identificado na região próxima a 1100 cm^{-1} . O catalisador P-NB-AL também apresentou uma banda nesta região (1142 cm^{-1}), a qual também pode ser conferida à vibração da ligação P–O presente em grupamentos fosfato.

Com relação aos catalisadores suportados NB-AL, P-NB-AL e N-NB-AL, todos apresentaram bandas nas regiões próximas de 740 e 570 cm^{-1} , as quais podem ser atribuídas, respectivamente, ao estiramento e a dobra da ligação Al–O no grupamento Al–O–Al em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (RENUKA et al., 2012; AAZZA et al., 2018). Similar ao observado no Raman, faz-se necessário um elevado percentual mássico de impregnação de Nb₂O₅ na alumina (superior ao empregado neste estudo) para que sinais das bandas referentes ao nióbio sejam observados por FTIR.

É importante também destacar que todos os seis catalisadores apresentaram duas bandas em comum: ~ 1630 e $\sim 3380\text{ cm}^{-1}$. Esses valores correspondem à vibração de estiramento da ligação O–H pode ser devida à água adsorvida e grupos

hidroxila nas suas superfícies (ARMAROLI et al., 2000; YUAN et al., 2005; FAN et al., 2008).

Os catalisadores tratados com ácido nítrico (N-NB e N-NB-AL) apresentaram uma banda na região de 1384 cm^{-1} . Enquanto em N-NB ela foi bem discreta, em N-NB-AL a banda está bem evidente. Segundo Miller e Wilkins (1952), tal banda pode ser atribuída à presença de ligação N-O em grupamentos NO_3^- .

4.7 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS)

Para identificar as espécies químicas nas superfícies dos catalisadores foi aplicada a técnica de XPS e os resultados estão expostos a seguir. As Tabelas 4.7 e 4.8 trazem um apanhado dos resultados das energias de ligação e de composição mássica dos catalisadores não suportados e suportados, respectivamente. E na Figura 4.13 encontram-se os espectros de nióbio 3d para os seis catalisadores. Os espectros *survey* de todos os catalisadores estão expostos no Apêndice D e os espectros do alumínio para NB-AL, P-NB-AL e N-NB-AL encontram-se no Apêndice E.

É sabido que as linhas de fotoemissão são geralmente duplas, exceto aquelas originadas de níveis *s*. A diferença de energia de ligação entre os componentes do duplete é uma constante atômica e, portanto, não é influenciada pelo estado químico do átomo. Da mesma forma, a razão entre as áreas do duplete é fixa: 1:2 para o subnível *p*, 2:3 para o subnível *d* e 3:4 para o subnível *f* (CHE e VÉDRINE, 2012). Diante do exposto, a presença de dubletos já era esperada e a proporção de intensidade dos picos (área abaixo de cada curva) foi obedecida para todos os subníveis. Desta forma, a atribuição pôde ser feita apenas referente ao pico de maior spin ($p^{3/2}$ e $d^{5/2}$).

Figura 4.13: Espectros de nióbio 3d para os catalisadores (a) NB, (b) P-NB, (c) N-NB, (d) NB-AL*, (e) P-NB-AL* e (f) N-NB-AL* (* ampliação de oito vezes).

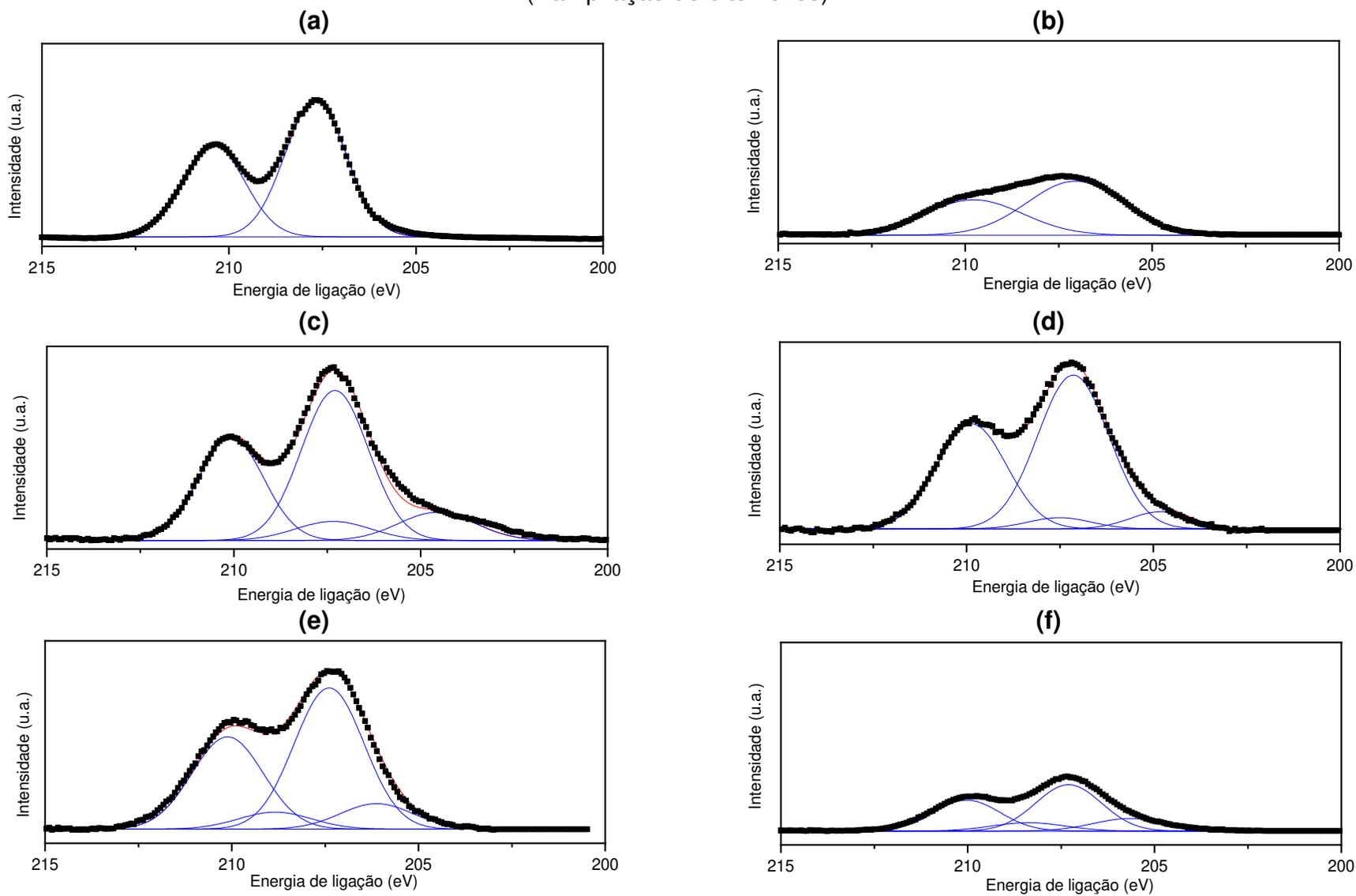


Tabela 4.7: Composição atômica e energias de ligação para os catalisadores não suportados.

Entrada	Catalisador	Elemento	Energia de ligação (eV)	Composição atômica (%)		
				Nb	O	P
1	NB	Nb 3d ^{5/2}	207,69	29	71	-
2	P-NB	Nb 3d ^{5/2}	207,05	17	67	16
		P 2p ^{3/2}	133,10			
3	N-NB	Nb 3d ^{5/2}	204,56	30	70	-
		Nb 3d ^{5/2}	207,29			

A Figura 4.13a traz o espectro de XPS do nióbio para o catalisador NB e, após o comparativo com o banco de dados do *National Institute of Standards and Technology* (NIST) as bandas Nb d^{5/2} com energia de ligação 207,69 eV (Tabela 4.7, entrada 1) puderam ser atribuídas ao pentóxido de nióbio. Além disso, a razão Nb/O de 29/71 foi exatamente o valor teórico para composição atômica de Nb₂O₅.

Para o catalisador P-NB (Tabela 4.7, entrada 2), cujo espectro está exposto na Figura 4.13b, a energia de ligação do Nb 3d^{5/2} (207,05 eV) foi também atribuída à estrutura Nb₂O₅. Okazaki e Kurosaki (1990) apontaram em seu estudo que átomos de fósforo podem influenciar os elétrons dos átomos de nióbio vizinhos. Sendo assim, a adição de novos grupamentos fosfato na vizinhança dos átomos de nióbio pode ser responsável pelo deslocamento de cerca de 0,5 eV na energia de ligação do Nb em P-NB.

No catalisador não suportado tratado com ácido nítrico (Tabela 4.7, entrada 3) foi observado um comportamento diferente em relação ao tratado com ácido fosfórico quanto à alteração da estrutura do Nb. A partir da deconvolução do espectro apresentado na Figura 4.13c, observou-se, para o catalisador N-NB duas energias de ligação diferentes para Nb 3d^{5/2} (204,56 e 207,29 eV) que são referentes à diferentes espécies superficiais. Utilizando dos bancos de dados especializados, a atribuição da maior energia foi feita à Nb₂O₅. Quanto à energia de ligação menor, o trabalho de Fontaine et al. (1977) reportou que as espécies de menor número de oxidação (NOX) como Nb, NbO e NbO₂ são esperados em valores de energia de ligação de 202,4, 204,5 e 205,9 eV, respectivamente. Apesar da energia de 204,56 eV ser bem próxima à apontada para NbO, deve-se salientar que estruturas contendo Nb em menor NOX (como o caso de NbO) originam-se de redução do Nb₂O₅, comumente em atmosferas redutoras e a partir de altas temperaturas. Desse modo, como o catalisador N-NB foi

submetido à calcinação em atmosférica oxidante (ar sintético), a atribuição dessa nova espécie à uma estrutura na qual o nióbio tenha menor número de oxidação não é adequada, sendo necessários maiores estudos para identificação da mesma. Além disso, não foi possível observar nenhum indício de novos grupamentos nitrogenados adicionados na superfície do material através de análises superficiais como XPS.

Tabela 4.8: Composição atômica e energias de ligação para os catalisadores suportados.

Entrada	Catalisador	Elemento	Energia de ligação (eV)	Composição atômica (%)				Nb/Al
				Nb	O	Al	P	
1	NB-AL	Nb 3d ^{5/2}	204,79	5	60	35	-	0,14
		Nb 3d ^{5/2}	207,14					
		Al 2p ^{3/2}	74,45					
2	P-NB-AL	Nb 3d ^{5/2}	206,36	4	61	25	10	0,16
		Nb 3d ^{5/2}	207,63					
		Al 2p ^{3/2}	74,65					
		P 2p ^{3/2}	133,61					
3	N-NB-AL	Nb 3d ^{5/2}	205,66	2	55	43	-	0,05
		Nb 3d ^{5/2}	207,27					
		Al 2p ^{3/2}	74,38					

Em relação aos catalisadores suportados, em todos (NB-AL, P-NB-AL e N-NB-AL) foram obtidos valores de energia de ligação do alumínio 2p^{3/2} praticamente iguais (aproximadamente 74,40 eV) (Tabela 4.8, entradas 1, 2 e 3), característica do óxido de alumínio da fase gama (γ -Al₂O₃) (GARCÍA-SANCHO et al., 2014a).

Após os processos de impregnação úmida do precursor de nióbio e calcinação, as energias de ligação para Nb 3d^{5/2} evidenciaram a formação duas estruturas de óxidos de nióbio no catalisador NB-AL (Figura 4.13d), sendo uma delas o Nb₂O₅ (207,14 eV).

Trabalhos como Wachs et al. (1989), Jehng et al. (1990b) e Kitano et al. (2013) relataram em seus trabalhos com impregnação de nióbia em alumina, a presença de indícios da formação de uma nova segunda estrutura na superfície do suporte além do Nb₂O₅. Kitano et al. (2013) reportaram que as estruturas NbO₆ do óxido de nióbio podem ser distribuídas de forma não homogênea ao longo da superfície, o que poderia ocasionar interfaces de camadas sobrepostas. Eles expuseram também a possibilidade de agregação de óxido de nióbio para formação de uma nova estrutura (AlNbO₄). Apesar das condições de preparo do catalisador deste estudo serem mais

brandas do que o do trabalho supracitado, é possível que tenha havido alguma região de distribuição heterogênea na superfície de NB-AL, o que gerou a formação de uma segunda estrutura indicada com energia de ligação de 204,79 eV. Contudo, a formação de niobato de alumínio é pouco provável por temperaturas mais baixas que utilizadas.

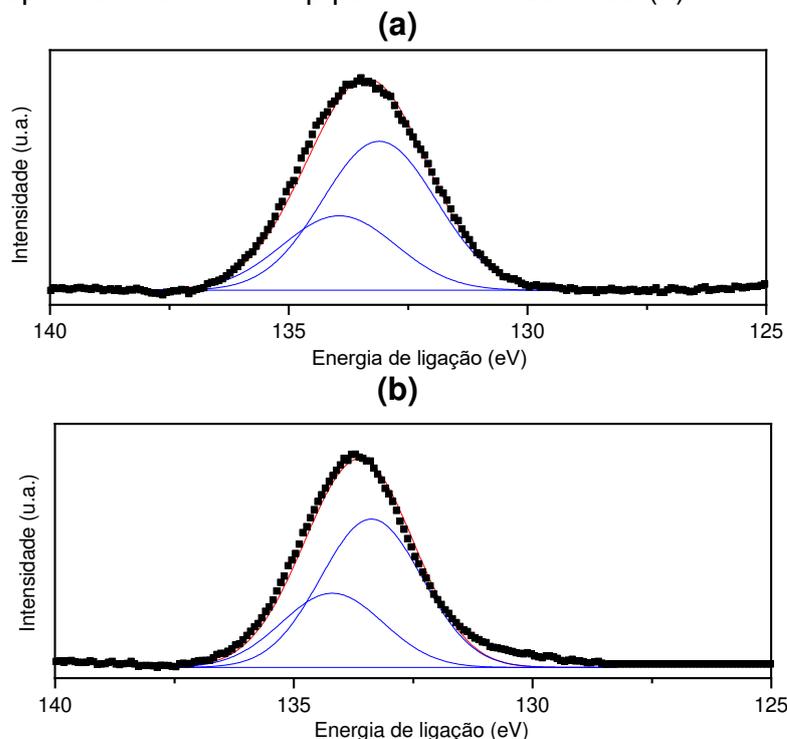
O teor atômico de Nb em NB-AL apontado pelo XPS (5%) foi superior ao valor nominal (1,9%) conforme esperado, tendo em vista que a impregnação ocorre apenas na superfície do catalisador. Apesar da monocamada de óxido de nióbio na superfície da alumina não ter sido formada completamente (Kitano et al., 2013), esse é um indicativo de que a fase ativa se encontra bem dispersa pela superfície. Além disso, a quantidade de Nb na superfície exposta pela razão Nb/Al de 0,14 (última coluna da Tabela 4.9) foi similar ao obtido por estudos recentes envolvendo catalisadores de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ suportados com uma porcentagem de massa próxima a deste estudo (Kitano et al., 2012).

Para o catalisador P-NB-AL (Figura 4.13e e Tabela 4.8, entrada 2), as energias do Nb $3d^{5/2}$ foram 207,69 e 206,12 eV. O primeiro valor, assim como em NB-AL é referente ao pentóxido de nióbio, enquanto, o segundo valor provavelmente é referente à uma nova estrutura de nióbio também não identificada. Devido à diferença de cerca de 1,5 eV, é improvável que as estruturas de menor energia de ligação de ambos catalisadores sejam as mesmas.

Em relação ao catalisador N-NB-AL (Figura 4.13f e Tabela 4.8, entrada 3), assim como a amostra N-NB, não foi obtido nenhuma energia de ligação referente ao nitrogênio. As estruturas de nióbio presentes na superfície do catalisador N-NB-AL são possivelmente as mesmas apontadas para o catalisador P-NB-AL (Nb_2O_5 e uma segunda estrutura de Nb), tendo em vista que foi considerado um intervalo de $\pm 0,5$ eV para fazer as atribuições. Apesar disso, verificou-se pela Tabela 4.8 que a composição atômica superficial se alterou em comparação ao material não tratado, tendo em vista que a razão Nb/Al diminuiu em quase três vezes. Infelizmente a literatura carece de estudos sobre a interação de ácidos inorgânicos com óxidos. Desta forma, não há possibilidade até então de sugerir que houve, por exemplo, a lixiviação do óxido de nióbio que estava suportado na alumina. São necessárias outras análises e estudos para que essa observação possa ser devidamente elucidada, bem como todo o processo de interação entre o HNO_3 e os óxidos utilizados neste estudo.

Para os catalisadores tratados com ácidos fosfórico, os espectros de fósforo 2p estão expostos na Figura 4.14.

Figura 4.14: Espectros de fósforo 2p para os catalisadores (a) P-NB e (b) P-NB-AL.



A energia de ligação apresentada em P-NB (133,1 eV) é característica do fósforo tetraédrico em fosfatos (YUAN et al., 2005; FAN et al., 2008; GARCÍA-SANCHO et al., 2018). O estudo de Fan et al. (2008) expõe que dentre as estruturas possíveis, a mais comum é a HPO_4^{2-} , a qual possui uma energia de ligação para o P 2p^{3/2} (133,4 eV) intermediária entre as estruturas PO_4^{3-} (132,4 eV) e H_2PO_4^- (134,7 eV). Desta forma, em consonância também com o resultado de espectroscopia Raman que foi apresentado na Seção 4.5, para o catalisador P-NB atribuiu-se a formação de fosfatos HPO_4^{2-} (correlacionado à banda Raman em 960 cm^{-1}). A proporção teórica de fósforo (9,4%) foi inferior ao apresentado por XPS (16%), o que é indicativo de que a formação dos grupamentos de fósforo ocorreu de forma mais concentrada na superfície do catalisador do que no restante de sua estrutura.

Para P-NB-AL a energia de ligação de foi bem próxima à de P-NB (133,61 eV). Isso aponta para a formação do mesmo grupamento fosfato identificado em P-NB (HPO_4^{2-}), cuja ancoragem deve ter sido feita de forma similar ao mostrado na Figura 4.10 (Seção 4.5). Como o óxido de nióbio não formou a monocamada

completa, esse novo grupamento pode ter sido ancorado tanto nos sítios metálicos de Nb como de Al.

Novamente, para o catalisador P-NB-AL, também houve discrepância entre o percentual teórico mássico e experimental da composição atômica de superfície. O valor teórico de P foi de 6% e o apontado pelo XPS foi de 10%. Esse valor expõe que a adição de grupamentos fosfato ocorreu de forma dispersa ao longo de toda a superfície do catalisador.

4.8 DESSORÇÃO DE AMÔNIA À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD-NH₃)

Como já mencionado, a reação de desidratação da xilose necessita de catalisadores com sítios ácidos para que seja favorecida. Desta forma, foi avaliado a acidez total e a densidade de sítios ácidos de cada catalisador e do suporte através da análise de TPD-NH₃. Os perfis de TPD-NH₃ estão expostos nas Figuras 4.15 e 4.16. É importante destacar que as amostras N-NB e N-NB-AL tiveram seus testes de TPD-NH₃ conduzidos apenas até a temperatura de calcinação (300 °C), enquanto as demais amostras foram analisadas até 650 °C.

A literatura reporta que acima de 500 °C a molécula de amônia pode sofrer decomposição (OKUHARA et al., 1992; CHOUDARY et al., 2003). Como o detector utilizado nos testes de TPD-NH₃ deste trabalho (TCD) não faz a diferenciação entre as moléculas detectadas, pode ser possível que tenha sido computada a dessorção desses compostos advindos da decomposição da amônia. Desta forma, para garantir a confiabilidade dos dados, apesar de algumas análises terem sido realizadas até 650 °C, foram utilizados apenas os valores de dessorção até 500 °C. A Tabela 4.9 expõe os valores de acidez total para os catalisadores e para o suporte.

Figura 4.15: Perfil de dessorção de NH_3 até 650 °C para os sólidos NB, P-NB, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado, NB-AL e P-NB-AL.

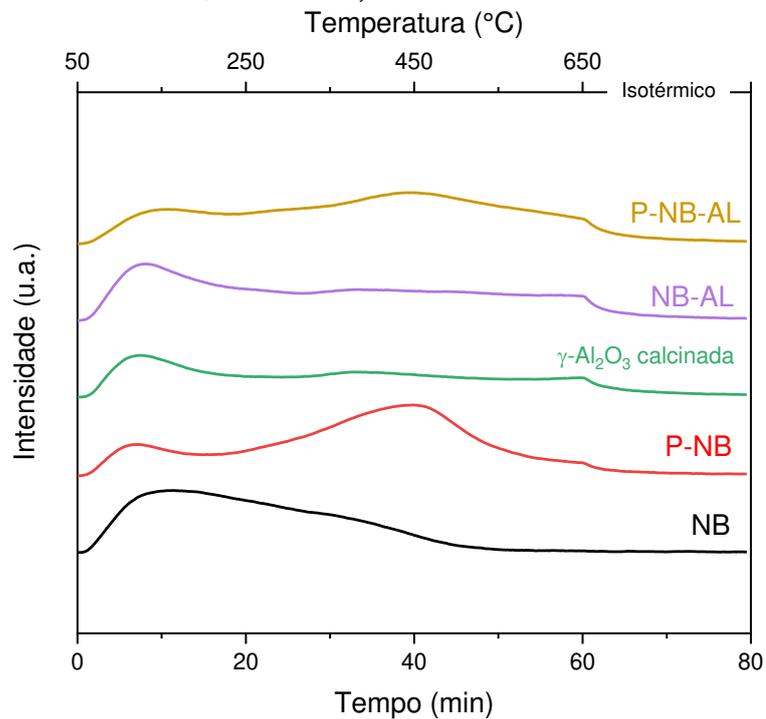


Figura 4.16: Perfil de dessorção de NH_3 até 300 °C para os sólidos N-NB e N-NB-AL.

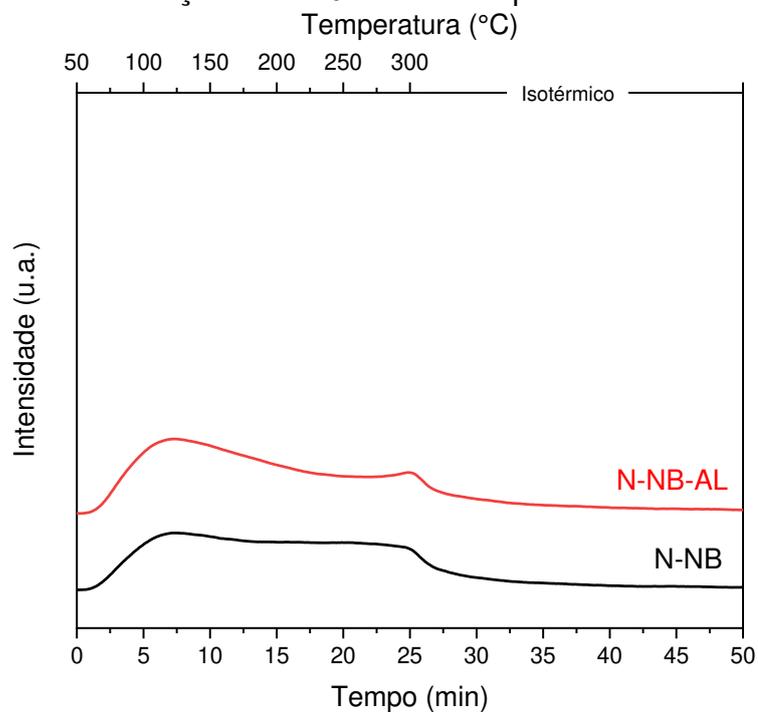


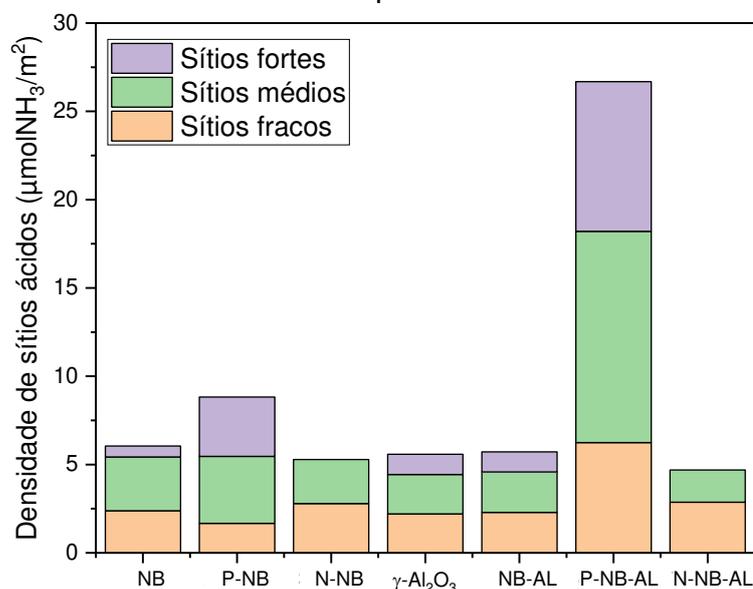
Tabela 4.9: Propriedades ácidas dos catalisadores e do suporte.

Entrada	Amostra	Acidez total ($\mu\text{molNH}_3/\text{g}$)	Densidade de sítios ácidos ($\mu\text{molNH}_3/\text{m}^2$)
1	NB *	859,3	6,0
2	P-NB *	811,9	8,8
3	N-NB **	502,1	5,3
4	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinada *	530,6	5,5
5	NB-AL *	617,8	5,7
6	P-NB-AL *	693,7	26,7
7	N-NB-AL **	478,2	4,7

* dessorção até 500 °C; ** dessorção até 300 °C

Normalmente, a força dos sítios ácidos está relacionada com a temperatura de dessorção da amônia. Apesar de haver uma divergência entre alguns autores, a maioria dos trabalhos indicam que a dessorção ocorrida até 200 °C é devido a moléculas adsorvidas em sítios considerados fracos, entre 200 e 400 °C os sítios de adsorção são de força média, e dessorção de moléculas em temperaturas superiores a 400 °C são devido a sítios ácidos fortes (MARCIVER et al., 1963; BERTEAU e DELMON, 1989). Essa, portanto, foi a classificação utilizada neste trabalho para a atribuição das forças dos sítios ácidos. A Figura 4.17 expõem os resultados obtidos para a classificação da densidade de forças dos sítios ácidos dos catalisadores e do suporte.

Figura 4.17: Distribuição da densidade de força dos sítios ácidos dos catalisadores e do suporte.



A amostra NB apresentou acidez total de 859,3 $\mu\text{molNH}_3/\text{g}$ (Tabela 4.9, entrada 1). Em relação ao suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, o valor da acidez total de 530,6 $\mu\text{molNH}_3/\text{g}$ (Tabela 4.9, entrada 4) está alinhado ao apresentado no trabalho de García-Sancho et al. (2014a) que mediram acidez de 543 $\mu\text{molNH}_3/\text{g}$ para um material similar ao deste trabalho.

Após o processo de impregnação que a amostra NB-AL sofreu, houve a adição de novos sítios ácidos na superfície do suporte, tendo em vista que a acidez aumentou quase 20% (de 530,6 para 617,8 $\mu\text{molNH}_3/\text{g}$) (Tabela 4.9, entradas 4 e 5). Esta alteração pode ser atribuída à possível formação de novos grupamentos de nióbio na superfície do catalisador como verificado, por exemplo, pelo resultado do XPS (Seção 4.7). Esses novos grupos aumentaram a força de sítios em todas as faixas (fracos, médios e fortes).

É importante ressaltar que os catalisadores NB e NB-AL apresentaram densidade de sítios ácidos semelhante (Tabela 4.9, entradas 1 e 5), porém a distribuição da força ácida foi diferente (Figura 4.17). O catalisador NB apresenta apenas 10% dos seus sítios com força forte, enquanto em NB-AL esse valor é praticamente o dobro.

Em relação aos tratamentos ácidos, nota-se que ao comparar os catalisadores NB e NB-AL com os resultados das amostras após o tratamento com ácido fosfórico (P-NB e P-NB-AL, respectivamente), houve um aumento na densidade de sítios ácidos totais, conforme exposto na Tabela 4.9 (entradas 1, 3, 5 e 6). Este comportamento também é coerente com o reportado na literatura (RADHAKRISHNAN et al., 2011; GARCÍA-SANCHO et al., 2018). Os perfis de dessorção de NH_3 (Figura 4.14) das amostras antes e depois do tratamento apresentaram alterações com destaque à região de sítios de forte intensidade. Na Figura 4.17 tais modificações ficam ainda mais evidentes. De acordo com De Pietre et al. (2010) os novos grupamentos de fósforo formados na superfície após tratamento com ácido fosfórico são mais fortes do que os de nióbio que previamente existiam antes da ancoragem dos respectivos fosfatos formados (apresentados nas Seções 4.5, 4.6 e 4.7).

Ainda que não seja possível um comparativo total com as amostras tratadas com ácido nítrico devido às análises terem sido feitas em diferentes temperaturas, foi verificado que as amostras N-NB e N-NB-AL apresentaram diferentes valores para a acidez quando comparados à NB e NB-AL, respectivamente. Entre as amostras NB e N-NB, a densidade de sítios ácidos fracos aumentou em cerca de 15%. Já ao

comparar as amostras NB-AL e N-NB-AL essa alteração é ainda mais proeminente: aumento de mais de 25% na densidade de sítios ácidos fracos.

Como visto na Seção 4.6, o ácido nítrico possui uma interação maior com o óxido de alumínio do que com o de nióbio. Tal fato possivelmente pode ter ocasionado essa maior influência na acidez de NB-AL do que na de NB após tratamento ácido. É interessante destacar que, conforme exposto por Guo e Qian (1993), cada tratamento ácido proporciona um resultado particular devido às diferentes interações que foram formadas entre cada catalisador e cada respectivo ácido aplicado.

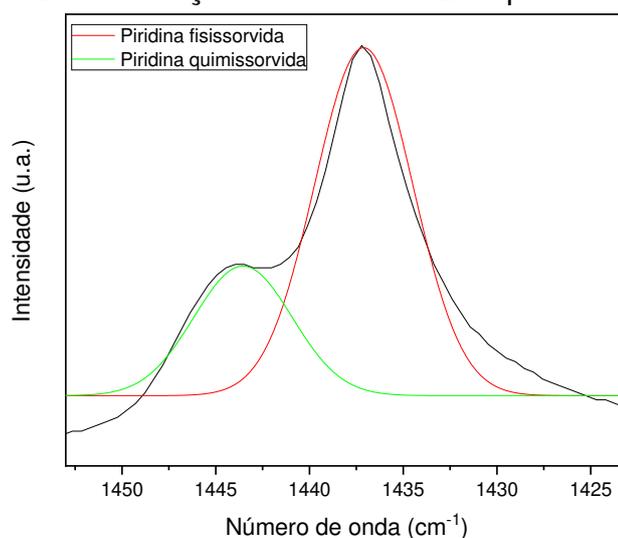
4.9 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER COM ADSORÇÃO DE PIRIDINA (FTIR-PY)

Apesar da técnica de TPD-NH₃ fornecer diversas informações sobre a acidez dos catalisadores, não é possível a diferenciação entre sítios ácidos de Lewis (LAS) ou Brønsted (BAS). Para tal finalidade, foi realizada a técnica de FTIR-Py. A Tabela 4.10 expõe os dados de acidez total obtidos para cada uma das amostras e a Figura 4.19 apresenta os espectros de FTIR de NB, P-NB, NB-AL e P-NB-AL após recozimento da piridina, após a dessorção a 100 °C, após a dessorção à 200 °C, após a dessorção à 300 °C e antes da adição da piridina. É importante mencionar que as quantidades de LAS e de BAS foram calculadas utilizando-se a área integrada das bandas em 1450 e 1540 cm⁻¹, respectivamente, conforme exposto na Seção 3.2.9. Além disso, as bandas de LAS apresentaram bandas sobrepostas: uma referente à piridina quimissorvida (maior número de onda) e outra à piridina fisissorvida (menor número de onda). Desta forma, tais picos passaram pelo processo de deconvolução do pico conforme exemplo apresentado na Figura 4.18.

Tabela 4.10: Sítios ácidos totais de Lewis (LAS) e Brønsted (BAS) e fração de sítios de Brønsted para os sólidos estudados..

Entrada	Amostra	BAS ($\mu\text{mol/g}$)	Densidade de BAS ($\mu\text{mol/m}^2$)	LAS ($\mu\text{mol/g}$)	Densidade de LAS ($\mu\text{mol/m}^2$)	B/(B+L)
1	NB	56,47	0,40	151,96	1,07	0,27
2	P-NB	63,28	0,69	112,03	1,22	0,36
3	NB-AL	3,32	0,03	165,03	1,53	0,02
4	P-NB-AL	71,99	2,78	35,55	1,37	0,67

Figura 4.18: Deconvolução da banda de LAS para a amostra NB.



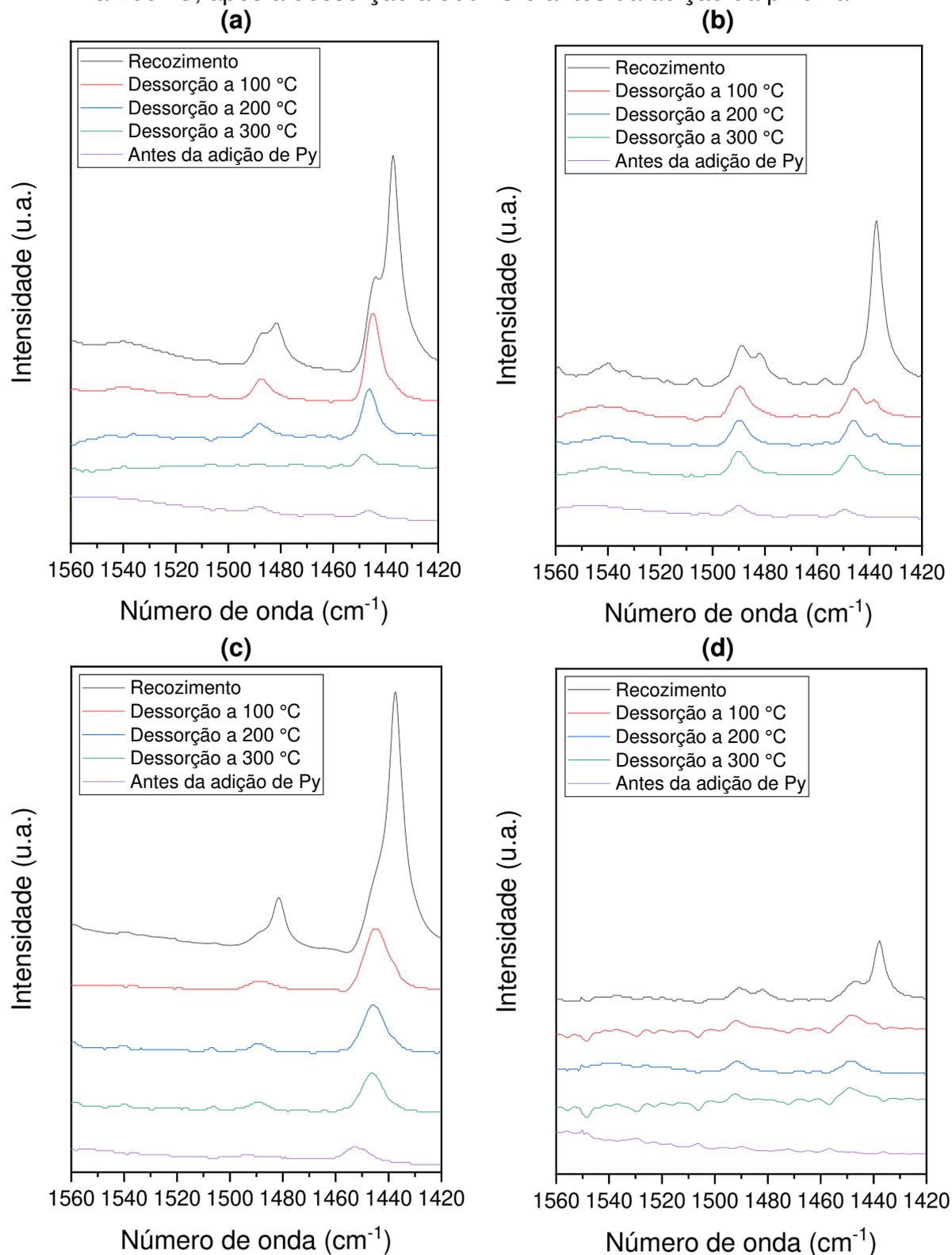
Inicialmente é importante destacar que, devido ao tamanho superior que a molécula de piridina tem em relação à amônia, aquela não consegue alcançar os sítios ácidos mais internos à estrutura. Apesar do aumento da temperatura facilitar a difusão da piridina dentro dos poros, não é suficiente para suprimir todo efeito estérico (RODRIGUES, 2018). Desta forma, os dados numéricos da análise de TPD-NH₃ e FTIR-Py apresentam diferenças, sendo esses sempre inferiores àqueles. Por isso torna-se mais interessante apresentar os dados na forma de proporção entre BAS e LAS e não em valores absolutos.

O catalisador NB apresenta cerca de 27% de seus sítios ácidos totais como Brønsted (BAS), enquanto o NB-AL apresentou apenas 2% de BAS (Tabela 4.10, entradas 1 e 3). Essa maior proporção de LAS no catalisador suportado NB-AL ocorreu devido a contribuições do suporte e, possivelmente, da espécie de nióbio não identificada que fora formada na sua superfície (Seção 4.7). Essa diferença da proporção de sítios ácidos pode influenciar diretamente o desempenho dos catalisadores, principalmente no que diz respeito à seletividade.

Os dados apresentados na Tabela 4.10 mostram que o tratamento com ácido fosfórico alterou consideravelmente as propriedades ácidas dos catalisadores, conforme previamente exposto na Seção 4.8. Houve um aumento dos sítios ácidos de Brønsted em detrimento de uma redução dos sítios ácidos de Lewis. A proporção de BAS nos catalisadores não suportados NB e P-NB aumentou de 27 para 36% (Tabela 4.10, entradas 1 e 2) após o tratamento com ácido fosfórico, enquanto nos

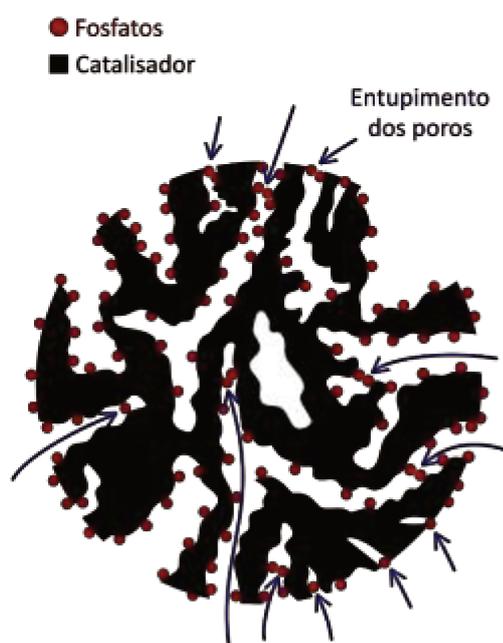
suportados essa diferença foi ainda mais pronunciada: aumentou de 2 para 67% (Tabela 4.10, entradas 3 e 4).

Figura 4.19: Espectro de IR dos catalisadores (a) NB, (b) P-NB, (c) NB-AL e (d) P-NB-AL após recozimento da piridina, após a dessorção a 100 °C, após a dessorção à 200 °C, após a dessorção à 300 °C e antes da adição da piridina.



É importante destacar que a adição dos fosfatos aumentou a densidade de BAS do catalisador P-NB-AL (Tabela 4.10, entrada 4) quase 100 vezes mais quando comparado ao NB-AL (Tabela 4.10, entrada 3). Como o diâmetro médio de poros de NB-AL é cerca de 70% maior que o de NB (Tabela 4.10, entradas 1 e 6) isso pode ter facilitado o acesso dos fosfatos no interior dos poros, causando efeitos mais pronunciados em P-NB-AL do que em P-NB. Tal fato refletiu tanto na redução de área superficial específica e volume de poros (Tabela 4.5 da Seção 4.4), quanto no aumento da densidade de sítios ácidos de Brønsted formados pelo novo grupamento adicionado. Essa modificação do tratamento ácido na superfície dos catalisadores pode ter ocorrido analogamente ao exposto na Figura 4.20.

Figura 4.20: Esquema ilustrativo do possível entupimento dos poros causado pela adição de grupamentos fosfato na superfície dos catalisadores P-NB e P-NB-AL.



Sabe-se que a acidez de Brønsted é proveniente de grupos doadores de prótons, enquanto sítios ácidos de Lewis estão relacionados a átomos metálicos com deficiência eletrônica. Na Seção 4.5, o resultado da análise de Raman mostra que houve a quebra de ligações Nb=O após a adição dos grupamentos advindos do tratamento ácido. Foi apresentado também, na Seção 2.3, que essa ligação, segundo Jehng et al. (1990a), é associada aos sítios de Lewis. Tais fatos são indicativos de que os grupamentos fosfatos são adicionados em sítios ácidos de Lewis (quebrando a ligação Nb=O) e, uma vez ancorados na superfície, irão formar sítios ácidos de

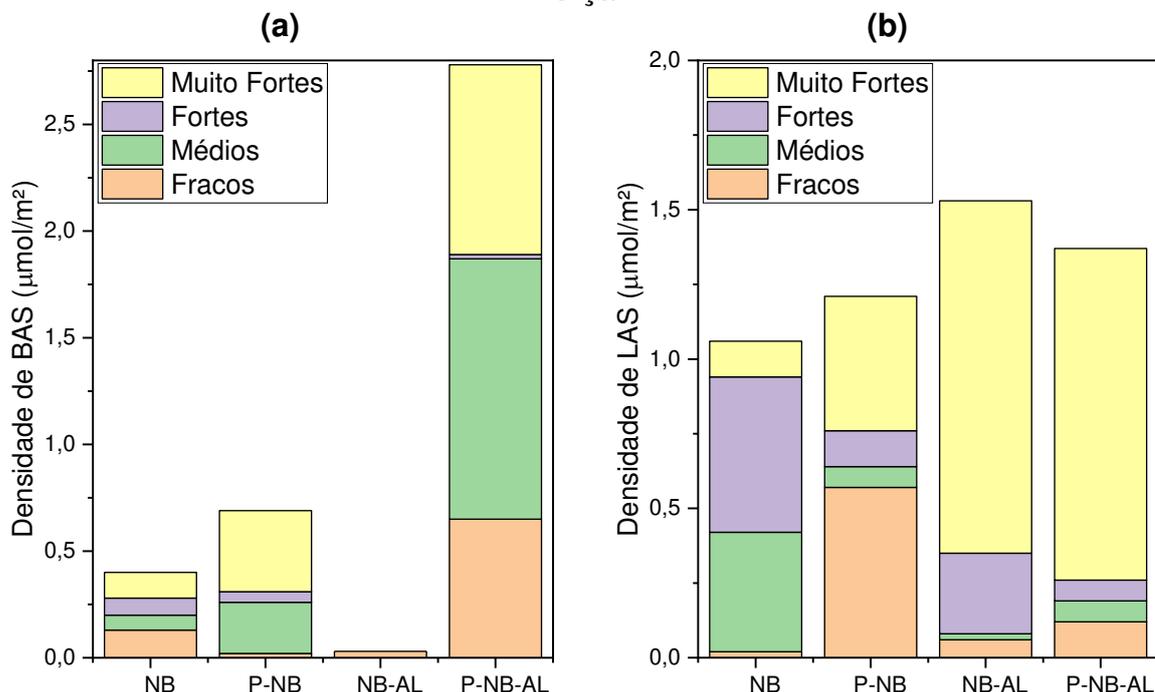
Brønsted. García-Sancho et al. (2018) observaram em seu trabalho sobre tratamento com ácido fosfórico aplicado a catalisadores suportados, uma redução drástica de LAS e indicaram que este resultado é devido às espécies de fósforo estarem cobrindo as espécies de nióbio, associadas aos sítios de ácidos de Lewis. Esses estudos apontam que o tratamento com ácido fosfórico realmente favorece a formação de novos BAS e redução dos LAS.

A termodesorção da piridina seguida por infravermelho foi realizada para analisar a força dos sítios ácidos das amostras, cujos resultados estão expostos na Tabela 4.11 e na Figura 4.21.

Tabela 4.11: Distribuição de força dos sítios ácidos de Lewis e Brønsted para os catalisadores analisados.

Entrada	Amostra	T (°C)	BAS ($\mu\text{mol/g}$)	Densidade de BAS ($\mu\text{mol/m}^2$)	LAS ($\mu\text{mol/g}$)	Densidade de LAS ($\mu\text{mol/m}^2$)	B/(B+L)
1	NB	100	18,52	0,13	3,11	0,02	0,85
		200	9,26	0,07	57,29	0,40	0,14
		300	11,11	0,08	74,74	0,52	0,13
		>300	17,59	0,12	16,82	0,12	0,51
2	P-NB	100	1,94	0,02	52,77	0,57	0,04
		200	21,81	0,24	6,62	0,07	0,76
		300	4,29	0,05	11,37	0,12	0,27
		>300	35,24	0,38	41,27	0,45	0,46
3	NB-AL	100	3,32	0,03	6,57	0,06	0,34
		200	0	0	2,42	0,02	0
		300	0	0	28,70	0,27	0
		>300	0	0	127,33	1,18	0
4	P-NB-AL	100	16,83	0,65	3,13	0,12	0,84
		200	31,65	1,22	1,83	0,07	0,95
		300	0,46	0,02	1,92	0,07	0,19
		>300	23,07	0,89	28,67	1,11	0,45

Figura 4.21: Densidade de sítios ácidos de (a) Brønsted e (b) Lewis em função da força.



Na Figura 4.21 e Tabela 4.11 (entrada 1), é possível verificar que, para o catalisador NB, a faixa mais proeminente da concentração de BAS é de até 100 °C (sítios fracos). Até essa temperatura, os sítios ácidos de Brønsted representam 85% do total de sítios fracos de NB. Há também uma intensa quantidade de LAS de intensidade média e forte.

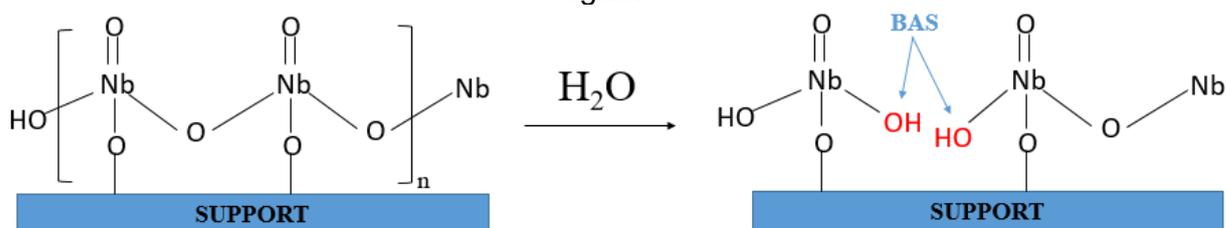
Para o catalisador suportado (NB-AL) (Tabela 4.11, entrada 3), os sítios ácidos de Lewis apresentaram resistência até 200 °C, o que reflete em sítios com força intensa. Esse resultado indica uma importante contribuição do LAS forte e muito forte para a acidez total do catalisador suportado. Os sítios ácidos de Brønsted estão presentes apenas até 100 °C (fracos) e, mesmo assim, com uma concentração significativamente baixa. NB-AL apresentou a maioria de seus sítios com alta resistência na análise de TPD-NH₃ e na análise de FTIR-Py, verificou-se que a maioria dos sítios é do tipo Lewis e também é predominantemente forte.

Para o catalisador P-NB (Tabela 4.11, entrada 2) o maior destaque de BAS é na região de média intensidade. Já para os sítios ácidos de Lewis, a maior concentração está até 100 °C (sítios fracos). Comparando esses valores aos obtidos pelo catalisador NB, fica evidente que o tratamento ácido, além de aumentar a quantidade de sítios de Brønsted totais (Tabela 4.10, entradas 1 e 2), também altera a distribuição de força dos mesmos.

Em P-NB-AL evidencia-se um elevado número de sítios ácidos de Brønsted de fraca e média intensidade, com destaque para o segundo. Perfil bastante diferente do catalisador não tratado NB-AL que possui poucos BAS e todos com força fraca. Já os sítios ácidos de Lewis permaneceram bem resistentes à temperatura, apresentando, portanto, força muito elevada.

Apesar da vasta quantidade de informações que esta análise é capaz de fornecer, conforme exposto por García-Sancho et al. (2015), deve-se estar ciente de que na presença de água, a superfície dos catalisadores pode ser hidrolisada levando à novos sítios de Brønsted. A Figura 4.22 ilustra esta possível geração de BAS em um catalisador de nióbia suportada.

Figura 4.22: Possível geração de novos sítios ácidos de Brønsted na presença de água.



Fonte: Adaptado de García-Sancho et al. (2015).

4.10 CONCLUSÕES PARCIAS

Nessa Seção, foram apresentados e discutidos os resultados obtidos pelas diversas técnicas empregadas para a caracterização do suporte e dos catalisadores preparados neste estudo.

A composição química de NB-AL verificada através de XRF foi de 11,8% de Nb₂O₅, 87,4% de Al₂O₃ e 0,8% de impurezas e, para NB, identificou-se 98,5% de Nb₂O₅ e 1,5% de outros constituintes. As análises térmicas mostraram que, nesse catalisador, a decomposição do precursor (oxalato de nióbio amoniacal) e formação do óxido de nióbio ocorrem até aproximadamente 400 °C, sendo esta a temperatura adotada para a calcinação do NB-AL. Já para NB, a análise térmica apontou a perda de água da nióbia ácida até cerca de 200 °C, bem como um evento exotérmico referente à temperatura de cristalização da amostra (cerca de 500 °C). Diante disso, a temperatura de calcinação desse catalisador foi 300 °C para ser suficiente para liberar as moléculas de água da estrutura, mas evitando a cristalização da mesma.

Ademais, as análises realizadas com os catalisadores calcinados mostraram fundamentalmente liberação de água adsorvida na superfície, sem eventos de alteração estrutural na região de temperatura próxima a de operação do reator.

Na análise de DRX observou-se que, para os sólidos NB, P-NB e N-NB, a estrutura do Nb_2O_5 é predominantemente não cristalina. Foi observada a presença de um pico de difração em $27,9^\circ$ (2θ) no difratograma do catalisador P-NB indicativos de formação das fases de NbOPO_4 ou de $\text{NbOPO}(\text{OH})_2$ (JCPDS 37-0376, 19-0866 e 5-0427). O resultado do DRX do suporte evidenciou picos característicos à alumina na fase γ (JCPDS 4-0880), os quais se repetiram para os catalisadores suportados, nos quais não foi possível identificar picos característicos da fase cristalina de nióbia devido ao seu reduzido percentual na composição dos catalisadores e sua alta dispersão ao longo da superfície do suporte.

Todos os catalisadores e o suporte foram classificados como mesoporosos após a análise de adsorção de N_2 à -196°C . Os catalisadores NB e NB-AL apresentaram áreas superficiais específicas de 142 e 108 m^2/g e volume de poros de 0,16 e 0,21 cm^3/g , respectivamente. Após o tratamento ácido, devido à adição de novas estruturas na superfície, os catalisadores P-NB, N-NB, P-NB-AL e N-NB-AL tiveram menores valores de área superficial específica e volume de poros, porém maiores valores de diâmetro médio de poros.

Através da análise de Espectroscopia Raman realizada apenas em NB, P-NB e N-NB, foram observadas bandas indicativas de estruturas organizadas na forma de octaedros distorcidos NbO_6 , característicos da do pentóxido de nióbio. Diferentemente dos outros dois (NB e N-NB), em P-NB não foi identificada a ligação $\text{Nb}=\text{O}$, a qual foi possivelmente quebrada para a adição de novos grupamentos fosfato de HPO_4^{2-} .

A análise de FTIR de NB, P-NB e N-NB ratificou a organização dos catalisadores como octaedros distorcidos NbO_6 . Nos catalisadores P-NB e P-NB-AL houveram bandas relacionadas à vibração das ligações entre fósforo e oxigênio. Os três catalisadores suportados (NB-AL, P-NB-AL e N-NB-AL) apresentaram bandas referentes às vibrações de ligações características de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Não foi identificada nenhuma banda da nióbia, possivelmente devido ao baixo percentual disperso em um suporte de elevada área superficial específica. O sólido P-NB-AL também apresentou uma banda que pode ser atribuída a grupamentos fosfato. Os catalisadores N-NB e N-NB-AL apresentaram uma banda em 1384 cm^{-1} que, segundo a literatura é relativo a ligações do nitrogênio em grupamentos NO_3^- .

A análise de XPS permitiu a identificação de Nb_2O_5 na superfície de todos os catalisadores. No catalisador P-NB a energia de ligação do fósforo foi característica de fósforo tetraédrico em fosfatos e, em consonância ao apresentado pelo Raman, atribuiu-se à formação de HPO_4^{2-} . Para N-NB não foi identificado nenhum composto de nitrogênio na superfície do catalisador e verificou-se a formação de uma nova estrutura de nióbio além do Nb_2O_5 . Em todos os catalisadores suportados (NB-AL, P-NB-AL e N-NB-AL) foi verificado a presença de Al_2O_3 na fase gama e também a formação de uma segunda estrutura de Nb sobre o suporte. A energia de ligação do fósforo em P-NB-AL também apontou para a formação de HPO_4^{2-} . Em N-NB-AL também não foi verificado nenhuma ligação com nitrogênio, mas houve uma alteração da composição atômica superficial do catalisador quando comparado à NB-AL. Infelizmente existe uma lacuna de estudos na literatura sobre a interação de óxidos com ácidos inorgânicos, o que não nos permite fazer profundas inferências sobre a interação de HNO_3 com os óxidos utilizados neste estudo.

Com relação à acidez, NB e NB-AL apresentaram adsorção de 6,0 e 5,7 $\mu\text{molNH}_3/\text{m}^2$, respectivamente. Apesar dos valores similares de densidade total, os sítios ácidos de Brønsted em NB representaram 27% do total de sítios, enquanto em NB-AL esse percentual foi de apenas 2%. O tratamento com ácido fosfórico refletiu em aumento na densidade de sítios ácidos, com destaque à região sítios fortes. Após esse tratamento foi verificado por FTIR-Py que os sítios ácidos de Brønsted em P-NB corresponderam a 36% do total de sítios ácidos e em P-NB-AL houve um aumento de mais de 30 vezes em relação à NB-AL, atingindo 67%. Entre os catalisadores NB e N-NB, a densidade de sítios ácidos fracos aumentou em cerca de 15% após o tratamento e, ao comparar as amostras NB-AL e N-NB-AL, essa alteração é de mais de 25% após o tratamento com ácido nítrico.

5 DESEMPENHO CATALÍTICO NA REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DA XILOSE

Conforme já exposto na literatura, o óxido de nióbio se apresenta como uma eficaz fase ativa para a desidratação da xilose (AGIRREZABAL-TELLERIA, 2013; GARCÍA-SANCHO et al., 2014a; FANG et al., 2017; GUPTA et al., 2017; VIEIRA et al., 2020). Este estudo realizou uma análise comparativa entre catalisadores de óxido de nióbio puro e suportado na reação em questão. As características ácidas dos catalisadores mássico e suportado também foram modificadas, através de procedimentos de funcionalização com os ácidos nítrico e fosfórico, com o objetivo de avaliar a influência da acidez na performance dos catalisadores.

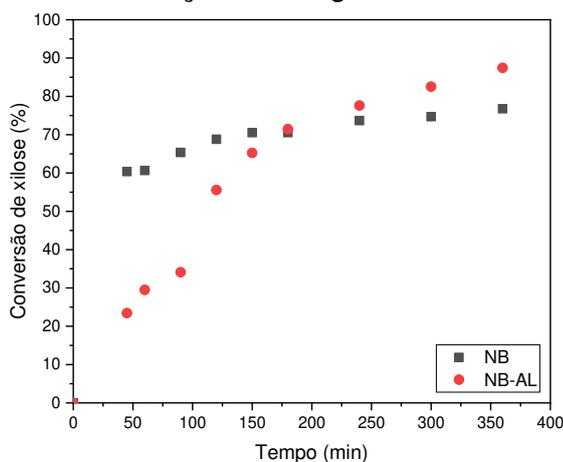
Assim, esta seção é direcionada ao estudo do comportamento catalítico obtido pelos catalisados na reação de desidratação da xilose a furfural. Foram avaliados diversos parâmetros como natureza do catalisador, tratamento ácido aplicado, temperatura e presença de cossolvente.

5.1 COMPARATIVO DE DESEMPENHO ENTRE CATALISADORES DE NIÓBIO MÁSSICO E SUPORTADO

Óxidos de nióbio vem sendo grandemente aplicados em catálise ácida devido à sua elevada acidez natural (TANABE, 1987), entretanto seu preço pode ser elevado e seu preparo pode apresentar problemas de reprodutibilidade em larga escala. Já os catalisadores de óxido de nióbio suportados apresentam maiores estabilidades química e física para aplicação em ciclos, além baixo custo devido ao uso de suportes de valor reduzido (GARCÍA-SANCHO, 2014). O suporte empregado neste estudo foi a γ - Al_2O_3 cujas propriedades já foram apresentadas na Seção 2.3.1.

Os catalisadores de Nb_2O_5 mássico e suportado em γ - Al_2O_3 foram avaliados na reação de desidratação da xilose com vistas à obtenção do furfural e o resultado da conversão de xilose durante seis horas de reação a 160 °C utilizando água como solvente está exposto na Figura 5.1. No Apêndice F encontram-se os cromatogramas genéricos das análises de HPLC das alíquotas de reações deste trabalho e no Apêndice C está exposto o estudo de reprodutibilidade das análises cromatográficas.

Figura 5.1: Conversão de xilose ao longo do tempo para os catalisadores NB e NB-AL na reação com água a 160 °C.



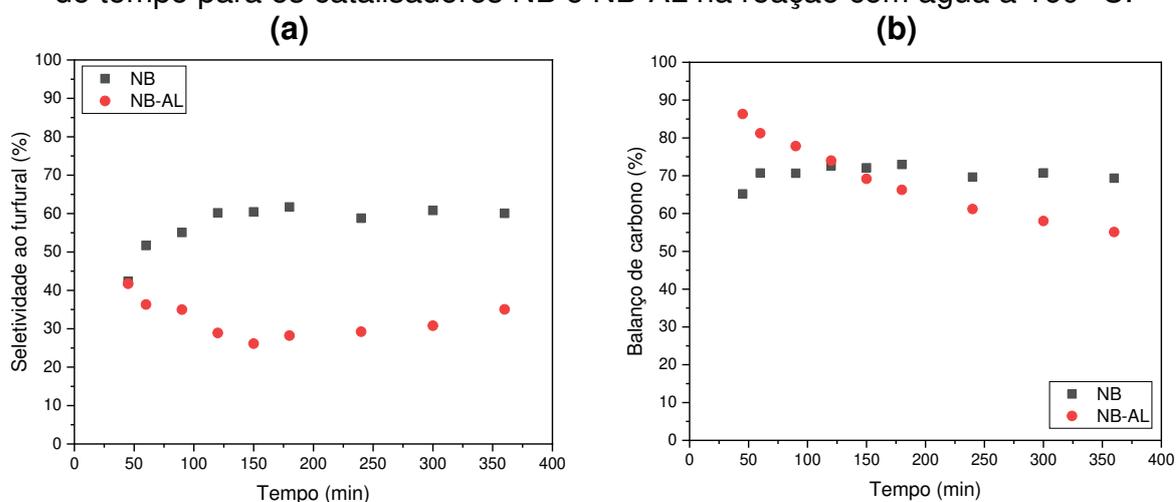
Apenas xilose e furfural foram identificados durante a análise por HPLC das alíquotas de reação usando o catalisador NB. No entanto, foi observada uma ligeira diminuição na atividade do catalisador (decréscimo na inclinação da curva de conversão) após 120 minutos de reação. A alta densidade de sítios ácidos pode ter favorecido a formação e a deposição de subprodutos insolúveis (huminas) na superfície do catalisador (GARCÍA-SANCHO, 2014).

Como apresentado no Apêndice G, o catalisador NB que no início da reação apresenta a coloração branca, ao término apresentou cor amarronzada. Segundo o estudo de Bernal et al. (2015), a tonalidade marrom escura deve-se provavelmente à deposição de huminas na superfície do catalisador. Com o tempo, as huminas podem bloquear os sítios ácidos ativos, o que leva a uma diminuição da atividade catalítica. Apesar de NB e NB-AL apresentarem densidade total de sítios ácidos semelhante (Tabela 4.9 – Seção 4.8), suas propriedades superficiais foram bem distintas, já que NB apresenta maior área superficial específica em detrimento a menores volume e diâmetro médio de poros. Possivelmente tais fatores podem ter influenciado no acúmulo mais intenso de huminas na superfície de NB, com provável entupimento dos poros que refletiram na perda da atividade.

A conversão de xilose atingida com o uso de NB após as seis horas de reação foi de 76,8%. A reação com o catalisador NB-AL, por sua vez, atingiu 87,4% de conversão e apresentou quatro subprodutos solúveis no meio reacional. Um resumo dos valores de desempenho reacional (X , S , R e BC) ao final de todas as reações desse estudo está exposta no Apêndice I.

Observa-se na Figura 5.1 que a taxa de conversão obtida para o catalisador NB-AL é crescente em toda a faixa de tempo estudada. Este resultado indica que os subprodutos formados não interferiram significativamente na evolução da taxa de reação. Para uma análise mais profunda sobre a formação de outros produtos, a Figura 5.2 expõe as curvas de seletividade ao furfural e balanço de carbono ao longo da reação para as reações com NB e NB-AL.

Figura 5.2: Curvas de (a) seletividade ao furfural e (b) balanço de carbono ao longo do tempo para os catalisadores NB e NB-AL na reação com água a 160 °C.



A seletividade ao furfural, rendimento de furfural e o balanço de carbono para o catalisador NB ao final da reação foi de 60,1%, 46,1% e 69,3% respectivamente. Já para NB-AL, tais valores foram menores: 35,0%, 30,6% e 55,1%. É importante destacar que o catalisador NB-AL possui menos sítios ácidos de Brønsted (2%) que o catalisador do NB (27%) como apresentado na Seção 4.9 (Tabela 4.10). Sobre este assunto, o trabalho de García-Sancho et al. (2014b) relata que alto percentual de LAS contribui para o aumento da conversão de xilose enquanto uma maior quantidade de BAS reflete no aumento da seletividade ao furfural. Desta forma, os resultados apresentados por NB e NB-AL estão em consonância com a literatura especializada.

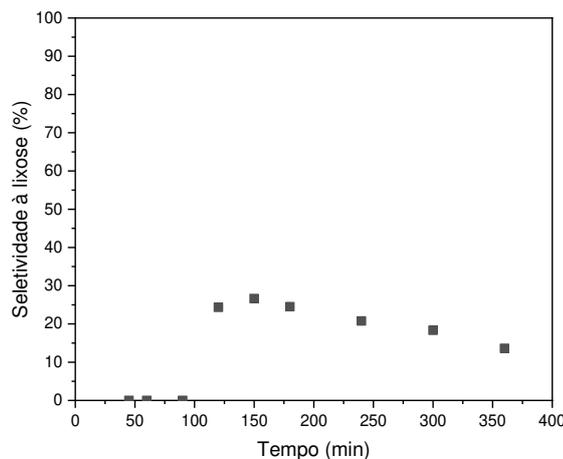
As Figuras 5.2a e 5.2b mostram que a seletividade ao furfural e o balanço de carbono de NB apresentam um aumento nos minutos iniciais de reação e, a partir de aproximadamente 150 minutos, as curvas tem uma tendência à estabilização. Como discutido previamente na Figura 5.1, a atividade de NB apresentou uma redução devido possivelmente à deposição de huminas em sua superfície. Essa provável indisponibilidade de parte dos sítios aparenta ter contribuído não só para uma menor

atividade do catalisador para a reação de xilose ao furfural, como também para as reações paralelas para formação de humina (único subproduto formado). Resumidamente, a formação de huminas contribuiu para o bloqueio dos sítios, o que conduziu à estabilização da conversão de xilose ao furfural, bem como da seletividade ao furfural e do balanço de carbono.

Já para NB-AL, a crescente conversão de xilose ao longo de todo tempo de reação, foi acompanhada de reações paralelas, causando, assim, a diminuição da seletividade ao furfural e do balanço de carbono com o tempo. Como supracitado, a reação com o catalisador suportado apresentou quatro subprodutos solúveis que contribuíram para a baixa seletividade ao furfural. O Apêndice J expõe o detalhamento sobre a varredura realizada para identificação dos subprodutos. Todos esses constituintes do sistema reacional (subprodutos e intermediários) além da xilose e furfural foram identificados inicialmente pelo seu tempo de retenção nos cromatogramas e, o único que foi identificado e quantificado foi a xilulose. Esse isômero da xilose tem sua formação através do processo Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein. Esta transformação advém da epimerização de um dos carbonos (SPECK JR., 1958). No caso da xilose, o terceiro carbono tem a direção de seus ligantes alteradas e a xilulose é formada. É importante mencionar que a literatura retrata que os isômeros xilulose e xilulose devem ser tratados como uma mistura, tendo em vista a inseparabilidade de seus picos nos cromatogramas de HPLC (GALLO et al., 2013; VIEIRA et al., 2020), sendo assim, toda menção à xilulose nesse estudo é referente à mistura entre ambos os isômeros. Ademais, esse foi o único composto quantificado além da xilose e furfural. Toda a rede de subprodutos ou outros intermediários formados não pode ser quantificada, o que influenciou diretamente o balanço de carbono que, em seus cálculos, utilizou apenas as concentrações de xilose, furfural e xilulose (quando aplicado).

A Figura 2.6 (Seção 2.2.1) ilustra que xilulose e xilulose são formados na presença de sítios ácidos de Lewis. É possível observar na Figura 5.3 que a seletividade à xilulose atinge máximo de 26,6% (150 minutos), ratificando que elevados teores de LAS não são interessantes para catalisadores aplicados neste sistema reacional por contribuir na formação não só de intermediários como possivelmente atuar também na rota de formação dos demais subprodutos.

Figura 5.3: Seletividade à xilose ao longo do tempo na reação de NB-AL com água a 160 °C.

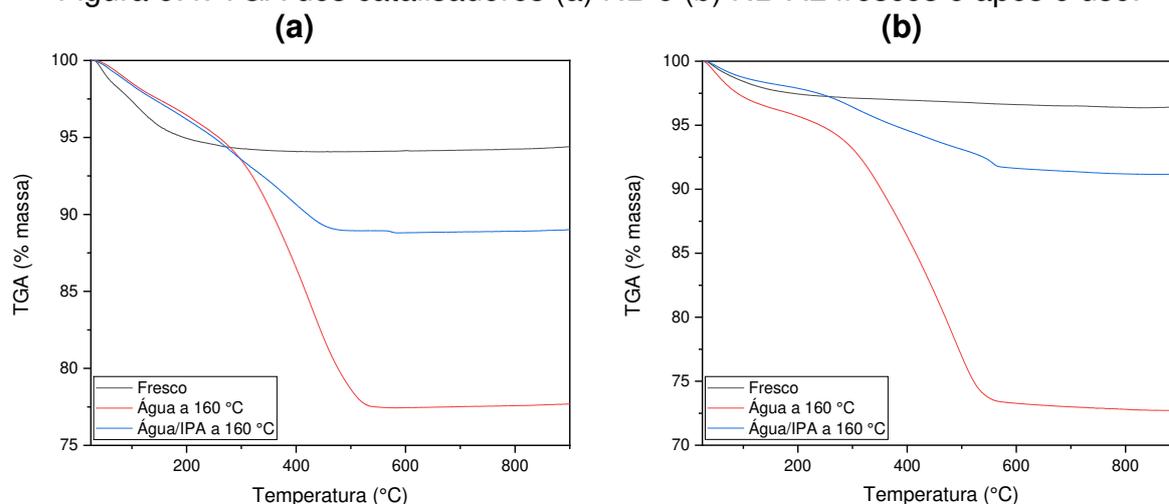


Ao analisar conjuntamente as Figuras 5.2a e 5.3, pode-se observar que em cerca de 150 minutos tanto a seletividade à xilose começa a diminuir, quando a seletividade ao furfural sofre um acréscimo. Isso ocorre possivelmente devido ao consumo desse isômero da xilose para a formação do furfural através da rota indireta de reação.

A elevada quantidade de sítios ácidos de Brønsted presente no catalisador NB, além da ausência de intermediários demonstram o favorecimento da rota de conversão direta de xilose a furfural, enquanto para o sólido NB-AL a abundância de LAS em relação à BAS, refletida na presença de intermediários de reação, evidencia que houve uma contribuição mais intensa da rota indireta de conversão. You et al. (2014) ratificam essa observação ao apresentar resultados da conversão de xilose com o catalisador $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. O estudo sugere que os sítios ácidos de Brønsted favoreceram a formação de furfural, enquanto os sítios ácidos de Lewis foram responsáveis pela formação de isômeros, produtos de C1 a C3 e huminas.

Quando comparado ao catalisador NB, a maior quantidade de LAS presente em NB-AL contribuiu para a formação mais intensa de subprodutos e intermediários. Foi identificado através de análises termogravimétricas dos catalisadores pós reação (Apêndice H) uma formação mais acentuada de huminas em NB-AL do que em NB. A Figura 5.4 ilustra um comparativo entre as perdas de massa dos catalisadores NB e NB-AL frescos e após o uso em cada uma das reações a 160°C.

Figura 5.4: TGA dos catalisadores (a) NB e (b) NB-AL frescos e após o uso.



Através da Figura 5.4a é possível observar que enquanto o catalisador NB fresco tem uma perda de massa aproximada de 5%, após o uso na reação esse valor subiu para 23%, indicando que houve um possível acúmulo de material na superfície referente a 18% da massa total. Já NB-AL (Figura 5.4b) teve um uma mudança de 3% para 28% de perda de massa do sólido fresco e usado, respectivamente. Tais valores indicam uma formação de material sólido na superfície catalítica referente a 25% de massa do catalisador. Weingarten et al., (2011) e Pholjaroen et al. (2013) destacam que sítios de Lewis são mais ativos do que os sítios de Brønsted para as reações que produzem huminas, ratificando que a intensa quantidade de LAS em NB-AL contribuiu para uma formação mais proeminente de subprodutos. Dessa forma, pode-se também correlacionar a proeminência de LAS com a formação da lixose apresentada na Figura 5.3, bem como a menor seletividade observada na Figura 5.2a, e a queda no balanço de carbono (Figura 5.2b).

É importante retomar que ambos catalisadores mostraram valores próximos de densidade ácida total (análise TPD-NH₃, Seção 4.8), mas a fração de sítios fortes de NB-AL é quase o dobro do que em NB. Com base nos valores de conversão e seletividade obtidos para cada catalisador nas mesmas condições de reação, o catalisador com menor densidade de sítios ácidos fortes (NB) apresentou melhor desempenho. Desta forma, os resultados preliminares sugerem que a presença de LAS fortes não favorece a seletividade a furfural nas reações de desidratação da xilose a furfural utilizando catalisadores de Nb₂O₅ e Nb₂O₅/Al₂O₃.

Diante de todo o exposto fica evidente a influência de parâmetros como força e tipo de sítios ácidos dos catalisadores no desempenho final na reação. Ao investigar

mais a fundo essa variável, a literatura reporta o uso de tratamentos ácidos para intensificação das propriedades ácidas dos catalisadores em busca de melhores rendimentos de reação (GUO e QIAN, 1993; NOWAK e ZIOLEK, 1999; BRANDÃO et al., 2009). Dessa forma, os catalisadores NB e NB-AL foram submetidos a tratamento com ácidos inorgânicos visando melhorar seu desempenho com vistas à obtenção do produto de interesse, o furfural.

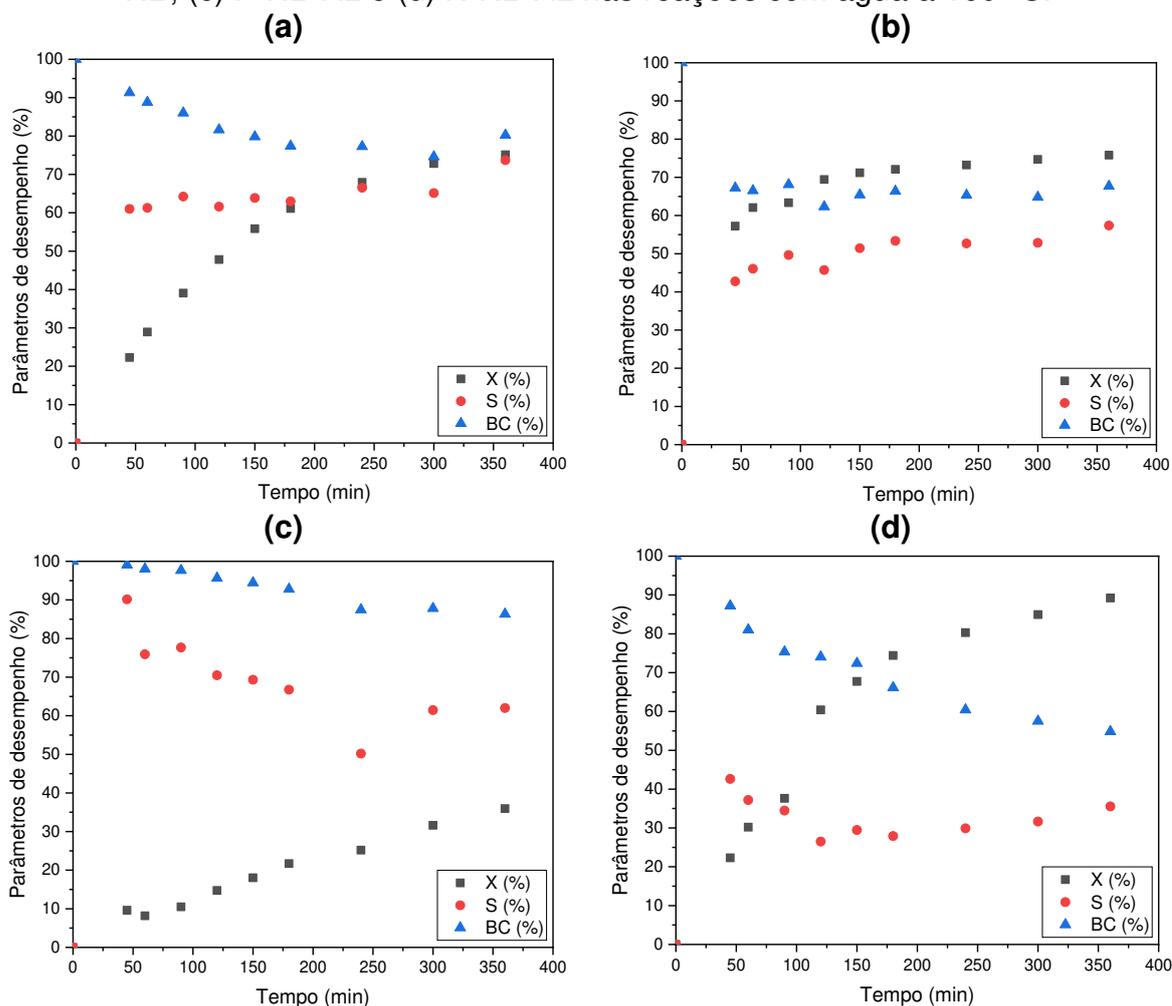
5.2 ESTUDO DE TRATAMENTOS ÁCIDOS APLICADOS AOS CATALISADORES NB E NB-AL

A adição de ânions como SO_4^{2-} , F^- , PO_4^{3-} dentre outros, sobre a superfície do catalisador pode aumentar e ou modificar sua acidez de maneira significativa (OKASAKI e KUROSAKI, 1990), o que é interessante quando se direciona sua aplicação para reações de catálise ácida como é o caso da desidratação da xilose a furfural. Neste estudo os catalisadores foram tratados com ácido nítrico ou fosfórico, como descrito na Seção 3.1.3, e o resultado das reações com água a 160 °C para conversão de xilose, seletividade ao furfural e balanço de carbono estão expostos na Figura 5.5.

Os valores de X , S , R e BC de N-NB ao final da reação foram, respectivamente, de 75,8%, 57,4%, 43,5% e 67,7%. Tais números foram próximos ao de NB, com diferença média de apenas 2 pontos percentuais. Na Figura 5.5b é possível observar a diminuição da inclinação da curva de conversão de N-NB após 120 minutos, similar ao visto na Figura 5.1 para a curva de NB. Assim como no primeiro caso, em N-NB também houve a perda de atividade possivelmente atribuída pela formação de huminas na superfície. Ademais, não foi identificada a formação de nenhum subproduto líquido. A similaridade entre os perfis de seletividade ao furfural e balanço de carbono de N-NB e NB pode também estar relacionado ao bloqueio de sítios ativos ao final da reação, conforme abordado anteriormente.

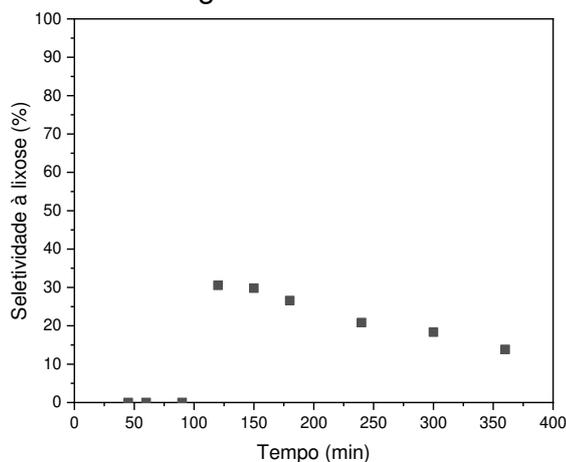
Como exposto no Seção 4, o tratamento com ácido nítrico não resultou em alterações destacadas sobre a superfície do catalisador quando comparado ao material sem tratamento. Portanto, era esperado que o desempenho reacional dos catalisadores N-NB e N-NB-AL não apresentasse destaque quando comparados à NB e NB-AL, respectivamente.

Figura 5.5: Evolução dos parâmetros de desempenho (conversão de xilose, seletividade ao furfural e balanço de carbono) para os catalisadores (a) P-NB, (B) N-NB, (c) P-NB-AL e (d) N-NB-AL nas reações com água a 160 °C.



O catalisador N-NB-AL (Figura 5.5d) atingiu valores de 89,2%, 35,5%, 31,7% e 54,8% para X , S , R e BC , respectivamente, divergindo também de 2 pontos percentuais, em média, em relação à NB-AL. A curva de conversão mostrou-se sempre crescente e muito similar à de NB-AL, apontando que não houve perda de atividade devido à formação de huminas como mostrado para N-NB. A reação com N-NB-AL formou os mesmos quatro subprodutos solúveis que a reação de NB-AL e a curva de seletividade à xilose está exposto na Figura 5.6.

Figura 5.6: Seletividade à lixose ao longo do tempo na reação de N-NB-AL com água a 160 °C.



É possível observar que os perfis de seletividade à lixose (Figura 5.6), seletividade ao furfural e balanço de carbono (Figura 5.5d) são extremamente similares ao apresentado por NB-AL. Em 120 minutos atingiu-se a máxima concentração de lixose com seletividade de 30,5%. Neste tempo, a curva de seletividade ao furfural apresenta uma mudança de sentido e torna-se crescente, fato que, assim como o apontado para NB-AL, provavelmente foi motivado pelo consumo da lixose para formação de furfural. O balanço de carbono decrescente é atribuído às reações paralelas que ocorreram ao longo de toda a reação formando produtos que ainda não foram quantificados. A similaridade entre os resultados de NB-AL e N-NB-AL ratificam que as alterações superficiais geradas após o tratamento com ácido nítrico não foram significativas de forma a alterar destacadamente o desempenho deste catalisador.

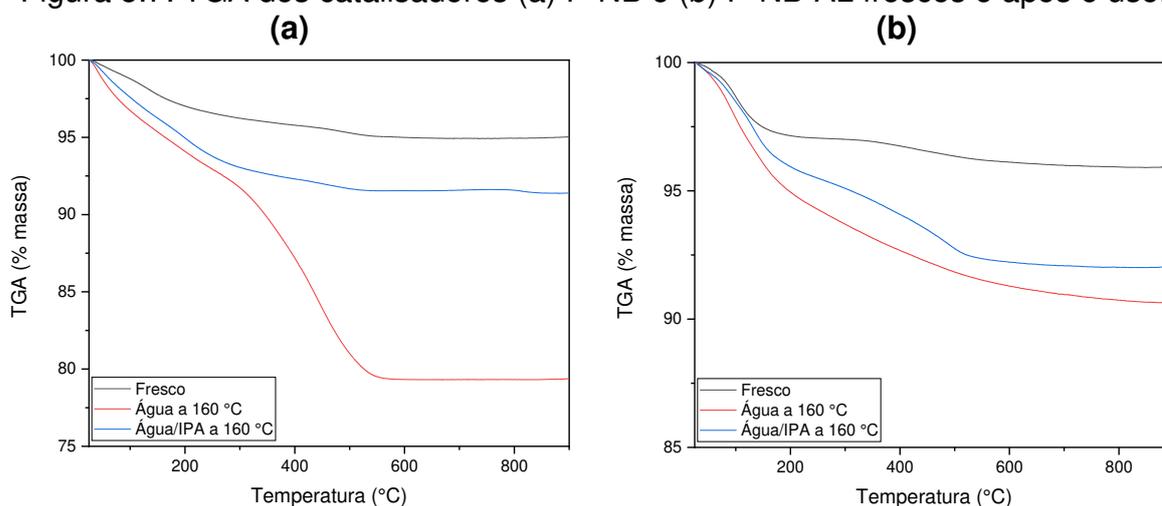
Os catalisadores N-NB e N-NB-AL não puderam ser avaliados pela análise de FTIR-Py e, desta forma não se conseguiu relacionar possíveis alterações de força e tipo entre os sítios ácidos com o desempenho apresentado.

Esse comportamento não se repete nos catalisadores tratados com ácido fosfórico. Com evidentes alterações superficiais em relação aos catalisadores não tratados (mostrados na Seção 4), P-NB e P-NB-AL tiveram desempenhos reacionais bem destacados. Figueiredo e Ribeiro (2015) propõem que uma das formas de comparar a atividade do catalisador é através da verificação do tempo necessário para se atingir uma determinada conversão. Enquanto em 45 minutos o catalisador NB já leva a cerca de 60% de conversão de xilose, P-NB só atinge este valor em cerca de 180 minutos, alcançando conversão final de 75,1%. Analogamente, NB-AL levou à

conversão de aproximadamente 25% de xilose em 45 minutos e P-NB-AL precisou de praticamente 240 minutos para alcançar o mesmo valor (após as seis horas de reação teve conversão de 36,0%). Assim, pode-se concluir que os catalisadores tratados com ácido fosfórico apresentaram menor atividade que os não tratados. Isso também pode ser observado nas Figuras 5.5a e 5.5c.

Na Tabela 4.10 (Seção 4.9) foi exposto que a quantidade de sítios ácidos de Lewis sofreu uma redução após o tratamento em ambos, fato que corrobora com o estudo de García-Sancho et al. (2014b) ao mencionar que elevada quantidade de sítios ácidos de Lewis aumenta a conversão de xilose. Além disso, a redução de LAS contribuiu para menor formação de huminas dos catalisadores após o tratamento ácido. A Figura 5.7 mostra um comparativo das análises de TGA dos catalisadores P-NB e P-NB-AL frescos e usados. Houve uma possível formação de humina correspondente a cerca de 16% da massa de P-NB após o uso na reação com água a 160 °C. Para P-NB-AL esse valor foi de aproximadamente 6%. Ao comparar com os valores expostos na Figura 5.4 (Seção 5.1) ratifica-se a observação de que a redução de LAS após o tratamento influenciou em uma menor formação de huminas na superfície de P-NB e P-NB-AL quando comparados a NB e NB-AL, respectivamente.

Figura 5.7: TGA dos catalisadores (a) P-NB e (b) P-NB-AL frescos e após o uso.



Em relação ao catalisador P-NB-AL, verificou-se que a densidade de BAS é superior à de LAS em sua superfície (Tabela 4.10 da Seção 4.9). Na Figura 4.10b (Seção 4.5) é proposto como ocorre a ancoragem dos fosfatos na superfície de P-NB, e ela é dada de forma análoga para P-NB-AL. Gupta et al. (2017) retratam que, quando essa ancoragem de grupamentos fosfatos é suficiente para que a densidade de BAS

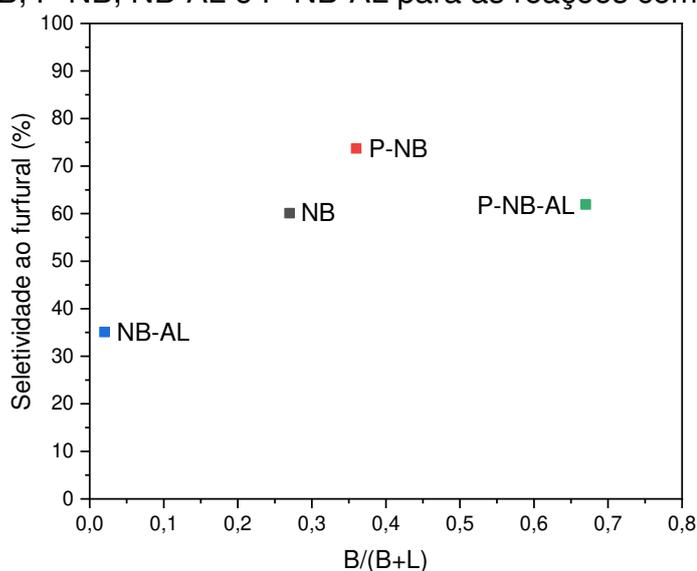
supere a de LAS, o grupamento ocasiona um impedimento estérico no catalisador. Em situações como essa, sugere-se que os sítios ácidos de Lewis estão intensamente rodeados por grupamentos fosfatos (sítios ácidos de Brønsted) e essa elevada densidade impede o reagente de acessar o LAS, causando reduções intensas de conversão como o apresentado por P-NB-AL (redução de quase 60% da conversão antes e depois do tratamento). Figueiredo e Ribeiro (2015) também afirmam que quanto maior a densidade de sítios ativos maior será a atividade do catalisador, contanto que não aja impedimento estérico. Em P-NB-AL a densidade de sítios totais é superior à NB-AL em mais de 4 vezes ($26,7 \mu\text{molNH}_3/\text{m}^2$ contra $5,7 \mu\text{molNH}_3/\text{m}^2$), entretanto o impedimento advindo da adição dos grupamentos fosfatos diminuiu a conversão de xilose em comparação ao catalisador não tratado NB-AL (Figura 5.1) e também em relação à P-NB (Figura 5.5a).

O aumento na quantidade de sítios ácidos de Brønsted em P-NB e P-NB-AL influenciou também na seletividade ao furfural. A seletividade ao furfural alcançada por P-NB ao final da reação foi de 73,7%. Na Figura 5.5a é possível observar que a seletividade deste catalisador manteve uma média de cerca de 63% durante as primeiras cinco horas de reação. Isso aponta que as reações paralelas estavam presentes (três subprodutos líquidos foram encontrados) e, juntamente com a reação de conversão da xilose ao furfural, ocorriam com suas velocidades constantes até esse ponto. Já o balanço de carbono apresentou-se sempre decrescente com um sutil aumento no último ponto e atingiu o valor final de 80,3%. Esse aumento ao término da curva pode indicar que algum dos subprodutos formados é um intermediário, possivelmente um dos isômeros da xilose que se converteu em furfural ao final da reação aumentando em quase 6% do balanço de carbono. Com isso a seletividade ao furfural também teve um salto de 8,6% na última hora de reação.

Para P-NB-AL, a seletividade ao furfural alcançada após seis horas foi de 62,0% e houve a formação de apenas um subproduto líquido na última alíquota reacional. Sendo assim, o comportamento decrescente da curva de seletividade ao furfural (Figura 5.5c) possivelmente pode ser atribuído à formação de subprodutos insolúveis que contribuíram para a perda de seletividade. Na Figura 5.7b fica evidente que houve formação de subprodutos insolúveis na superfície catalítica. No tocante ao balanço de carbono, ele apresentou uma curva decrescente ao longo das seis horas (valor final de 86,3%) apontando para o acúmulo de subprodutos que não foram identificados ao longo da reação.

A Figura 5.8 ilustra a relação entre os sítios ácidos de Brønsted que os catalisadores possuem e a sua seletividade ao furfural para as reações com água a 160 °C.

Figura 5.8: Relação entre a seletividade ao furfural e a proporção de BAS nos catalisadores NB, P-NB, NB-AL e P-NB-AL para as reações com água a 160 °C.



Nas Seções 4.8 e 4.9 foi apresentado que houve aumento da densidade ácida total e também acidez de Brønsted dos catalisadores após tratamento com ácido fosfórico. Na Figura 5.8 esse efeito sobre a seletividade ao furfural fica mais evidente. Para P-NB-AL, a seletividade ao furfural foi quase 80% superior à de NB-AL. Já P-NB, atingiu uma seletividade ao furfural no final da reação mais de 20% maior que a alcançada por NB. Apesar de P-NB-AL ter quase o dobro da acidez de Brønsted de P-NB, a seletividade foi inferior possivelmente devido aos efeitos estéricos decorrentes da elevada densidade de sítios, conforme discutido anteriormente. Além disso, como supracitado, a menor quantidade de LAS que P-NB e P-NB-AL possuem contribuíram para menor formação de huminas conforme exposto nas Figuras 5.4 e 5.7.

A sutil redução de conversão de xilose, somada ao aumento de seletividade ao furfural, levaram P-NB a atingir o maior rendimento ao final da reação dentre os seis catalisadores para a reação com água a 160 °C (55,4%). Já para P-NB-AL, apesar de ter havido um aumento na seletividade ao furfural em relação à NB-AL, o possível efeito estérico causado pela intensa densidade de sítios ácidos acarretou em uma

queda de quase 60% de conversão de xilose, o que conduziu a um rendimento de apenas 22,3%.

Estudos da literatura mostraram resultados similares aos apresentados nesse trabalho para catalisadores tratados com ácido fosfórico e aplicados na reação de desidratação da xilose. Gupta et al. (2017) ao aplicar Nb_2O_5 não cristalino como catalisador, relataram aumento de seletividade ao furfural de 48 para 67% após o tratamento com ácido fosfórico. Moura (2019) também avaliou tratamentos ácidos aplicados à catalisadores suportados para desidratação da xilose. Novamente foram verificadas menores conversões de xilose e maiores seletividades ao furfural com catalisadores tratados com ácido fosfórico.

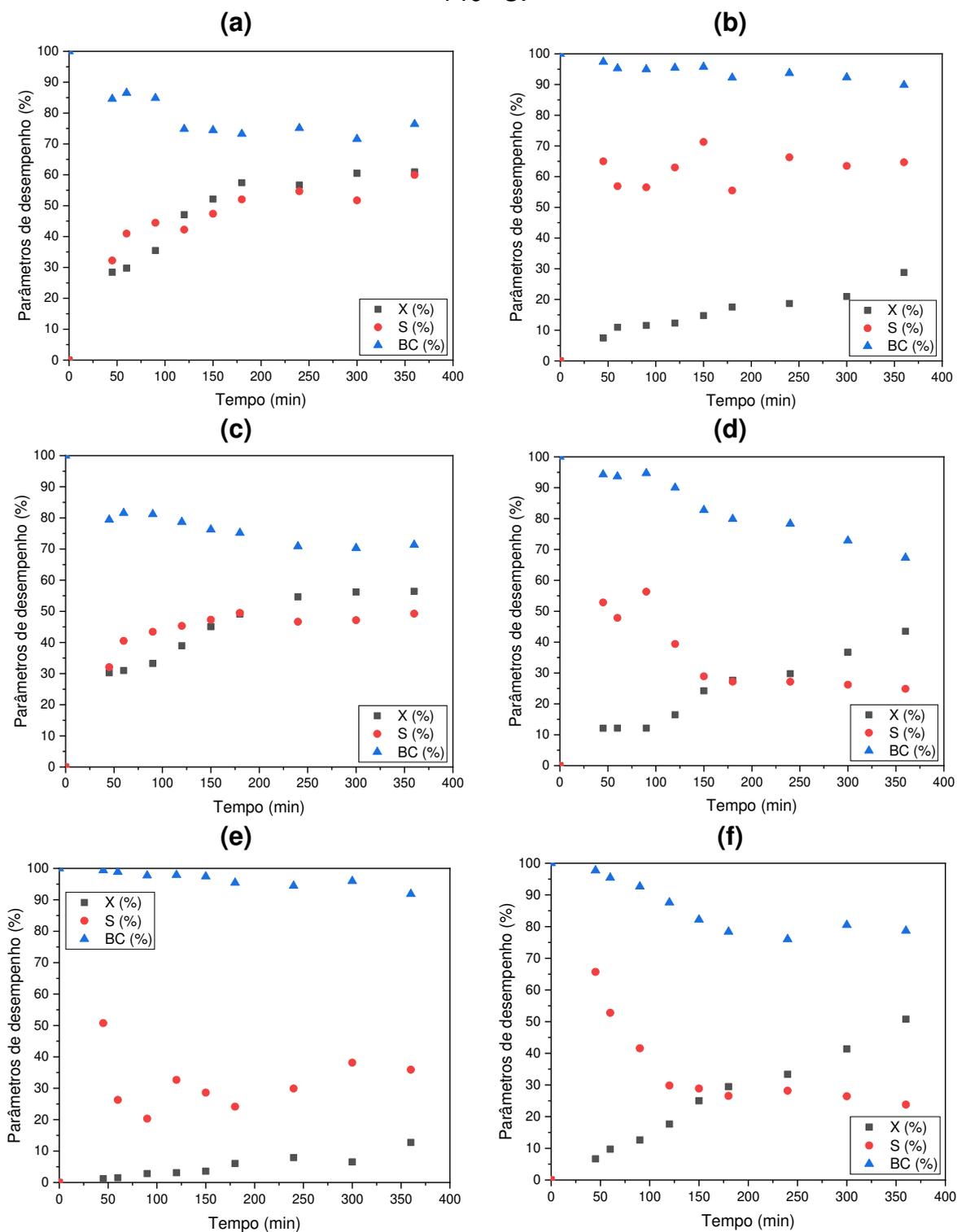
Apesar de alcançar melhores desempenhos com os catalisadores tratados com ácido fosfórico, todos os catalisadores deste estudo apresentaram uma intensa formação de subprodutos nas reações a 160 °C e, visando reduzi-los para aumentar ainda mais a seletividade ao furfural, foi investigado o comportamento reacional desses catalisadores em reações em temperaturas diferentes.

5.3 ESTUDO DO DESEMPENHO CATALÍTICO EM DIFERENTES TEMPERATURAS

Trabalhos como os de Fang et al. (2017) e Lima et al. (2010) verificaram que, em temperaturas mais elevadas, o rendimento da reação de desidratação da xilose pode ser menor devido à baixa seletividade na obtenção de furfural. Desta forma, em busca de maiores valores principalmente para seletividade ao furfural, foram realizadas também as reações de desidratação da xilose a 140 °C. Cabe destacar aqui que em reações a temperaturas menores a 140 °C, os catalisadores apresentaram uma atividade extremamente reduzida, dificultando a quantificação dos produtos formados. E em testes com temperaturas superiores a 160 °C houve uma formação muito acentuada de huminas, além da decomposição térmica da xilose, o que resultou no entupimento do sistema reacional. Sendo assim, limitou-se os testes experimentais deste trabalho à essas duas temperaturas apresentadas.

A Figura 5.9 expõe os perfis de conversão de xilose, seletividade ao furfural e balanço de carbono em função do tempo dos seis catalisadores para as reações realizadas a 140 °C usando água como solvente.

Figura 5.9: Evolução dos parâmetros de desempenho (conversão de xilose, seletividade ao furfural e balanço de carbono) para os catalisadores (a) NB, (b) P-NB, (c) N-NB, (d) NB-AL, (e) P-NB-AL e (f) N-NB-AL nas reações com água a 140 °C.



É possível observar que, à medida que a temperatura é reduzida de 160 para 140 °C, as taxas de conversão de xilose dos catalisadores avaliados são diminuídas, chegando a uma redução na conversão final de xilose de, por exemplo, cerca de 20%

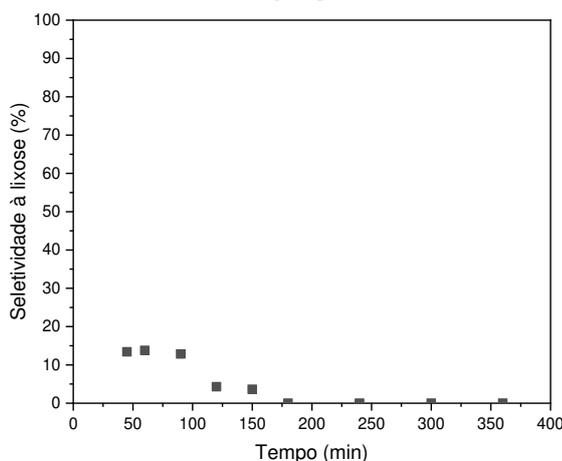
(catalisador NB) até destacados 65% (catalisador P-NB-AL). Diversos trabalhos de catálise heterogênea aplicada à desidratação da xilose tiveram resultados similares aos apresentados por esse estudo (ZHANG et al., 2012; GARCÍA-SANCHO et al., 2014b; FANG et al., 2017).

Os catalisadores NB e N-NB apresentaram ao final da reação um decréscimo nas taxas de conversão de xilose (Figuras 5.9a e 5.9c) e, após seis horas, atingiram 61,0% e 56,4%, respectivamente. Similarmente ao que foi visto para as reações à 160 °C, possivelmente houve a formação de huminas nos sítios ativos da superfície do catalisador. Nota-se que foi necessário um intervalo de tempo maior nas reações a 140 °C para que esse bloqueio ocorresse (180 minutos para NB e 240 minutos para N-NB). Isso está ligado à diminuição na atividade dos sólidos com formação mais lenta, tanto de furfural, quanto dos subprodutos.

Essa possível desativação dos catalisadores NB e N-NB ao final da reação pode ser percebida também nas curvas de seletividade ao furfural e balanço de carbono de N-NB que também se estabilizam após 240 minutos, ratificando que os sítios ativos do catalisador podem realmente estar bloqueados. Esse catalisador atingiu valores finais de *S*, *R* e *BC* de 49,2%, 27,8% e 71,4%, respectivamente. Já NB, para os mesmos parâmetros, alcançou, respectivamente, 59,9%, 36,5% e 75,6%. Como exposto na Seção 4.8, o catalisador N-NB não teve seus sítios ácidos totalmente quantificados, mas a Figura 4.17 dá indícios de que a distribuição dos sítios entre este sólido e o NB são diferentes.

O catalisador NB apresentou balanço de carbono em torno de 85% nos primeiros 90 minutos e, neste mesmo intervalo de tempo foi identificada a presença de xilose com seletividade de cerca de 13%, conforme mostra a Figura 5.10. Entre 90 e 120 minutos houve uma ligeira queda em *S*, além da redução na seletividade à xilose de quase 70% e o balanço de carbono caiu dez pontos percentuais. Isso aponta que o consumo de xilose foi acompanhado de uma intensa produção de subprodutos não quantificáveis.

Figura 5.10: Seletividade à xilose ao longo do tempo na reação de NB com água a 140 °C.



O catalisador P-NB na reação a 140 °C teve uma queda na conversão final de quase 62% em relação à reação a 160 °C, atingindo após seis horas apenas 28,8%. A redução na taxa de conversão da xilose refletiu não apenas na formação de furfural como na dos demais subprodutos. A seletividade ao furfural reduziu 12% (64,6% após seis horas), indicando formação mais intensa em subprodutos (essa reação apresentou apenas um subproduto líquido) e levando a um rendimento final de 18,6%. Apesar do aumento de reações paralelas, a redução da conversão foi tão intensa que não refletiu na redução do BC, o qual, teve uma elevação também de 12% (89,8% ao final da reação).

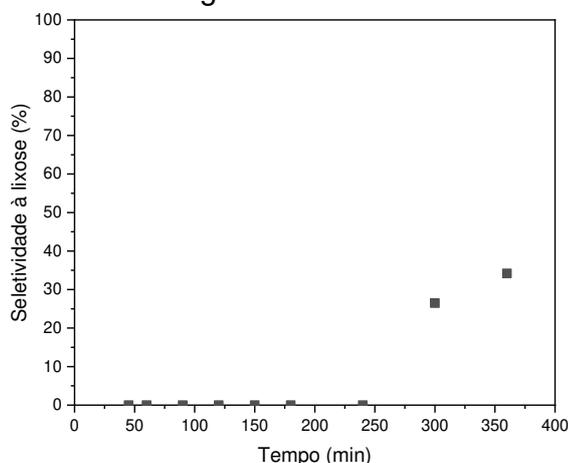
Nos catalisadores suportados (Figuras 5.9d, 5.9e e 5.9f) as conversões de xilose apresentaram curvas crescentes e, ao final da reação, os valores alcançados foram de 43,5%, 12,7% e 50,8% para NB-AL, P-NB-AL e N-NB-AL, respectivamente. Assim como os demais catalisadores, houve uma redução na conversão final quando comparado às reações com 160 °C, a qual foi em média de 53%. As reações paralelas foram beneficiadas pela redução da temperatura, de forma tal que as seletividades ao furfural foram menores do que nas reações com a maior temperatura e atingiram apenas 24,9 (NB-AL), 35,9 (P-NB-AL) e 23,8% (N-NB-AL) ao final da reação. Tais valores levaram as reações à alcançarem apenas 10,8 (NB-AL), 4,6 (P-NB-AL) e 12,2% (N-NB-AL) de rendimento.

As curvas de seletividade ao furfural de NB-AL, P-NB-AL e N-NB-AL exibiram uma destacada queda nos primeiros minutos de reação. Esse comportamento da curva de seletividade ao furfural foi similar ao apresentado para 160 °C, mas ainda mais evidente. O não acompanhamento da seletividade ao furfural com a conversão

da xilose (esta crescente e aquela decrescente) pode ser atribuída às reações secundárias que influenciam não só a seletividade, mas também no rendimento de furfural (KARINEN et al., 2011). Após 150 minutos, as curvas de *S* para NB-AL e N-NB-AL apresentaram apenas algumas flutuações com valores médios de seletividade de cerca de 26%.

O perfil de balanço de carbono apresentou queda ao longo da reação, apontando para o acúmulo de subprodutos formados. Os valores finais alcançados foram de 67,3% para NB-AL e de 78,7% para N-NB-AL. É importante destacar que na reação com NB-AL foi identificado apenas um subproduto solúvel enquanto na com N-NB-AL foram identificados quatro, um deles sendo a xilose. A presença deste isômero da xilose no meio reacional, exposta na Figura 5.11, contribuiu para a sutil queda de seletividade ao furfural de N-NB-AL observada após 300 minutos, bem como o, também discreto, aumento no balanço de carbono, tendo em vista que a xilose é o único subproduto que foi quantificado neste estudo.

Figura 5.11: Seletividade à xilose ao longo do tempo na reação de N-NB-AL com água a 140 °C.



A reação com P-NB-AL (Figura 5.9e) apresentou conversão de xilose sempre crescente com valor final de 12,7%. A curva de seletividade ao furfural teve algumas flutuações ao longo da reação e seu valor após seis horas foi de 35,9%. Tais valores de *X* e *S* levaram a um rendimento de furfural de apenas 4,6%. O único parâmetro de desempenho que sofreu aumento em relação à reação a 160 °C foi o balanço de carbono. Como a conversão de xilose foi extremamente baixa, não houve uma grande margem para queda em *BC* com a alta concentração de xilose no meio. O valor final apresentado foi de 91,8% e esta reação não apresentou nenhum subproduto solúvel.

É interessante apontar que, após as reações nas diferentes temperaturas, os únicos catalisadores para os quais não se verificou a presença da lixose em ambas reações foram P-NB e P-NB-AL. Anteriormente fora reportado que a formação de isômeros ocorre nos sítios ácidos de Lewis e, como ambos catalisadores apresentam um acentuado percentual de sítios ácidos de Brønsted, isso pode ter contribuído para a provável ausência dessas estruturas e a suposta predominância da rota direta de conversão em detrimento à indireta.

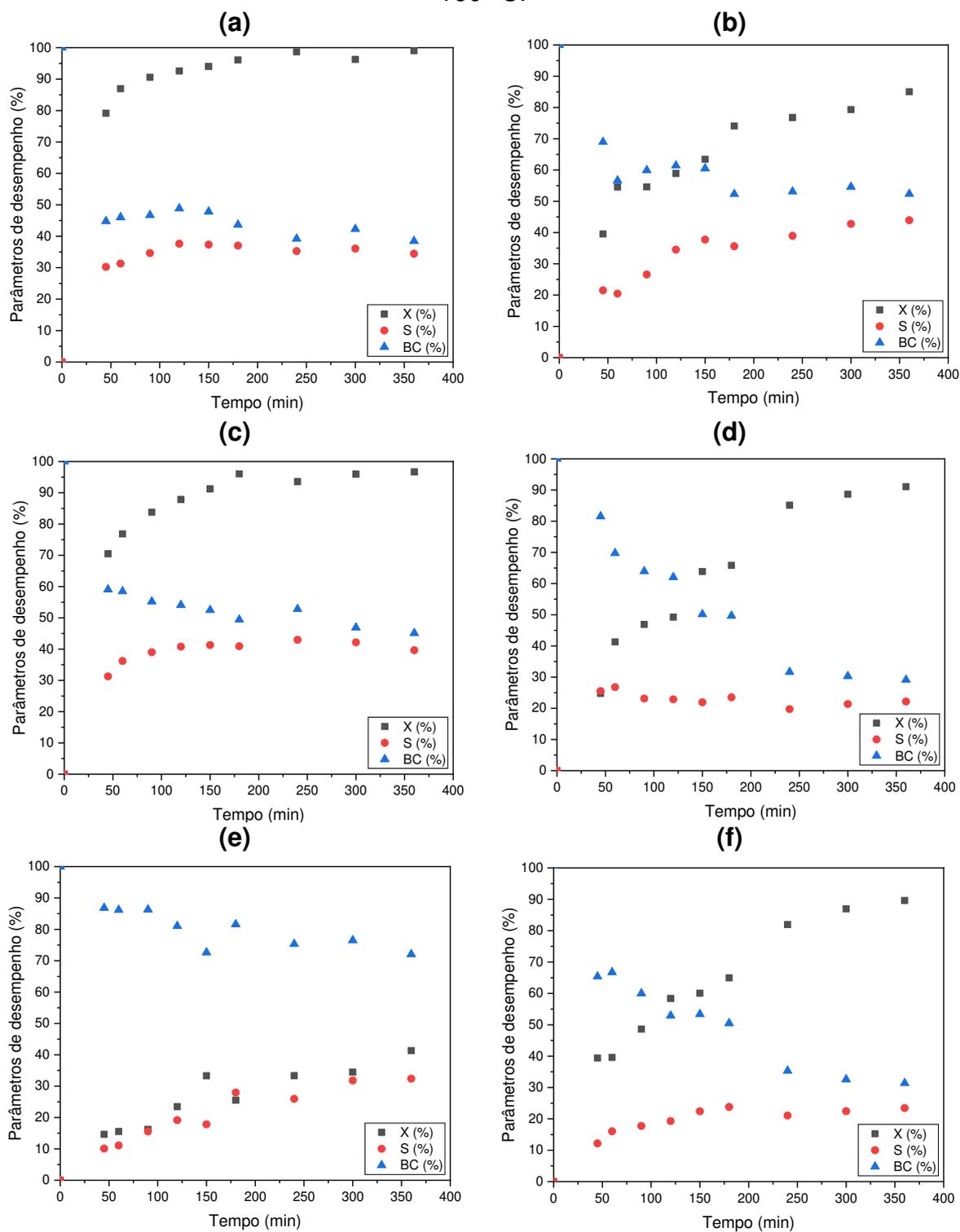
Com exceção do catalisador NB, todos os demais apresentaram queda na seletividade ao furfural entre 12 de 42% nas reações em menor temperatura. Todos os seis catalisadores tiveram também seus rendimentos ao furfural reduzidos em pelo menos 20% quando usados em reações a 140 °C. Sendo assim, foi fixada a temperatura de 160 °C e uma nova mudança nas condições reacionais foi realizada em busca de ganhos em seletividade e rendimento de furfural. Foram, portanto, conduzidas novas reações de desidratação da xilose a 160 °C usando água/isopropanol como novo solvente.

5.4 ESTUDO DO DESEMPENHO CATALÍTICO EM PRESENÇA DE DIFERENTES SOLVENTES

Visando aumentar a seletividade ao furfural, foram realizados novos ensaios de desidratação da xilose usando como solvente o sistema água/isopropanol (IPA) 1:0,8 (v/v) na temperatura de 160 °C. A Figura 5.12 ilustra a evolução da conversão de xilose, seletividade ao furfural e balanço de carbono ao longo do tempo para as reações com cada um dos seis catalisadores.

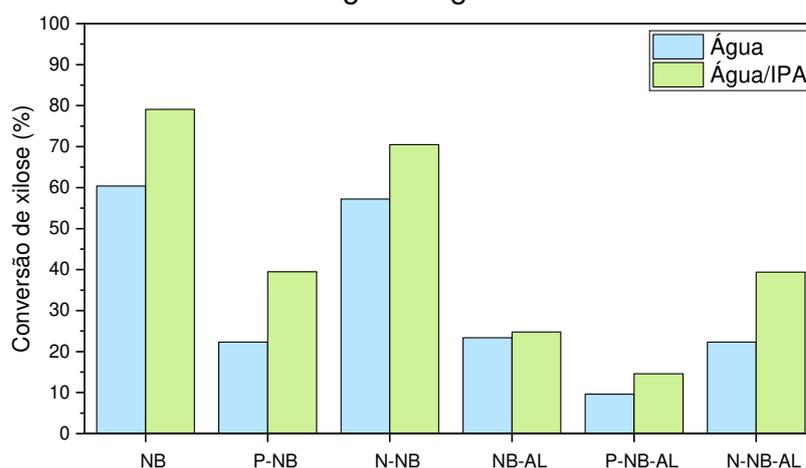
É possível observar que a presença do IPA no meio reacional influenciou os valores de conversão final de xilose. Todos os perfis apresentaram valores de conversão sempre crescentes e os catalisadores não suportados foram os que mais sofreram alteração em X em comparação com as reações em água. O sólido NB-AL sofreu aumento de cerca de 4% (valor final de 91,1%), P-NB-AL atingiu 41,3% após seis horas (aumento de 15%) e N-NB-AL atingiu 89,6% no valor final de conversão, considerado o mesmo da reação em água (89,2%). Os catalisadores não suportados tiveram um ganho médio de 23% na conversão final de conversão de xilose e os valores após as seis horas de reação foram de 99,0%, 85,0% e 96,7% para NB, P-NB e N-NB, respectivamente.

Figura 5.12: Evolução dos parâmetros de desempenho (conversão de xilose, seletividade ao furfural e balanço de carbono) para os catalisadores (a) NB, (b) P-NB, (c) N-NB, (d) NB-AL, (e) P-NB-AL e (f) N-NB-AL nas reações com água/IPA a 160 °C.



Em relação à atividade dos catalisadores, estudos como os de Pholjaroen et al. (2013) e Molina et al. (2015) evidenciaram que a presença de álcool no sistema reacional aumenta a atividade do catalisador e, conseqüentemente, podem levar a aumentos na conversão da reação. Como exposto na Figura 5.13, ao comparar as conversões alcançadas no primeiro ponto de amostragem (45 minutos), em reações apenas com água como solvente os valores são sempre inferiores aos atingidos nas reações com a presença do isopropanol. Isso ocorre com todos os catalisadores, inclusive com NB-AL e N-NB-AL que, apesar de terem seus valores finais de conversão bem próximos aos apresentados nas reações com água, mostraram-se mais ativos na presença do álcool.

Figura 5.13: Conversão de xilose alcançada em 45 minutos de reação nas reações com água e água/IPA.



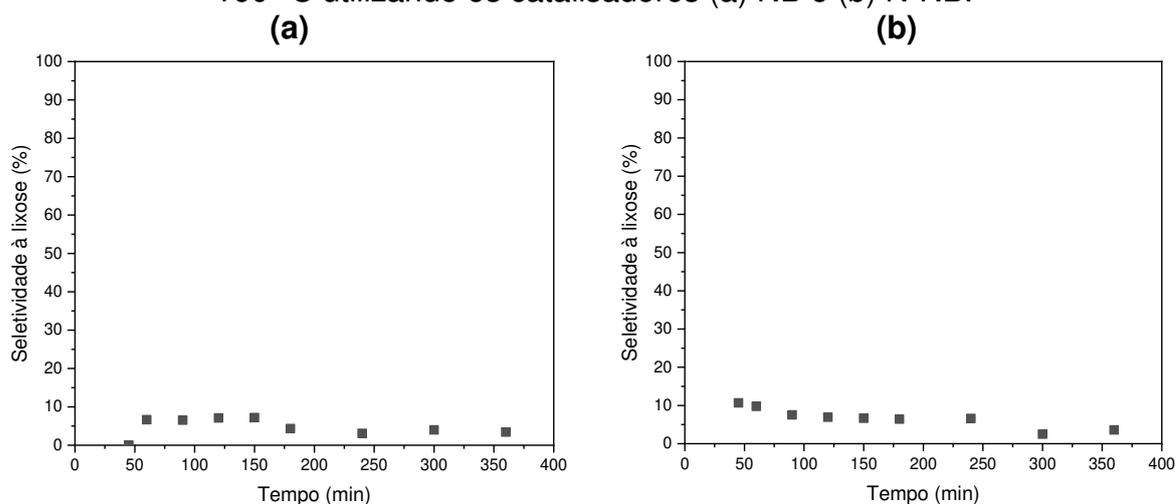
Como descrito na Seção 2.3, a presença da água pode ocasionar inativação de alguns sítios ácidos de Lewis (NAKAGIMA et al., 2011). A presença do isopropanol pode ter minimizado o acesso das moléculas de água a esses sítios, minimizando a formação dos adutos entre a água e o LAS. Com isso, a quantidade de LAS disponíveis é superior nas reações com IPA, resultando no ganho de atividade e conversão de xilose.

No tocante à seletividade ao furfural, NB, P-NB e N-NB apresentaram curvas com perfil crescente e alcançaram valores finais de 34,4%, 43,9% e 39,7%, respectivamente. Em relação aos resultados com as reações em água, tais valores representam uma redução média de cerca de 38%. Esse mesmo percentual de queda foi observado em NB-AL que apresentou uma curva com diversas flutuações e o valor final de seletividade ao furfural foi de 22,2%. Em P-NB-AL a perda de seletividade com

o uso do álcool foi ainda mais evidente. Apesar do perfil crescente na curva de seletividade ao furfural, o valor final de apenas 32,4% representa uma queda de quase 50% em relação à reação com água. Por fim, N-NB-AL também teve uma curva com valores crescentes ao longo do tempo, mas atingiu apenas 23,4% de seletividade ao furfural (redução de quase 35%).

A lioxose, único subproduto quantificado nesse estudo, esteve presente nas reações com água/IPA apenas com uso de NB ou N-NB como catalisadores. Na Figura 5.14 é possível observar a seletividade à lioxose alcançada ao longo das seis horas de reação. Os valores máximos atingidos foram de 7,2% (NB em 150 minutos) e 10,7% (N-NB em 45 minutos). A presença da lioxose evidencia a presença da conversão indireta do furfural através dos isômeros da xilose.

Figura 5.14: Seletividade à lioxose ao longo do tempo nas reações com água/IPA a 160 °C utilizando os catalisadores (a) NB e (b) N-NB.



Assim como a seletividade ao furfural, os balanços de carbono das reações também tiveram uma diminuição média em seus valores finais de cerca de 37% quando comparados às reações com água. Os valores alcançados por NB, P-NB, N-NB, NB-AL, P-NB-AL e N-NB-AL foram de 38,5%, 52,3%, 45,1%, 29,1%, 72,1% e 31,4%, respectivamente. Este resultado indica que as reações paralelas de formação de subprodutos ocorrem em maior intensidade na presença do isopropanol. Apesar disso, estudos como o de Hu et al. (2014) relataram que a presença de solventes menos polares que a água no meio reacional contribui para a diminuição das reações de polimerização do furfural que podem gerar as huminas. Conforme exposto na Figura 2.12 (Seção 2.2.2), o isopropanol pode formar pontes de hidrogênio com o

furfural, de forma que sua carbonila fique protegida para, possivelmente, evitar a polimerização da molécula e consequente formação de huminas. Ao comparar os valores de perda de massa dos catalisadores frescos e usados (Figuras 5.4 e 5.7) em reações com água e com água/IPA é possível observar evidências de uma menor quantidade de material sólido acumulado na superfície dos catalisadores usados nas reações com isopropanol. Tal resultado corrobora com o apresentado na literatura que aponta que em reações apenas com água, a formação deste subproduto insolúvel é grandemente favorecida (PAREJAS et al., 2017).

Diante do que fora observado, possivelmente a diminuição de seletividade ao furfural observada na presença do IPA pode ser referente ao aumento da concentração dos intermediários e subprodutos solúveis. O estudo de Molina et al. (2015) expõe que a presença do IPA neste sistema reacional pode aumentar a solubilidade de alguns dos produtos formados, ratificando as observações preliminares obtidas neste trabalho. A quantidade de subprodutos líquidos que os catalisadores apresentaram nas reações com água/IPA pode ser visto na Tabela J.2 (Apêndice J).

Apesar do ganho em conversão de xilose, as quedas de seletividade ao furfural conduziram as reações a valores de rendimento de furfural cerca de 30% menores em comparativo com as reações com água. Em contrapartida, é possível que, como uso de IPA, os catalisadores apresentem maior estabilidade (tempo de operação) e reciclabilidade (sendo possível empregar estes sólidos em maior número de ciclos), justamente pela diminuição na deposição de material sólido em sua superfície.

5.5 CONCLUSÕES PARCIAIS

Foram discutidos nessa Seção os resultados de desempenho catalítico dos catalisadores NB, P-NB, N-NB, NB-AL, P-NB-AL e N-NB-AL empregados na reação de desidratação da xilose conduzida em diferentes temperaturas (140 e 160 °C) em presença de diferentes solventes (água e água/IPA).

Todos os seis catalisadores foram ativos para a reação de desidratação da xilose a furfural. Ao comparar NB e NB-AL na reação com água a 160 °C, o primeiro mostrou-se mais ativo no início da reação, mas, após cerca de 120 minutos, observou-se diminuição em sua taxa de conversão. Com isso, ao final da reação, o catalisador NB-AL atingiu um valor superior de conversão de xilose (87,4%) em relação a NB

(76,8%). Apesar de apresentarem densidade ácida similares, as demais propriedades superficiais aparentam ter influenciado diretamente na formação de subprodutos e no desempenho final dos catalisadores, levando a rendimentos de furfural de 46,1% (NB) e 30,6% (NB-AL). A presença da mistura xilose/xilulose como subproduto da reação com NB-AL aponta para a direção da rota indireta de conversão de xilose ao furfural, cenário apostado ao catalisador NB. Além disso, a maior quantidade de LAS de NB-AL levou esse catalisador à uma maior formação de huminas do que NB.

Os catalisadores tratados com ácido nítrico, N-NB e N-NB-AL, apresentaram desempenho muito similar aos catalisadores sem tratamento (NB e NB-AL, respectivamente). As análises de caracterização realizadas até o momento apontaram sutis diferenças superficiais entre os catalisadores antes e depois do tratamento com HNO_3 . Sendo assim, os valores de conversão de xilose, seletividade ao furfural, rendimento de furfural e balanço de carbono foram bem próximos para NB e N-NB e para NB-AL e N-NB-AL, bem como os perfis das curvas de *X*, *S* e *BC*.

Já o tratamento com ácido fosfórico refletiu em menores atividades e conversões finais de xilose. Foram observadas também maiores seletividades de furfural e balanço de carbono ao comparar P-NB com NB e P-NB-AL com NB-AL. Isso ocorreu possivelmente devido ao aumento da quantidade de sítios ácidos de Brønsted que P-NB e P-NB-AL tiveram em relação à NB e NB-AL, respectivamente. Maiores valores de balanço de carbono para esses catalisadores (P-NB e P-NB-AL) indicam também que as reações secundárias ocorreram em menor extensão, o que é corroborado com os menores valores de formação de huminas apresentados pelas análises de TGA dos catalisadores P-NB e P-NB-AL após o uso. Conforme já explorado, a quantidade de BAS em P-NB-AL superou a de LAS em sua superfície ocasionando um possível impedimento estérico devido a presença dos grupamentos fosfato. Sendo assim, apesar de apresentar a maior densidade ácida dentre todos os catalisadores desse estudo, ele apresenta uma queda em sua conversão de xilose e rendimento ao furfural em relação à NB-AL.

Os testes em temperaturas distintas apontaram queda na taxa de conversão de xilose com a temperatura de 140 °C. A seletividade ao furfural e rendimento de furfural também foram inferiores para as reações com a menor temperatura. Assim como nas reações a 160 °C, NB e N-NB apresentaram perda de atividade ao final da reação, o que pode ser devido à deposição de huminas na superfície. Como a perda de conversão foi bastante intensa (com reduções variando entre 20 e 65%), o balanço

de carbono foi o único parâmetro que teve ganho nas reações a 140 °C, tendo em vista que, como menos xilose se converteu, menor foi a quantidade de subprodutos acumulados ao longo das reações.

Ao comparar os desempenhos dos catalisadores em reações com água ou água/IPA, a presença de isopropanol no meio reacional levou a um aumento na conversão da xilose que foi mais evidente nos catalisadores não suportados. O ganho de conversão pode estar relacionado à maior disponibilidade dos LAS com a presença do IPA no meio reacional. Apesar disso, os baixos valores dos demais parâmetros de desempenho avaliados sugerem que as reações paralelas tenham ocorrido em maior extensão nas reações com água/IPA. Apesar da intensa formação de subprodutos, o uso do álcool causou um possível efeito de proteção à polimerização do furfural, com evidências de que houve menor formação de huminas ao final da reação. Sendo assim, as perdas em *S*, *R* e *BC* foram devido a formação de subprodutos solúveis.

6 CONCLUSÕES FINAIS

Os resultados apresentados neste trabalho indicam que catalisadores à base de Nb são ativos para a reação de desidratação da xilose e podem ter sua seletividade a furfural alterada com uso de técnicas de tratamentos ácidos, bem como com o estudo de condições reacionais adequadas.

Foi observado que a diferente distribuição de forças de sítios ácidos totais em NB e NB-AL, bem como a disparidade entre a proporção de sítios ácidos de Lewis (LAS) e de Brønsted (BAS) em suas superfícies, contribuiu para os diferentes desempenhos catalíticos. Na reação a 160 °C com água como solvente, o sólido NB foi mais ativo, mas possivelmente devido ao acúmulo de huminas, houve bloqueio dos sítios ácidos e causou uma diminuição na sua atividade ao final da reação. Para o sólido NB-AL houve formação mais intensa de huminas devido ao maior percentual de LAS, entretanto, devido à suas diferentes propriedades morfológicas, não houve perda de atividade devido ao bloqueio de poros e sítios ativos. Apesar disso, identificou-se a presença da mistura lixose/xilulose como subproduto. Sendo assim, a rota de conversão indireta da xilose a furfural contribuiu mais significativamente com uso de NB-AL do que para o sistema com NB.

As alterações superficiais após o tratamento dos catalisadores com ácido nítrico não foram tão significativas quanto com o uso de ácido fosfórico. O desempenho catalítico de N-NB e N-NB-AL foi muito similar ao de NB e NB-AL, respectivamente. Já os tratados com H₃PO₄ apresentaram evidentes alterações superficiais como, por exemplo, aumento da densidade de sítios ácidos totais e aumento da proporção de BAS em suas superfícies. Tais modificações conduziram a menores atividades e conversões de xilose, em contrapartida, alcançou-se maiores seletividades ao furfural. Também foi verificado uma menor formação de huminas com os catalisadores após o tratamento com ácido fosfórico devido à redução de LAS. O aumento de BAS na superfície de P-NB-AL foi tão intensa que superou a de LAS (BAS=67%) causando, conforme apontado pela literatura, um impedimento estérico dos sítios de Lewis. Com isso, foi observado uma queda na conversão de xilose em relação a NB-AL, o que acarretou um menor rendimento de furfural ao final da reação.

As reações conduzidas em 140 °C apresentaram tanto menores conversões de xilose, quanto de seletividade ao furfural e rendimento de furfural. Esses resultados indicam que as reações paralelas foram beneficiadas com a redução da temperatura,

ocasionando a diminuição de seletividade. O balanço de carbono ao final da reação teve um acréscimo em comparação à reação a 160 °C, devido às baixas conversões alcançadas que não deram margem para um maior acúmulo de subprodutos.

A presença do isopropanol no meio reacional proporcionou uma maior disponibilidade dos LAS no meio reacional, o que resultou em um aumento na conversão da xilose, a qual foi mais destacada nos catalisadores NB, P-NB e N-NB. Em contrapartida, as reações em presença deste co-solvente apresentaram menores seletividades ao furfural, bem como de rendimento de furfural e balanço de carbono. Isso indica que as reações paralelas ocorreram em maior intensidade nas reações com água/IPA do que apenas com água. Destaca-se que, apesar dessa maior formação de subprodutos, o uso do IPA possivelmente proporcionou uma proteção nas moléculas de furfural e que acarretou em uma menor formação de huminas na superfície catalítica após as reações.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como etapas seguintes propostas para aprofundamento e continuação desse estudo, sugere-se:

- Realizar análises mais aprofundadas de caracterização nos catalisadores após o uso nas reações de desidratação da xilose;
- Selecionar e aplicar metodologias para regeneração dos catalisadores usados;
- Realizar reações de desidratação da xilose com catalisadores regenerados a fim de avaliar a viabilidade de sua aplicação em ciclos;
- Selecionar e aplicar metodologias para o estudo de possíveis lixiviações ocorridas nos catalisadores tratados com ácido fosfórico.

REFERÊNCIAS

- AAZZA, M. AHLAFI, H.; MOUSSOUT, H.; MAGHAT, J. Adsorption of metha-nitrophenol onto alumina and HDTMA modified alumina: Kinetic, isotherm and mechanism investigations. *Journal of Molecular Liquids*. V. 268. P. 587-597. 2018.
- AGIRREZABAL-TELLERIA, I.; GARCÍA-SANCHO, C.; MAIRELES-TORRES, P.; ARIAS, P. L. Dehydration of xylose to furfural using a Lewis or Brønsted acid catalyst and N₂ stripping. *Chinese Journal of Catalysis*. V. 34. P. 1402-1406. 2013.
- AGIRREZABAL-TELLERIA, I.; GANDARIAS, I.; ARIAS, P. L. Heterogeneous acid-catalysts for the production of furan-derived compounds (furfural and hydroxymethylfurfural) from renewable carbohydrates: A review. *Catalysis Today*. V. 234. P. 42-58. 2014a.
- AGIRREZABAL-TELLERIA, I.; REQUIES, J.; GÜEMEZ, M. B.; ARIAS, P. L. Dehydration of d-xylose to furfural using selective and hydrothermally stablearenesulfonic SBA-15 catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. V. 145. P. 34-42. 2014b.
- AHMAD, T.; KENNE, L.; OLSson, K.; THEANDER, O. The formation of 2-furaldehyde and formic acid from pentoses in slightly acidic deuterium oxide studied by H NMR spectroscopy. *Carbohydrate Research*. V. 276. P. 309-320. 1995.
- AIDA, T. M.; SHIRAISHI, N.; KUBO, M.; WATANABE, M.; SMITH, R. L. Reaction kinetics of d-xylose in sub- and supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids*. V. 55. P. 208-216. 2010.
- ALONSO, D. M.; BOND, J. Q.; DUMESIC, J. A. Catalytic conversion of biomass to biofuels. *Green Chemistry*. V. 12. P. 1493-1513. 2010.
- ANTAL JR., M. J.; LEESOMBOON, T.; MOK, W. S.; RICHARDS, G. N. Mechanism of formation of 2-furaldehyde from d-xylose. *Carbohydrate Research*. V. 217. P. 71–85. 1991.
- ARCAÑO, Y. D.; GARCÍA, O. D. V.; MANDELLI, D.; CARVALHO, W. A.; PONTES, L. A. M. Xylitol: A review on the progress and challenges of its production by chemical route. *Catalysis Today*. V. 344. P. 2-14. 2018.
- ARMAROLI, T.; BUSCA, G.; CARLINI, C.; GIUTTARI, M.; GALLETTI, A. M. R.; SBRANA, G. Acid sites characterization of niobium phosphate catalysts and their activity in fructose dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. V. 151. P. 233-243. 2000.
- ARIMI, H.; KARIMI, K.; ROODPEYMA, S. Production of furans from rice straw by single-phase and biphasic systems. *Carbohydrate Research*. V. 345. P. 2133-2138. 2010.

AVILA, J. A.; TONETTO, G. M.; DAMIANI, D. E. Acidolysis of tripalmitin with capric acid using Nb₂O₅ and MgO as heterogeneous catalysis. *Catalysis Communications*. V. 12. P. 362-367. 2011.

BARETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of The American Chemical Society*. V. 73. P. 373-380. 1951.

BAJWA, D. S.; PETERSON, T.; SHARMA, N.; SHOJAEIARANI, J.; BAJWA, S. G. A review of densified solid biomass for energy production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 96. P. 296-305. 2018.

BERNAL, H. H.; GALLETTI, A. M. R.; GARBARINO, G.; BUSCA, G.; FINOCCHIO, E. NbP catalyst for furfural production: FT IR studies of surface properties. *Applied Catalysis A: General*. V. 502. P. 388-398. 2015.

BERTEAU, P.; DELMON, B. Modified Aluminas: Relationship Between Activity in 1-Butanol Dehydration and Acidity Measured by NH₃-TPD. *Catalysis Today*. V. 5. P. 121-137. 1989.

BESSION, M.; GALLEZOT, P.; PINEL, C. Conversion of biomass into chemicals over metal catalysts. *Chemical Reviews*. V. 114. P. 1827-1870. 2014.

BHAUMIK, P.; DHEPE, P. L. From lignocellulosic biomass to furfural: insight into the active species of a silica-supported tungsten oxide catalyst. *ChemCatChem*. V. 9. P. 2709-2716. 2017.

BRAGA, V. S.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L.; MACEDO, J. L. Catalyst materials based on Nb₂O₅ supported on SiO₂-Al₂O₃: preparation and structural characterization. *Chemistry of Materials*. V. 17. P. 690-695. 2005.

BRANDÃO, R. F.; QUIRINO, R. L.; MELLO, V. M.; TAVARES, A. P.; PERES, A. C.; GUINHOS, F.; RUBIM, J. C.; SUAREZ, P. A. Z. Synthesis, Characterization and use of Nb₂O₅ based catalysts in producing biofuels by transesterification, esterification and pyrolysis. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. V. 20. P. 954-966. 2009.

BRASIL, H. F. F. Conversão de composto modelo de lignina por óxidos mistos derivados de hidrotalcitas [Mg,Ni,Cu-Al-CO₃]. Dissertação (mestrado). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2016.

BRAYNER, R.; BOZON-VERDURAZ, F. Niobium pentoxide prepared by soft chemical routes: morphology, structure, defects and quantum size effect. *Physical Chemistry Chemical Physics*. V. 5. P. 1457-1466. 2006.

BROWLEE, H. J.; MINER, C. S. Industrial development of furfural. *Industrial and Engineering Chemistry*. V. 40. P. 201-204. 1948.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*. V.60. P. 309-319. 1938.

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.

BUSCA, G. The surface acidity of solid oxides and its characterization by IR spectroscopic methods. An attempt at systematization. *Physical Chemistry Chemical Physics*. V. 1. 723-736. 1999.

CAMPOS-MOLINA, M. J.; CORRAL-PÉREZ, J. J.; MARISCAL, R.; GRANADOS, M. L. Silica-poly(styrenesulphonic acid) nanocomposites as promising acid catalysts. *Catalysis Today*. V. 279. P. 155-163. 2017.

CARVALHO, R. S.; RODRIGUES, F. A.; MONTEIRO, R. S.; FARIA, W. L. S. Optimization of furfural synthesis from xylose using niobic acid and niobium phosphate as catalysts. *Waste and Biomass Valorization*. V. 10. P. 2673-2680. 2019.

CESÀRO, A. Chapter 6 Thermodynamics of carbohydrate monomers and polymers in aqueous solution. In: *Thermodynamic Data for Biochemistry and Biotechnology*. Springer-Verlag. Berlin. 1986.

CHAN, X.; PU, T.; CHEN, X.; JAMES, A.; LEE, J.; PARISE, J. B.; KIM, D. H.; KIM, T. Effect of niobium oxide phase on the furfuryl alcohol dehydration. *Catalysis Communications*. V. 97. P. 65-69. 2017.

CHATTERJEE, A.; HU, X.; LAM, F. L-Y. Modified coal fly ash waste as an efficient heterogeneous catalyst for dehydration of xylose to furfural in biphasic medium. *Fuel*. V. 239. P. 726-736. 2019.

CHE, M.; VÉDRINE, J. C. *Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts. From Structure to Surface Reactivity*. Wiley-VCH. 2012.

CHORKENDORFF, I.; NIEMANTSVERDIET, J. W. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. Wiley-VCH. 2003.

CHOUDHARY, V.; KARKAMKAR, A. J. Temperature-programmed desorption of water and ammonia on sulphated zirconia catalysts for measuring their strong acidity and acidity distribution. *Journal of Chemical Sciences*. V. 115. P. 281-286. 2003.

CHOUDHARY, V.; PINAR, A. B.; SANDLER, S. I.; VLACHOS, D. G.; LOBO, R. F. Xylose isomerization to xylulose and its dehydration to furfural in aqueous media. *Catalysis*. V. 1. P. 1724-1728. 2011.

CHOUDHARY, V.; SANDLER, S. I.; VLACHOS, D. G. Conversion of Xylose to Furfural Using Lewis and Brønsted Acid Catalysts in Aqueous Media. *Catalysis*. V. 2. P. 2022-2028. 2012.

COATES, J. Interpretation of Infrared Spectra, a practical approach. In: *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons Ltd. 2000.

CODATA *Key values for thermodynamics*. Editado por: COX, J. D.; WAGMAN, D. D.; MEDVEDEV, V. A. Taylor & Francis. USA. 281 P. 1989.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). *Acompanhamento da safra brasileira: cana-de-açúcar*. V. 7, Safra 2020/21. Brasília. 2020.

CRC *Handbook of chemistry and physics*. Editado por: HAYNES, W. M. Taylor & Francis. USA. 2670 P. 2017.

DALVAND, K.; RUBIN, J.; GUNUKULA, S.; CLAYTON WHEELER, M.; HUNT, G. Economics of biofuels: market potential of furfural and its derivatives. *Biomass and Bioenergy*. V. 115. P. 56-63. 2018.

DASHTBAN, M.; TECHNOLOGIES, A.; DASHTBAN, M. Production of Furfural: Overview and Challenges. *Journal of Science & Technology for Forest Products and Processes*. V. 2. P. 44-53. 2012.

DATKA, J.; TUREK, A. M.; JEHNG, J. M.; WACHS, I. E. Acidic properties of supported niobium oxide catalysts: an infrared spectroscopy investigation. *Journal of Catalysis*. V. 135. P. 186-199. 1992.

DE PIETRE, M. K.; ALMEIDA, L. C. P.; LANDERS, R.; VINHAS, R. C. G.; LUNA, F. J. H₃PO₄- and H₂SO₄-treated niobic acid as heterogeneous catalyst for methyl ester production. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. V. 99. P. 269-280. 2010.

DENG, H.; WANG, J.; CALLENDER, R.; RAY JR, W. J. Relationship between Bond Stretching Frequencies and Internal Bonding for [¹⁶O₄]⁻ and [¹⁸O₄]Phosphates in Aqueous Solution. *The Journal of Physical Chemistry B*. V. 102. P. 3617-3623. 1998.

DIAS, A. S.; LIMA, S.; PILLINGER, M.; VALENTE, A. A. Acidic cesium salts of 12-tungstophosphoric acid as catalysts for the dehydration of xylose into furfural. *Carbohydrate Research*. V. 341. P. 2946-2953. 2006a.

DIAS, A. S.; PILLINGER, M.; VALENTE, A. A. Mesoporous silica-supported 12-tungstophosphoric acid catalysts for the liquid phase dehydration of D-xylose. *Microporous and Mesoporous Materials*. V. 94. P. 214-225. 2006b.

DOISEAU, A. C.; RATABOUL, F.; BUREL, L.; ESSAYEM, N. Synergy effect between solid acid catalysts and concentrated carboxylic acids solutions for efficient furfural production from xylose. *Catalysis Today*. V. 226. P. 176-184. 2014.

DUNLOP, A. P. Furfural formation and behavior. *Industrial and Engineering Chemistry*. V. 40. P. 204-209. 1948.

E4tech, RE-CORD and WUR. *From the Sugar Platform to biofuels and biochemicals*. Final report for the European Commission, contract N^o. ENER/C2/423-2012/SI2.673791. 2015.

ECKERT, J. Niobium and niobium compounds. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2012.

EKHSAN, J. M.; LEE, S. L.; NUR, H. Niobium oxide and phosphoric acid impregnated silica–titania asoxidative-acidic bifunctional catalyst. *Applied Catalysis A: General*. V. 471. P. 142-148. 2014.

ENSLOW, K. R.; BELL, A. T. The kinetics of Brønsted acid-catalyzed Hydrolysis of hemicellulose dissolved in 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride. *RSC Advances*. V. 2. P. 10028-10036. 2012.

ENSLOW, K. R.; BELL, A. T. The role of metal halides in enhancing the dehydration of xylose to furfural. *ChemCatChem*. V. 7. P. 479-489. 2015.

ERTL, G.; KNÖZINGER, H.; SCHÜTH, F.; WEITKAMP, J. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. 2ª edição. Wiley-VCH. 2008.

EVERETT, D. H. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units. Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. Part I. *Pure and Applied Chemistry*. V. 31. P. 577-638. 1972.

FANG, C.; WU, W.; LI, H.; YANG, T.; ZHAO, W.; WANG, Z.; YANG, S. Production of bio-based furfural from xylose over a recyclable niobium phosphate (NbOPO₃) catalyst. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. V. 39. P. 2072-2077. 2017.

FAN, X.; YU, T.; WANG, Y.; ZHENG, J.; GAO, L.; LI, Z.; YE, J.; ZOU, Z. Role of phosphorus in synthesis of phosphated mesoporous TiO₂ photocatalytic materials by EISA method. *Applied Surface Science*. V. 254. P. 5191-5198. 2008.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. *Catálise Heterogênea*. Fundação Calouste Gulbenkian. 3ª edição. 2015.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION (FDA). *Guidance for Industry - Q3C: Tables and List*. 10 p. 2017.

FONTAINE, R.; CAILLAT, R.; FEVE, L.; GUITTET, M. J. Déplacement chimique esca dans la série des oxydes du niobium. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. V. 10. P. 349-357. 1977.

FONTANA, J. *Desempenho catalítico de catalisadores a base de nióbio na esterificação de glicerol com ácido octanóico*. Tese (doutorado). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2016.

GARCÍA-SANCHO, C.; SÁBADA, I.; MORENO-TOST, R.; MÉRIDA-ROBLES, J.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; LÓPES-GRANADOS, M.; MAIRELES-TORRES, P. Dehydration of xylose to furfural over MCM-41-Supported niobium-oxide catalysts. *ChemSusChem*. V. 6. P. 635-642. 2013.

GARCÍA-SANCHO, C. *Catalizadores ácidos basados en Nb₂O₅ para procesos sostenibles en biorrefinerías: producción de biodiésel, acroleína y furfural*. Tese (doutorado). Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga. Málaga, 2014.

GARCÍA-SANCHO, C.; AGIRREZABAL-TELLERIA, I.; GÜEMEZ, M. B.; MAIRELES-TORRES, P. Dehydration of d-xylose to furfural using different supported niobia catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. V. 152-153. P. 1-10. 2014a.

GARCÍA-SANCHO, C.; RUBIO-CABALLERO, J. M.; MÉRIDA-ROBLES, J.M.; MORENO-TOST, R.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; MAIRELES-TORRES, P. Mesoporous Nb₂O₅ as solid acid catalyst for dehydration of d-xylose into furfural. *Catalysis Today*. V. 234. P. 119-124. 2014b.

GARCÍA-SANCHO, C.; CECILIA, J. A.; MORENO-RUIZ, A.; MÉRIDA-ROBLES, J. M.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; MORENO-TOST, R.; MAIRELES-TORRES, P. Influence of the niobium supported species on the catalytic dehydration of glycerol to acrolein. *Applied Catalysis B: Environmental*. V. 179. P. 139-149. 2015.

GARCÍA-SANCHO, C.; CECILIA, J. A.; MÉRIDA-ROBLES, J. M.; GONZÁLEZ, J. S.; MORENO-TOST, R.; INFANTES-MOLINA, A.; MAIRELES-TORRES, P. Effect of the treatment with H₃PO₄ on the catalytic activity of Nb₂O₅ supported on Zr-doped mesoporous silica catalyst. Case study: Glycerol dehydration. *Applied Catalysis B: Environmental*. V. 221. P. 158-168. 2018.

GAUGLITZ, G.; VO-DINH, T. *Handbook of Spectroscopy*. Wiley-VHC. 2003.

GÍRIO, F. M.; FONSECA, C.; CARVALHEIRO, F.; DUARTE, L. C.; MARQUES, S.; BOGEL-LUKASIK, R. Hemicelluloses for fuel ethanol: A review. *Bioresource Technology*. V. 101. P. 475-4800. 2010.

GUO, C.; QIAN, Z. Acidic and catalytic properties of niobic acid crystallized at low temperature. *Catalysis Today*. V. 16. P. 379-385. 1993.

GUO, X.; GUO, F.; LI, Y.; ZHENG, Z.; XING, Z.; ZHU, Z.; LIU, T.; ZHANG, X.; JIN, T. Dehydration of D-xylose into furfural over bimetallic salts of heteropolyacid in DMSO/H₂O mixture. *Applied Catalysis A: General*. V. 558. P. 18-25. 2018.

GUPTA, N. K.; FUKUOKA, A.; NAKAJIMA, K. Amorphous Nb₂O₅ as a selective and reusable catalyst for furfural production from xylose in biphasic water and toluene. *ACS Catalysis*. V. 7. P. 2430-2436. 2017.

HU, X.; WESTERHOF, R. J. M.; DONG, D.; WU, L.; LI, C-Z. Acid-catalyzed conversion of xylose in 20 solvents: insight into interactions of the solvents with xylose, furfural, and the acid catalyst. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. V. 2. P. 2562-2575. 2014.

IGLESIAS, J.; MELERO, J. A.; MORALES, G.; PANIAGUA, M.; HERNÁNDEZ, B. Dehydration of xylose to furfural in alcohol media in the presence of solid acid catalysts. *ChemCatChem*. V. 8. P. 2089-2099. 2016.

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.

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

JEHNG, J. M.; WACHS, I. E. Chapter 21: New precursor for preparation of supported niobium oxide catalysts. In: *Novel Materials in Heterogeneous Catalysis*. P. 232-242. 1990b.

JEHNG, J. M.; WACHS, I. E. Molecular structures of supported niobium oxide catalysts under ambiente conditions. *Journal of Molecular Catalysis*. V. 67. P. 369-387. 1991.

JIAO, H.; ZHAO, X.; LV, C.; WANG, Y.; YANG, D.; LI, Z.; YAO, X. Nb₂O₅-γAl₂O₃ nanofibers as heterogeneous catalysts for efficient conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural. *Scientific Reports*. V. 6:34068. P. 1-9. 2016.

KAN, T.; STREZOV, V. EVAS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 57. P. 1126-1140. 2016.

KARINEN, R.; VILONEN, K.; NIEMELÄ, M. Biorefining: Heterogeneously catalyzed reactions of carbohydrates for the production of furfural and hydroxymethylfurfural. *ChemSusChem*. V. 4. P. 1002-1016. 2011.

KITANO, T.; SISHIDO, T.; TERAMURA, K.; TANAKA, T. Brønsted acid property of alumina-supported niobium oxide calcined at high temperatures: characterization by acid-catalyzed reactions and spectroscopic methods. *Journal of Physical Chemistry C*. V. 116. P. 11615-11625. 2012.

KITANO, T.; SISHIDO, T.; TERAMURA, K.; TANAKA, T. Acid property of Nb₂O₅/Al₂O₃ prepared by impregnation method by using niobium oxalate solution: Effect of pH on the structure and acid property. *Catalysis Today*. V. 226. P. 97-102. 2014.

KO, E. I.; BAFRALI, R.; NUHFER, N. T.; WAGNER, N. J. The use of a niobia-silica surface phase oxide in studying and varying metal-support interactions in supported nickel catalysts. *Journal of Catalysis*. V. 95. P. 260-270. 1985.

KO, E. T.; WEISSMAN, J. G. Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior. *Catalysis Today*. V. 8. P. 27-36. 1990.

KUMAR, R.; STREZOV, V.; WELDEKIDAN, H.; HE, J.; SINGH, S.; KAN, T.; DASTJERDI, B. Lignocellulose biomass pyrolysis for bio-oil production: A review of biomass pre-treatment methods for production of drop-in fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 123. P. 1-31. 2020.

KWAK, S.; JO, J. H.; YUN, E. J.; JIN, Y-S.; SEO, J-H. Production of biofuels and chemicals from xylose using native and engineered yeast strains. *Biotechnology Advances*. V. 37. P. 271-283. 2019.

LEAL, G. F. *Estudo estrutura-funcionalidade de catalisadores de Ni suportado em Nb₂O₅ e aplicação na conversão catalítica da biomassa lignocelulósica*. Tese (doutorado). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2018.

LIMA, S.; PILLINGER, M.; VALENTE, A. A. Dehydration of D-xylose into furfural catalyzed by solid acids derived from the layered zeolite Nu-6(1). *Catalysis Communications*. V. 9. P. 2144-2148. 2008.

LIMA, S.; FERNANDES, A.; ANTUNES, M. M.; PILLINGER, M.; RIBEIRO, F.; VALENTE, A. A. Dehydration of xylose into furfural in the presence of crystalline microporous silicoaluminophosphates. *Catalysis Letters*. V. 135. P. 41-47. 2010.

LIU, Y.; MA, C.; HUANG, C.; FU, Y.; CHANG, J. Efficient conversion of xylose into furfural using sulfonic acid-functionalized metal-organic frameworks in a biphasic system. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. V. 57. P. 16628-16634. 2018.

LUO, Y.; LI, Z.; LI, X.; LIU, X.; FAN, J.; CLARK, J. H.; HU, C. The production of furfural directly from hemicellulose in lignocellulosic biomass: A review. *Catalysis Today*. V. 319. P. 14-24. 2019.

MACHADO, G.; LEON, S.; SANTOS, F.; LOUREGA, R.; DULLIUS, J.; MOLLMANN, M. E.; EICHLER, P. Literature review on furfural production from lignocellulosic biomass. *Natural Resources*. V. 7. P. 115-129. 2016.

MAITY, S. K. Opportunities, recent trends and challenges of integrated biorefinery: Part I. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 43. P. 1427-1445. 2015.

MANDAKIKA, A.; QIN, L.; SATO, T. K.; RUNGE, T. Integrated biorefinery model based on production of furans using open-ended high yield processes. *Green Chemistry*. V. 16. P. 2480-2489. 2014.

MARCIVER, D. S.; TOBIN, H. H.; BARTH, R. T. Catalytic Aluminas I. Surface chemistry of eta and gamma alumina. *Journal of Catalysis*. V. 2. P. 485-497. 1963.

MARISCAL, R.; MAIRELES-TORRES, P.; OJEDA, M.; SÁBADA, I.; GRANADOS, M. L. Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels. *Energy & Environmental Science*. V. 9. P. 1144-1189. 2016.

MARZO, M.; GERVASINI, A.; CARNITI, P. Improving stability of Nb₂O₅ catalyst in fructose dehydration reaction in water solvent by ion-doping. *Catalysis Today*. V. 192. P. 89-95. 2012.

MEDEIROS, F. F. P.; MOURA, M. F. V.; DA SILVA, A. G. P.; SOUZA, C. P.; GOMES, K. K. P.; GOMES, U. U. The thermal decomposition of monohydrated ammonium oxotris(oxalate)niobate. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. V. 23. P. 531-538. 2006.

MENNOUR, A.; ECOLIVET, C.; CORNET, D.; HEMIDY, J. F.; LAVALLEY, J. C. Characterization by transmission and reflectance vibrational spectroscopy of phosphated alumina. *Materials Chemistry and Physics*. V. 19. P. 301-313. 1988.

MÍLLAN, G. G.; ASSAL, Z. E.; NIEMINEN, K.; HELLSTEN, S.; LLORCA, J.; SIXTA, H. Fast furfural formation from xylose using solid acid catalysts assisted by a microwave reactor. *Fuel Processing Technology*. V. 182. P. 56-67. 2018.

MILLER, F. A.; WILKINS, C. H. Infrared spectra and characteristic frequencies of inorganic ions their use in qualitative analysis. *Analytical Chemistry*. V. 24. P. 1253-1294. 1952.

Ministério de Minas e Energia (MME). *Resenha energética Brasileira: Exercício de 2018*. 32 p. Brasília/DF. 2019.

MISHRA, R. K.; KUMAR, V. B.; VICTOR, A.; PULIDINDI, I. N.; GEDANKEN, A. Selective production of furfural from the dehydration of xylose using Zn doped CuO Catalyst. *Ultrasonics Sonochemistry*. (In Press). 2019.

MISTRY, B. D. *A handbook of spectroscopic data chemistry*. Oxford Book Company. 247 p. 2009.

MOLINA, M. J. C.; GRANADOS, M. L.; GERVASINI, A.; CARNITI, P. Exploiment of niobium oxide effective acidity for xylose dehydration to furfural. *Catalysis Today*. V. 254. P. 90-98. 2015.

MOURA, L. V. *Production of furfural from xylose: determination of kinetic parameters and simulation of a reactive stripping process*. Dissertação (mestrado). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2019.

MÖLLER, M.; SCHRÖDER, U. Hydrothermal production of furfural from xylose and xylan as model compounds for hemicelluloses. *RSC Advances*. V. 3. P. 22253-22260. 2013.

MOREAU, C.; DURAND, R.; PEYRON, D.; DUHAMET, J.; RIVALIER, P. Selective preparation of furfural from xylose over microporous solid acid catalysts. *Industrial Crops and Products*. V. 7. P. 95-99. 1998.

MOULDER, J. F.; STICKLE, W. F.; SOBOL, P. E.; BOMBEN, K. D. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation. 1992.

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.

NAKAGIMA, K.; BABA, Y.; NOMA, R.; KITANO, M.; KONDO, J. N.; 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. 4224-4227. 2011.

- NAKAGIMA, K.; NOMA, R.; KITANO, M.; HARA, M. Titania as an early transition metal oxide with a high density of Lewis acid sites workable in water. *The Journal of Physical Chemistry C*. V. 117. P. 16028-16033. 2013.
- NIMLOS, M. R.; QIAN, X.; DAVIS, M. HIMMEL, M. E.; JOHNSON, D. K. Energetics of xylose decomposition as determined using quantum mechanics modeling. *The Journal of Physical Chemistry A*. V. 110. P. 11824-11838. 2006.
- NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium compounds: preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis. *Chemical Reviews*. V. 99. P. 3603-3624. 1999.
- OKAZAKI, S.; KURIMATA, M.; IIZUKA, T.; TANABE, K. The effect of phosphoric acid treatment on the catalytic property of niobic acid. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. V. 60. P. 37-41. 1987.
- OKAZAKI, S.; KUROSAKI, A. Acidic properties and catalytic activities of niobic acid treated with phosphoric acid. *Catalysis Today*. V.8. P. 113-122. 1990.
- OKUHARA, T.; NISHIMURA, T.; WATANABE, H.; MISONO, M. Insoluble heteropoly compounds as highly active catalysts for liquid-phase reactions. *Journal of Molecular Catalysis*. V. 74. P. 247-256. 1992.
- OMATA, K. NAMBU, T. Catalysis of water molecules acting as Brønsted acids at Lewis acid sites on niobium oxide. *Applied Catalysis A, General*. V. 607. P. 117812. 2020.
- PAREJAS, A.; MONTES, V.; HIDALGO-CARRILLO, J.; SÁNCHEZ-LÓPEZ, E.; MARINAS, A.; URBANO, F. J. Microemulsion and sol-gel synthesized ZrO₂-MgO catalysts for the liquid-phase dehydration of xylose to furfural. *Molecules*. V. 22. P. 2257-2275. 2017.
- PEREZ, R. F. *Conversão catalítica de pentoses a álcool furfúrico via reação tandem de desidratação-transferência de H sobre peneiras moleculares SBA-15 modificadas*. Tese (doutorado). Departamento de Ciência e Tecnologia, Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, 2018.
- PHOLJAROEN, B.; LI, N.; WANG, Z.; WANG, A.; ZHANG, T. Dehydration of xylose to furfural over niobium phosphate catalyst in biphasic solvent system. *Journal of Energy Chemistry*. V. 22. P. 826-832. 2013.
- RABA, A. M.; BAUTISTA-RUÍZ, J. JOYA, M. R. Synthesis and structural properties of niobium pentoxide powders: a comparative study of the growth process. *Materials Research*. V. 19. P. 1381-1387. 2016.
- RADHAKRISHNAN, R. WU, J.; JAENICKE, S.; CHUAH, G. H. Effects of acidity and pore size constraints on supported niobium oxide catalysts for the selective formation of glycerol monolaurate. *ChemCatChem*. V. 3. P. 761-770. 2011.

RASMUSSEN, H.; SØRENSEN, H. R.; MEYER, A. S. Formation of degradation compounds from lignocellulosic biomass in the biorefinery: sugar reaction mechanisms. *Carbohydrate Research*. V. 385. P. 45-57. 2014.

RENUKA, N. K.; SHIJINA, A. V.; PRAVEEN, A. K. Mesoporous γ -alumina nanoparticles: Synthesis, characterization and dye removal efficiency. *Materials Letters*. V. 82. P. 42-44. 2012.

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

RODRIGUES, M. V. *Combinação de direcionadores de estrutura e de poros na síntese de zeólitas hierárquicas MCM-22 para a valorização do glicerol*. Tese (doutorado). Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista. Araraquara, 2018.

SÁBADA, I.; LIMA, S.; VALENTE, A. A.; GRANADOS, M. L. Catalytic dehydration of xylose to furfural: vanadyl pyrophosphate as source of active soluble species. *Carbohydrate Research*. V. 346. P. 2785-2791. 2011.

SANTOS, F. A.; QUERÓZ, J. H. COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. *Química Nova*. V. 35. P. 1004-1010. 2012.

SATO, O.; MIMURA, N.; MASUDA, Y.; SHIRAI, M. YAMAGUCHI, A. Effect of extraction on furfural production by solid acid-catalyzed xylose dehydration in water. *The Journal of Supercritical Fluids*. V. 144. P. 14-18. 2019.

SCHMAL, M. *Heterogeneous Catalysis and its Industrial Applications*. 1ª edição. Springer. 2016.

SINGH, S. K. Biological treatment of plant biomass and factors affecting bioactivity. *Journal of Cleaner Production*. V. 279. P. 1-15. 2021.

SPECK JR., J. C. The Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein transformation. *Advances in Carbohydrate Chemistry*. V. 13. P. 63-103. 1958.

SPROULL, R. D. *The production of furfural in an extraction coupled reaction system*. Tese (doutorado). Purdue University. West Lafayette. 1986.

SU, T. T.; ZHAI, Y. C.; JIANG, H.; GONG, H. Studies on the thermal decomposition kinetics and mechanism of ammonium niobium oxalate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. V. 98. P. 449-455. 2009.

SUPPINO, R. S. *Hidrogenação de compostos aromáticos em fase líquida com catalisadores à base de metais do grupo VIII suportados em alumina via impregnação úmida*. Tese (doutorado). Faculdade de Engenharia Química. Universidade de Campinas. Campinas, 2014.

SUPPINO, R. S.; LANDERS, R.; COBO, A. J. G. Influence of noble metals (Pd, Pt) on the performance of Ru/Al₂O₃ based catalysts for toluene hydrogenation in liquid phase. *Applied Catalysis A: General*. V. 525. P. 41-49. 2016.

TANABE, K. Niobic acid as an unusual acidic solid material. *Materials Chemistry and Physics*. V. 17. P. 217-225. 1987.

TANABE, K. Catalytic application of niobium compounds. *Catalysis Today*. V. 78. P. 65-77. 2003.

TEKIN, K.; KARAGÖZ, S.; BEKTAŞ, S. A review of hydrothermal biomass processing. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 40. P. 673-687. 2014.

THOMAS, J. M.; THOMAS, W. J. *Principles and practice of heterogeneous catalysis*. 2ª edição. Wiley-VCH. 2015.

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. *Pure and Applied Chemistry*. V. 87. P. 1-19. 2015.

TRIMBLE, F.; DUNLOP, A. P. Recovery of furfural from aqueous solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. V. 12. P. 721-722. 1940.

União Nacional de Bionergia (UDOP). *Cana de Açúcar: do etanol ao açúcar*. Disponível em: <https://www.udop.com.br/noticia/2020/06/09/do-etanol-ao-acucar.html#:~:text=O%20Brasil%20%C3%A9%20o%20maior,feito%20a%20partir%20do%20milho>. Acessado em: Setembro/2020.

U.S. Department of Energy. *Top Value Added Chemicals from Biomass Volume I - Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*. 76 p. Springfield. 2004.

VIEIRA, J. L.; ALMEIDA-TRAPP, A.; MITHÖFER, A.; PLASS, W.; GALLO, J. M. R. Rationalizing the conversion of glucose and xylose catalyzed by a combination of Lewis and Brønsted acids. *Catalysis Today*. V. 344. P. 92-101. 2020.

WACHS, I. E.; JEHNG, J. M. HARDCASTLE, F. D. The interaction of V₂O₅ and Nb₂O₅ with oxide surfaces. *Solid State Ionics*. V. 32/33. P. 904-910. 1989.

WACHS, I. E. Raman and IR studies of surface metal oxide species on oxide supports: supported metal oxide catalysts. *Catalysis Today*. V. 27. P. 437-455. 1996.

WADA, Y.; INAIDA, M.; MURAKAMI, Y.; MORIKAWA, A. Catalytic activity of Nb-Si mixed oxides induced by reduction with hydrogen. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. V. 61. P. 3839-3843. 1988.

WANG, A.; BALSARA, N. P.; BELL, A. T. Pervaporation-assisted catalytic conversion of xylose to furfural. *Green Chemistry*. V. 18. P. 4073-4085. 2016.

- WANG, W.; LI, H.; REN, J.; SUN, R.; ZHENG, J.; SUN, G.; LIU, S. An efficient process for dehydration of xylose to furfural catalyzed by inorganic salts in water/dimethyl sulfoxide system. *Chinese Journal of Catalysis*. V. 35. P. 741-747. 2014.
- WEINGARTEN, R.; CHO, J.; CONNER JR., W. C.; HUBER, G. W. Kinetics of furfural production by dehydration of xylose in a biphasic reactor with microwave heating. *Green Chemistry*. V. 12. P. 1423-1429. 2010.
- WEINGARTEN, R.; TOMPSETT, G. A.; CONNER JR., W. C.; HUBER, G. W. Design of solid acid catalysts for aqueous-phase dehydration of carbohydrates: The role of Lewis and Brønsted acid sites. *Journal of Catalysis*. V. 279. P. 174-182. 2011.
- WIN, D. T. Furfural – Gold from Garbage. *Assumption University Journal of Technology*. V. 8. P. 185-190. 2005.
- XU, Z.; LI, W.; DU, Z.; WU, H.; JAMEEL, H.; CHANG, H.; MA, L. Conversion of corn stalk into furfural using a novel heterogeneous Strong acid catalyst in γ -valerolactone. *Bioresource Technology*. V. 198. P. 764-771. 2015.
- YANG, F.; LIU, Q.; BAI, X.; DU, Y. Conversion of biomass into 5-hydroxymethylfurfural using solid acid catalyst. *Bioresource Technology*. V. 102. P. 3424-3429. 2011.
- YAN, K.; WU, G.; LAFLEUR, T.; JARVIS, C. Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v. 38. p., 663-676. 2014.
- YAO, S.; NIE, S.; ZHU, H.; WANG, S.; SONG, X.; QIN, C. Extraction of hemicellulose by hot water to reduce adsorbable organic halogen formation in chlorine dioxide bleaching of bagasse pulp. *Industrial Crops and Products*. V. 96. P. 178-185. 2017.
- YOU, S. J.; PARK, N.; PARK, E. D.; PARK, M. J. Partial least squares modeling and analysis of furfural production from biomass-derived xylose over solid acid catalysts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. V. 21. P. 350-355. 2015.
- YUAN, Z-Y.; REN, T-Z.; AZIOUNE A.; PIREAUX, J-J.; SU, B-L. Marvelous self-assembly of hierarchically nanostructured porous zirconium phosphate solid acids with high thermal stability. *Catalysis Today*. V. 105. P. 647-654. 2005.
- ZANDVOORT, I.; WANG, Y.; RASRENDRA, C. B.; ECK, R. R. H.; BRUIJNINCX, P. C. A.; HEERES, H. J.; WECKHUYSEN, B. M. Formation, molecular structure, and morphology of humins in biomass conversion: influence of feedstock and processing conditions. *ChemSusChem*. V. 6. P. 1745-1758. 2013.
- ZHANG, J.; ZHUANG, J.; LIN, L.; LIU, S.; ZHANG, Z. Conversion of D-xylose into furfural with mesoporous molecular sieve MCM-41 as catalyst and butanol as the extraction phase. *Biomass and Bioenergy*. V. 39. P. 73-77. 2012.
- ZHU, Y.; KANAMORI, K.; BRUN, N.; PÉLISSON, C-H.; MOITRA, N.; FAJULA, F.; HULEA, V.; GALARNEAU, A.; TAKEDA, K.; NAKANISHI, K. Monolithic acidic

catalysts for the dehydration of xylose into furfural. *Catalysis Communications*. V. 87. P. 112-115. 2016.

ZIOLEK, M. Niobium-containing catalysts - the state of the art. *Catalysis Today*. V. 78. P. 47-64. 2003.

APÊNDICES

A. CÁLCULO DA ENTALPIA DA REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DA XILOSE A FURFURAL

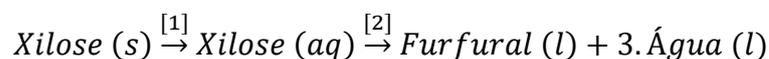


Tabela A.1: Valores de entalpia da xilose e do furfural.

Parâmetro	Valor	Referência
$\Delta H_f^\circ \text{ xilose(s)}$	-1057,8 kJ/mol	CRC, 2017
$\Delta H_{\text{solução}}^\circ \text{ xilose(s)}$	11,98 kJ/mol	CESÀRO, 1986
$\Delta H_f^\circ \text{ furfural(l)}$	-201,6 kJ/mol	CRC, 2017
$\Delta H_f^\circ \text{ água(l)}$	-285,83 kJ/mol	CODATA, 1989

$$\Delta H^\circ_{\text{reação}} = \Delta H_f^\circ_{\text{produtos}} - \Delta H_f^\circ_{\text{reagentes}}$$

- Reação [1]

$$11,98 = \Delta H^\circ_{\text{produtos}} - (-1057,8)$$

$$\Delta H_f^\circ \text{ Xilose (aq)} = -1045,82 \text{ kJ/mol}$$

- Reação [2]

$$\Delta H^\circ_{\text{reação}} = [(-201,6) + 3 * (-285,83)] - (-1045,82)$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reação}} = (-1059,09) - (-1045,82)$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reação}} = -13,27 \text{ kJ/mol}$$

B. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DAS ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÕES DOS SÓLIDOS

B.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (XRF)

Espectroscopia de fluorescência de raios X (XRF) é uma técnica aplicada na análise quantitativa de sólidos. Seu funcionamento baseia-se na irradiação do material com raios-X. Esta radiação é capaz de retirar elétrons das camadas mais internas dos átomos, gerando assim uma vacância. Tal vazio é preenchido por elétrons dos níveis superiores, levando à emissão de raios X após a transição de camadas. Estes feixes são colimados e tem sua energia e comprimento de onda detectados (ERTL et al., 2008).

Esta técnica possui um elevado intervalo de detecção de 100% até cerca de 0,001% e pode ser aplicada tanto à materiais líquidos ou sólidos. O preparo da amostra sólida pode ser feito através de prensagem ou fundição. No primeiro caso o material é misturado a um aglomerante, são homogeneizados e prensados por alguns segundos por cerca de 20 toneladas. Já na amostra fundida, são adicionados fundente, oxidante e desmoldante ao material e todos são colocados em um cadinho e levados ao forno (cerca de 1000 °C). Após completa fusão dos materiais, o líquido é colocado em um molde e segue para a etapa de final de resfriamento.

B.2 ANÁLISES TÉRMICAS (TA)

As análises térmicas envolvem as medições da resposta do sólido em estudo com a variação da temperatura (ERTL et al., 2008). Ela é realizada dinamicamente pela aplicação de um programa de temperatura linear, sendo que as mais aplicadas à materiais sólidos são análise termogravimétrica (TGA), termogravimetria derivada (DTG), análise térmica diferencial (DTA), e calorimetria diferencial de varredura (DSC).

Dentre os principais objetivos de aplicação desta análise temos: decomposição (perda de massa durante a calcinação), combustão (perda de massa por queima de carbono), formação de coque (ganho de massa por deposição de carbono) e redução de óxidos na presença de hidrogênio ou oxidação na presença de oxigênio (SCHMAL,

2016). Neste estudo, o objetivo de uso da técnica foi relacionado à perda de massa durante a calcinação (decomposição).

B.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A técnica de DRX é aplicada em materiais, nos quais, se deseja determinar a cristalinidade e a dimensão das células unitárias, além de estimar o tamanho dos micro-cristais que podem estar presentes (THOMAS e THOMAS, 2015).

Seu funcionamento consiste em bombardear a amostra com radiação do tipo raios-X. A mais usada é a radiação Cu K α disponível a partir de tubos de raios X de cobre com uma potência de cerca de 2 kW (ERTL et al., 2008). Após a radiação entrar em contato com os elétrons mais internos de cada átomo do material, estes são ejetados, gerando assim uma vacância. Quando os elétrons mais externos migram de camada para suprir essa vacância formada, há a liberação de radiação para todas as direções, a qual possui energia e comprimento de onda característicos para cada elemento. Esses feixes são emitidos em todas as direções e em algumas delas, os feixes espalhados estarão completamente em fase, reforçando-se uns aos outros, enquanto nas demais direções os raios estarão fora de fase. Deste modo, uma espécie química pode ser caracterizada pelas distâncias interplanares de sua estrutura cristalina (CHORKENDORFF e NIEMANTSVERDIET, 2003).

Se medirmos os ângulos sob os quais interferem construtivamente os raios, a relação de Bragg nos fornece as correspondentes distâncias entre os planos, que são características para cada composto particular (CHORKENDORFF e NIEMANTSVERDIET, 2003). A relação de Bragg está exposta na Equação B.1, na qual d é a distância interplanar (Å); θ é o ângulo entre o feixe de raios-X e o plano de reflexão; n é o número de comprimento de onda; e λ é o comprimento de onda (Å).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (\text{eq. B.1})$$

É importante salientar que esta técnica tem uma importante limitação: os picos de difração são observados apenas quando a amostra possui uma ordem de longo alcance suficiente. A principal vantagem disso é que a largura dos picos de difração irá conter informações das dimensões dos planos refletivos. Quanto mais perfeito for

o cristal, mais estreito será seu pico (CHORKENDORFF e NIEMANTSVERDIET, 2003).

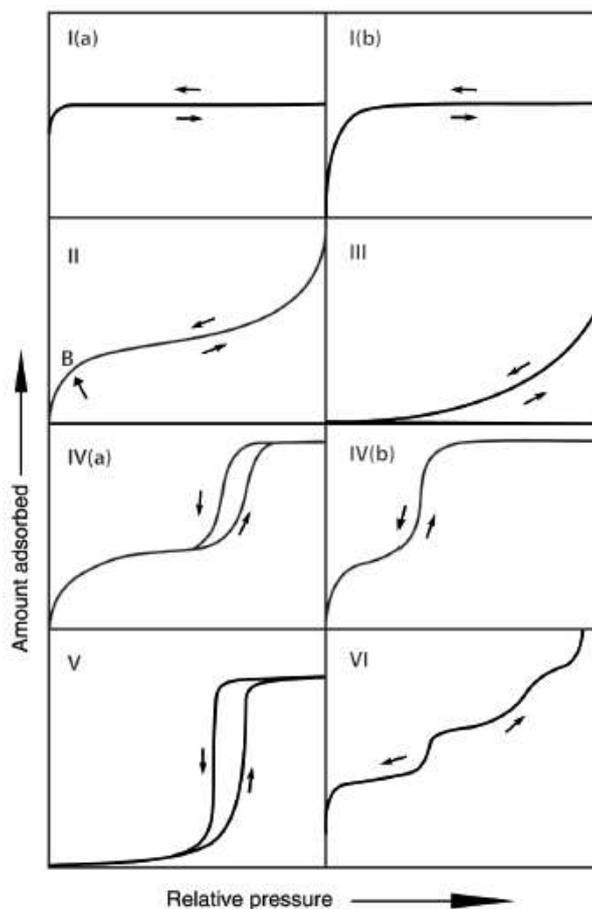
O resultado final é apresentado na forma de um gráfico relacionando o valor de 2θ com a intensidade do raio-X. A análise e identificação das fases são realizadas com base na comparação das posições e distribuições de intensidade dos picos com um banco de dados. O *Powder Diffraction File* (PDF), distribuído pelo Centro Internacional para Dados de Difração (ICDD) é um dos mais utilizados atualmente. Para a identificação das fases cristalinas devem-se levar em conta todos os elementos aplicados na preparação do material. A presença de ar das amostras pode promover a conversão de alguns materiais por oxidação, hidrólise ou reação com CO_2 (ERTL et al., 2008). Desta forma, o material deve ser armazenado sempre que possível longe de umidade e em atmosfera inerte.

B.4 ADSORÇÃO DE N_2 À $-196\text{ }^\circ\text{C}$

A técnica de adsorção de N_2 permite obter a área superficial específica de sólidos através da determinação da capacidade de adsorção na monocamada da amostra. Ela consiste inicialmente em um pré-tratamento, no qual há a secagem da amostra em estufa e posteriormente sua adição em um tubo padrão. Após acoplá-lo no equipamento, a amostra é tratada com alta temperatura para remoção de possíveis resíduos. Após atingir cerca de $3\text{ }\mu\text{mHg}$ de pressão constante, a amostra é resfriada até $-196\text{ }^\circ\text{C}$ e realiza-se adição de incrementos de N_2 de forma que a pressão relativa é medida após o equilíbrio.

O resultado gerado ao final desta análise é um gráfico de isoterma onde a abscissa é a pressão relativa e a ordenada é o volume adsorvido de gás (cm^3/g). Thommes et al. (2015) reportaram em seu estudo que existem oito tipos de isotermas, as quais são associadas a materiais com diferentes características superficiais. A Figura B.1 ilustra os oito tipos de isotermas.

Figura B.1: Tipos de isoterma de fisissorção.



Fonte: Thommes et al. (2015).

Dentre os diferentes modelos existentes para tratamento de isotermas de adsorção, foi empregado o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (BRUNAUER et al., 1938), o qual faz uso das seguintes hipóteses:

- a) A velocidade de adsorção e de dessorção são iguais em cada camada;
- b) O calor de adsorção a partir da segunda camada é constante e igual ao calor de condensação do vapor;
- c) Quando a pressão relativa é igual a zero, o vapor se condensa e o número de camadas adsorvidas é finito.

É importante destacar que este modelo pode apenas ser aplicado quando se obtém isotermas do tipo II e IV, as quais estão relacionadas a sólidos não porosos e mesoporosos, respectivamente.

Desta forma, levando-se em conta as premissas acima, o método BET emprega a Equação B.2 para ajuste dos resultados experimentais, na qual P_0 é a pressão de

saturação do gás (mmHg), P é a pressão do gás à temperatura de adsorção (mmHg), V é volume de gás adsorvido à pressão P (cm^3), V_m é o volume de gás correspondente à monocamada (cm^3) e C é a constante relacionada com o calor de adsorção da primeira camada e com o calor de condensação do sólido (-).

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{(C - 1) \cdot P}{C \cdot V_m \cdot P_0} \quad (\text{eq. B.2})$$

Quando se varia a pressão P , obtém-se os correspondentes valores de V . Linearizando a Equação B.2 obtém-se uma equação de reta do tipo $y = a \cdot x + b$, onde a e b foram utilizados para determinar as constantes V_m e C . Por fim, a área superficial específica (S_g) é obtida pela Equação B.3 onde N_a é o número de Avogadro ($6,021 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), σ é a área da seção transversal de uma molécula de N_2 ($0,162 \text{ nm}^2$), e V_{N_2} é o volume molar de N_2 à 0°C e 1 ($0,0224 \text{ m}^3/\text{mol}$).

$$S_g = \frac{V_m \cdot N_a \cdot \sigma}{V_{N_2}} \quad (\text{eq. B.3})$$

Para determinar o volume e diâmetro médio dos poros o método mais usado na literatura para sólidos mesoporosos é o de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (BARETT et al., 1951). Usualmente utiliza-se os dados da curva de dessorção para aplicação do método. De posse dos valores de pressão relativa (P/P_0) e do volume de gás dessorvido (cm^3/g) é calculado inicialmente, para cada ponto, o raio de Kelvin (r_K) pela Equação B.4.

$$r_K = \frac{4,15}{\log(P_0/P)} \quad (\text{eq. B.4})$$

Em seguida é calculado a espessura do filme formado após a adsorção de N_2 (t) através da Equação B.5 e o raio do poro (r_p) através da Equação B.6.

$$t = 3,54 \cdot \left(\frac{5}{\log(P_0/P)} \right)^{1/3} \quad (\text{eq. B.5})$$

$$r_p = r_k + t \quad (\text{eq. B.6})$$

Para cada ponto da isoterma são calculados os valores médios de r_k e r_p (\bar{r}_k e \bar{r}_p) fazendo a média entre o valor no ponto e seu posterior. Além disso também é calculado a variação da espessura do filme (Δt) para cada ponto (valor de t no ponto subtraído do valor de t posterior). Em seguida calcula-se a variação do volume de gás adsorvido ($\Delta V_{gás}$) entre valores P/P_0 sucessivos pela subtração de valores sucessivos. Para transformar esse volume de gás em volume de líquido (ΔV_{liq}) é aplicada a Equação B.7 (para N_2).

$$\Delta V_{liq} = \Delta V_{gás} \cdot 1.54 \cdot 10^{-3} \quad (\text{eq. B.7})$$

Deve ser calculada a alteração do volume no filme adsorvido que permanece nas paredes dos poros ($\Delta t \cdot \Sigma S$). Esse valor é obtido através da multiplicação da variação na espessura do filme (Δt) pela área cumulativa do filme referente à essa alteração no volume (ΣS), sendo este último parâmetro obtido pelo somatório dos valores de área superficial (S).

Sequencialmente, o volume de poros (V), leva em consideração que o volume de líquido é composto do volume evaporado dos núcleos centrais mais o volume desorvido do filme deixado nas paredes dos poros, aplicando-se a Equação B.8 em cada ponto.

$$V = \left(\frac{\bar{r}_p}{\bar{r}_k} \right)^2 \cdot [\Delta V_{liq} - (\Delta t \cdot \Sigma S \cdot 10^{-4})] \quad (\text{eq. B.8})$$

O valor de área superficial (S) é calculado através da Equação B.9 mostrando a interdependência entre as variáveis deste método. E, por fim, o volume total dos poros (V_p) é obtido pela Equação B.10.

$$S = \frac{2 \cdot V}{\bar{r}_p} \cdot 10^4 \quad (\text{eq. B.9})$$

$$V_p = \sum V \quad (\text{eq. B.10})$$

Em relação ao diâmetro médio de poros ($\overline{d_p}$), assume-se que não existe superfície além das paredes internas dos poros e que o poro é de geometria cilíndrica. O cálculo deve ser feito através da Equação B.11 usando os valores de V_p e S_g obtidos pelas Equações B.10 e B.3 respectivamente.

$$\overline{d_p} = \frac{4 \cdot V_p}{S_g} \quad (\text{eq. B.11})$$

B.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A análise de espectroscopia Raman é baseada no efeito de mesmo nome, o qual baseia-se na aplicação de um feixe monocromático (laser) em uma amostra e seu posterior espalhamento. O espalhamento se origina da transição de um elétron de um nível de energia vibracional inicial para um estado virtual intermediário excitado pelo fóton incidente e, em seguida, transição para o nível de energia vibracional final. Quando as transições começam e terminam em diferentes níveis de energia tem-se o chamado espalhamento inelástico (CHE e VÉDRINE, 2012).

O espalhamento inelástico ou espalhamento Raman pode ser dividido em dois grupos: os que apresentam frequência da radiação espalhada menor que a frequência da radiação incidente (espalhamento Stokes) e os que apresentam frequência da radiação espalhada maior que a frequência da radiação incidente (espalhamento anti-Stokes). No primeiro caso, o processo de espalhamento absorveu energia das radiações, enquanto no segundo caso, ele cedeu energia (GAUGLITZ e VO-DINH, 2003). Essa diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada corresponde à energia na qual os átomos da amostra estão vibrando e essa frequência de vibração é característico para cada tipo de ligação química, permitindo então extrair informações de como os átomos estão ligados no material.

As espectroscopias Raman e infravermelha são métodos complementares para o estudo de vibrações moleculares. As intensidades das bandas de absorção de IR dependem da mudança do momento de dipolo provocada por variações na geometria molecular para a vibração em questão, enquanto as intensidades das bandas Raman dependem da mudança de polarizabilidade associada à vibração. Desta forma, as ligações que possuem o caráter iônico tendem a dar sinais mais fortes no IR e as

ligações de caráter covalente tendem a dar sinais mais fortes no Raman (WACHS, 1996).

B.6 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

O espectro vibracional de uma molécula é considerado uma propriedade física única e é característico para cada estrutura. Desta forma, o espectro infravermelho (IR) pode ser usado como uma impressão digital que é identificada através comparação do espectro com espectros de referência (COATES, 2000).

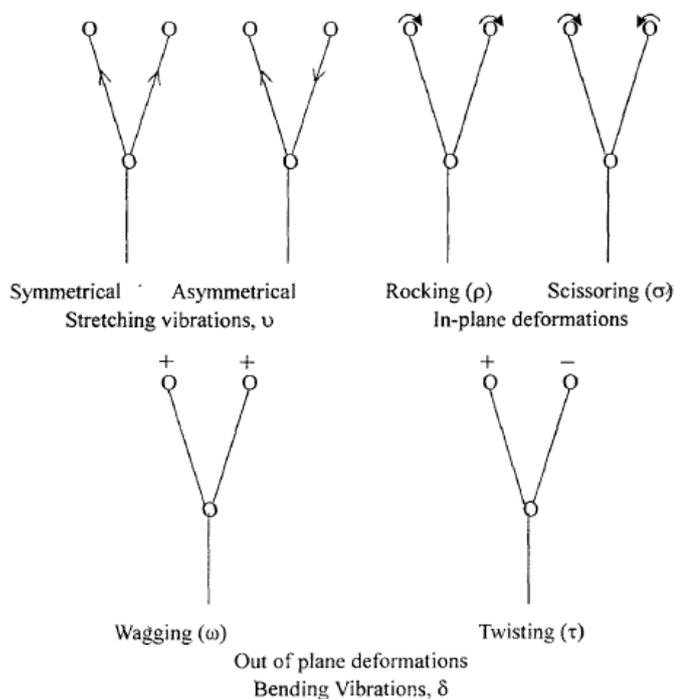
Em termos gerais, o espectro infravermelho é formado como uma consequência da absorção de radiação eletromagnética em frequências que se correlacionam com a vibração de conjuntos específicos de ligações químicas de dentro de uma molécula. Sabe-se que a distribuição de energia de uma molécula é dada conforme exposto na Equação B.12.

$$E_{total} = E_{eletrônica} + E_{vibracional} + E_{rotacional} + E_{translacional} \quad (\text{eq. B.12})$$

A energia translacional está relacionada ao deslocamento de moléculas no espaço. A energia rotacional é observada como o movimento de rotação de uma molécula. O componente de energia vibracional corresponde à absorção de energia por uma molécula à medida que os átomos componentes vibram em torno do centro médio de suas ligações químicas. E componente eletrônico, por sua vez, está ligado às transições de energia dos elétrons. O requisito fundamental para a atividade infravermelha é que, após a absorção da radiação infravermelha, o material deva sofrer uma mudança no momento dipolar durante sua vibração (COATES, 2000).

Desta forma, esta técnica nos permite identificar diferentes ligações químicas entre átomos pelas deformações rotacionais e vibracionais, as quais absorvem energia em determinada frequência, de acordo com as características químicas dos átomos envolvidos (GAUGLITZ e VO-DINH, 2003). A Figura B.2 ilustra as principais deformações às quais as ligações podem sofrer após serem excitadas pela radiação infravermelha.

Figura B.2: Principais deformações nas ligações após radiação infravermelha.



Fonte: Mistry (2009).

A região do infravermelho no espectro eletromagnético divide-se de acordo com os comprimentos de onda entre a região curta (0,8 a 2,5 μm), média (2,5 a 25 μm) e longa (25 a 1000 μm) (GAUGLITZ e VO-DINH, 2003). Para a espectroscopia de infravermelho a unidade utilizada é o número de onda ($\bar{\nu}$) que pode ser calculada através do inverso do comprimento de onda (CHE e VÉDRINE, 2012). Na região média do IR, a energia da radiação acarretará mudanças nas vibrações moleculares e energias de rotação. Para átomos mais leves as vibrações serão mais rápidas, as quais são observadas na região de número de onda mais alta. Bandas IR em números de onda mais baixos serão observadas com átomos mais pesados, pois o tamanho avantajado de sua estrutura fará com que gire mais lentamente (CHE e VÉDRINE, 2012).

A principal técnica para preparo de amostras a serem analisadas no FTIR é a que usa brometo de potássio (KBr) para amostras em pó. Este método explora a propriedade na qual este material se torna plástico quando sujeito a pressão e forma uma folha que é transparente na região do infravermelho (ERTL et al., 2008). A amostra em pó é misturada com o KBr em proporções definidas e é feita a homogeneização vigorosa da mistura. Em seguida é aplicado uma força de algumas

dezenas de toneladas formando a pastilha a ser inserida no equipamento para análise.

B.7 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X tem como principais características a capacidade de determinar os elementos (exceto H e He) da superfície dos materiais e a habilidade de determinar o estado de oxidação dos elementos analisados.

A análise de superfície através desta técnica envolve a irradiação de um sólido com um feixe de raios X de energia conhecida e a medida do número de elétrons característicos gerados pela interação do fóton com a matéria, em função de sua energia cinética. Cada elemento possui um espectro particular, em que seus picos possuem intensidades e energias características, que estão associadas à distribuição e densidade de elétrons nos seus orbitais. Na técnica de XPS, um fóton de entrada é absorvido e um fotoelétron é emitido com uma cinética característica (E_k) que pode ser determinada através da Equação B.13, na qual $h\nu$ é a energia do fóton incidente, E_B é a energia de ligação e ϕ é a função trabalho do espectrômetro (ERTL et al., 2008).

$$E_k = h\nu - E_B - \phi \quad (\text{eq. B.13})$$

B.8 DESSORÇÃO DE AMÔNIA À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD-NH₃)

A dessorção à temperatura programada (TPD) é uma técnica de dessorção por aumento de temperatura que permite calcular a acidez total dos catalisadores, além da determinação da quantidade e a força dos sites ácidos pelos valores dos picos, posição e forma respectivamente. As informações que esta técnica é capaz de fornecer são: o tipo e quantidade das espécies adsorvidas, a energia de ligação entre o adsorbato e superfície e, possivelmente o tipo de ligação das espécies adsorvidas na superfície do catalisador (ERTL et al., 2008).

As etapas da análise de TPD são basicamente três: pré-tratamento, adsorção e dessorção. No pré-tratamento usa-se um baixo fluxo de gás inerte com alta temperatura para limpar a superfície, sem degradar a amostra. Posteriormente, ocorre a adsorção à baixa temperatura da molécula-sonda até a saturação da amostra. Por

fim, a amostra é aquecida de maneira controlada (geralmente de forma linear) com fluxo de gás inerte, o qual leva as moléculas dessorvidas para um detector (CHE e VÉDRINE, 2012). Por vezes, antes do início do aquecimento para a dessorção, passa-se um gás inerte pela amostra para garantir que possíveis moléculas adsorvidas fisicamente sejam removidas, restando apenas para serem detectadas as moléculas-sonda adsorvidas quimicamente.

Neste estudo, a molécula-sonda selecionada foi amônia. O uso de bases, como neste caso, é indicado para caracterizar a força ácida dos sítios dos catalisadores (ERTL et al., 2008). Além disso, a molécula possui pequenas dimensões (2,6 Å), permitindo o acesso a sítios localizados em pequenos poros. É importante frisar que a técnica pode distinguir sítios somente pela força ácida, não podendo diferenciar a natureza do sítio ácido, ou seja, do tipo Lewis ou Brønsted.

Por sua simplicidade de operação, o TPD-NH₃ é um método bastante utilizado em estudos de catálise heterogênea. A quantidade de amônia dessorvida é monitorada em função do aumento gradual de temperatura, obtendo-se um perfil da distribuição de força ácida, em que os sítios de maior força tendem a reter a amônia até uma temperatura mais elevada.

B.9 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER COM ADSORÇÃO DE PIRIDINA (FTIR-Py)

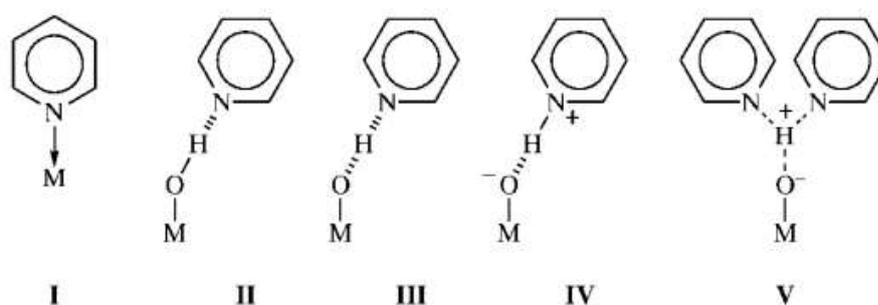
A acidez é, em muitos casos, o ponto chave para a atividade catalítica. Quanto à sua natureza os sítios ácidos dividem-se em dois tipos: Brønsted e Lewis. Os sítios de Brønsted são capazes de doar prótons, enquanto os de Lewis são sítios receptores de pares de elétrons (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 2015). Neste contexto, espectroscopia de infravermelho tem sido utilizada para a caracterização da acidez de catalisadores, tendo em vista a importância desta propriedade. A técnica de FTIR deve ser adaptada para adicionar uma etapa de adsorção da molécula sonda e assim obter informações sobre a natureza, força, arranjo local, e quantidade de sítios ácidos (CHE e VÉDRINE, 2012).

A seleção da molécula sonda para análise no IR deve ser feita com bastante cuidado. Sua força básica, o tamanho da molécula e sua resposta espectral a uma perturbação são pontos importantes. A molécula deve ser estável na superfície e não ser hidrolisado ou oxidado, além de ser facilmente adsorvida no sólido. As sondas

mais comuns para a caracterização da acidez em sólidos são monóxido de carbono, nitrogênio, oxigênio amônia e piridina, sendo esta última uma das mais utilizadas (CHE e VÉDRINE, 2012).

Os sítios ácidos mais fortes são os que retêm a molécula sonda a temperaturas mais elevadas, podendo ter-se uma ideia relativa do número de sítios pela intensidade das bandas (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 2015). No caso de se utilizar piridina como molécula sonda, as possíveis interações entre ela e a superfície da amostra estão expostas na Figura B.3.

Figura B.3: Modos de adsorção da piridina nos sítios ácidos da superfície de sólidos.



Fonte: Busca (1999).

A espécie I descreve uma interação típica que ocorre nos sítios de Lewis. As espécies II e IV retratam interações da piridina nos sítios ácidos do tipo Brønsted, embora apenas a IV possa ser considerada realmente como uma interação entre a base e um sítio ácido de Brønsted, uma vez que ocorre a transferência total do próton. A espécie III é um caso intermediário que dá origem a transferência de prótons e a formação de uma ligação de hidrogênio simétrica com o próton quase a meio caminho entre a base e o ácido conjugado. Espécies semelhantes a V são relatadas como interação de bases com zeólitas protônicas (BUSCA, 1999).

De acordo com as interações formadas, o estudo do espectro de FTIR-Py na região de 1400 a 1600 cm^{-1} revela a existência de três bandas de absorção, correspondentes às vibrações da piridina ligada aos sítios de Brønsted (banda em 1540 cm^{-1}), aos sítios de Lewis (banda em 1450 cm^{-1}) e aos sítios de Lewis mais os de Brønsted (banda em 1490 cm^{-1}) (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 2015).

O método experimental envolve um tratamento térmico inicial sob vácuo para limpeza da superfície. Em seguida, a amostra é colocada em contato com uma base (piridina, por exemplo) à temperatura ambiente, submetida a vácuo e temperaturas

crescentes, de forma a registrar o espectro de infravermelho correspondente a cada temperatura (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 2015).

C. ANÁLISE DE REPRODUTIBILIDADE DOS DADOS

Para garantir a reprodutibilidade das análises cromatográficas, foi realizado um teste com a curva de calibração da xilose. A curva foi preparada com cinco soluções em concentrações teóricas de 2, 4, 8, 16 e 24 g/kg de xilose e cada solução foi analisada no cromatógrafo por dez repetições. A Tabela C.1 expõe os resultados da análise estatística dos pontos.

Tabela C.1: Análise estatística dos resultados das leituras realizadas em dez repetições.

[XIL] ¹	2 g/kg	4 g/kg	8 g/kg	16 g/kg	24 g/kg
MED ²	1,8.10 ⁶	3,3.10 ⁶	6,7.10 ⁶	1,4.10 ⁷	2,1.10 ⁷
DP ³	3,4.10 ⁴	5,0.10 ⁴	5,5.10 ⁴	2,2.10 ⁵	1,5.10 ⁵
% ⁴	1,90	1,53	0,81	1,59	0,74

¹ Concentração de xilose; ² Média das áreas apresentadas nos cromatogramas das dez repetições; ³ Desvio Padrão das repetições; ⁴ Percentual que o desvio padrão representa em relação à média

É possível observar pela Tabela C.1 que os Desvios Padrão representaram apenas entre 0,74 e 1,90% dos valores de média de cada uma das repetições. Esse resultado aponta a reprodutibilidade das leituras cromatográficas de forma que as alíquotas coletadas nas reações foram analisadas apenas uma vez a fim de minimizar os custos e otimizar o tempo de uso do equipamento.

D. ESPECTROS SURVEY DOS CATALISADORES

Figura D.1 Espectro *survey* do catalisador NB.

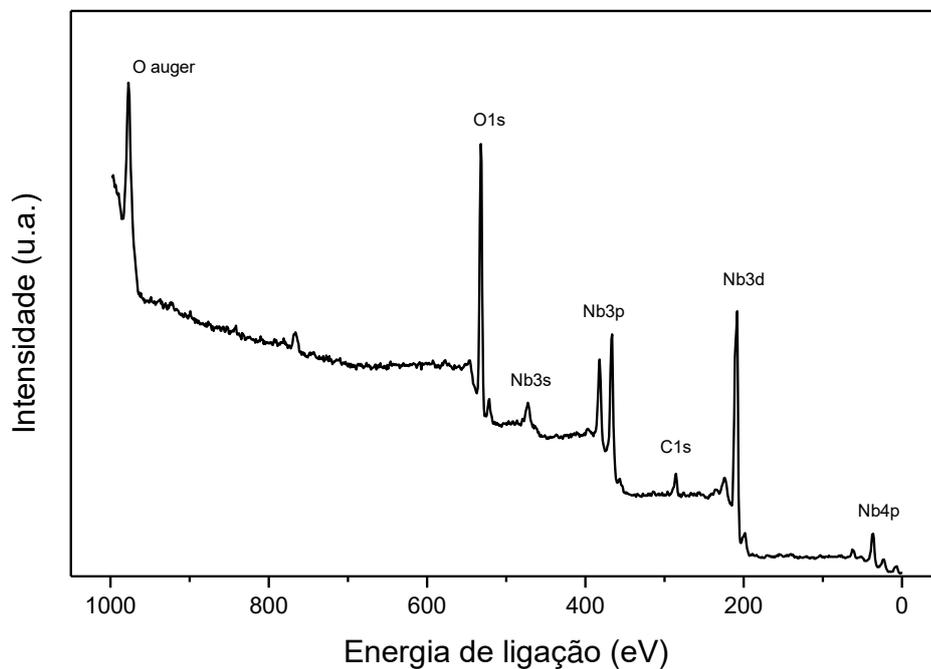


Figura D.2: Espectro *survey* do catalisador P-NB.

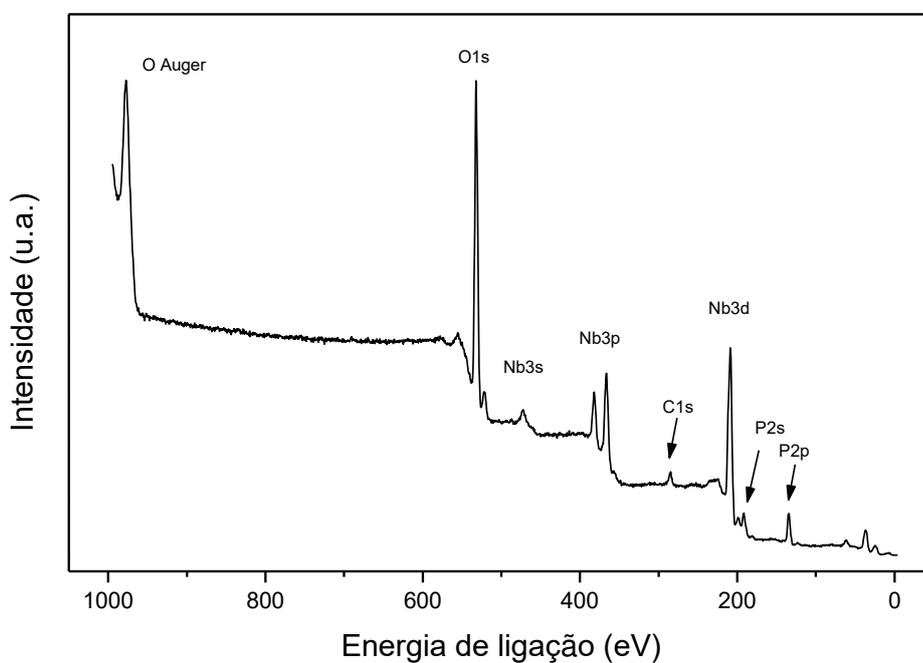


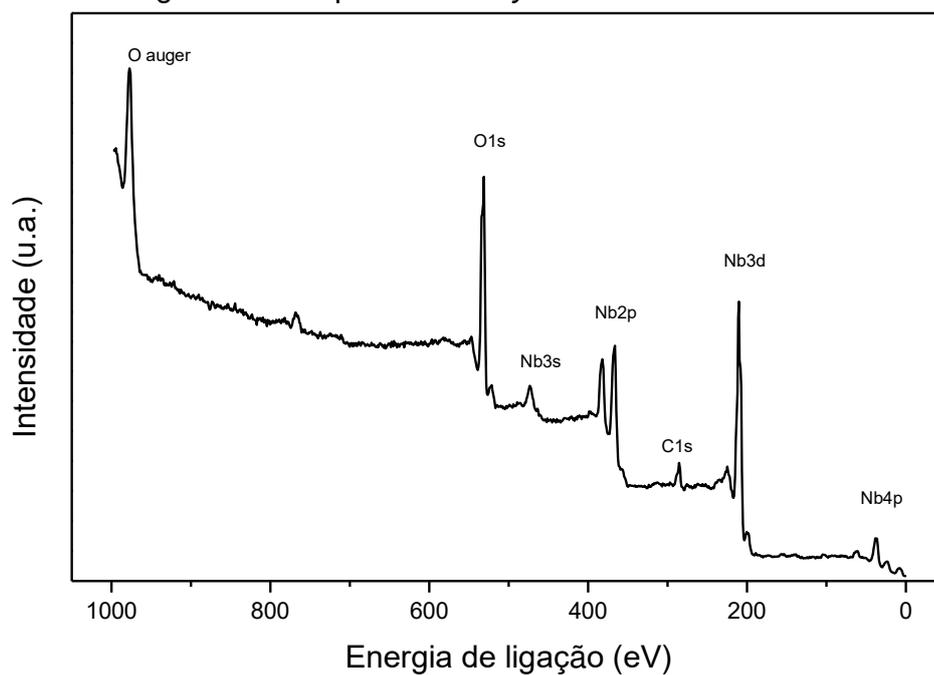
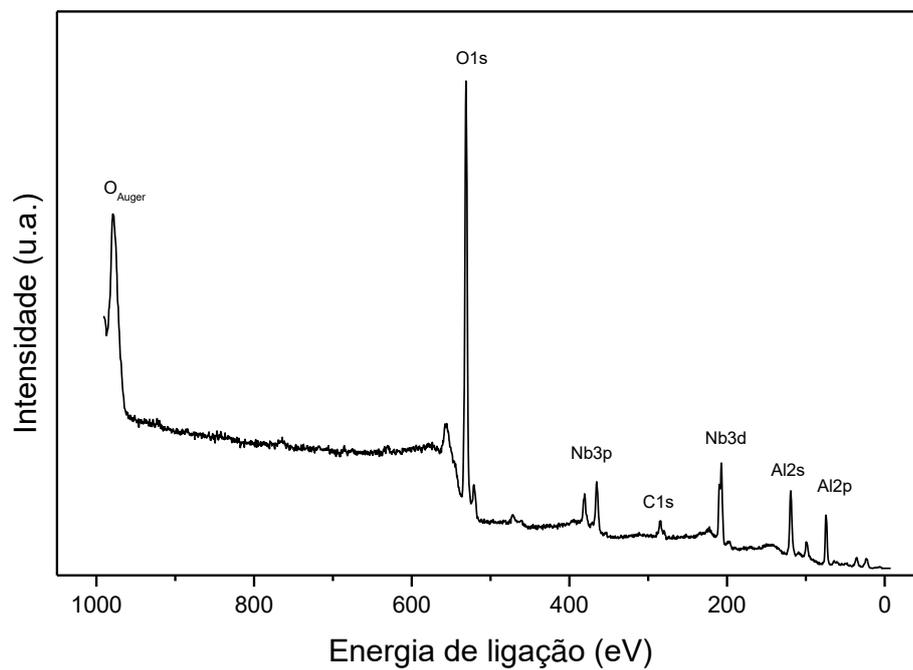
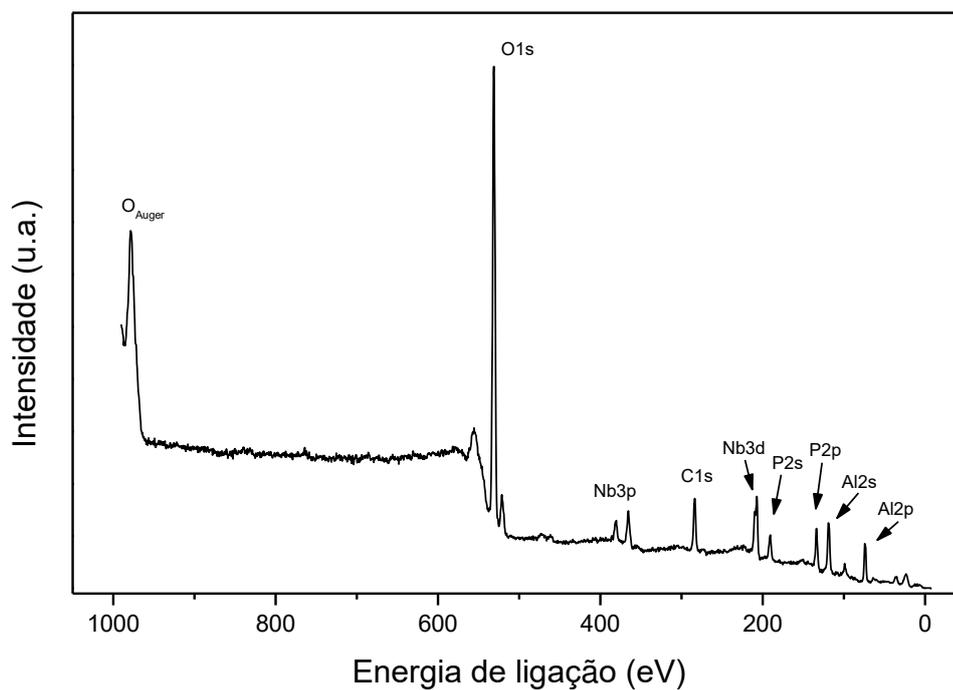
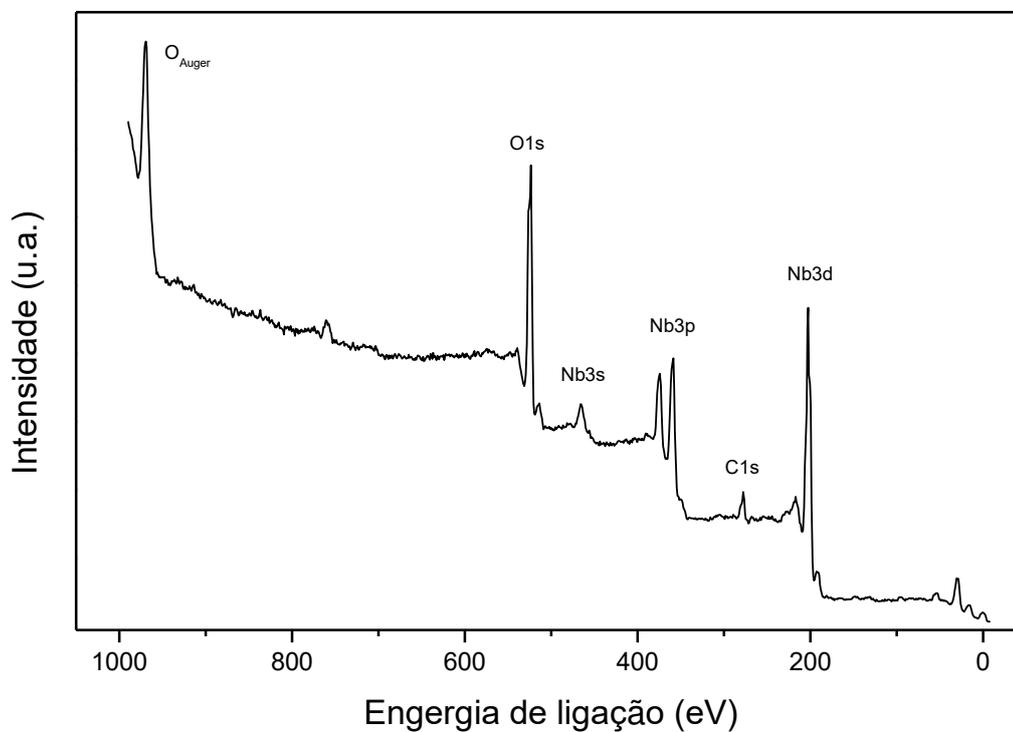
Figura D.3: Espectro *survey* do catalisador N-NB.Figura D.4: Espectro *survey* do catalisador NB-AL.

Figura D.5: Espectro *survey* do catalisador P-NB-AL.Figura D.6: Espectro *survey* do catalisador N-NB-AL.

E. ESPECTROS DO ALUMÍNIO DOS CATALISADORES NB-AL, P-NB-AL E N-NB-AL

Figura E.1: Espectro de XPS do alumínio para o catalisador NB-AL.

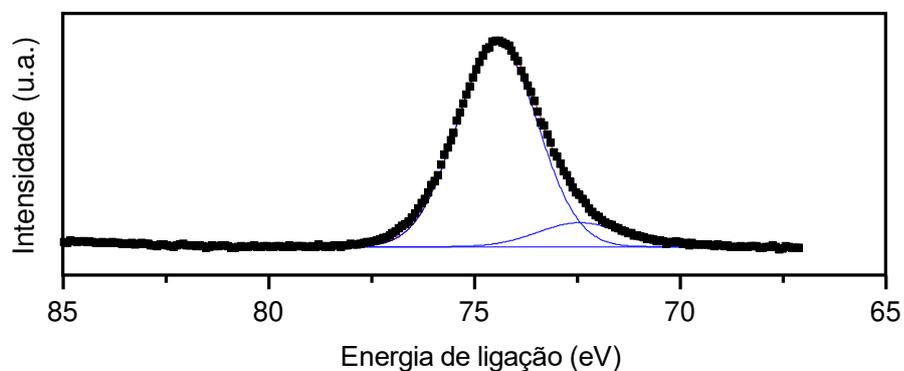


Figura E.2: Espectro de XPS do alumínio para o catalisador P-NB-AL.

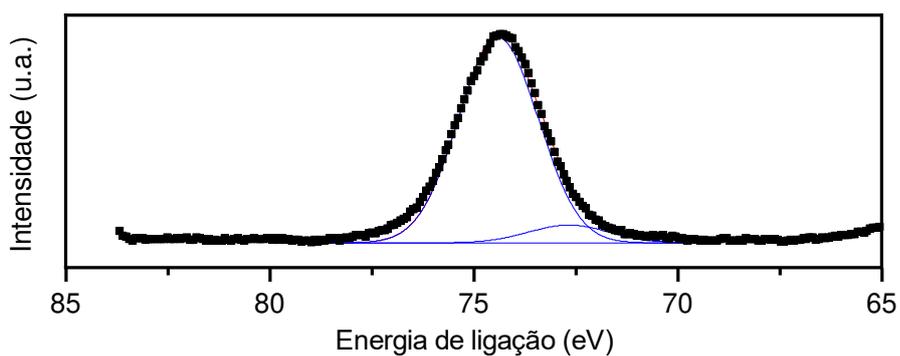
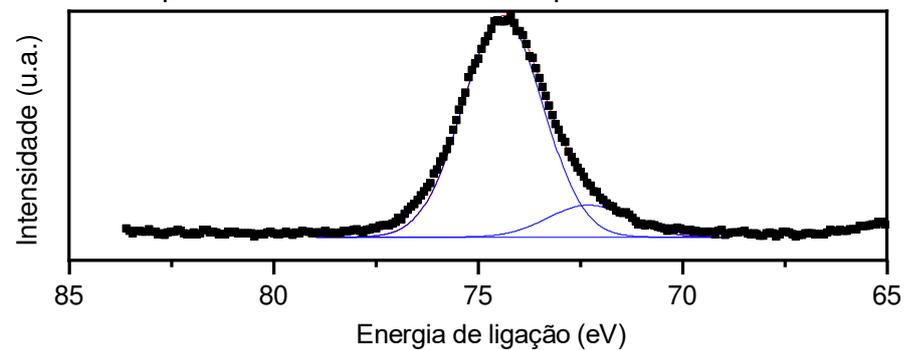


Figura E.3: Espectro de XPS do alumínio para o catalisador N-NB-AL.



F. CROMATOGRAMAS DAS ANÁLISES DE HPLC

Figura F.1: Cromatograma de reações com água sem formação de subprodutos.

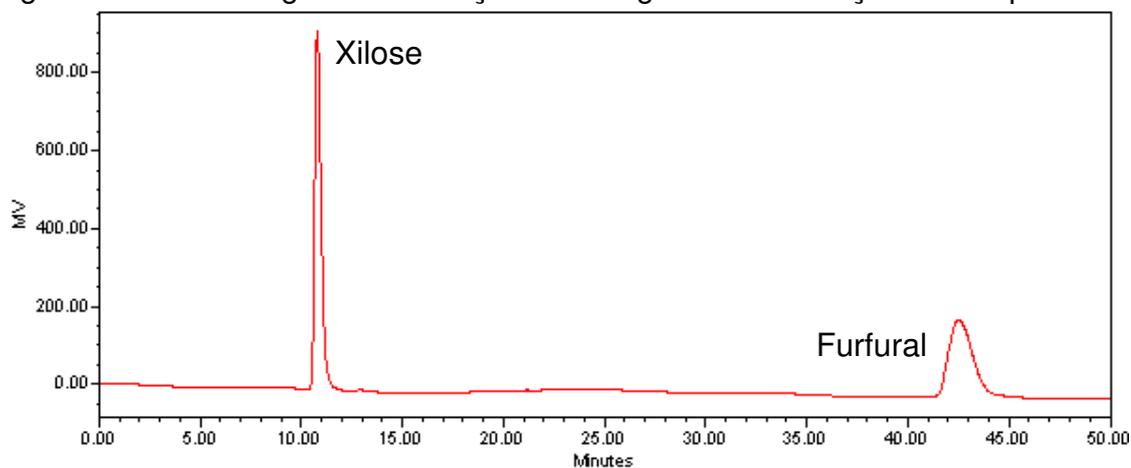


Figura F.2: Cromatograma de reações com água e isopropanol sem formação de subprodutos.

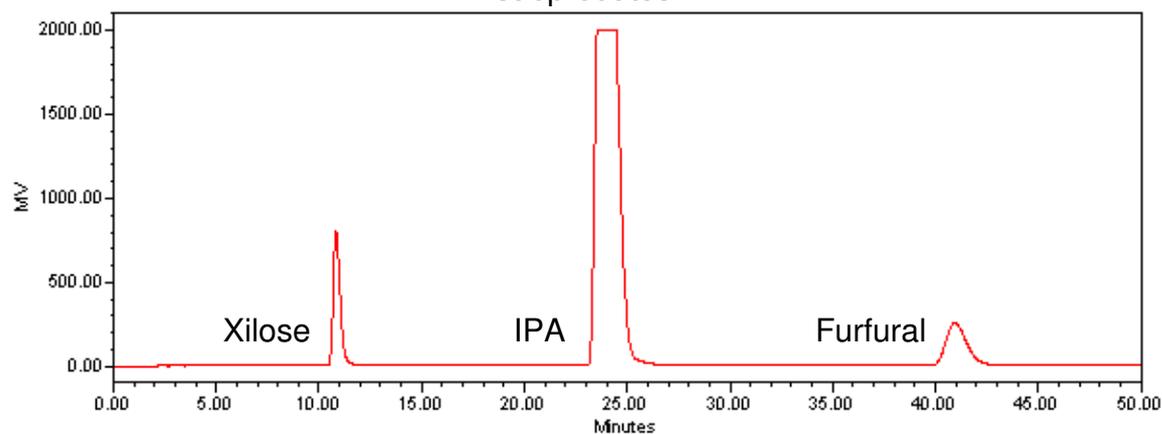
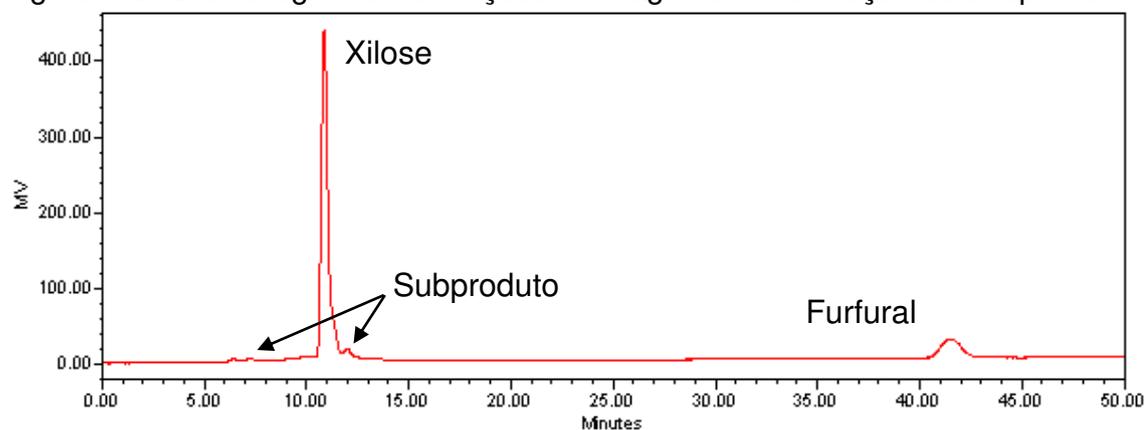


Figura F.3: Cromatograma de reações com água com formação de subprodutos.



G. FOTOS DOS CATALISADORES APÓS AS REAÇÕES

Tabela G.1: Fotos dos catalisadores filtrados após o final das reações e as respectivas condições aplicadas.

Catalisador	NB		
Temperatura (°C)	160	160	140
Solvente	Água	Água/IPA	Água
Foto do catalisador após a reação e secagem a 100 °C por 24 h			
Catalisador	P-NB		
Temperatura (°C)	160	160	140
Solvente	Água	Água/IPA	Água
Foto do catalisador após a reação e secagem a 100 °C por 24 h			
Catalisador	N-NB		
Temperatura (°C)	160	160	140
Solvente	Água	Água/IPA	Água
Foto do catalisador após a reação e secagem a 100 °C por 24 h			
Catalisador	NB-AL		
Temperatura (°C)	160	160	140
Solvente	Água	Água/IPA	Água
Foto do catalisador após a reação e secagem a 100 °C por 24 h			
Catalisador	P-NB-AL		
Temperatura (°C)	160	160	140
Solvente	Água	Água/IPA	Água
Foto do catalisador após a reação e secagem a 100 °C por 24 h			
Catalisador	N-NB-AL		
Temperatura (°C)	160	160	140
Solvente	Água	Água/IPA	Água
Foto do catalisador após a reação e secagem a 100 °C por 24 h			

H. ANÁLISES TÉRMICAS DOS CATALISADORES APÓS A REAÇÃO

Figura H.1: Curvas de TGA e DSC do catalisador NB ao final da reação conduzida com (a) água a 160 °C e com (b) água/IPA a 160 °C.

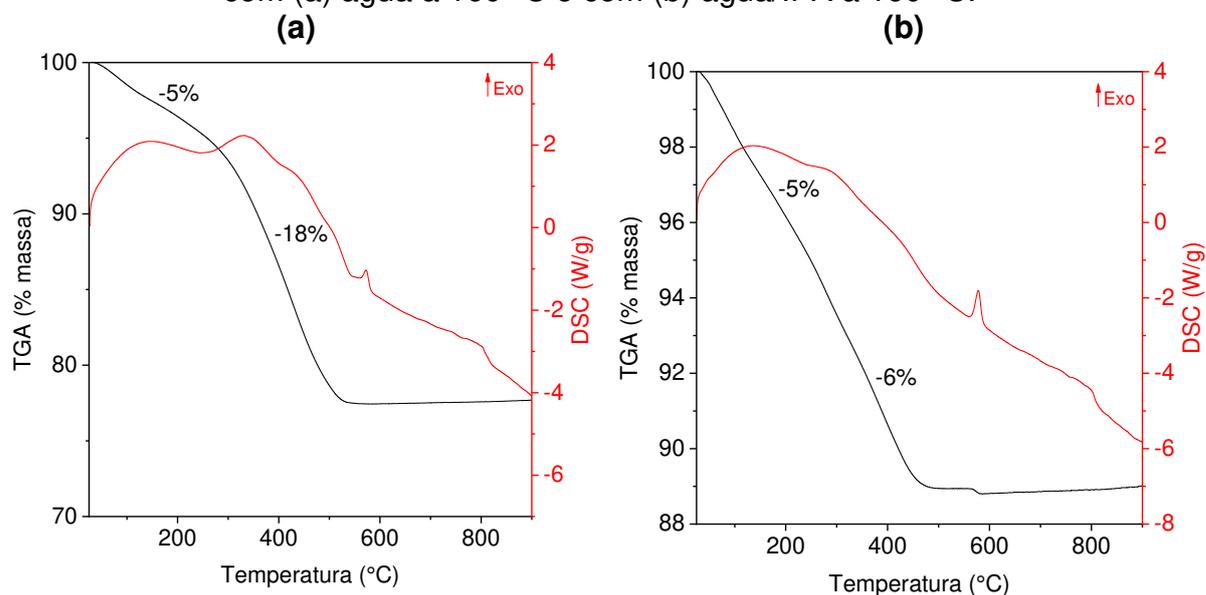


Figura H.2: Curvas de TGA e DSC do catalisador NB-AL ao final da reação conduzida com (a) água a 160 °C e com (b) água/IPA a 160 °C.

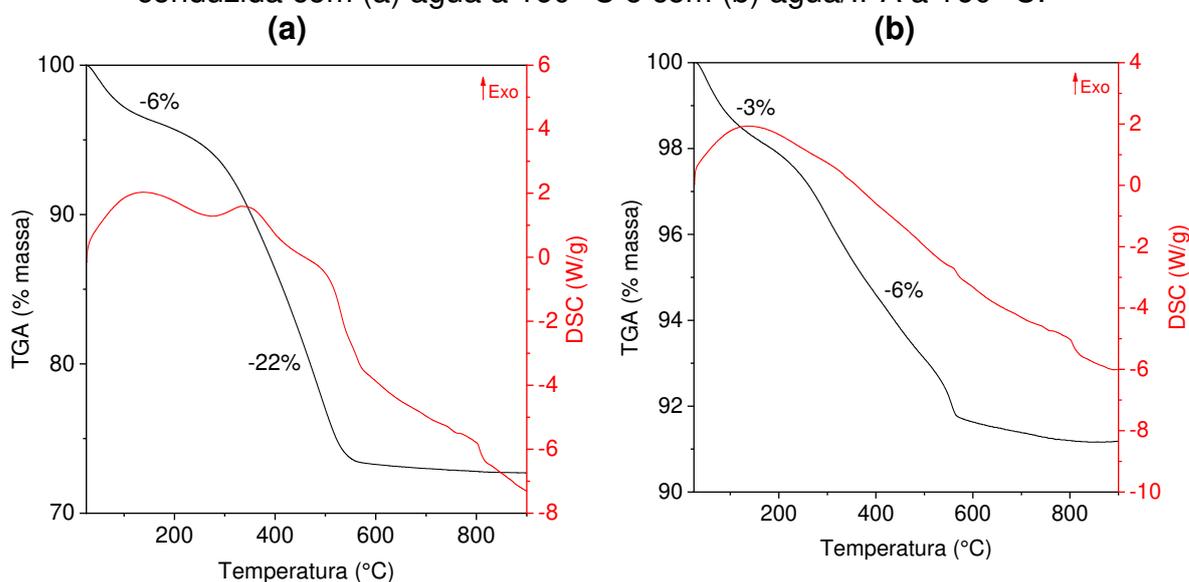


Figura H.3: Curvas de TGA e DSC do catalisador P-NB ao final da reação conduzida com (a) água a 160 °C e com (b) água/IPA a 160 °C.

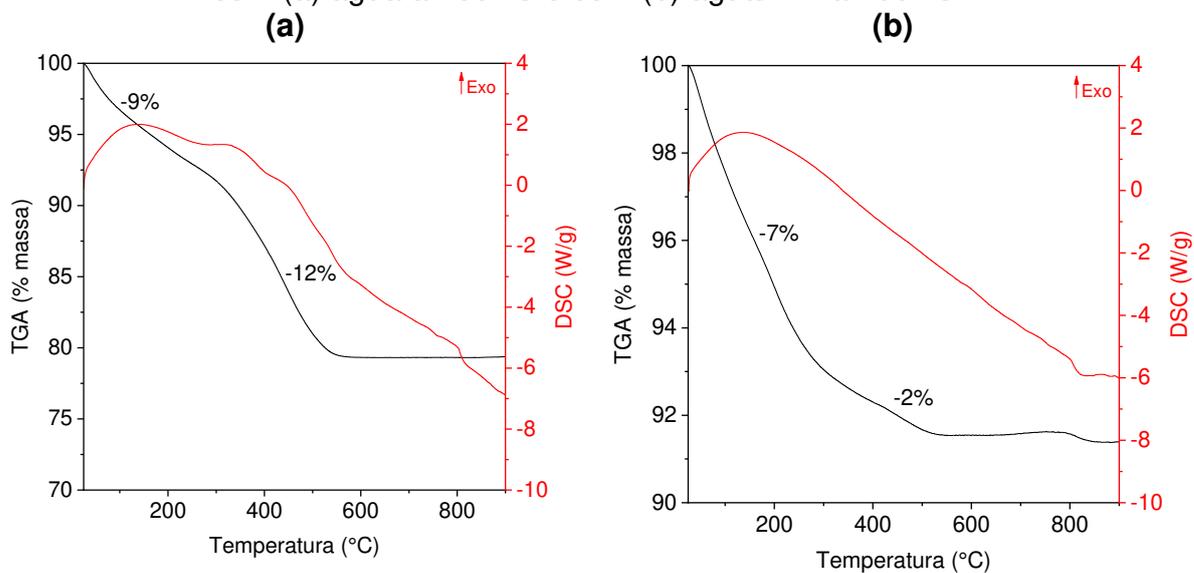
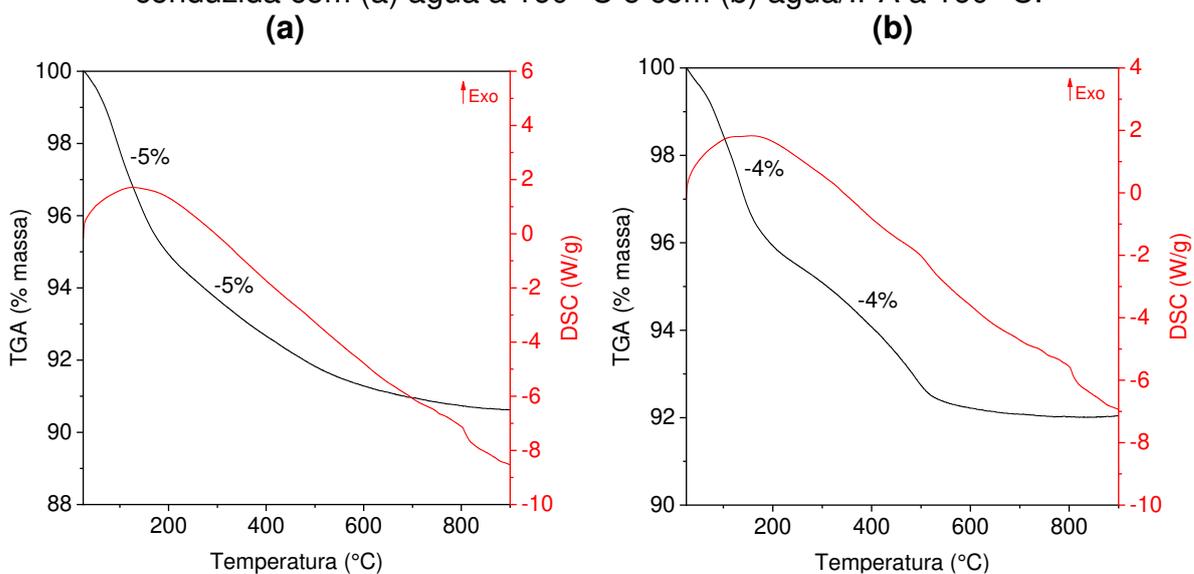


Figura H.4: Curvas de TGA e DSC do catalisador P-NB-AL ao final da reação conduzida com (a) água a 160 °C e com (b) água/IPA a 160 °C.



I. DESEMPENHO REACIONAL DOS CATALISADORES EM TODAS AS REAÇÕES

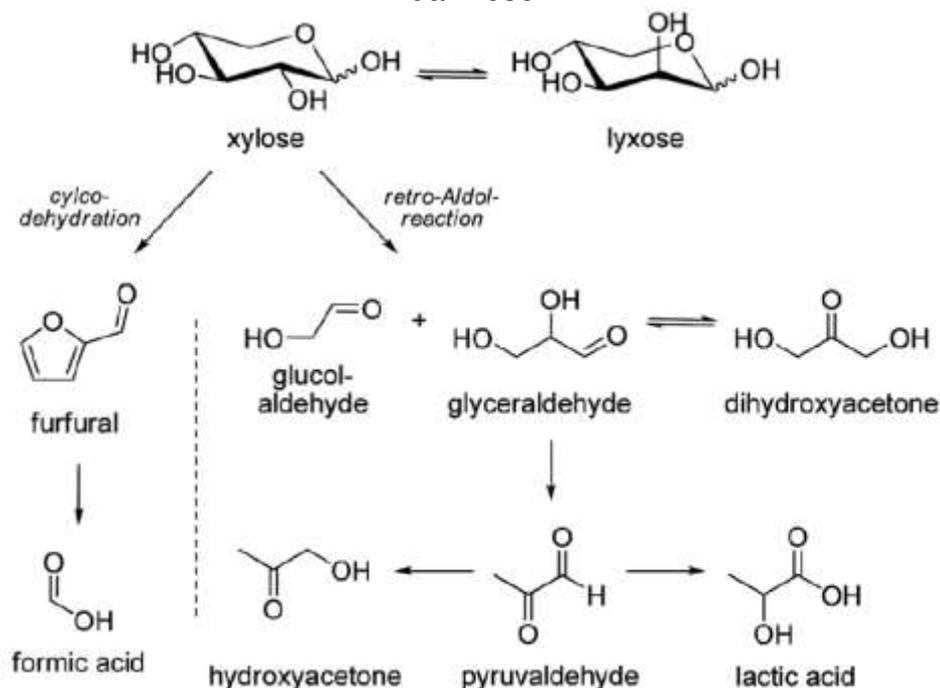
Tabela I.1: Parâmetros de desempenho (*X*, *S*, *R* e *BC*) ao final de todas as reações desse estudo.

Condição reacional	Catalisador	X (%)	S (%)	R (%)	BC (%)
Água a 160 °C	NB	76,8	60,1	46,1	69,3
	P-NB	75,1	73,7	55,4	80,3
	N-NB	75,8	57,4	43,5	67,7
	NB-AL	87,4	35,0	30,6	55,1
	P-NB-AL	36,0	62,0	22,3	86,3
	N-NB-AL	89,2	35,5	31,7	54,8
Água/IPA a 160 °C	NB	99,0	34,4	34,1	38,5
	P-NB	85,0	43,9	37,3	52,3
	N-NB	96,7	39,7	38,4	45,1
	NB-AL	91,1	22,2	20,2	29,1
	P-NB-AL	41,3	32,4	13,4	72,1
	N-NB-AL	89,6	23,4	21,0	31,4
Água a 140 °C	NB	61,0	59,9	36,5	76,4
	P-NB	28,8	64,7	18,6	89,8
	N-NB	56,4	49,2	27,8	71,4
	NB-AL	43,5	24,9	10,8	67,3
	P-NB-AL	12,7	35,9	4,6	91,8
	N-NB-AL	50,8	23,8	12,1	78,7

J. DISCUSSÃO SOBRE A INVESTIGAÇÃO DOS SUBPRODUTOS FORMADOS NO MEIO REACIONAL

Numa tentativa de identificação dos subprodutos solúveis, foi pesquisado na literatura todas as rotas reacionais que podem ocorrer com a xilose e o furfural nas condições utilizadas. Desta forma, alguns possíveis candidatos à serem atribuídos aos picos dos cromatogramas puderam ser testados. A Figura J.1 ilustra alguns dos produtos que podem ser formados durante a reação de desidratação da xilose.

Figura J.1: Rotas reacionais que podem ocorrer durante a reação de desidratação da xilose.



Fonte: Adaptado de Möller e Schröder (2013).

Após os testes em HPLC para a atribuição dos picos desconhecidos, algumas moléculas foram identificadas. Os compostos testados foram: ácido fórmico, glucolaldeído, gliceraldeído, lixose, ácido láctico, hidroxiacetona e di-hidroxiacetona. A Tabela J.1 apresenta os tempos de todos os picos desconhecidos que apareceram nas análises de HPLC das alíquotas reacionais e, quando comprovado, o composto identificado referente a ele.

Tabela J.1: Tempo de retenção dos picos dos compostos desconhecidos nos cromatogramas de HPLC e os compostos a eles atribuídos.

Tempo de retenção do pico	Composto identificado
6,5	-
7,4	-
11,3	Lixose
13,3	-
14,4	Ácido fórmico
15,5	-
17,7	-

Glicolaldeído e ácido láctico apresentaram picos em 13,4 e 13,6 minutos, respectivamente. Apesar de algumas reações apresentarem picos com tempo de retenção de 13,3 minutos, não foi possível fazer nenhuma atribuição certa para tal, tendo em vista a proximidade dos tempos dos dois compostos na coluna utilizada.

O gliceraldeído, por sua vez, apresentou tempo de retenção de 12,4 minutos, entretanto em nenhum cromatograma de reação foi observado pico com esse tempo. Segundo Möller e Schröder (2013), tal observação indica que o gliceraldeído pode ter sido consumido instantaneamente para formar o piruváldeído ou a di-hidroxiacetona. Não foi possível realizar o teste de identificação com piruváldeído devido a não disponibilidade do material e a atribuição da di-hidroxiacetona foi inconclusiva devido a presença de múltiplos picos no cromatograma. Assim como a di-hidroxiacetona, a hidroxiacetona também apresentou múltiplos picos em seu cromatograma, não viabilizando sua atribuição a nenhum dos picos desconhecidos.

Dentre os compostos identificados, tem-se a lixose (tempo de retenção de 11,3 minutos) e o ácido fórmico (tempo de retenção de 14,6 minutos). A lixose, como exposto na Seção 5.1, é formada pela epimerização do terceiro carbono da xilose. Já o ácido fórmico é formado possivelmente pela fissão hidrolítica do grupo aldeído do furfural (DUNLOP, 1948). Suas concentrações apresentadas nas reações desse estudo foram inferiores ao limite de quantificação do detector do HPLC, de forma que não foi possível quantificar sua formação. Sproull (1986) expõe que a constante de ionização desse ácido é da ordem de 0,0001. Tal característica somada às baixíssimas concentrações de ácido fórmico apresentadas nas reações, indicam que sua presença não será capaz de induzir um efeito auto-catalítico para a reação em questão.

A Tabela J.2 expõe um resumo de quais subprodutos solúveis foram observados em cada reação desse estudo.

Tabela J.2: Tempo de retenção dos picos dos subprodutos nos cromatogramas de HPLC e as respectivas reações nas quais foram observados.

Condição reacional	Catalisador	Tempo de retenção dos subprodutos						
		6,5	7,4	11,3 *	13,3	14,4 **	15,5	17,7
Água a 160 °C	NB							
	P-NB	X			X			X
	N-NB							
	NB-AL	X		X	X			X
	P-NB-AL	X						
	N-NB-AL	X		X	X			X
Água/IPA a 160 °C	NB			X				
	P-NB	X			X			X
	N-NB			X	X		X	X
	NB-AL				X		X	X
	P-NB-AL				X		X	
	N-NB-AL				X		X	
Água a 140 °C	NB	X	X	X	X	X	X	X
	P-NB	X						
	N-NB	X	X		X	X	X	X
	NB-AL				X			
	P-NB-AL							
	N-NB-AL	X		X	X	X		

* lioxose; ** ácido fórmico