

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto de Ciências Exatas

Programa de Pós-graduação em Química

José Balena Gabriel Filho

**A VERSATILIDADE FOTOCATALÍTICA DOS ÓXIDOS DE NIÓBIO:
semicondutores estratégicos para a síntese ou degradação de compostos na região do
UV-Vis**

Belo Horizonte

2023

UFMG/ICEx/DQ. 1572

T. 718

José Balena Gabriel Filho

**A VERSATILIDADE FOTOCATALÍTICA DOS ÓXIDOS DE NIÓBIO:
semicondutores estratégicos para a síntese ou degradação de compostos na região do
UV-Vis**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Ciências - Química.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos Alves de Oliveira

Coorientador: Prof. Dr. Márcio César Pereira

Belo Horizonte

2023

Ficha Catalográfica

G118v
2023
T Gabriel Filho, José Balena.
A versatilidade fotocatalítica dos óxidos de nióbio [manuscrito] : semicondutores estratégicos para a síntese ou degradação de compostos na região do UV-Vis / José Balena Gabriel Filho. 2023.
157 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Luiz Carlos Alves de Oliveira.
Coorientador: Márcio César Pereira.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.

Bibliografia: f. 107-123.
Apêndices: f. 124-157.

1. Química inorgânica – Teses. 2. Fotocatálise – Teses. 3. Compostos de nióbio – Teses. 4. Óxidos – Teses. 5. Conversão de biomassa – Teses. 6. Compostos organofosforados – Teses. 7. Radiação ultravioleta – Teses. 8. Biodegradação – Teses. I. Oliveira, Luiz Carlos Alves de, Orientador. II. Pereira, Márcio César, Coorientador. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



"A Versatilidade Fotocatalítica dos Óxidos de Nióbio: Semicondutores Estratégicos para a Síntese ou Degradação de Compostos na Região do UV-Vis"

José Balena Gabriel Filho

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira - Orientador
UFMG

Prof. Francisco Guilherme Esteves Nogueira
UFSCar

Prof. Antonio Otavio de Toledo Patrocínio
UFU

Prof. Marcelo Machado Viana
UFMG

Prof. Luciano Andrey Montoro
UFMG

Belo Horizonte, 29 de setembro de 2023.



Documento assinado eletronicamente por **Luiz Carlos Alves de Oliveira, Professor do Magistério Superior**, em 30/09/2023, às 21:54, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Francisco Guilherme Esteves Nogueira, Usuário Externo**, em 02/10/2023, às 18:17, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Antonio Otavio de Toledo Patrocínio, Usuário Externo**, em 05/10/2023, às 10:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marcelo Machado Viana, Professor do Magistério Superior**, em 16/11/2023, às 15:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Luciano Andrey Montoro, Professor do Magistério Superior**, em 22/11/2023, às 13:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2663778** e o código CRC **9D26AD9E**.

Dedico este trabalho à Vanda, José Balena, Osória e Leticia

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus por ter guiado meus passos até aqui, à minha mãe Vanda, meu falecido pai José Balena, minha falecida avó Osória, Tia Letícia, Tia Mirian, Tio Rogério, Dudu, Lalau e Pedrim, minha fonte constante de amor, apoio e inspiração. Esta jornada rumo ao doutorado foi repleta de desafios e conquistas, e não poderia ter chegado até aqui sem o amparo incondicional de cada um de vocês.

Não iria esquecer do meu grande amigo e Professor Flávio, uma figura imprescindível na minha jornada educacional. Durante minha adolescência, ele se destacou como o principal responsável por despertar meu interesse pelo conhecimento. Sua dedicação e habilidade em tornar as aulas envolventes e inspiradoras fizeram uma diferença significativa em minha vida. O Professor Flávio acreditou em meu potencial quando eu mesmo duvidava, encorajando-me a enfrentar as adversidades da vida acadêmica. Agradeço também a sua família César, Marlúcia, Danilo e Leandro por todo carinho e amizade durante esses anos.

Ao Prof. Dr. Luiz Carlos, sou imensamente grato pelas suas orientações, conhecimento e dedicação, os quais foram fundamentais para o sucesso desta jornada. Ao longo desses anos, pude aprender sobre inúmeros tópicos, além de Química, trabalhando sob sua supervisão. Suas críticas construtivas e encorajadoras incentivaram meu crescimento profissional e pessoal. Obrigado por acreditar na minha capacidade, por estar sempre disponível para esclarecer minhas dúvidas e compartilhar sua expertise de forma bastante generosa.

Gostaria de expressar minha gratidão ao nosso grupo de pesquisa, principalmente a Poli, Carlinho, Ana, Samuel e Daniel. Trabalhar ao lado de cada um foi uma experiência enriquecedora. As trocas de conhecimento, as discussões construtivas e o apoio mútuo nos momentos desafiadores foram essenciais para a minha formação. Cada membro contribuiu de forma única, tornando nossa pesquisa mais rica e abrangente. Sou grato por fazer parte de um grupo tão excepcional e por tudo que aprendi com cada um de vocês.

Aos meus mentores e amigos da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Prof. Dr. Bruno Baeta, Prof. Dr. Diego e Prof. Dr. Adilson, meus sinceros agradecimentos por ter compartilhado comigo seus conhecimentos e seu entusiasmo pela Química nos anos de UFOP. Além de excelentes educadores, vocês se tornaram verdadeiros amigos, sempre prontos a oferecer orientação e incentivar meu crescimento. A confiança que depositaram em mim foi fundamental para chegar até aqui. Agradeço também à República Ludus, principalmente Arueira, Diobeto,

Pagode, Paulo, Jeferson, Dois, Calangueira, Baiano e Caio, que foram parceiros durante toda a graduação.

Às maravilhosas pessoas que tive a oportunidade de conhecer no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG): Regiane Rios, Ingrid Fernandes, Hudson Bicalho, Fábio Delolo, Gustavo Gomes, Leandro Duarte, Ana Luiza Querino, Glaucimar Resende, Jaime dos Santos e Lida Arias. Compartilhar essa jornada com cada um de vocês foi um presente inestimável. Nossos encontros nos corredores do laboratório e os momentos de descontração criaram memórias que levarei para sempre. Aprendi com cada um, cresci como indivíduo e agradeço por ter conhecido vocês. Agradeço também os amigos/família que me proporcionaram ótimos momentos em de Belo Horizonte, em especial, Gabriela Campos, Marcela Fiuza, Igor Crego e Luiza Mendes.

À medida que concluo esta jornada de doutorado, é impossível não expressar minha profunda gratidão ao Prof. Klaus e ao seu grupo de pesquisa do Laboratório de Ressonância Paramagnética Eletrônica do Departamento de Física da UFMG, em especial aos ex-alunos Henrique, Dani, Bruno e Daniel. Eles tiveram um grande peso na minha formação como pesquisador pois além de não hesitar em me ajudar, ainda tiveram a paciência de ensinar essa técnica tão fantástica que é a Ressonância Paramagnética Eletrônica. Sem dúvida, os laços que construímos vão além das atividades acadêmicas, são verdadeiras amizades. Obrigado por fazerem parte dessa incrível jornada e espero que nossas amizades perdurem para além das fronteiras do doutorado.

Gostaria de agradecer imensamente à Prof. Angelika Brückner pela oportunidade de única de trabalhar no Departamento de Espectroscopia In Situ do Leibniz Institut für Katalyse (LIKAT, Rostock – Alemanha), ao Dr. Jabor Rabeah pela sua supervisão tão atenciosa e seus generosos ensinamentos e ao próprio LIKAT por financiar 6 meses adicionais da minha pesquisa no Instituto. Aos meus amigos Evaristo Salaya, Hilário Huerta, Rodrigo Llanos, Phong Dam, Gustavo Alvarez, Mirjam Schröder, Dr. Elizaveta Fedorova, Aleksandr Fedorov, Constanza Terazzi, Pierre Fablet, Meghna Gaikwad, Neha Kumari, Jan Tönjes e Hendrik Kempf, pessoas que fizeram do meu tempo em Rostock uma experiência incrível. Além disso, sou grato à Amanda Giroto, Ingrid Fernandes, Fabiana Santana, Jéssica Ariane e André Esteves, amigos brasileiros que conheci/reencontrei na Alemanha durante o estágio sanduíche que foram fundamentais para tornar esse período um dos melhores da minha vida.

Minha profunda gratidão à secretaria e colegiado do programa de Pós-Graduação em Química, aos professores e funcionários do Departamento de Química da UFMG por contribuir para o meu crescimento pessoal e profissional. Ao Laboratório de Caracterização e Processamento de Nanomateriais e ao Centro de Microscopia da UFMG por disponibilizar sua excelente infraestrutura para o desenvolvimento da presente tese. À CAPES pela bolsa de estudos de doutorado no Brasil e ao programa PrInt UFMG, pertencente à CAPES, pela concessão da bolsa de doutorado Sanduíche no LIKAT (processo 88887.684009/2022-00).

Enfim, a todos que contribuíram de forma direta ou indireta na minha jornada até aqui.

[...] I, I'm a new day rising

I'm a brand new sky

To hang the stars upon tonight

But I, I'm a little divided

Do I stay or run away

And leave it all behind?

...

It's times like these you learn to live again

It's times like these you give and give again

It's times like these you learn to love again

It's times like these time and time again

Times Like These

Foo Fighters

RESUMO

Semicondutores a base de óxido de nióbio vem ganhando visibilidade no campo da fotocatalise heterogênea devido à sua ótima capacidade de promover transformações redox e versatilidade de síntese. Nessa tese foram abordados processos fotocatalíticos seletivos sob radiação UV ou Visível jamais realizados com fotocatalisadores contendo nióbio. Em um dos estudos foi descoberto que o ácido nióbico comercial (chamado de HY-340), produzido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), possui a especial habilidade de reduzir o ácido levulínico (AL) à γ -valerolactona (GVL), uma molécula plataforma de biomassa lignocelulósica de alto valor agregado. Essa conversão foi observada na ausência de co-catalisadores (metais nobres) ou aditivos, somente usando etanol como *hole scavenger* e radiação UV. Em longos tempos de reação, observou-se que os subprodutos do AL inicialmente detectados eram também transformados em GVL, ao fim de 72h consecutivas de reação o valor de seletividade atingiu 44,7 %. A fim de investigar a melhoria na redução do AL por meio da mudança estrutural, o ácido nióbico foi tratado termicamente nas temperaturas de 200, 400 e 600 °C. A melhor performance foi obtida para o material sintetizado a 600 °C, chamado de H3. Vacâncias de oxigênio foram criadas nesse óxido de nióbio substituindo a atmosfera ambiente estática por um fluxo de H₂ (10% em N₂), esses defeitos aumentaram a conversão de 36,4% para 43,5% sem a perda seletividade. Os estudos supracitados sobre a conversão do AL são os pioneiros no uso de óxidos de nióbio puro para a redução seletiva de compostos orgânicos. Para destacar a versatilidade do nióbio em aplicações tecnológicas de relevância social, um tecido fotoativo à base de policaprolactona (polímero biodegradável) contendo partículas de óxido de nióbio na forma de niobato de ferro foi projetado para a degradação de organofosforados, nesse caso o agudamente tóxico Paraoxon Metil foi usado como modelo. Os resultados mostraram que em 48h de exposição à luz o tecido elimina 94,5% do Metil Paraoxon, convertendo-o até em ácido fosfórico, composto contendo fósforo de menor toxicidade. Combinar o uso tecnológico do Nb para valorização da biomassa lignocelulósica e a degradação de compostos organofosforados é de fundamental importância para o Brasil, uma vez que o país detém as maiores reservas de nióbio do mundo, assim como é destaque no mercado mundial na produção de insumos agrícolas e conseqüentemente da biomassa lignocelulósica.

Palavras-chave: fotocatalise; óxidos de nióbio; conversão de biomassa lignocelulósica; degradação de organofosforados;

ABSTRACT

Niobium oxide-based semiconductors have attracted attention in the field of heterogeneous photocatalysis due to their excellent ability to promote redox transformations and synthesis versatility. In this theses, selective processes under UV or Visible radiation, never performed before with niobium photocatalysts, were investigated. In one of the cases it was discovered that commercial niobic acid (called HY-340), produced by Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), has a special ability to reduce levulinic acid (LA) to γ -valerolactone (GVL), a high value-added lignocellulosic biomass molecule. This conversion was observed in the absence of co-catalysts (noble metals) or additives, only using ethanol as a hole scavenger and UV radiation. In long reaction times, it was observed that the LA by-products initially detected were also transformed into GVL, after 72 consecutive hours of reaction the selectivity reached 44.7%, a formidable result using an amorphous solid as photocatalyst. In order to investigate the improvement in LA reduction through structural modifications, niobic acid was thermally treated at temperatures of 200, 400 and 600 °C. The best performance was achieved for the material synthesized at 600 °C, called H3. Oxygen vacancies were created in this niobium oxide just by changing the static air atmosphere to a H₂ flow (10% in N₂), these defects increased the conversion from 36.4% to 43.5% without losing selectivity. The aforementioned studies about LA conversion were the pioneers on the use of pure niobium oxides for the selective reduction of organic compounds. To highlight the versatility of niobium in social concern technological applications, a photoactive fabric based on polycaprolactone (biodegradable polymer) containing iron niobate particles was designed for the degradation of organophosphates, in this case the acutely toxic Methyl Paraoxon was used as a model. The results showed that in 48 hours of exposure to light, the fabric eliminates 94.5% of Methyl Paraoxon, converting it even into phosphoric acid, less toxic phosphorus compound. Combining the technological use of Nb to add value to lignocellulosic biomass derivatives and the destruction of organophosphate compounds is quite importance for Brazil, since the country has the largest reserves of niobium in the world, as well as it is prominent in the world market of agricultural feedstock and consequently the lignocellulosic biomass.

Keywords: photocatalysis; niobium oxides; conversion of lignocellulosic biomass; degradation of organophosphates;

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** (a) Esquema representando a célula fotoeletroquímica utilizada no experimento de Fujishima e Honda, FONTE: adaptado da literatura¹⁰; e (b) produção científica ao longo dos anos, não acumulada, referente ao termo “photocatalysis” obtida na base de dados Science Direct¹¹. 27
- Figura 2.** Representação do espectro eletromagnético mostrando a faixa de energia em que os processos fotocatalíticos ocorrem e a sua relação com frequência (ν) e comprimento de onda (λ). FONTE: Adaptado da My NASA data¹⁴. 28
- Figura 3.** (a) Alguns fotocatalisadores homogêneos comuns que operam com longos tempos de vida no estado excitado para as transformações redox e o tempo de vida do seu estado excitado (τ) observado em acetonitrila e à temperatura ambiente e (b) exemplo do uso do mecanismo LMCT na fotocatalise homogênea. FONTE: Adaptação da literatura.^{15,18}. 29
- Figura 4.** (a) Diagrama mostrando a formação dos orbitais ligantes e antiligantes a medida que o número de átomos aumenta no sistema, até o caso do sólido (b) esquema simplificado de bandas nos sólidos isolantes semicondutores e condutores (c) mecanismo fotocatalítico geral para uma partícula semicondutora (d) limites de energia da BC e BV de alguns semicondutores empregados literatura da fotocatalise heterogênea e exemplos de potenciais redox em pH = 7 vs EPH. FONTE: Adaptado da literatura.^{22,29} 32
- Figura 5.** Linha do tempo desde o descobrimento do Nióbio (batizado inicialmente de Columbio) até a fundação Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, maior empresa do planeta na extração e beneficiamento desse elemento..... 33
- Figura 6.** Esquema mostrando a variação estrutural em função da temperatura a partir do óxido de nióbio amorfo..... 35
- Figura 7.** (a) Corantes mais usados no estudo da atividade fotocatalítica do Nb₂O₅ e seus derivados (b) *band gap*, potenciais eletroquímicos da BV e BC e os potenciais redox dos principais radicais produzidos em água responsáveis pela degradação da matéria orgânica. FONTE: Adaptação da literatura^{69,70} 37
- Figura 8.** (a) Aparato de um dos primeiros experimentos usando Nb₂O₅ como fotocatalisador para a oxidação do 2-Propanol (b) mecanismo da reação. FONTE: Adaptado da Literatura⁷¹.

Figura 9. Esquema destacando visualmente os exemplos de reações discutidos na sessão de sensibilização.....	42
Figura 10. Modelo 2D representando a rede do Nb ₂ O ₅ na presença de um elemento dopante (Ce) e vacância de oxigênio (Vo), também destacando a absorção no visível causada por essas impurezas/defeitos.....	43
Figura 11. Ilustração de uma heterojunção formada entre g-C ₃ N ₄ e Nb ₂ O ₅ mostrando o sentido da migração de cargas entre a estruturas sob luz. Fonte: Adaptado da literatura ¹⁰¹	45
Figura 12. Ilustração da redução fotocatalítica do fenilacetileno à estireno por meio de partículas de Pt na superfície do óxido de nióbio. A imagem destaca a migração dos elétrons do semiconductor para a nanopartícula. Fonte: adaptado da literatura. ¹¹⁰	47
Figura 13. (a) Esquema representando as frações da biomassa lignocelulósica, celulose, hemicelulose e lignina e (b) formação da GVL a partir do ácido levulínico.....	50
Figura 14. Caracterizações das propriedades estruturais e texturais do ácido nióbico (HY-340) (a) Função Kubelka-Munk e Tauc Plot obtidos do espectro de reflectância difusa (b) difratograma de raios X e padrão de difração de elétrons por área selecionada (c) espectro Raman e (d) curva de adsorção/dessorção de N ₂ a 77 K e curva de distribuição de poro obtida pelo método BJH.	56
Figura 15. (a) Mudança de cor da suspensão no sistema em estudo causado pela radiação UV e a descoloração causada pelo O ₂ quando o reator é aberto (b) resultados de conversão do AL e seletividade para GVL e AGV nas reações de 24h sob UV em etanol e isopropanol. Destacando que os ensaios com “+ 48h” as suspensões ficaram adicionais 48h sob agitação no escuro após cessar o UV.....	58
Figura 16. Curvas cinéticas da formação de (a) GVL, (b) AGV, (c) HHD, (d) LE e (e) mecanismo fotocatalítico de formação do HHD a partir de etanol AL.	59
Figura 17. Conversão do AL e seletividade dos principais produtos gerados nas três reações sequenciais de 24h sob UV.....	60
Figura 18. (a) Análise cromatográfica do teste de 72h consecutivas de UV evidenciando os novos produtos (obtido com os novos parâmetros de análise, menor Split e menor taxa de aquecimento) e (b) cromatograma de uma reação destacando os principais picos: 1. acetaldeído, 2. etanol, 3. 2,3 butanediol, 4 GVL, 5 LE, 6 HHD, 7 AL e 8 AGV.	62

Figura 19. Espectros de RPE obtidos a 4 K para o ácido nióbio (a) sólido na ausência de solvente e (b) sólido na presença de etanol em atmosfera de N ₂	64
Figura 20. Espectros de RPE experimentais e simulados obtidos dos testes de armadilha de spin usando (a) PBN e (b) DMPO; (c) esquema esboçando a formação dos adutos de spin detectados por esses testes e (d) titulação pulsada de O ₂ com imagens da mudança gradual de coloração do ácido nióbio.	67
Figura 21. Mecanismo geral da conversão do AL em GVL durante o processo de fotocatalítico por acumulação de elétrons.	68
Figura 22. Caracterizações dos óxidos de nióbio estudados no capítulo: (a) difratograma de raios-X, (b) análise de PDF obtida do DRX (c) isothermas de adsorção/dessorção de N ₂ à 77 K e (d) espectro de infravermelho médio.	76
Figura 23. Resultados dos ensaios fotocatalíticos para H0, H1, H2 e H3 (a) conversão do AL e (b) seletividade para produtos de redução do AL.....	77
Figura 24. (a) Esquema representando a formação de vacâncias de oxigênio na estrutura do Nb ₂ O ₅ , (b) diferença entre as cores do H3 e H3Vo, (c) espectro de reflectância difusa desses dois materiais e (d) Espectros de RPE obtidos a 10 K para H3 (linha preta sólida), H3Vo (linha rosa sólida) e H3Vo sob irradiação UV (linha lilás pontilhada).....	80
Figura 25. (a) Perfil de DRX para H3 e H3Vo e os padrões cristalográficos TT e T do Nb ₂ O ₅ (b) e (c) fase TT ao longo do eixo b e c, respectivamente; (d) e (e) fase T ao longo do eixo b e c, respectivamente. Refinamento Rietveld para (f) H3 e (g) H3Vo.	81
Figura 26. Imagens de MET de (a) H3 e (b) H3Vo, Imagens de MET de alta resolução para (c) H3 e (d) H3Vo obtidas usando o filtro de Wiener e (e) e (f) DEAS das amostras H3 e H3Vo, respectivamente.	83
Figura 27. Comparação da atividade fotocatalítica do H3 e H3Vo (a) conversão e (b) seletividade.....	85
Figura 28. Espectros experimentais e simulações para (a) PBN, (b) DMPO e as cinéticas de evolução dos adutos de spin etoxi (c) e (d) hidroperoxila para H3 e H3Vo.....	87
Figura 29. Avaliação do tipo de radiação usado na (a) conversão e (b) seletividade para H3Vo.	
	88
Figura 30. (a) Difratograma de raios-X, (b) espectro Raman e (c) espectro Mössbauer do material NbOFe. Adicionar mais coisas nessa Figura como a difração de elétrons.....	96

Figura 32. Termograma para NbOFe, (b) espectros de reflectância difusa para NbOFe NbOFe-NF e PCL, (c) Tauc Plot para obtenção do valor de band gap (indireto) e (d) diferença de cor entre a fibra de PCL sem e com as partículas (NbOFe-NF).....	99
Figura 33. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para (a) PCL, (b) e (c) NbOFe-NF; e (d) imagens destacando o mapeamento químico por EDS e o gradiente químico pela detecção dos elétrons retroespalhados (BSE).	100
Figura 34. (a) Cromatogramas na faixa de tempo de retenção próxima ao PM para o padrão, ensaios fotocatalíticos e experimentos controle, e (b) diagrama de energia vs distância evidenciando a interação do grupo fosforila do PM com a superfície do NbOFe.....	101
Figura 35. (a) Cromatograma de 24h mostrando todos os produtos detectados por CG-EM oriundos da degradação do PM e PCL (b) distribuição de produtos fosforados encontrados em 24h e 48h de iluminação (c) espectros RPE experimental para os adutos produzidos por NbOFe em solução aquosa de DMPO.....	104
Figura A1. Arranjo usado para a reação de fotorredução do ácido levulínico à GVL do Capítulo II. É possível observar a diferença de cor da suspensão no reator de quartzo de 30 mL antes e após a iluminação.	124
Figura A2. Imagens de MEV (a), (b) e MET (c), (d) do ácido nióbio com menor e maior magnificação.....	124
Figura A3. (a) Diferença de cor antes e após a irradiação do sistema contendo etanol e ácido levulínico e (b) gradiente de cor ao longo do tempo após a remoção da tampa do reator, mostrando visualmente a captura dos elétrons acumulados pelo oxigênio atmosférico.	125
Figura A4. Espectros de massas dos compostos (a) AL, (b) HHD, (c) LE, (d) LE reduzido, (e) HHD reduzido.	126
Figura A5. (a) montagem para os ensaios fotocatalíticos do Capítulo III e (b) diferença das cores de H3 e H2 após 16h sob radiação UV. A cor da suspensão do material H2 é semelhante à de H1 e H0.	126
Figura A6. Espectro de emissão do LED branco (emissão somente no visível) usado nos testes fotocatalíticos do H3Vo no Capítulo III e para NbOFe-NF no Capítulo IV.	127
Figura A7. Espectros de reflectância difusa para H0, H1, H2 e H3.....	127

Figura A8. Espectros de EFX de alta resolução da faixa de energia dos elétrons ejetados dos orbitais 3d pertencentes ao Nb e 1s pertencentes ao O dos materiais H3Vo (a), (b) e H3 (c), (d).

128

Figura A9. Espectros obtidos iluminando H3Vo nos agentes de captura de spin (a) DMPO e (b) PBN..... 128

Figura A10. Reação geral de derivatização com MSTFA para compostos orgânicos portando o grupo funcional hidroxila. 129

Figura 11. Esquema de inibição irreversível pelo Paraoxon Metil no sítio de Serina na estrutura da acetilcolinesterase. 129

Figura A12. Espectro de Infravermelho obtido para o material NbOFe. 129

Figura B1. (a) Espectros UV-Vis mostrando a mudança de cor da solução quando complexo de titanila com H₂O₂ é formado, (b) avaliação do efeito da produção de H₂O₂ quando o NB está presente no meio reacional, (c) curva cinética da concentração de peróxido de hidrogênio ao longo do tempo e (d) efeito da adição de NB na produção de H₂O₂ no tempo de 2h. . 136

Figura B2. (a) espectros de RPE do g-C₃N₄ em AB mostrando a resposta eletrônica do material sob iluminação visível em diferentes atmosferas e adicionando NB, (b) espectros obtidos após 48min iluminando constantemente os sistemas contendo g-C₃N₄, AB e NB em Ar e O₂ (c) espectros experimentais e simulados das linhas adicionais dos espectros da letra (b) e (d) espectros experimentais e simulados obtido a partir do ensaio de armadilha de spin usando o reagente DMPO. 138

Figura B3. (a) espectros de RMN de ¹H do g-C₃N₄ com NB adsorvido e NB puro (b) espectros de RMN de ¹³C do g-C₃N₄ com NB adsorvido e NB puro (c) espectros de RMN de ¹³C para adamantano e adamantano misturado com g-C₃N₄. 139

Figura B4. (a) Função Kubelka-Munk do PHI(Na), (b) termograma do PHI(Na), (c) espectro de IV PHI(Na) (d) difratogramas de raios-X do PHI(Na) e os outros fotocatalisadores sintetizados pela troca catiônica. 145

Figura B5. (a) Comparação da atividade fotocatalítica dos diferentes fotocatalisadores em 2h de reação (b) Razão do rendimento de DFF (%) pela quantidade de metal (% m/m) inserida na estrutura em função da quantidade de metal inserido na estrutura (c) Testes fotocatalíticos em diferentes solventes (d) Efeito da variação do pH (valor inicial) na performance da reação.

147

Figura B6. (a) Curvas cinéticas da conversão fotocatalítica do HMF à DFF e FFAC, (b) Avaliação da variação da performance em diferentes meios, Arg ao invés de O₂, NB em Arg como acceptor de elétrons e EtOH como doador de elétrons, (c) Resultados em 2h de reação em diferentes concentrações HMF (d) Taxa de produção normalizada pela massa em 2h de reação nas concentrações do ensaio anterior..... 149

Figura B7. (a) Espectros de RPE resolvido no tempo para PHI(Na) e (b) PHI(Fe) 0.1% adquiridos em 10 min de iluminação e 10 minutos no escuro (após iluminação) (c) razão entre as intensidade dos espectros no escuro pelo último espectro obtido durante iluminação, ao longo do tempo (d) espectros de RPE numa ampla faixa de campo magnético das PHI contendo Fe em diferentes concentrações. 150

Figura B8. (a) Ensaio de armadilha de spin usando DMPO em solução aquosa de HMF para PHI(Na) e PHI(Fe) 0.1%, (b) Simulação dos espectros experimentais obtidos dos testes de armadilha de spin (c) teste de armadilha de spin em meio aquoso em atmosfera de argônio (d) sinais experimentais e simulados dos testes de armadilha de spin obtidos em acetonitrila.

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Principais aplicações de materiais a base de Nb₂O₅ para reações fotocatalisadas visando um produto orgânico específico..... 39
- Tabela 2.** Temperatura de calcinação de cada fotocatalisador. A rampa de aquecimento foi de 10 °C.min⁻¹ e quando a temperatura desejada foi atingida o forno permaneceu nela por 3h.
71
- Tabela 3.** Comparação da atividade dos óxidos de nióbio na redução do AL (rendimento total), com (N₂) e sem a etapa de remoção de oxigênio molecular (O₂)..... 78
- Tabela 4.** Resultados obtidos dos espectros de EFX dos materiais H3 e H3Vo..... 84
- Tabela 5.** Espécies superficiais encontradas pela deconvolução dos picos do espectro e suas composições atômicas (%) 97
- Tabela A1.** Parâmetros obtidos por meio do refinamento Rietveld dos materiais H3 e H3Vo.
130
- Tabela B1.** Comparação da quantidade de metal teórica e experimental (obtida por ICP-OES).
145

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BV – Banda de Valência

BC – Banda de Condução

EPH – Eletrodo padrão de hidrogênio

CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração

HOMO - Iniciais em inglês de *Highest Occupied Molecular Orbitals*

LUMO - Iniciais em inglês de *Lowest Unoccupied Molecular Orbitals*

A – Aceptor de elétrons

D - Doador de elétrons

h^+ - Buracos fotogerados

e^- - Elétrons fotogerados

HY-340 – Ácido nióbio ou óxido de nióbio hidratado comercial vendido pela CBMM

NHPI – Abreviação do nome do composto em inglês *N-Hydroxyphthalimide*

PINO - Abreviação do nome do composto em inglês phthalimide-N-oxyl

TEMPO⁺PF₆⁻ - Abreviação em inglês do sal 2,2,6,6-tetrametilpiperidino-1-oxoamônio hexafluorofosfato

HMF – Abreviação do nome do composto 5-hidroximetil-2-furfuraldeído

DFF – Abreviação do nome do composto 2,5 diformilfurano

Vo – Vacâncias de Oxigênio

AL – Ácido Levulínico

GVL - γ -valerolactona

AGV - Ácido γ -hidroxi valérico

MPV – Reação Meerwein-Ponndorf-Verley

IsoOH – Isopropanol

EtOH - Etanol

LE – Levulinato de Etila

HHD - 6-hidroxi heptano 2,5-diona

ERD - Espectroscopia por reflectância difusa

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

CG-EM – Cromatografia a gás acoplada à técnica de espectrometria de massas

RPE – Ressonância Paramagnética Eletrônica

PBN – Abreviação adaptada do nome *N-tert-butyl- α -phenyl nitron*

DMPO – Abreviação adaptada do nome *5,5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide*

DMPO-Ox – Produto de oxidação do DMPO

EFX – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X

MET-AR – Microscopia Eletrônica de transmissão de Alta Resolução

GLE - γ -hidroxi levulinato de etila

PCL – Abreviação de Policaprolactona

PM – Abreviação do organofosforado Paraoxon Metil

MSTFA - Metil-N-(trimetilsilil)trifluoroacetamida

EELS - Abreviação inglês de *Electron Energy Loss Spectroscopy*

EDS – Abreviação inglês de *Energy Dispersive Spectroscopy*

NB – Nitrobenzeno

TEMPOL – abreviação adaptada do nome em inglês *4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy*

PHI – Abreviação de Poli(hepatzina imida)

SUMÁRIO

CAPITULO I. A FOTOCATÁLISE E O NIÓBIO	26
1. INTRODUÇÃO GERAL	26
1.1. Breve histórico sobre a fotocatalise.....	26
1.2. A Energia do Fóton	27
1.3. Fotocatálise homogênea	28
1.4. Fotocatálise heterogênea.....	30
1.5. O Nióbio	32
1.5.1 Propriedades físico-químicas do Nb ₂ O ₅	34
1.6. Estado da arte sobre Nb ₂ O ₅ e seus derivados na fotocatalise	36
1.6.1. Degradação de corantes usando Nb ₂ O ₅	36
1.6.2 Reações fotocatalíticas empregando Nb ₂ O ₅ e seus derivados sob radiação UV para a oxidação seletiva.....	37
1.6.3. Fotoxidação na luz visível	40
1.6.3.1. Sensitização do Nb ₂ O ₅	40
1.6.3.2. Dopagem e introdução de defeitos	42
1.6.3.3. Heterojunção.....	44
1.6.4. Reações fotocatalíticas empregando Nb ₂ O ₅ e seus derivados para a redução seletiva	45
1.7. Conclusão	47
CAPITULO II. CONVERSÃO FOTOCATALÍTICA DO ÁCIDO LEVULÍNICO À γ -VALEROLACTONA EMPREGANDO O ÁCIDO NIÓBICO (HY-340) COMO SEMICONDUTOR E A TÉCNICA DE TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS ACUMULADOS	48
2.1. Introdução.....	48
2.2. Objetivos específicos.....	51
2.3. Materiais e métodos.....	51

2.3.1. Caracterizações físico-químicas do ácido nióbio.....	51
2.3.2. Reações fotocatalíticas	52
2.3.3. Caracterização do meio reacional.....	53
2.3.3.1. Análise da fração líquida	53
2.3.3.2. Análise dos gases gerados na cabeça do reator (<i>head space</i>).....	53
2.3.4. Investigação do mecanismo.....	53
2.3.4.1. Identificação dos radicais pela metodologia de captura de spin.....	53
2.3.4.2. Medidas de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) das amostras sólidas	54
2.3.4.3. Titulação qualitativa dos elétrons acumulados.....	54
2.4. Resultados e discussão.....	54
2.4.1. Caracterização do Ácido Nióbio.....	54
2.4.2. Fotocatálise do Ácido Levulínico.....	56
2.4.3. Investigação do mecanismo Fotocatalítico.....	63
2.5. Conclusão do capítulo	68
CAPITULO III. INFLUÊNCIA DA MODIFICAÇÃO ESTRUTURAL DO ÁCIDO NIÓBICO NA FOTORREDUÇÃO DO ÁCIDO LEVULÍNICO	70
3.1. Introdução.....	70
3.2. Objetivos específicos.....	71
3.3. Materiais e métodos.....	71
3.3.1 Preparo dos fotocatalisadores (óxidos de nióbio).....	71
3.3.2. Caracterização dos materiais	72
3.3.2.1 Caracterização geral	72
3.3.2.2 Caracterizações específicas	72
3.3.3. Avaliação da performance fotocatalítica dos óxidos de nióbio.....	73
3.3.4. Análise do meio reacional	73
3.3.5. Avaliação das espécies radicalares	73

3.4. Resultados e discussões	74
3.4.1. Caracterizações gerais	74
3.4.2. Comparação da atividade fotocatalítica parte I	76
3.4.3. Caracterizações específicas	78
3.4.4. Comparação da atividade fotocatalítica parte II	84
3.4.5. Investigação do mecanismo	85
3.5. Conclusão do Capítulo	88
CAPITULO IV. DESENVOLVIMENTO DE UM TECIDO FOTOCATALÍTICO BIODEGRADÁVEL A BASE DE NIOBATO DE FERRO E POLICAPROLACTONA PARA A DEGRADAÇÃO DE ORGANOFOSFORADOS	90
4.1. Introdução	90
4.2. Objetivos Específicos	91
4.3. Materiais e métodos	91
4.3.1. Síntese do niobato de ferro fotoativo (NbOFe)	91
4.3.2. Eletrofiação do tecido fotoativo (NbOFe-NF)	92
4.3.3. Caracterizações do material NbOFe	92
4.3.3. Caracterizações do tecido fotocatalítico material NbOFe-NF	93
4.3.4. Ensaio fotocatalítico	93
4.3.5. Preparação de amostra e injeção no CG-EM para a detecção dos produtos e conversão do Paraoxon Metil.	93
4.3.6. Cálculos teóricos	94
4.3.7. Ensaio de armadilha de spin	94
4.4. Resultados e discussão	95
4.4.1. Caracterizações	95
4.4.2. Degradação do Paraoxon Metil	100
4.4.3. Avaliação da fotodegradação do PM e investigação do mecanismo	102
4.5. Conclusão do Capítulo	105
5. CONCLUSÃO GERAL	106

REFERÊNCIAS	107
APÊNDICE I - INFORMAÇÕES SUPLEMENTARES	124
APÊNDICE II - ESTÁGIO SANDUÍCHE DESENVOLVIDO NO LEIBNIZ INSTITUT FÜR KATALYSE (LIKAT)	131
APÊNDICE III - PRODUÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA OBTIDAS AO LONGO DO DOUTORADO.....	154

CAPITULO I. A FOTOCATÁLISE E O NIÓBIO

1. INTRODUÇÃO GERAL

1.1. Breve histórico sobre a fotocatalise

A fotocatalise é geralmente descrita como a mudança da taxa de uma reação (ou a iniciação dela) pela ação da radiação pertencente ao espectro eletromagnético da região do ultravioleta, visível ou infravermelho¹. Para isso é necessário a presença de uma substância, chamada fotocatalisador, que atua na transformação dos compostos químicos presentes no meio reacional. Se o fotocatalisador está no mesmo estado físico que os reagentes ele é denominado homogêneo, caso contrário é chamado de heterogêneo. Moléculas orgânicas fotossensíveis, como os corantes, e os complexos de metais de transição em solução são o maior exemplo de fotocatalisadores homogêneos, enquanto que os sólidos semicondutores representam a fotocatalise heterogênea. Apesar dessa segmentação, a fotocatalise como um todo vem sendo bastante explorada devido ao vasto campo de aplicação associado à possibilidade de usar a luz solar, fonte virtualmente inesgotável de energia e abundante ao longo do globo, como gatilho desse processo físico-químico².

A ideia de que ciclos catalíticos poderiam ocorrer por meio da absorção de luz é relativamente recente. O termo “fotocatalise” foi introduzido em 1910 num livro escrito pelo russo J. Plotnikow³ e logo em seguida a palavra “fotocatalisador” foi dita na França em 1913 por Landau⁴. Nesse intervalo, os primeiros estudos fotocatalíticos foram publicados, mais precisamente em 1911 por Eibner⁵⁻⁷, onde foi reportado o efeito da descoloração de pigmentos (inclusive o azul da Prússia) utilizando o óxido de zinco (ZnO, semicondutor inorgânico) como material promotor de tais reações. Desde início até a primeira metade do século passado a fotocatalise não era muito difundida devido à má compreensão dos fenômenos envolvidos nesse tipo de reação. Na década de 60, um volume razoável de trabalhos abordando a eficiência dióxido de titânio (TiO₂) e os mecanismos por trás das transformações redox atraiu os olhares dos pesquisadores para esse tópico^{8,9}.

Somente a partir de 1972 a literatura da fotocatalise vem experimentando um crescimento exponencial⁸, nesse ano Fujishima e Honda publicaram na Nature a decomposição da água nos gases hidrogênio (H₂) e oxigênio (O₂) na luz visível¹⁰, num sistema fotoeletroquímico empregando TiO₂ como anodo e Platina (Pt) como catodo, como mostrado na Figura 1 (a). As mais de vinte e quatro mil citações atuais desse trabalho refletem sua enorme importância para

a comunidade científica e o crescimento exponencial dito anteriormente pode ser observado na Figura 1 (b), a qual foi obtida a partir da busca utilizando o termo “*photocatalysis*” na plataforma do Science Direct, pertencente a editora Elsevier. Atualmente a fotocatalise é vista como uma das técnicas mais promissoras para aplicações ambientais e uma alternativa para rotas sintéticas que demandam várias etapas devido ao seu apelo de usar a luz solar e por ser possível de realiza-la a temperatura e pressão ambientes.

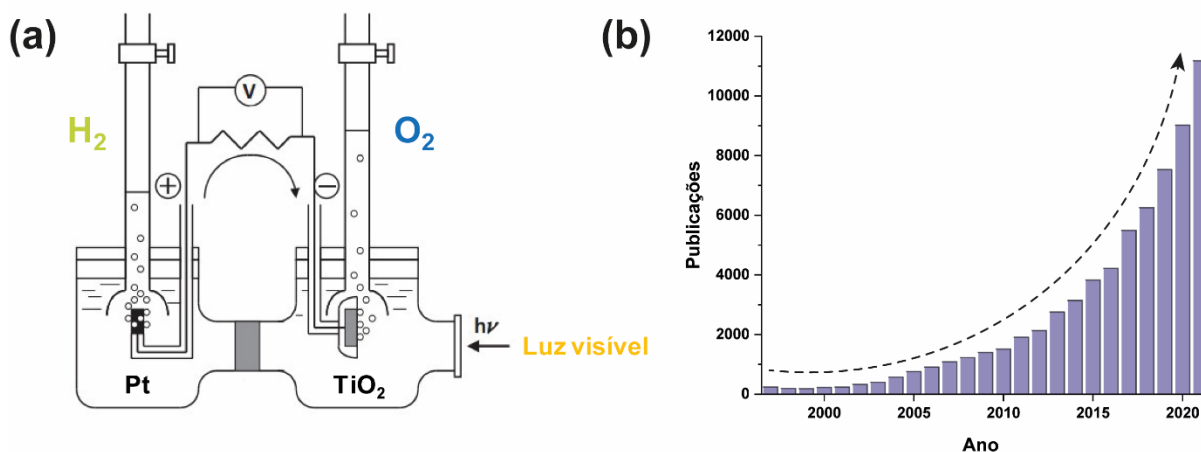


Figura 1. (a) Esquema representando a célula fotoeletroquímica utilizada no experimento de Fujishima e Honda, FONTE: adaptado da literatura¹⁰; e (b) produção científica ao longo dos anos, não acumulada, referente ao termo “*photocatalysis*” obtida na base de dados Science Direct¹¹.

1.2. A Energia do Fóton

A fotocatalise de um modo geral ocorre mediante a promoção do fotocatalisador do seu estado fundamental eletrônico para seu estado excitado. A excitação dos fotocatalisadores ocorre numa pequena parte do espectro eletromagnético representado pelas regiões do infravermelho, visível e ultravioleta (Figura 2). Essas três porções da radiação podem ser diferenciadas pela energia dos seus fótons. Tal energia é diretamente proporcional a frequência dos fótons (ν) ou inversamente ao seu comprimento de onda (λ) nas duas variações da equação de Planck, Equação 1 e 2^{12,13}. Inserindo valores de ν na Equação 1, ou valores λ na Equação 2, dos fótons pertencentes às regiões espectrais supracitadas (que são mostradas também na Figura 2), é possível constatar que a radiação ultravioleta possui maior energia, seguida do visível, enquanto que a região do infravermelho representa a região de menor energia nesse caso.

$$1) \quad \mathbf{E = h\nu}$$

$$2) \quad \mathbf{E = h \frac{c}{\lambda}}$$

Nessas equações h é a constante de Plank e seu valor é de $6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s e c é a velocidade de luz que é $3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹. A radiação absorvida pelos fotocatalisadores depende da natureza da molécula ou material utilizado e das condições reacionais. Os fenômenos por trás dos processos fotocatalíticos (ambos homogêneo e heterogêneo) serão descritos nos seguintes tópicos.

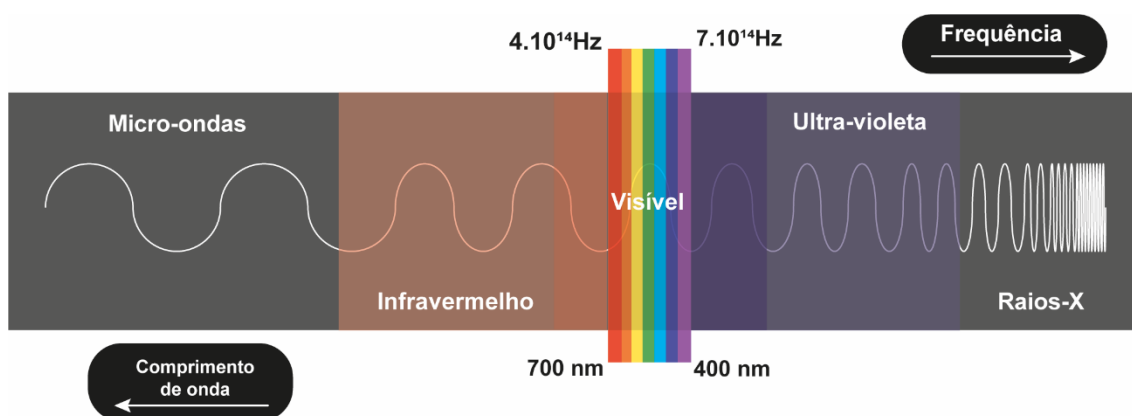


Figura 2. Representação do espectro eletromagnético mostrando a faixa de energia em que os processos fotocatalíticos ocorrem e a sua relação com frequência (ν) e comprimento de onda (λ). FONTE: Adaptado da My NASA data¹⁴.

1.3. Fotocatálise homogênea

A fotocatalise homogênea acontece quando o fotocatalisador está na mesma fase que os reagentes, esse sistema geralmente é representado como uma solução onde todos os componentes do sistema estão totalmente dissolvidos. Grande parte dos processos fotocatalíticos homogêneos ocorre quando a molécula ou complexo absorve um fóton com energia adequada para realizar a transição do elétron do orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO, acrônimo do inglês *highest occupied molecular orbital*) para o orbital molecular não ocupado de menor energia (LUMO, acrônimo do inglês *lowest unoccupied molecular orbital*). Se o estado excitado for suficientemente longo permitindo transferências de carga (ou reações de oxirredução) com os compostos do meio, a fotocatalise possivelmente irá ocorrer¹⁵. Alguns fotocatalisadores homogêneos são mostrados na Figura 3 (a) com seus respectivos tempos de vida no seu estado excitado (τ). Além disso, o complexo ou a molécula devem possuir potenciais eletroquímicos coerentes com a oxirredução dos substratos em questão, ou seja, o HOMO no estado excitado deve possuir um potencial mais positivo que o substrato doador de elétrons (D) e o LUMO portando um elétron deve possuir um potencial

mais negativo para que essa carga seja transferida para o aceptor de elétrons (A)^{16,17}. É necessário ter bastante atenção em relação aos potenciais eletroquímicos e ao tempo de vida no estado excitado, pois seus valores são dependentes do solvente e dos componentes adicionados no meio reacional. Normalmente, esses valores são obtidos em acetonitrila, solvente bastante usado nos estudos fotocatalíticos homogêneos¹⁵.

Uma outra estratégia é o uso de radicais oriundos das transições de carga do ligante para o metal (LMCT, do inglês *ligand to metal charge transfer*) para promover reações^{18,19}. Um exemplo de reação que ocorre a partir da LMCT é mostrado na Figura 3 (b). Nesse sistema o complexo absorve luz clivando a ligação M-L, o metal reduz seu estado de oxidação e uma espécie radicalar é formada. No caso destacado há a formação da espécie Cl[•] que catalisa a ciclização do substrato. Tais radicais normalmente abstraem hidrogênio das moléculas orgânicas favorecendo a sequência de processos radiculares^{20,21}. Essa transformação fotocatalisada é vantajosa pois não é necessário um longo tempo de vida do estado excitado nem ter os potenciais adequados para as transformações redox¹⁸. Apesar do valor da fotocatalise homogênea para síntese orgânica, os óxidos de nióbio são classificados como sólidos semicondutores, assim as posteriores discussões serão focadas na fotocatalise heterogênea.

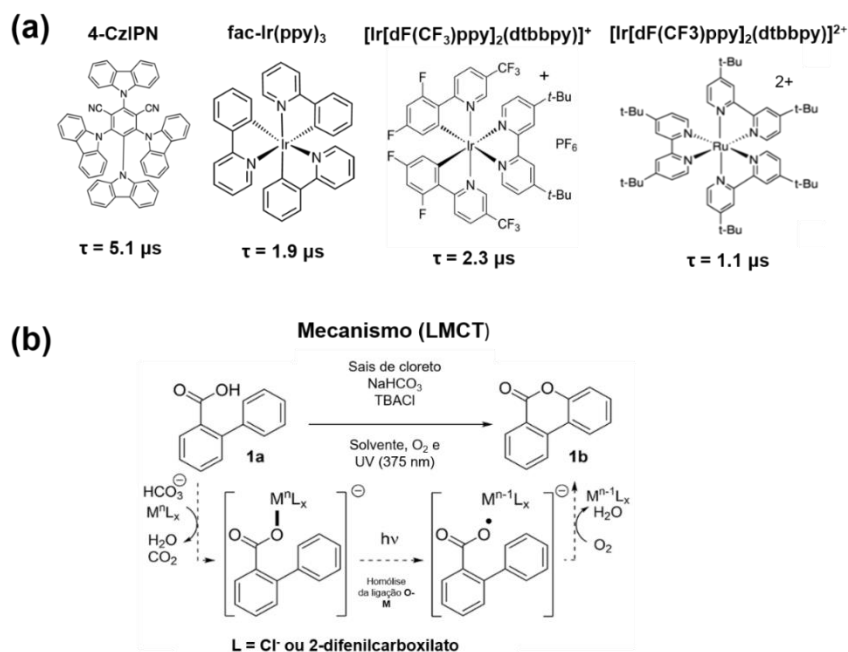


Figura 3. (a) Alguns fotocatalisadores homogêneos comuns que operam com longos tempos de vida no estado excitado para as transformações redox e o tempo de vida do seu estado excitado (τ) observado em acetonitrila e à temperatura ambiente e (b) exemplo do uso do mecanismo LMCT na fotocatalise homogênea. FONTE: Adaptação da literatura.^{15,18}

1.4. Fotocatálise heterogênea

Na fotocatalise heterogênea o fotocatalisador está numa fase diferente que o substrato da reação, sistemas líquidos contendo sólidos em suspensão são o tipo de meio reacional mais comum reportado na literatura. Para entender o mecanismo geral da fotocatalise heterogênea é necessário lembrar alguns conceitos básicos da química do estado sólido. Quando uma ligação química é formada pelo entrelaçamento de dois orbitais atômicos, dois orbitais moleculares são produzidos, um ligante e um antiligante (e.g., HOMO e LUMO, respectivamente). Se adicionamos cada vez mais átomos à estrutura, novos orbitais ligantes (contendo elétrons) e antiligantes (vazios) são adicionados ao sistema, até chegar um ponto em que a estrutura possui um número tão grande orbitais ligantes e antiligantes, que devido à diferença infinitesimal de energia entre eles os conjuntos de orbitais se tornam contínuos de energia denominados de bandas²² (veja na Figura 4 (a)). Nos sólidos (imensa quantidade de átomos), a banda de valência (BV) representa o conjunto dos numerosos orbitais de caráter ligante, ao passo que a banda de condução (BC) representa o conjunto de orbitais não ligantes. Se essas duas bandas não são energeticamente separadas entre si por uma barreira (chamada de *band gap*), ou seja, a energia para fazer com que um elétron da BV migre para a BC for praticamente nula, o material é chamado de condutor e os elétrons podem fluir livremente por essas bandas. Caso a separação energética for muito grande, ele é denominado isolante. Por outro lado, se ele possuir uma barreira energética for compatível com a energia dos fótons das regiões espectrais do infravermelho, visível ou ultravioleta, ele é chamado de semiconductor e é nesse tipo de material que a fotocatalise heterogênea ocorre. A representação da diferença de separação energética das bandas está ilustrada na Figura 4 (b). Quando o semiconductor absorve um fóton com energia igual ou superior a do seu *band gap*, o elétron (e^-) salta da BV para BC e um buraco (h^+ , do inglês *hole*), ou vacância eletrônica, é deixada na BV. Se essas cargas fotogeradas, par e^-/h^+ , atingir a superfície do sólido, elas podem promover reações redox, o e^- reduz um aceptor (A) de elétrons enquanto o h^+ oxida um doador de elétrons (D), como mostrado na Figura 4 (c)²³.

Por mais direto que pareça o meio de ação da fotocatalise, grande parte das cargas fotogeradas se recombinam, liberando a energia na forma de fóton ou calor²⁴. Portanto, no campo da fotocatalise heterogênea se encontra diversos trabalhos focados na modificação de materiais para diminuir a taxa de recombinação dessas cargas fotogeradas^{13,24,25}. Um outro fator importante para o caráter sustentável e comercial da fotocatalise heterogênea, é o valor do *band gap*, que dita a energia mínima dos fótons absorvidos pelo semiconductor capazes de iniciar o

ciclo fotocatalítico. A maior parte da radiação que chega na superfície terrestre pertence à radiação visível e para que possamos aproveitar ela nos processos fotocatalíticos os semicondutores empregados devem possuir um *band gap* coerente com esses fótons^{26,27}. Além disso, analogamente à fotocatalise homogênea, para que as transformações redox ocorram no caso dos semicondutores a BV deve possuir um potencial eletroquímico mais positivo que o doador de elétrons e a BC deve possuir um potencial eletroquímico mais negativo que o receptor de elétrons. Os valores dos potenciais da BV e BC também variam de acordo com o meio reacional (solvente e pH, por exemplo)^{28,29}. A Figura 4 (d) mostra alguns semicondutores comuns na área da fotocatalise heterogênea, com seus valores de *band gap*, algumas reações de redução do CO₂ e a oxidação da H₂O em O₂ com seus potenciais calculados em pH = 7. Na figura em questão, os e⁻ da BC do Cu₂O conseguem reduzir o CO₂ em qualquer um dos produtos mostrados, porém os h⁺ da sua BV não possuem um poder de oxidação suficiente para converter a água em O₂, o inverso é válido para CdSe. Para que o ciclo fotocatalítico se sustente ambas as cargas fotogeradas devem ser consumidas, portanto é fundamental a escolha de um semicondutor com potenciais apropriados para as reações desejadas. Os potenciais eletroquímicos das bandas podem ser estimados por medidas espectroscópicas e eletroquímicas³⁰, mas esses métodos não serão discutidos aqui. Apesar da importância dos potenciais das bandas e da oxirredução substrato, muitos trabalhos publicados principalmente na área de síntese orgânica fotocatalítica não reportam esses valores³¹, somente é avaliado se o produto foi gerado no fim do experimento.

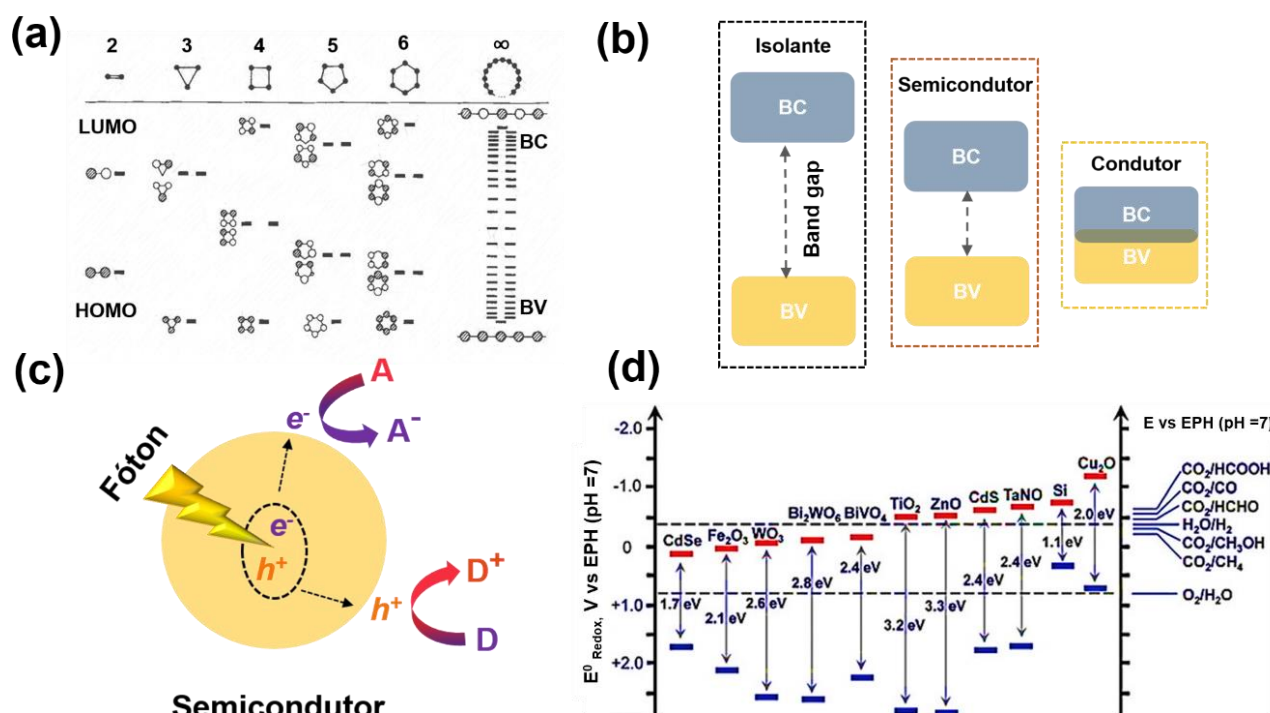


Figura 4. (a) Diagrama mostrando a formação dos orbitais ligantes e antiligantes a medida que o número de átomos aumenta no sistema, até o caso do sólido (b) esquema simplificado de bandas nos sólidos isolantes semicondutores e condutores (c) mecanismo fotocatalítico geral para uma partícula semicondutora (d) limites de energia da BC e BV de alguns semicondutores empregados literatura da fotocatalise heterogênea e exemplos de potenciais redox em pH = 7 vs EPH. FONTE: Adaptado da literatura.^{22,29}

1.5. O Nióbio

Nióbio (Nb) é o elemento químico de massa atômica 92.90637(2) de número atômico igual a 41 pertencente a classe dos metais de transição e está localizado no grupo 5 da tabela periódica, compartilhando a mesma família com os elementos naturais Vanádio (V) e Tântalo (Ta). Foi inicialmente nomeado como Columbio em 1801 por Charles Hatchett³² e depois rebatizado como Nióbio por Heinrich Rose em 1844³³. Charles Hatchett foi o responsável por distinguir esse metal do Tântalo, no entanto, como eles possuem propriedades físico-químicas muito semelhantes, Hatchett não conseguiu isolar o Nb da matriz mineral, tal feito foi realizado por Heinrich Rose. A dificuldade de separar o Nb do Ta na época era tão grande que o químico inglês William Hyde Wollaston em 1809 ao analisar os minerais Columbita e Tantalita (Ambos contendo Nb e Ta) concluiu erroneamente que em ambas amostras eram compostas basicamente por óxido de Tântalo e que não havia a presença de um novo elemento³⁴. O nome Columbio foi dado em homenagem figura poética feminina que representa a personificação dos EUA, enquanto o Nióbio vem de Niobe, filha de Tântalo, rei na mitologia grega³⁵. Devido a indecisão, ambos os nomes foram mantidos até o ano de 1950, quando a IUPAC oficialmente determinou que o elemento de número atômico 41 se chamaria Nióbio^{34,36}.

O nióbio é encontrado naturalmente na forma de óxido e seu estado de oxidação mais estável é +5 e sua abundância, ao contrário do que se pensa, é relativamente alta, maior que de elementos como W, Mo, Co, Sn e Pb³⁴. Estima-se que a concentração de Nb no planeta é de 20 ppm, mas o fato das jazidas estarem concentradas em lugares específicos leva ao pensamento equivocado de que ele é um elemento raro. A maior jazida lavrável de Nb no mundo está no nosso país, mais especificamente na cidade de Araxá no estado de Minas Gerais. São cerca de 742 Mt a céu aberto de pirocloro, minério rico em óxido de nióbio (Nb_2O_5 , máximo 71% na sua composição), o qual teve seu depósito inicialmente descoberto em 1953 graças aos esforços da equipe liderada pelo geólogo e professor Djalma Guimarães³⁷. Após esse feito, os preços desse metal foram severamente modificados no mercado mundial, pois até então o Nb era extraído de minerais menos comuns, como columbita e tantalita, os quais foram analisados por Wollaston. Dois anos depois da descoberta foi criada a Companhia Mineira de Metalurgia e Mineração (abreviada como CBMM) empresa brasileira que lidera o ranking de fornecimento de produtos à base de nióbio para o mercado mundo³⁸. A sequência de eventos pode ser observada na linha do tempo esquematizada na Figura 5.

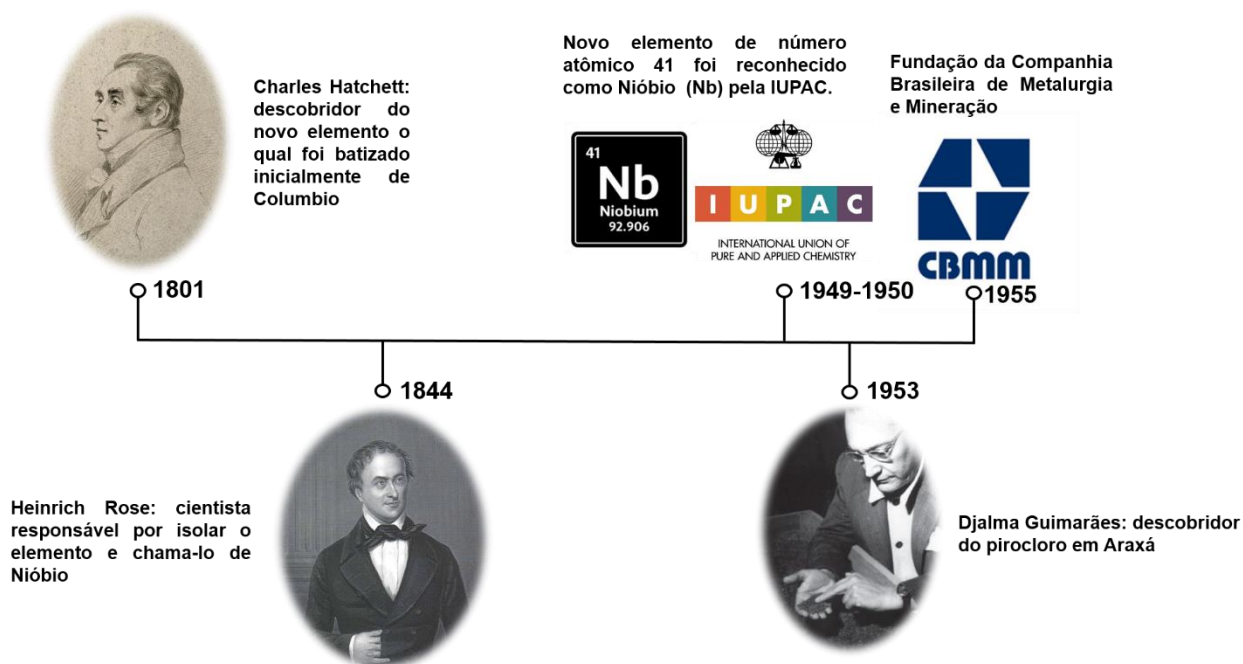


Figura 5. Linha do tempo desde o descobrimento do Nióbio (batizado inicialmente de Columbio) até a fundação Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, maior empresa do planeta na extração e beneficiamento desse elemento.

A CBMM atualmente cuida desde a extração do pirocloro até a o acabamento dos produtos à base de nióbio, entre eles se destacam o a liga ferro-nióbio, nióbio metálico e o Nb_2O_5 puro³⁶. Mais de 75% da produção do nióbio é destinado às ligas, pois o elemento é um dos metais refratários mais leve e sua a incorporação em diferentes quantidades pode garantir uma resistência química, mecânica e térmica incríveis ao material, o que explica seu massivo uso em setores tais como automobilísticos, aeronáuticos e aeroespaciais³⁶. Além disso, quando combinado ao titânio (Ti) é possível produzir uma liga supercondutora utilizada em aparatos de altíssima tecnologia, como na fabricação dos magnetos do Grande Colisor de Hadrons³⁹ (LHC, sigla que vem do inglês *the Large Hadron Collider*), acelerador de partículas compartilhado entre os territórios da França e Suíça, no foi descoberto o bóson de Higgs a famosa partícula de Deus. No caso do Nb_2O_5 , o seu mercado é praticamente restrito a produção de lentes de alto nível de refração e transmitância, isso tem motivado pesquisadores do mundo inteiro a encontrar fins tecnológicos para esse óxido e um dos ramos da ciência que ele vem ganhando espaço é a fotocatalise heterogênea, devido as suas semelhanças com o TiO_2 ⁴⁰⁻⁴².

1.5.1 Propriedades físico-químicas do Nb_2O_5

Os óxidos de nióbio contendo Nb^{5+} são os compostos mais termodinamicamente estáveis formado pelos elementos Nb e O. Eles são sólidos semicondutores, brancos, estáveis às condições ambientes e classificados como não tóxicos. Quando desordenados eles podem sofrer transições cristalinas à medida que se aumenta a temperatura. Sua primeira transição ocorre à 500 °C, quando começa a formação de cristalitos da fase pseudo-hexagonal (TT), de 600 até 700 °C começa a transição para fase ortorrômbica (T), após essas temperaturas há a formação de fases metaestáveis de demasiada semelhança entre si (como a M, monoclinica com um pouco de desordem)⁴³ e por fim convertendo completamente à fase cristalina monoclinica (H) em temperaturas acima de 1000 °C, que é a de maior estabilidade^{44,45}. As letras das fases TT, T, M e H são iniciais maiúsculas das palavras alemãs *tief-tief*, *tief*, *mittel* e *hoch* que nesse contexto significam bem baixa, baixa, média e alta temperatura de cristalização^{44,46}, respectivamente. As fases cristalinas T, M e H do Nb_2O_5 foram introduzida por Brauer em 1941⁴⁴, mais tarde Frevell e Rinn⁴⁷ (em 1955) descobriram uma nova fase que foi posteriormente batizada como TT- Nb_2O_5 por Schäfer et al.⁴⁸. Os materiais a base de óxidos de nióbio mais usados para a catálise em geral são o ácido nióbio, que é amorfo e os polimorfos T e TT do Nb_2O_5 , as outras fases cristalinas são normalmente aplicadas em sistemas eletroquímicos^{44,46,49,50}. Como pode-se observar na Figura 6, a célula unitária do TT- Nb_2O_5 é menos empacotada, portanto é estabilizada e/ou favorece a introdução de defeitos na matriz sólida, por outro lado, a fase T é

mais compacta em relação ao TT e a fase H é bastante organizada estruturalmente em relação às anteriores.^{42,49,51}

A energia do *band gap* do Nb_2O_5 gira em torno de 3,4 eV, esse valor indica que ele é um semicondutor que absorve fótons da região do UV (de forma semelhante ao TiO_2), portanto quando iluminado por esse tipo de radiação pode formar pares e^-/h^+ , e conseqüentemente promover reações redox na sua superfície, assim como já descrito no mecanismo geral da fotocatalise heterogênea⁵². Existem também artifícios que podem ser realizados para aumentar sua absorção na região visível os quais serão mencionados e discutidos nas aplicações fotocatalíticas desse material. Várias são as fontes comerciais utilizadas para a produção dos óxidos de nióbio, desde precursores extremamente reativos como cloreto de nióbio quanto estáveis como o oxalato amoniacal de nióbio^{44,53,54}. Até mesmo o próprio óxido de nióbio hidratado, chamado de ácido nióbico e produzido pela CBMM com nome comercial de HY-340, obtido após a purificação do pirocloro é utilizado diretamente em aplicações catalíticas⁵⁵⁻⁵⁷. A aplicação termocatalítica do Nb_2O_5 é bastante conhecida e existem ótimos artigos de revisão sobre o tema^{46,58}. Em contrapartida, os estudos de processos catalíticos induzidos pela luz ainda são incipientes, por isso os tópicos posteriores serão dedicados a reações fotocatalisadas as quais esse tipo de material é empregado.

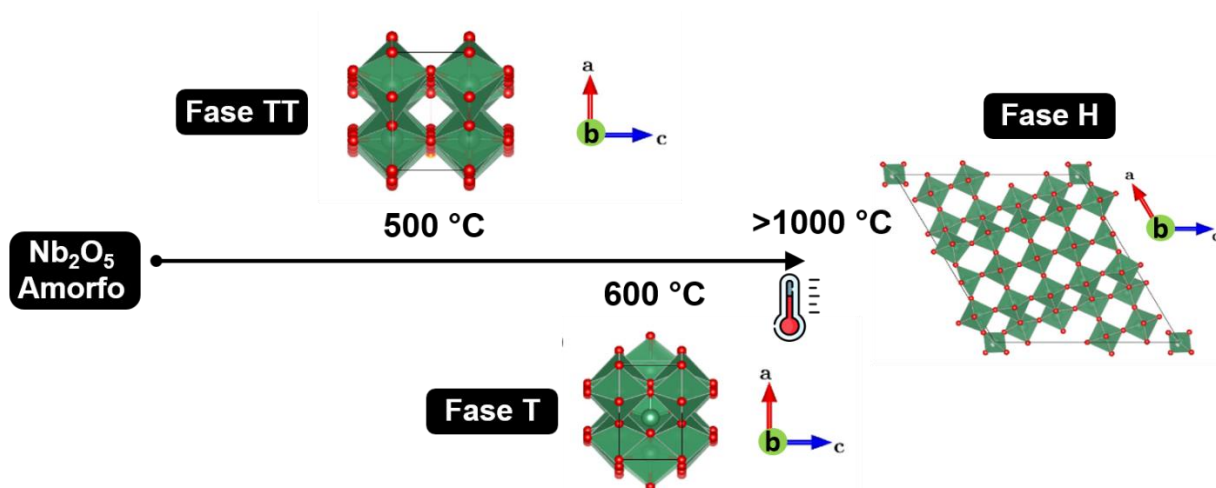


Figura 6. Esquema mostrando a variação estrutural em função da temperatura a partir do óxido de nióbio amorfo.

1.6. Estado da arte sobre Nb₂O₅ e seus derivados na fotocatalise

1.6.1. Degradação de corantes usando Nb₂O₅

Grande parte da literatura sobre a investigação da atividade fotocatalítica do Nb₂O₅ é dedicada a degradação de corantes^{41,42,59}. Os corantes são compostos orgânicos que podem ser encontrados na forma de cátions, ânions ou até mesmo neutros que possuem sistemas π altamente conjugados que garantem uma estabilidade incrível à molécula e favorecem transições eletrônicas na região do visível, por isso eles são tão coloridos⁶⁰. Na Figura 7 (a) é possível observar alguns dos corantes mais aplicados para avaliar a performance do fotocatalisador em questão⁴¹. A estabilidade juntamente com a sua coloração faz dos corantes ótimos modelos de poluentes em corpos d'água^{61,62}, adicionalmente, não são necessários equipamentos sofisticados (como cromatógrafos) para acompanhar a descoloração do meio, basta apenas um espectrofotômetro⁶³.

O óxido de nióbio possui o potencial da BV ($\sim 2,6$ V vs EPH em pH = 7) coerente para transformar a água em radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$, $\sim 2,31$ V vs EPH em pH = 7), bem como o da BC ($\sim 0,8$ V EPH em pH = 7) para transformar o oxigênio molecular em superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$, $\sim 0,33$ V vs EPH em pH = 7)^{41,64}. A produção combinada desses dois radicais no meio é tão poderosa que é possível mineralizar compostos orgânicos. Normalmente o radical $\bullet\text{OH}$ é o responsável por abstrair átomos de hidrogênio e também conseqüentemente quebrar a aromaticidade, enquanto que o $\bullet\text{O}_2^-$ reage com os elétrons desemparelhados dos radicais orgânicos⁶⁵, como mostrado no exemplo da Figura 7 (b). Destaca-se aqui que o exemplo é somente para facilitar a visualização do processo oxidativo avançado (POA), que é de uma tamanha complexidade que impossibilita na maioria das vezes descrever o mecanismo de degradação passo a passo.

Apesar da relevância da descontaminação de corantes em água para a campo da fotocatalise heterogênea, nos últimos anos o uso desses compostos como substratos modelo de degradação tem sido desestimulados. Existem estudos que apontam que eles funcionam como sensibilizadores, isto é, durante a iluminação do sistema fotocatalítico a mesma fonte de radiação pode excitar o corante adsorvido e ele transferir elétrons do seu estado excitado para a BC do semicondutor, gerando um radical orgânico⁶⁶. Além da produção desse radical, ainda há a probabilidade do fotocatalisador produzir superóxido e outras espécies reativas devido a essa injeção de elétrons na BC, tais espécies podem eventualmente atuar na posterior destruição do

próprio corante^{67,68}. Portanto, nesse caso é difícil distinguir a atividade intrínseca do fotocatalisador da degradação causada pela injeção de elétrons do corante no semiconductor. Devido a essa controvérsia, nesse capítulo uma maior atenção será dedicada a reações as quais o objetivo não é mineralizar o substrato e sim obter produtos específicos de valor agregado.

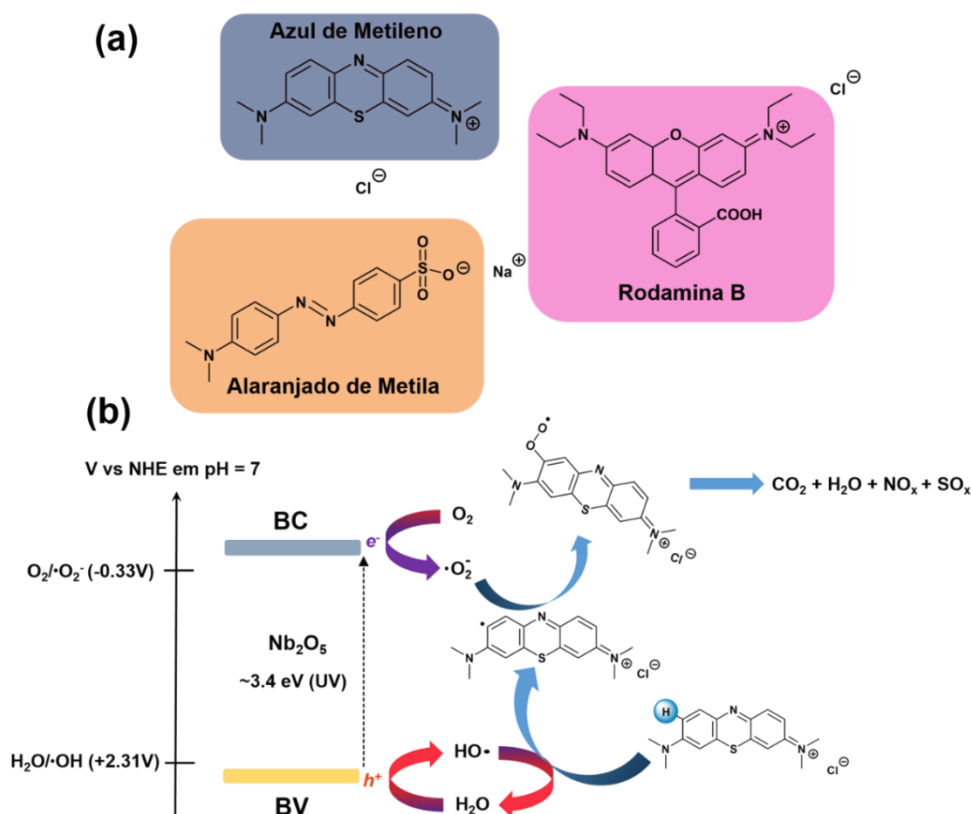


Figura 7. (a) Corantes mais usados no estudo da atividade fotocatalítica do Nb_2O_5 e seus derivados (b) *band gap*, potenciais eletroquímicos da BV e BC e os potenciais redox dos principais radicais produzidos em água responsáveis pela degradação da matéria orgânica. FONTE: Adaptação da literatura^{69,70}

1.6.2 Reações fotocatalíticas empregando Nb_2O_5 e seus derivados sob radiação UV para a oxidação seletiva

Considerando que a maior parte dos trabalhos sobre Nb na fotocatalise são relacionados a destruição de corantes, é racional imaginar que os materiais contendo esse elemento são ótimos fotocatalisadores para oxidação de compostos orgânicos. Vale reforçar que o Nb_2O_5 sem modificações estruturais possui um *band gap* coerente com a radiação UV, como descrito na seção 1.5.1, portanto muitas das reações que serão mostradas os autores realizaram nessa específica faixa de radiação. Além disso, em todo processo fotocatalítico ambos os processos de oxidação e redução das espécies do meio reacional ocorrem de forma a manter a eletroneutralidade do sólido e fechar o ciclo fotocatalítico. Porém, com o intuito de facilitar a discussão, os tópicos serão tratados de acordo com principal processo que leva a formação do

produto de interesse. Os álcoois foram os substratos pioneiros para o estudo de oxidação seletiva usando Nb_2O_5 . Um dos estudos foi feito no final dos anos 80, por Wada et al.⁷¹, onde os autores usaram radiação UV para gerar acetona a partir de 2-propanol, como fotocatalisador foi utilizado Nb_2O_5 suportado em sílica porosa. Realizou-se a avaliação da performance fotocatalítica num sistema gás-sólido onde o fotocatalisador foi imobilizado no fundo do reator e a mistura gasosa $\text{O}_2/2\text{-Propanol}$ foi inserida no sistema, como mostrado na Figura 8 (a). A proposta mecanística foi elaborada basicamente monitorando a mudança de coloração do fotocatalisador numa célula espectroscópica UV-Vis *in situ*. Quando irradiado somente na presença do álcool, o material (inicialmente branco) se tornou preto-azulado e essa mudança de cor foi atribuída a conversão do Nb^{5+} para Nb^{4+} , de acordo com o artigo o semiconductor era excitado pelo UV e no estado excitado Nb_2O_5 desidrogenava o 2-propanol para formar a acetona e Nb^{4+} e por fim essas espécies eram reoxidadas (retornando o fotocatalisador para o estado fundamental) quando o O_2 estava presente no meio reacional como mostrado na Figura 8 (b).

Apesar do exemplo ser antigo e usar somente a técnica de UV-Vis para caracterizar o material *in situ*, a oxidação de compostos por fotocatalisadores de nióbio, visando produtos de valor agregado, vem sendo estudada com excelência na literatura e técnicas de caracterização cada vez mais sofisticadas estão sendo aplicadas para ajudar a elucidação do mecanismo⁷². A Tabela 1 mostra alguns dos trabalhos da literatura empregando Nb_2O_5 para oxidação seletiva de substratos orgânicos destacando a condição usada, a fonte de radiação e o produto obtido.

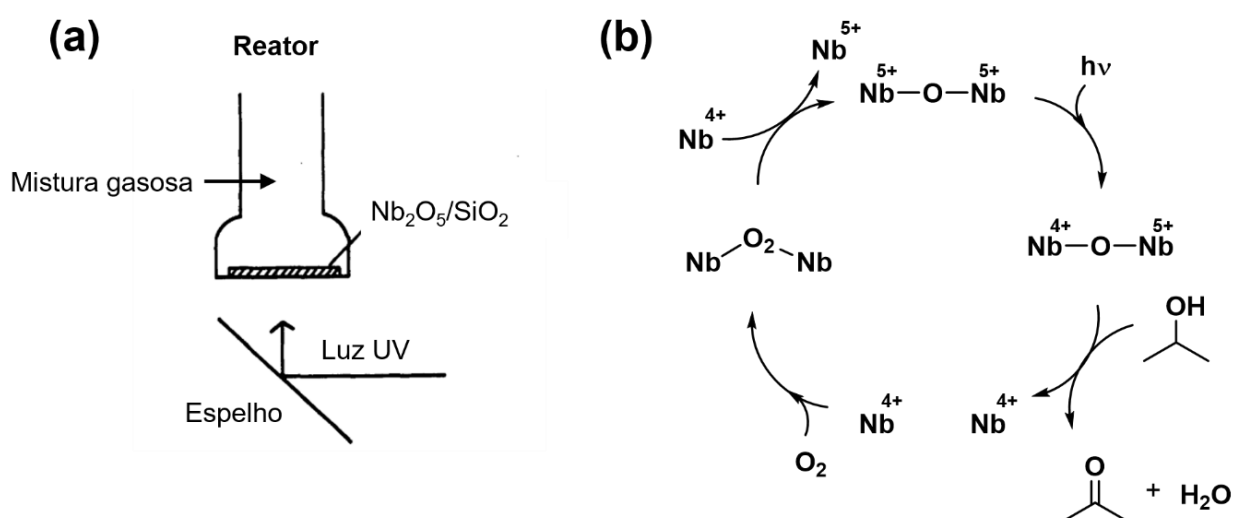
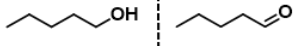
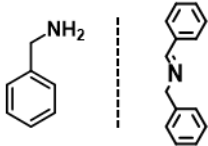
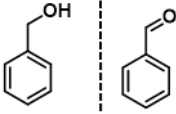
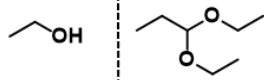
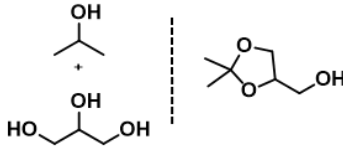
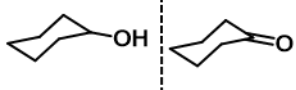
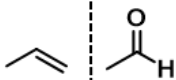
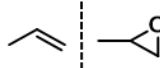
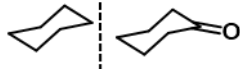
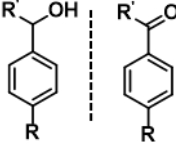
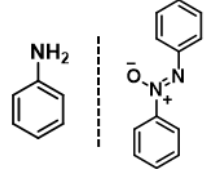


Figura 8. (a) Aparato de um dos primeiros experimentos usando Nb_2O_5 como fotocatalisador para a oxidação do 2-Propanol (b) mecanismo da reação. FONTE: Adaptado da Literatura⁷¹.

Tabela 1. Principais aplicações de materiais a base de Nb₂O₅ para reações fotocatalisadas visando um produto orgânico específico.

Fotocatalisador	Substrato/Produto	Meio reacional	Fonte de radiação	Referência
Nb ₂ O ₅		Líquido, com fluxo de O ₂ (50 °C)	λ > 300 nm	73
Nb ₂ O ₅		Líquido, saturado com O ₂ *	λ > 300 nm	74
Nb ₂ O ₅		Líquido, O ₂ pressurizado (1 atm)*	λ > 370 nm	75
Nb ₂ O ₅ /SiO ₂		Líquido, saturado com O ₂ *	λ > 320 nm	76
Nb ₂ O ₅		Líquido, ar estático*	λ > 254 nm	50
Nb ₂ O ₅		Líquido, fluxo de O ₂ (50 °C)	λ > 390 nm	77
Nb ₂ O ₅ /SiO ₂		Gás, com e sem O ₂ *	λ > 290 nm	78
Nb ₂ O ₅ /SiO ₂		Gás, com O ₂ *	λ > 290 nm	79
N-Nb ₂ O ₅ (dopado)		Líquido, borbulhando O ₂ *	λ > 320 nm	72
Nb ₂ O ₅ /TiO ₂		Líquido, borbulhando ar*	λ > 320 nm	80
Nb ₂ O ₅ /MOx		Líquido, usando H ₂ O ₂ *	λ > 380 nm	81

*T e p ambientes

1.6.3. Fotoxidação na luz visível

Como o Nb_2O_5 naturalmente não absorve fótons na região do visível, estratégias são adotadas a fim de permitir que as reações ocorram nesse intervalo de comprimentos de onda. Esses métodos podem ser uma simples modificação superficial (como a adsorção de uma molécula específica na superfície) ou mesmo uma modificação estrutural, como a introdução de defeitos no material. Exemplos de reações no visível bem como cada técnica usada para permitir a absorção desse tipo de radiação serão discutidos nos próximos tópicos.

1.6.3.1. Sensitização do Nb_2O_5

Estudos tem mostrado que o Nb_2O_5 pode promover transformações redox até na região do visível com a ajuda de sensitizadores^{41,82}. Promover reações nessa região espectral é de extremo interesse para que possa ser usado a energia solar para a síntese sustentável de insumos químicos de valor agregado^{83,84}. A estratégia de sensitização, mencionada na sessão dos corantes, está basicamente relacionada com a transferência eletrônica entre ligante-metal, semelhante àquela que ocorre em complexos, porém como aqui o sistema é heterogêneo, o composto orgânico adsorve na superfície do sólido e transfere densidade eletrônica para sua BC, que nos óxidos de metais de transição é representada pelos orbitais *d* não preenchidos^{67,85}.

Um ótimo exemplo sobre a oxidação seletiva empregando a sensitização do Nb_2O_5 foi reportado por Wang et al⁸⁶ que utilizou a N-hidroxi-ftalimida (sigla NHPI, do inglês *N-Hydroxyphthalimide*) como molécula sensitizante e ao mesmo tempo como co-catalisador para ativar a C-H do carbono α -arila do etilbenzeno, veja a Figura 9. Quando a luz é incidida (LED 455 nm) no meio reacional o Nb_2O_5 converte NHPI em um radical conhecido como PINO (sigla para o nome em inglês *phthalimide-N-oxyl*), essa espécie reativa é responsável por abstrair o hidrogênio do etilbenzeno e gerar o radical que logo reage com O_2 produzindo a acetofenona. Um detalhe interessante sobre esse trabalho é que o fotocatalisador de maior performance foi o óxido de nióbio contendo estruturas octaédricas NbO_6 mais desordenadas, calcinado à 450 °C, segundo os autores esse tipo de coordenação do Nb facilita a transferência eletrônica do NHPI e consequente produção do PINO. Quando ambos, semicondutor e co-catalisador, estão no meio reacional o rendimento da acetofenona chega a 59%.

De forma semelhante, Lang et al. descobriram que nano bastões de Nb_2O_5 na presença do sal 2,2,6,6-tetrametilpiperidino-1-oxoamônio hexafluorofosfato ($\text{TEMPO}^+\text{PF}_6^-$) são capazes de oxidar seletivamente uma variedade de aminas em iminas sob radiação visível (LED violeta 410 nm)⁸⁷, reação também mostrada na Figura 9. Nesse caso, o substrato quando adsorvido na

superfície do fotocatalisador é o responsável pela sensitização, dando origem à absorção da radiação visível. Enquanto isso o sal atua como um mediador próton-elétron favorecendo a oxidação das aminas, que é regenerado por ambos h^+ e $\bullet O_2^-$ produzidos pelo Nb_2O_5 . Esse efeito cooperativo entre o material e o sal é bastante significativo, na ausência do $TEMPO^+PF_6^-$ a eficiência do sistema cai 2,5 vezes.

Visando a valorização de moléculas plataforma de biomassa Wu et al.⁸⁸ aplicou Nb_2O_5 calcinados em diferentes temperaturas (300, 500 e 800 °C) na conversão fotocatalítica de 5-hidroxi metil-2-furfuraldeído (HMF) em 2,5 diformilfurano (DFF) usando a luz visível, Figura 9. Descobriu-se que quando adsorvido, o HMF promovia uma extensão no perfil de absorção de luz para maiores comprimentos de onda devido a interação do grupo álcool com superfície do semiconductor (formando um alcóxido do HMF). Os ensaios de fotocatalise indicaram que o material calcinado na mais alta temperatura teve uma atividade superior aos seus análogos sintetizados em menores temperaturas e, comparado com a luz UV, a radiação visível proporcionou uma oxidação mais seletiva para DFF, pois a radiação UV fornecia energia suficiente para uma oxidação mais severa desse produto. Para aferir se essa era uma característica especial do Nb_2O_5 , o TiO_2 -P25 (versão comercial mais fotoativa do TiO_2) foi utilizado na mesma reação sob iluminação visível e nenhuma atividade foi observada. O mecanismo proposto engloba a formação de Nb^{4+} e sua regeneração para Nb^{+5} pelo O_2 , assim como no trabalho de Wada et. al⁷¹.

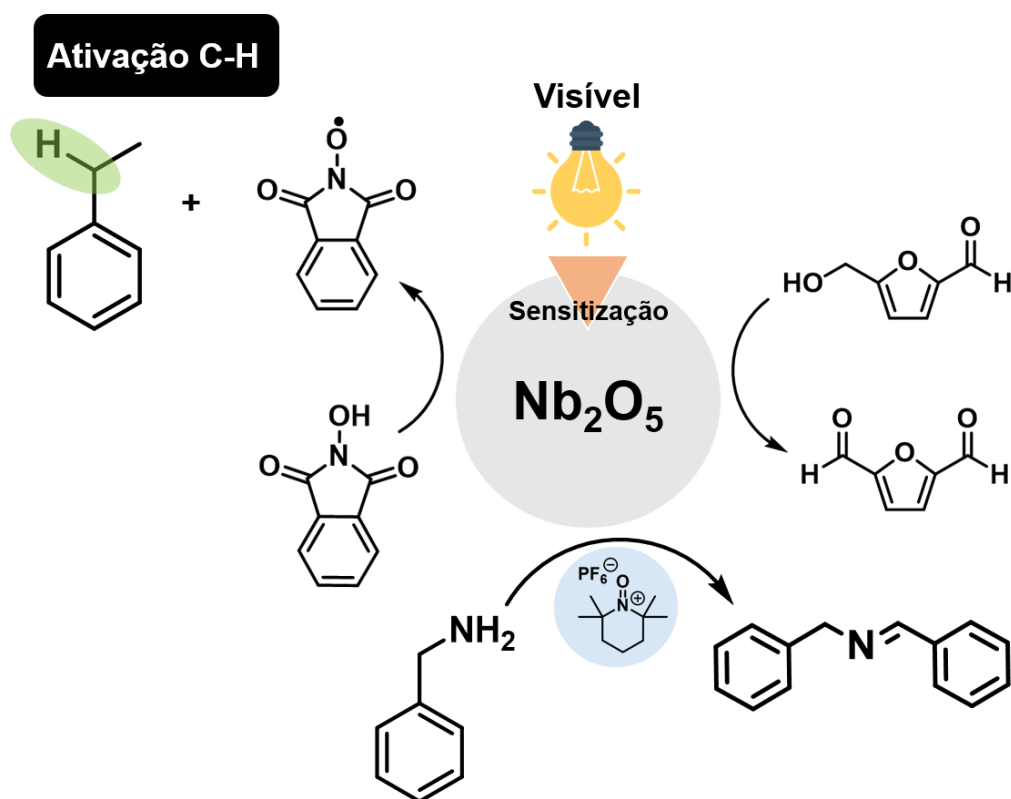


Figura 9. Esquema destacando visualmente os exemplos de reações discutidos na sessão de sensitização.

1.6.3.2. Dopagem e introdução de defeitos

A estratégia de dopagem é uma das mais empregadas na literatura da fotocatalise para que semicondutor de *band gap* largo (que absorve somente no UV, como TiO₂ e Nb₂O₅) consiga absorver também na região visível. Nela um elemento estranho à estrutura, seja metal de transição ou não, é inserido na rede do sólido para gerar níveis *intra-band gap* permitindo absorções de fótons de menor energia que a do *band gap*^{26,89}. É considerado também como dopagem a introdução de defeitos como as vacâncias, esse tipo de método é denominado auto dopagem pois o material é modificado visando criar níveis energéticos que favoreça a absorção da luz visível^{89,90}. Veja na Figura 10 a representação visual 2D da rede do Nb₂O₅ com a inserção de um elemento e uma vacância de oxigênio (Vo). Um exemplo que sumariza a dopagem e a formação de vacâncias ao mesmo tempo foi publicado por Xu et al.⁹¹, mostrando o papel da dopagem na formação de defeitos no Nb₂O₅ e seu reflexo direto na atividade fotocatalítica na região do visível ($\lambda > 420$ nm). Dois metais foram estudados como agente dopantes, Ti e Ce, e para diferenciar os materiais em termos fotocatalíticos foram usadas duas moléculas plataforma de biomassa lignocelulósica que possuem um significativo apelo ambiental: o álcool benzílico e o HMF. A introdução do Ce na rede da nióbia levou a uma distorção menos acentuada que no caso do Ti, permitindo a geração de vacâncias de oxigênio (Vo) mais acessíveis

energeticamente, às quais são responsáveis pela quimissorção dissociativa dos álcoois e a consequente conversão fotocatalisada aos respectivos aldeídos.

Uma eficiente e robusta desidrogenação oxidativa de N-heteroarenos no visível foi publicada por Yang et al. usando nanobastões de Nb_2O_5 portando Vo^{92} . Os defeitos do material foram introduzidos por meio de uma dopagem com nitrogênio (para produzir $\text{N-Nb}_2\text{O}_5$). Durante o processo fotocatalítico, as Vo facilitaram a adsorção do O_2 molecular e consequente formação de superóxido, responsável por desidrogenar N-heteroarenos em temperatura ambiente, inclusive em produtos insaturados de importância farmacêutica. Rendimentos de bons à excelentes foram observados e uma robustez de 10 ciclos fotocatalíticos sem perda de eficiência significativa. Na mesma ideia de síntese orgânica, o grupo de pesquisa acima desenvolveu um processo sem precedente para a difuncionalização de alquenos em radiação visível, produzindo cetonas α -sulfonadas usando também o Nb_2O_5 dopado com N e rico em vacâncias⁹³. O mecanismo se dá via formação de radicais sulfonila em seguida da formação de peroxissulfato de arila (pela reação entre o radical sulfonila e o superóxido), o qual oxida o alqueno gerando epóxido e sulfato de arila, que por fim abre o anel do epóxido gerando a cetona α -sulfonada. Assim como no outro trabalho, o fotocatalisador mostrou-se robusto, sendo estável por seis ciclos e um escopo de diferentes substratos foi usado para mostrar a versatilidade do Nb_2O_5 aplicado à síntese orgânica fotocatalisada.

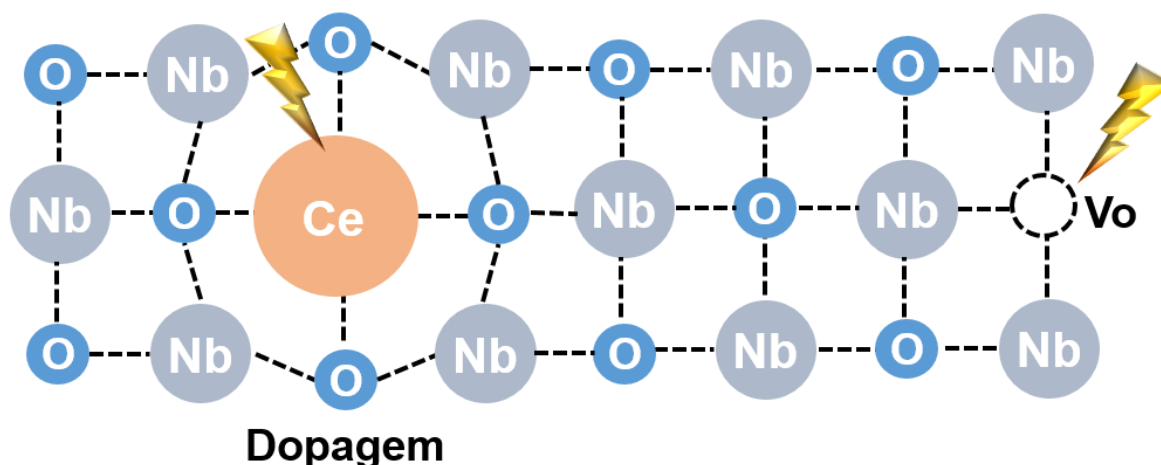


Figura 10. Modelo 2D representando a rede do Nb_2O_5 na presença de um elemento dopante (Ce) e vacância de oxigênio (Vo), também destacando a absorção no visível causada por essas impurezas/defeitos.

1.6.3.3. Heterojunção

As heterojunções são produzidas por dois semicondutores com *band gaps* distintos compartilhando uma interface entre eles. Essa interface permite a troca de cargas fotogeradas entre os semicondutores, melhorando a sua separação espacial (diminuindo a recombinação) e consequentemente aumentando a performance fotocatalítica. Além disso, como o *band gap* e os potenciais das bandas variam de acordo com a natureza do semicondutor, no caso da heterojunção é possível acessar vantagens combinadas que um fotocatalisador sozinho não poderia proporcionar, por exemplo absorver no visível e ao mesmo tempo ter um potencial aceitável adequado para determinada reação. Existem excelentes artigos de revisão destacando e discutindo os tipos de heterojunção possíveis e os mecanismos envolvidos nas transferências de carga de um semicondutor para o outro⁹⁴⁻⁹⁷. Porém, como o foco dessa seção é somente exemplificar algumas das estratégias para promover reações na região do visível, uma discussão aprofundada não será feita. O nitreto de carbono grafitico (g-C₃N₄) tem sido um dos fotocatalisadores preferidos dos pesquisadores para formação de heteroestruturas com Nb₂O₅ devido à sua capacidade de absorver a radiação visível^{98,99}. Ele é um material que pode ser facilmente sintetizado usando precursores ricos em nitrogênio (ureia e melanina são os mais usados), resultando em um composto estável, com o *band gap* compatível com esse tipo de radiação. Além disso, suas propriedades podem ser facilmente modificadas com etapas não laboriosas durante o método de preparação¹⁰⁰. Para a heterojunção Nb₂O₅/g-C₃N₄ foi também estudada a conversão seletiva do HMF à DFF na luz solar simulada e real^{101,102}. Na investigação sobre a melhor performance da reação descobriu-se que a formação dessa heterojunção resulta numa recombinação de cargas menor que no caso dos materiais isolados. Além disso, a heterojunção ainda impede a formação de H₂O₂ e consequente formação dos radicais •OH, que são responsáveis pela superoxidação do HMF. Veja a exemplificação dessa heterojunção na Figura 11.

Yantao Zhang et al.¹⁰³ produziram microfibras de Nb₂O₅ contendo uma heterojunção entre duas espécies de óxido de nióbio, uma cristalina e uma amorfa, onde a cristalina é recoberta pela fração amorfa. Essa heterojunção foi feita a partir do niobato de sódio e ela mostrou uma atividade superior no visível para transformação da benzilamina em imina em relação as partes isoladas. A diferença entre o *band gap* desses dois tipos de Nb₂O₅ é de 0.2 eV, a qual segundo os autores foi a responsável pela a transferência de cargas na interface. Assim como no caso de Lang et al.⁸⁷ foi reportado que após a adsorção da amina no fotocatalisador a absorção no visível foi favorecida. Li et al.¹⁰⁴, por outro lado, usou dois compostos de Nb de naturezas distintas

para construir uma heterojunção, o Nb_2O_5 e o Nb_2C . O Nb_2C é uma estrutura bidimensional (2D) conhecida por MXene, que foi usada para sintetizar a porção de Nb_2O_5 da heterojunção, por meio de uma oxidação *in situ*, crescendo os nanobastões do óxido. O $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{C}$ foi aplicado na remoção do gás NO sob iluminação >400 nm, tal fotocatalisador mostrou ser ativo o suficiente para converter essa molécula seletivamente em nitrato (NO_3^-), espécie menos nociva dos NO_x . Ni et al.¹⁰⁵ também produziu heterojunções de $\text{GaN(O)}/\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{N})$ bastante eficientes para conversão de NO em produtos iônicos (NO_3^- e NO_2^-) no visível. Para o estudo dos fotocatalisadores ele usou como precursor GaNbO_4 e o método de preparação das heterojunções foi por nitridação (formação de nitreto em tratamento térmico numa atmosfera de amônia) e em seguida uma reoxidação pela calcinação em ar. Com o melhor material obtido, calcinado à 650°C , atingiu-se uma remoção de 100 % de NO e uma seletividade para produtos iônicos de 89%, atribuída ao sinergismo dos radicais $\bullet\text{OH}$ e $\bullet\text{O}_2^-$.

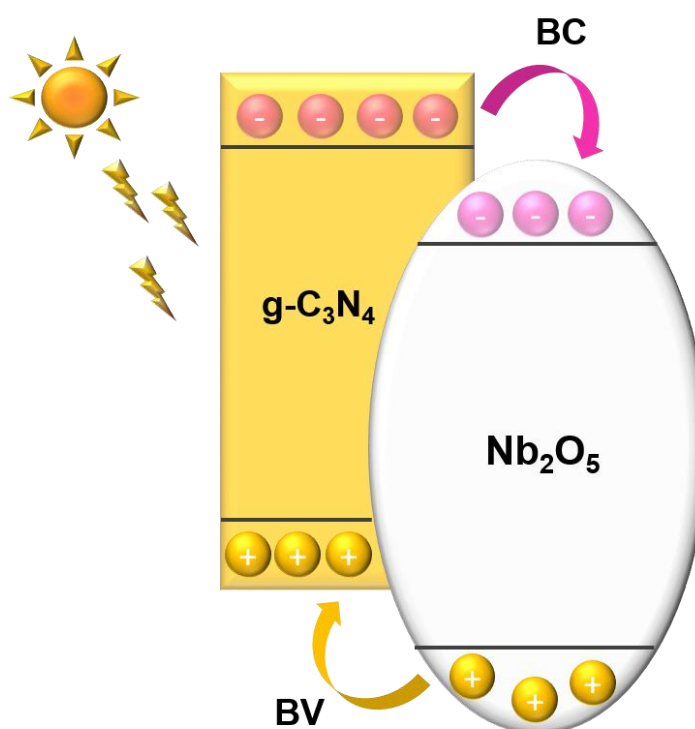


Figura 11. Ilustração de uma heterojunção formada entre $\text{g-C}_3\text{N}_4$ e Nb_2O_5 mostrando o sentido da migração de cargas entre as estruturas sob luz. Fonte: Adaptado da literatura¹⁰¹.

1.6.4. Reações fotocatalíticas empregando Nb_2O_5 e seus derivados para a redução seletiva

Publicações visando a redução fotocatalítica seletiva de moléculas orgânicas aplicando compostos a base de Nb são praticamente nulas frente à literatura de oxidação. Somente três trabalhos foram encontrados, além dos publicados com dados que serão apresentados nos

próximos capítulos, e ambos foram desenvolvidos empregando UVA e metais nobres como co-catalisadores para a acelerar a redução do substrato. Normalmente os óxidos em geral não conseguem transferir e^- com a mesma eficiência que seus h^+ oxidam doadores de elétrons, e algumas vezes o material pode até acumular essas cargas negativas na sua superfície e mudar de cor^{50,106–108}. Portanto, a presença de nanopartículas na superfície do fotocatalisador atua como uma ponte, transferindo esses elétrons da BC para o substrato e ainda impede que essa densidade eletrônica faça o caminho inverso devido a barreira de Schottky¹⁰⁹. O mais recente desses trabalhos teve o intuito de melhorar a atividade do Nb₂O₅, contendo nanopartículas de Pt, na redução do fenilacetileno pelo ajuste da síntese do óxido (modificação da interação metal-suporte). Whang et al.¹¹⁰ descobriram que a morfologia de nanodiscos de Nb₂O₅ foi de suma importância para estabilizar as espécies de platina parcialmente positivas (Pt^{δ+}), que consequentemente conduziram uma redução seletiva do substrato para estireno ao invés da produção de H₂. É possível visualizar o sistema reacional destacando a migração de elétrons do semicondutor para a nanopartícula de Pt na Figura 12.

Perovskitas (NaNbO₃ e KNbO₃) contendo nanopartículas de Ouro (Au) na superfície foram usadas na redução de nitroarenos em aminas usando metanol como doador de elétrons (também chamado como capturador de buraco ou *hole scavenger*)¹¹¹. Entre os fotocatalisadores sintetizados, KNbO₃ mostrou ser mais ativo para a redução e variando o substituinte na posição p-ArNO₂ observou-se que quanto maior a característica eletro-retiradora do substituinte mais rápido acontece a transferência eletrônica para o substrato. Além disso, comparando os resultados cinéticos isotópico (troca de do metanol, CH₃OH, pelo análogo totalmente deuterado, CD₃OD) descobriu que o metanol é imprescindível para fornecer elétrons e prótons para a redução do grupo nitro. A fotorredução de nitroarenos também foi conduzida usando nanofolhas de HNb₃O₈ suportando nanopartículas de Pd¹¹². Para a formação das nanopartículas inicialmente óxido de nióbio foi irradiado com UV na presença de etanol para formar Nb⁴⁺ e em seguida esses sítios reduzidos foram os responsáveis por reduzir o Pd²⁺ do sal H₂PdCl₄ em Pd⁰ e culminar no crescimento da nanopartícula. As reações fotocatalíticas foram conduzidas em meio aquoso contendo HCOONH₄, como doador de elétron, e conversões acima de 70% foram obtidas para nitroarenos para-substituídos. O restante da literatura sobre fotorredução usando fotocatalisadores de Nb está restrita ao CO₂¹¹³ e outras reações que não são tão focadas em seletividade, como evolução de H₂ e redução de Cr⁶⁺ para Cr³⁺. Por maior que seja a importância dessas reações para a aplicação da fotocatalise heterogênea em tópicos sustentáveis, eles não serão tratados aqui pois fogem um pouco do escopo das reações que serão

discutidas nos próximos capítulos, mas é possível encontrar na literatura excelente artigos (inclusive de revisão) abordando os óxidos de nióbio/derivados e as reações supracitadas⁴¹.

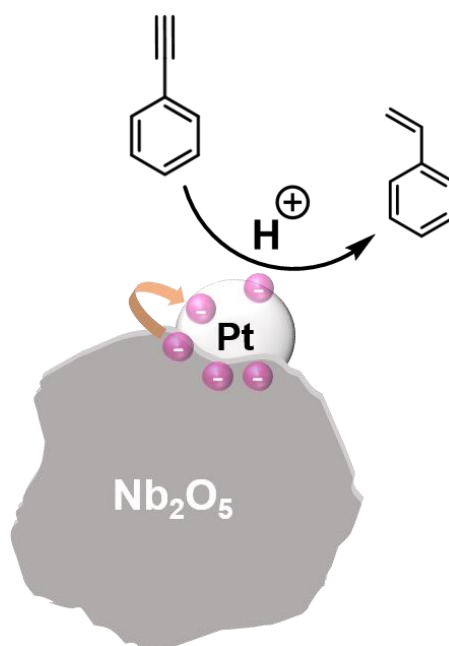


Figura 12. Ilustração da redução fotocatalítica do fenilacetileno à estireno por meio de partículas de Pt na superfície do óxido de nióbio. A imagem destaca a migração dos elétrons do semicondutor para a nanopartícula. Fonte: adaptado da literatura.¹¹⁰

1.7. Conclusão

O intuito desse capítulo foi introduzir os princípios do fenômeno da fotocatalise, mostrar a história por trás do nióbio e destacar as os principais exemplos da aplicação do Nb_2O_5 e seus derivados na fotocatalise heterogênea, assim como algumas estratégias para o uso dessa classe de semicondutores na radiação visível. Apesar dos exemplos de reações reforçarem o caráter promissor dos compostos a base de Nb_2O_5 , ainda hoje esses materiais são pouquíssimos explorados em relação ao TiO_2 e pouco se sabe sobre o seu verdadeiro potencial e espectro de aplicação fotocatalítica. A presente tese, diferentemente da grande parte das publicações envolvendo Nb e fotocatalise heterogênea, visa avaliar a versatilidade e o potencial de tais materiais na sua essência, sem a adição de quaisquer co-catalisadores, além de trazer uma discussão mais aprofundada sobre os mecanismos responsáveis pela eficiência fotocatalítica das reações selecionadas para o estudo. Adicionalmente, a redução fotocatalisada seletiva de compostos orgânicos chaves para a produção de moléculas sustentáveis de valor agregado foi selecionada para compor a maior parte desse documento, uma vez que esse tópico é praticamente inexistente na literatura quando se trata de fotocatalisadores a base de Nb.

CAPITULO II. CONVERSÃO FOTOCATALÍTICA DO ÁCIDO LEVULÍNICO À γ -VALEROLACTONA EMPREGANDO O ÁCIDO NIÓBICO (HY-340) COMO SEMICONDUTOR E A TÉCNICA DE TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS ACUMULADOS

2.1. Introdução

Nos últimos séculos a produção de compostos orgânicos oriundos de fontes não renováveis, principalmente do petróleo, vem crescendo para suprir tanto a demanda energética quanto o fornecimento de matéria prima para os processos industriais¹¹⁴⁻¹¹⁶. Pouco se sabe sobre a longevidade desses recursos fósseis e, problemas como o agravamento do efeito estufa, aumento da poluição por plásticos não biodegradáveis, conflitos político-econômicos, crises e destruição de ecossistemas, também fazem parte da lista das consequências resultantes do uso exacerbado de tal matriz. Frente a um futuro catastrófico, autoridades governamentais do mundo inteiro se viram obrigadas a traçar estratégias sustentáveis visando substituir os recursos fósseis convencionais, e uma das alternativas mais promissoras para a economia sustentável do carbono é a biomassa lignocelulósica¹¹⁷.

A biomassa lignocelulósica, um recurso que é encontrado em abundância no Brasil^{118,119}, pode ser facilmente obtida de resíduos agroindustriais e sua composição é basicamente descrita em três frações poliméricas distintas, a celulose, a hemicelulose e a lignina^{119,120}. A celulose é a maior fonte de carbono orgânico do planeta, estrutura homo polimérica extremamente empacotada formada por isômeros de glicose (açúcar de seis carbonos, C6) conectados por ligação glicosídica do tipo β -1,4^{121,122}. A hemicelulose estruturalmente também é formada por sacarídeos, porém suas cadeias são constituídas por açúcares C5 e C6 agrupados por outros tipos de ligações glicosídicas¹²³, o que garante à hemicelulose uma menor rigidez e compactação comparada à celulose. Por fim temos a lignina, que é uma macroestrutura complexa extremamente desordenada decorrentes das ligações cruzadas entre suas subunidades aromáticas oxigenadas¹²⁴. A representação química geral das frações supracitadas pode ser observada na Figura 13 (a).

Normalmente, a celulose e a hemicelulose representam a maior porção seca desse tipo de biomassa, podendo atingir até valores de 50% e 35%¹¹⁸, respectivamente. Devido ao seu maior conteúdo no corpo vegetal e à natureza polimérica menos complexa (em comparação à lignina), essas duas frações são mais atrativas do ponto de vista tecnológico, pois as unidades que compõe suas estruturas podem ser liberadas a partir processos químicos menos complicados e

não tão onerosos¹²⁴. Uma vez na sua forma monomérica, esses carboidratos podem ser convertidos em moléculas plataformas que contém um alto potencial para serem transformadas e aplicadas como substituintes aos combustíveis e insumos químicos industriais derivados do petróleo¹²⁵.

No ano de 2004, o Departamento de Energia dos Estados Unidos publicou um documento listando as moléculas plataforma de biomassa mais relevantes¹²⁶ e a maioria delas pode ser obtida do processamento dos açúcares provenientes da biomassa lignocelulósica. Entre elas, uma atenção especial tem sido dada ao ácido levulínico (AL), devido à possibilidade de obtê-lo de ambos açúcares C5 e C6 e sua versatilidade sintética, dado que o AL possui dois grupos funcionais distintos^{127,128}. Um dos produtos do AL que se destaca é γ -valerolactona (GVL), um líquido incolor estável, alto conteúdo de carbono, não tóxico e de baixa pressão de vapor¹²⁹. Essas e outras características fazem da GVL um composto perfeito para aplicações como solvente verde, precursor polimérico, plastificante, flavorizante, aditivo em formulações farmacêuticas e aditivo de combustível, até já foi aplicada para produção de energia, demonstrando um poder calorífico semelhante ao etanol.

A via sintética da GVL de maior rendimento ocorre por meio da redução da carbonila do AL formando o ácido γ -hidroxi valérico (AGV), seguida da intraesterificação, liberando uma molécula de água e resultando na GVL¹³⁰. Nessa transformação (veja a Figura 13 (b)), o passo limitante é a redução da carbonila, que normalmente é feita por meio da hidrogenação catalítica¹³¹. Apesar de eficiente, a hidrogenação requer altas pressões de H₂, metais nobres ou mesmo complexos altamente tóxicos, tornando o processo perigoso, caro e pouco sustentável^{129,132,133}. Alternativas, tais como transferência de hidrogênio catalisada e redução do tipo Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) têm sido estudadas para contornar esses problemas.^{129,134} Mas, tais reações demandam temperatura, catalisadores com altíssima acidez (Lewis ou Brønsted) e bons rendimentos dependem de álcoois secundários que muitas vezes não são substratos amigáveis ambientalmente^{135,136}. Dado as limitações dos processos supracitados, é imprescindível o desenvolvimento de novos meios para substituir as formas existentes de redução da carbonila.

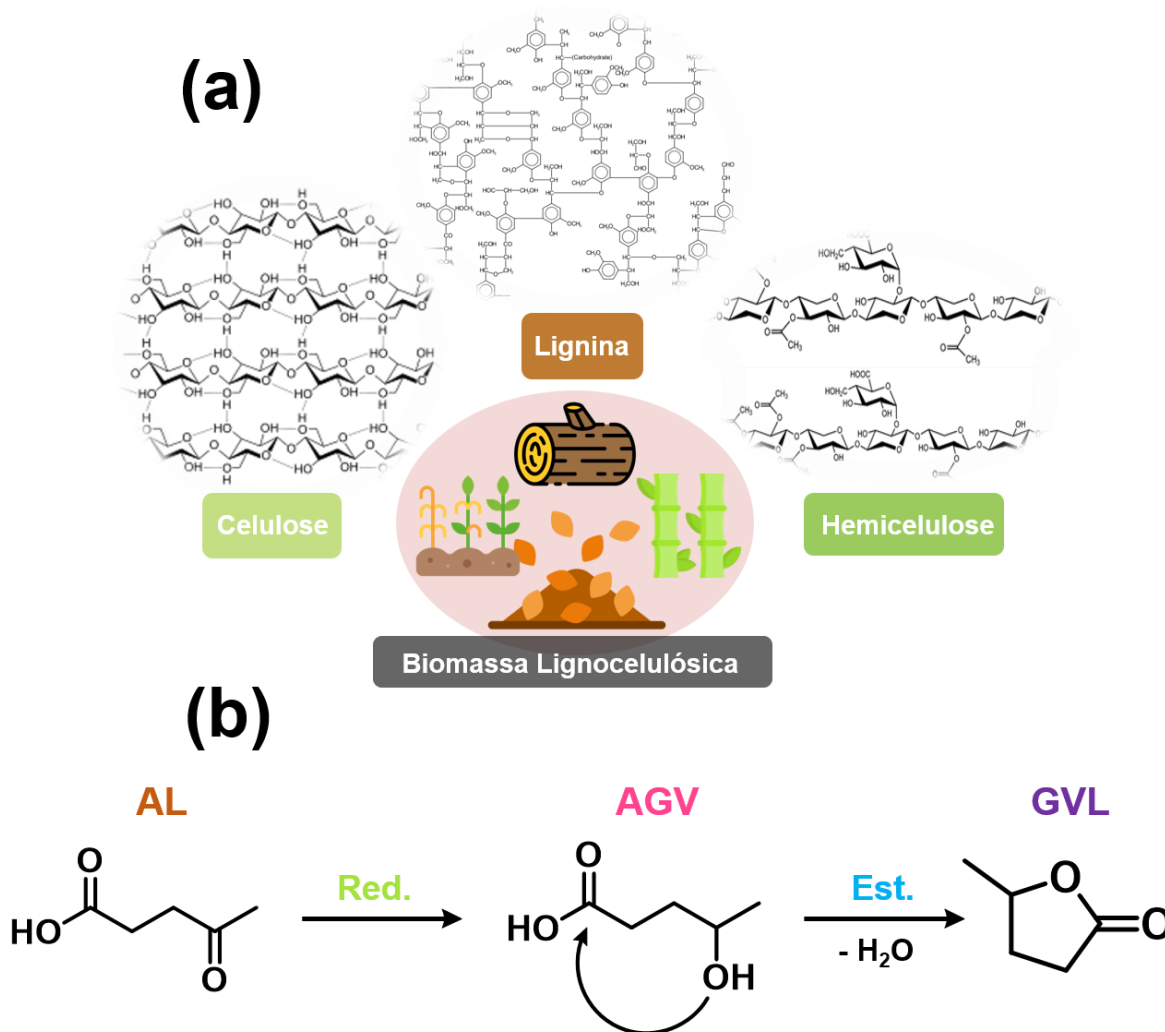


Figura 13. (a) Esquema representando as frações da biomassa lignocelulósica, celulose, hemicelulose e lignina e (b) formação da GVL a partir do ácido levulínico.

A fotocatalise heterogênea já provou ser capaz de reduzir seletivamente compostos carbonilados, e com a enorme vantagem de usar condições brandas (temperatura e pressão ambiente). Kohtani et al., por exemplo, publicaram trabalhos detalhando a redução desse e outros grupos funcionais por meio da transferência de elétrons acumulados na BC do TiO_2 ^{108,137}. A técnica de acumulação de elétrons consiste na irradiação do semiconductor na presença de capturadores de buraco (do inglês *hole scavengers*), que são compostos que rapidamente reagem com os h^+ fotogerados, e.g. os álcoois, então o material fica com excesso de elétrons na superfície (e prótons devido sua formação como subproduto durante a oxidação) que são transferidos para um aceptor, que pode ser um composto carbonilado¹³⁸. Uma etapa crítica desse processo é a ausência de oxigênio molecular, pois esse gás reage rapidamente com os elétrons acumulados formando o radical superóxido, reduzindo significativamente a eficiência da reação¹⁰⁸. A acumulação de elétrons acontece basicamente porque a transferência eletrônica nos óxidos semicondutores é mais lenta que a oxidação que acontece pelos buracos na BV¹³⁹, e um

detalhe interessante é que esse fenômeno é visual, o material muda sua cor e na ausência de aceptores de elétrons, como o O₂, essa cor induzida pode permanecer por dias¹⁰⁸. Essa transferência de carga acumulada permite também que processos redox ocorram até mesmo na ausência de luz, superando obstáculos técnicos como a intermitência da radiação solar^{140,141}.

A redução de carbonilas usando TiO₂ como fotocatalisador já foi reportada na literatura. Segundo Kohtani et al.¹⁰⁸ o TiO₂ não possui uma BC com potencial adequado para a redução de carbonilas alifáticas, que é o caso do grupo funcional do AL. Os únicos trabalhos sobre a conversão fotocatalítica de AL em GVL usando TiO₂ foram publicados por Zhang et al.¹⁴² e Wang et al.¹⁴³. Ambos os grupos de pesquisa constataram que na ausência de co-catalisadores (principalmente metais nobres) o TiO₂ não é eficiente para essa reação, pois os metais nobres são capazes de aprisionar elétrons e catalisar a hidrogenação da carbonila. Embora tímida a literatura abordando a fotorredução de compostos orgânicos pelos materiais a base de Nb (discutida no primeiro capítulo), é reportado que sua BC possui um potencial mais negativo que o TiO₂¹⁴⁴, ou seja, que poderia ser adequado para a conversão do AL em GVL. Além disso, esse tipo de aplicação funde dois tópicos de relevantes para o nosso país: i) a valorização da biomassa lignocelulósica e ii) a expansão das aplicações tecnológicas do Nb. Portanto, o presente capítulo é dedicado à avaliação da transformação do AL, uma das mais importantes moléculas plataformas de biomassa, em GVL, usando ácido nióbbico comercial da CBMM (HY-340) sem o uso de quaisquer co-catalisadores e/ou aditivos, somente a técnica de acumulação de elétrons. Além disso, esforços foram devotados para entender melhor os mecanismos da reação estudada.

2.2. Objetivos específicos

Caracterizar e aplicar o ácido nióbbico da CBMM (HY-340) na redução fotocatalítica do ácido levulínico visando sua conversão em γ -valerolactona (GVL), na ausência de quaisquer co-catalisador ou aditivos, somente aplicando a técnica de acumulação de elétrons. Além disso, investigar o mecanismo fotocatalítico envolvido nessa transformação redox.

2.3. Materiais e métodos

2.3.1. Caracterizações físico-químicas do ácido nióbbico

As transições eletrônicas no ácido nióbbico foram avaliadas pela espectroscopia por refletância difusa (ERD) na região do ultravioleta-visível, de 800 nm a 200 nm, utilizando um espectrofotômetro Shimadzu modelo 3550, nessas análises BaSO₄ foi usado como referência. O cálculo da energia de *band gap*, foi feito de acordo como descrito por Macyk et al.¹⁴⁵. A

análise de adsorção de gás foi realizada num Quantachrome Autosorb IQ2, o gás N₂ foi escolhido como adsorvente a 77K, e processo de degaseificação durou 6h e foi feito a 120°C. O método de cálculo de Brunauer-Emmett-Teller (BET) foi usado para a determinação da área superficial específica (A_{BET}), enquanto que o método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) foi aplicado para distribuição de tamanho de poro usando a curva de dessorção. As análises morfológicas do material aplicado na reação foram feitas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) usando um JEOL JSM 6360 L V sob 5 kV de tensão de aceleração e por microscopia eletrônica de transmissão (MET) em um TECNAI G2–20 Super Twin FEI 200 kV. O perfil da cristalinidade do fotocatalisador foi obtido pela difratometria de raios-X (DRX), variando 2θ de 10 a 90, adquirido num difratômetro Shimadzu XRD-7000 equipado com tubo um tubo de cobre ($K\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$). Os espectros Raman foram coletados em um espectrômetro Alpha 300RA da WiTec equipados com as lentes objetivas da Zeiss (20x, NA = 0,4) e Nikon (50x, NA = 0,55). As amostras foram excitadas por um laser polarizado de 532 nm com 5 mW de potência.

2.3.2. Reações fotocatalíticas

As reações fotocatalíticas foram realizadas em um tubo cilíndrico de quartzo de fundo fechado e redondo com 35 mL de volume. Para isso, 3 mmol de LA foram adicionados e solubilizados em 30 mL de etanol. Em seguida, foram adicionados 100 mg de ácido nióbio (HY-340, fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), e o reator foi vedado com um septo de borracha, deixando 5 mL de *headspace*. Para remover o oxigênio molecular, o sistema foi colocado num banho ultrassom por 15 min. Posteriormente, seu *headspace* foi purgado por 10 min usando fluxo de N₂. Por fim, o sistema foi agitado magneticamente e irradiado por uma lâmpada de Hg de baixa pressão OSRAM PURITEC HNS S 11 W ($\lambda_{\text{máx}} = 254 \text{ nm}$), o sistema pode ser observado na Figura A1 do Apêndice I. Foram realizados ensaios com isopropanol nas mesmas condições descritas acima e com 48h adicionais de agitação magnética no escuro, para avaliar o efeito do capturador de buracos e transferência de elétrons acumulados, respectivamente. Todas as reações foram realizadas em temperatura ambiente, aproximadamente 22 °C. As equações usadas para calcular conversão e seletividade foram as convencionais usadas para a catálise¹⁴⁶ e os números de mols (n) foram obtidos por meio de curvas de calibração.

2.3.3. Caracterização do meio reacional

2.3.3.1. Análise da fração líquida

Avaliou-se a variação do reagente e a formação dos produtos na fase líquida por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas. O equipamento empregado foi um cromatógrafo a gás da Agilent modelo 7890B, seu detector é um espectrômetro de massas MSD modelo 5977B. Nele foi instalado uma coluna capilar polar HP - INNOWAX de dimensões 30 m de comprimento, 0,250 mm de diâmetro total e 0,15 µm de espessura de fase estacionária. Para as corridas cromatográficas um fluxo de Hélio de 2 mL.min⁻¹, um volume de injeção de 1 µL, a razão de fluxo de entrada para coluna (ou *split ratio* do inglês) de 1:50 foram empregados. A temperatura do injetor foi mantida constante a 270 °C durante toda a análise e a rampa de aquecimento da coluna foi programada para iniciar a 40 °C e aumentar numa taxa de 20 °C.min⁻¹ até atingir 250 °C. O espectrômetro de massas foi configurado à 150 °C durante a detecção, que foi realizada na faixa de 20 a 120 m/z. A identificação dos compostos conhecidos foi feita no próprio software da Agilent por similaridade com a base de dados do NIST (*National Institute of Standards and Technology*).

2.3.3.2. Análise dos gases gerados na cabeça do reator (*head space*)

A análise dos gases gerados durante a reação foi realizada utilizando um cromatógrafo a gás Shimadzu (modelo GC-2030 Nexis) equipado com um detector de ionização por descarga de barreira (BID, do inglês *barrier discharge ionization detector*). Uma coluna empacotada SHINCARBON com as dimensões 2.0 m de comprimento e 1.0 mm de diâmetro interno, com o empacotamento na faixa de 80–100 mesh. Para as corridas cromatográficas 250 µL de gás foram injetados, e os parâmetros utilizados foram os seguintes: pressão do gás de arraste (Hélio) de 300 kPa, divisão de fluxo de 1:5, 100 °C no detector. A coluna começou em 35 °C, temperatura a qual ficou por dois minutos, após esse tempo foi até 80 °C numa taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹.

2.3.4. Investigação do mecanismo

2.3.4.1. Identificação dos radicais pela metodologia de captura de spin

Para as medidas soluções das armadilhas de spin *N-terc-Butil-α-fenilnitrona* (mais conhecido como PBN) e de N-óxido de 5,5-dimetil-1-pirrolina (conhecido na literatura como DMPO) foram preparadas em etanol. As armadilhas de spin são moléculas diamagnéticas que reagem com espécies radicalares no meio reacional e se tornam compostos paramagnéticos, chamados de aduto de spin. Esses adutos muitas vezes possuem um tempo de vida suficientemente longo

para serem detectados pela técnica de RPE. Nos testes de captura de spin 5 mg de HY-340 foram adicionados em 1 mL de solução das armadilhas de spin mencionadas (85 mM para PBN e 115 mM para DMPO). Esta mistura foi então iluminada pela mesma luz UV dos testes fotocatalíticos. Os espectros de RPE dos adutos de spin gerados nos sistemas contendo PBN ou DMPO foram registrados em espectrômetro comercial Magnetech MiniScope MS400 que opera em banda-X (~9,4 GHz) e os seguintes parâmetros foram aplicados para tal: 10 mW de potência, modulação de 100 kHz, 0,2 mT de amplitude, 337 m T de campo centrado, 60 s de espectro tempo de aquisição e 4096 pontos de integração. Os espectros foram simulados usando o pacote de ferramentas do Matlab, Easyspin¹⁴⁷.

2.3.4.2. Medidas de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) das amostras sólidas

Os espectros do sólido foram obtidos num espectrômetro do mesmo modelo. Nele, um criostato Oxford trabalhando com fluxo de hélio líquido foi usado para atingir baixas temperaturas. Nesses experimentos tanto o sólido, quanto o sólido embebido em etanol (na ausência de oxigênio) foram iluminados com laser na região do UVA.

2.3.4.3. Titulação qualitativa dos elétrons acumulados

Os elétrons acumulados no material semiconductor foram investigados por meio da titulação pulsada de oxigênio no equipamento Quantachrome Chemisorption-ChemBET 3000. Para esse fim, foram pesados 500 mg de HY-340 num tubo em formato de U feito de quartzo, típico do equipamento. Após a pesagem foram adicionados 200 μ L de etanol absoluto sobre a amostra, que foi então purgada por um fluxo de gás hélio de 50 mL.min⁻¹ por 10 minutos, então a amostra ficou sob UV por 1 hora (usando a mesma lâmpada dos ensaios fotocatalíticos). Em seguida a lâmpada foi desligada e pulsos de 50 μ L de oxigênio 99.95% foram injetados até que os picos referentes ao consumo desse gás (sinal do equipamento) não mostraram diferenças maiores que 5%.

2.4. Resultados e discussão

2.4.1. Caracterização do Ácido Nióbio

Como é possível observar na função Kubelka-Munk (Figura 14 (a)) obtida do espectro refletância difusa, o ácido nióbio somente absorve fótons da região do ultravioleta, abaixo de 400 nm. O valor do *band gap* obtido pelo Tauc Plot foi de 3,4 eV (curva dentro da mesma figura). Esse método é normalmente aplicado para determinar a energia do *band gap* em semicondutores por meio dos dados da espectroscopia de reflectância difusa. Para esse cálculo

considerou o valor de expoente n do eixo das ordenadas, $(F(R) \text{ hv})^n$, igual a $1/2^{145}$, pois os óxidos de nióbio normalmente apresentam transições indiretas^{50,145}. O seu perfil de difração de raios X e de difração de elétrons por área selecionada (Figura 14 (b)) indicam que esse material não apresenta ordenamento a longo alcance (amorfo), uma vez que o difratograma de raios X não possui nenhum pico de difração e o padrão de difração de elétrons apresenta somente halos difusos. A difração de elétrons por área selecionada foi obtida da região de maior magnificação mostrada nas Figura A2 (d) do Apêndice I. As imagens de MEV, Figura A2 (a) e (b), mostram as partículas aglomeradas do ácido nióbico enquanto que as imagens de MET, Figura A2 (c) e (d), destacam sua estrutura porosa e sem ordenamento, devido à ausência de franjas de rede.

O espectro Raman mostra que o ácido nióbico apresenta dois tipos distintos de octaedros distorcidos formados por oxigênios e nióbio, um na região de menor frequência de espalhamento, $500\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$, e outro representado pelas bandas acima de 700 cm^{-1} ^{40,148}. As vibrações próximas de 200 cm^{-1} são características da ligação Nb-O na rede as bandas são geralmente alargadas devido a água adsorvida na superfície^{40,149}. A análise de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K mostra que uma isoterma classificada como tipo IV pela IUPAC, que é atribuída a materiais mesoporosos¹⁵⁰. A área superficial específica obtida pelo método BET foi de $195 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, um valor significativamente alto para compostos a base de nióbio⁴⁵. O perfil de distribuição de poros confirma a mesoporosidade, sendo o ácido nióbico constituído majoritariamente por poros de 36 nm de diâmetro.

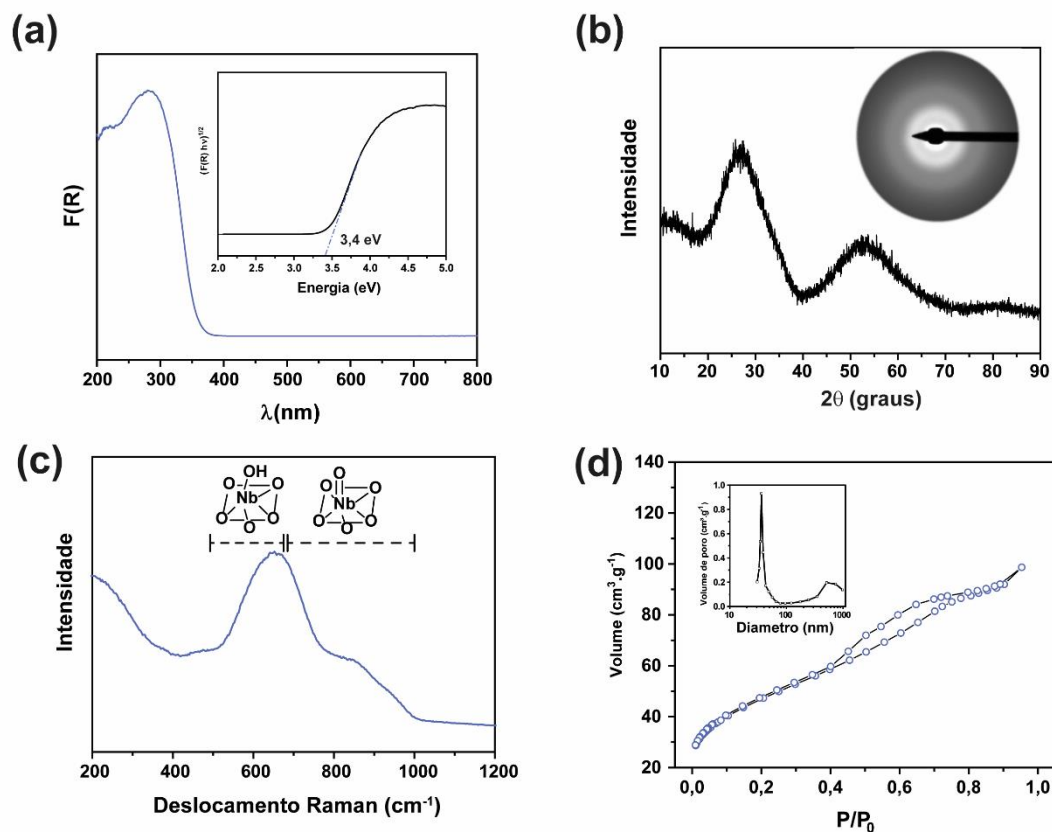


Figura 14. Caracterizações das propriedades estruturais e texturais do ácido nióbico (HY-340) (a) Função Kubelka-Munk e Tauc Plot obtidos do espectro de reflectância difusa (b) difratograma de raios X e padrão de difração de elétrons por área selecionada (c) espectro Raman e (d) curva de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K e curva de distribuição de poro obtida pelo método BJH.

2.4.2. Fotocatálise do Ácido Levulínico

Durante as reações fotocatalíticas notou-se a mudança de cor da suspensão de branco para cinza escuro. Essa súbita mudança tem sido relatada principalmente para o TiO_2 e está relacionada com a acumulação de elétrons na banda de condução do óxido^{24,106,138,151,152}. Se o sistema é mantido fechado e sob agitação essa coloração dura por 48h, do contrário, se for aberto, o oxigênio imediatamente entra no sistema e captura os elétrons do semiconductor trazendo-o para sua coloração inicial. Esse fenômeno pode ser observado na Figura 15 (a) e também mais detalhadamente na Figuras A3 (a) e (b) do Apêndice I. Inicialmente avaliou-se a atividade fotocatalítica do ácido nióbico para a redução do ácido levulínico utilizando dois *hole scavengers* comumente empregados na literatura, o etanol e o isopropanol^{108,138,153}, Figura 15 (b). Em razão do tempo prolongado que os elétrons permanecem acumulados e para evitar qualquer perda de eficiência, o estudo foi feito iluminando os sistemas por 24h e deixando-o em agitação no escuro por mais 48h. Foi comparado nessa reação a conversão do ácido AL e a seletividade para γ -valerolactona (GVL) e ácido γ -hidroxi valérico (AGV), que são os dois produtos principais de redução desse substrato.

Para o etanol, a conversão do ácido levulínico foi quase duas vezes maior que em isopropanol (álcool usado por Zhang et al.), 29,7% e 15,6%, respectivamente. Em relação à seletividade, usando etanol, há um ganho de seletividade para GVL (de 11,8% para 16,2%), significando que a conversão de AGV está sendo favorecida nesse sistema. Em termos de rendimento de produtos, o etanol também superou o isopropanol, o que é uma vantagem técnica, pois o etanol é um álcool mais barato, de menor toxicidade e que pode ser produzido a partir de biomassa lignocelulósica^{154,155}. Para averiguar se as 48 horas adicionais no escuro possuem algum efeito na eficiência da transformação dos compostos, uma reação sem esse tempo foi realizada em etanol, Figura 15 (b). A conversão para esse sistema foi quase três vezes menor e a seletividade para GVL ficou abaixo de 10%. Esse resultado destaca que o tempo extra é de suma importância para a conversão do substrato e também para produção de GVL a partir do AGV. Além disso, como mencionado na introdução desse capítulo, uma vantagem da transferência de elétrons acumulada é que as reações podem acontecer após cessar iluminação, superando obstáculos de aplicação da fotocatalise como a ausência de luz durante a noite¹⁴⁰. Experimentos na ausência do fotocatalisador foram realizados, mas produtos não foram detectados e as conversões observadas para etanol e isopropanol foram 3,3 e 2,7%, respectivamente.

Essa melhor eficiência como doador de elétrons, mostrada pelo etanol, também foi constatada por Kohtani et al.¹³⁷. No entanto, no mesmo estudo foi reportado que o TiO₂ comercial mais eficiente, P25, não é capaz de realizar a redução fotocatalisada de cetonas alifáticas, sendo esse material limitado aos compostos aromáticos. A justificativa dada foi que o potencial da banda de condução do TiO₂, tanto na fase rutilo quanto na anatásio (ambos presentes nesse material), é insuficiente para promover transferências eletrônicas para esse tipo de substrato. Um resultado semelhante foi reportado por Zhang et al.¹⁵⁶, trabalho pioneiro da transformação fotocatalítica do AL em GVL. Tais pesquisadores descreveram que o TiO₂ na ausência de metais nobres não consegue alcançar valores de conversão do AL e seletividade para GVL significativos. Portanto, a conversão do AL, assim como a obtenção dos produtos de valor agregado GVL e AGV resultantes da aplicação do ácido nióbio como fotocatalisador é a prova de que esse material é promissor para a valorização de moléculas plataforma de biomassa.

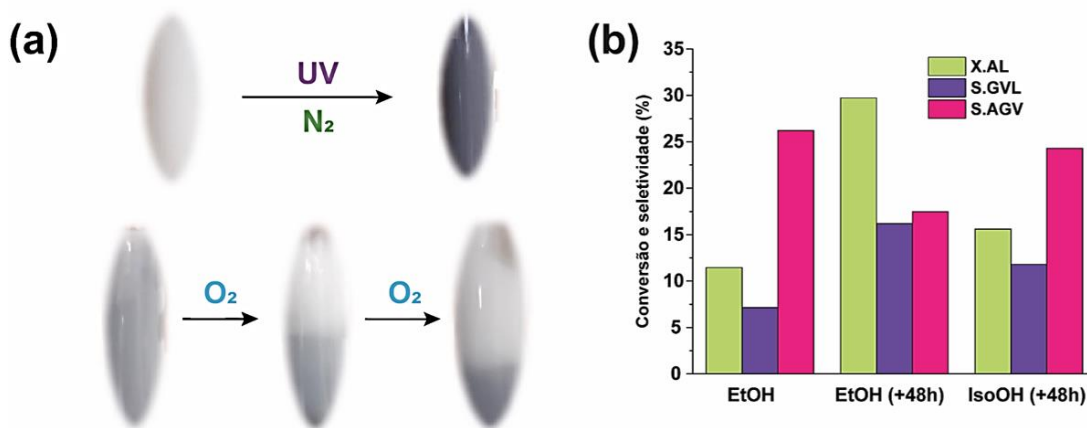


Figura 15. (a) Mudança de cor da suspensão no sistema em estudo causado pela radiação UV e a descoloração causada pelo O₂ quando o reator é aberto (b) resultados de conversão do AL e seletividade para GVL e AGV nas reações de 24h sob UV em etanol e isopropanol. Destacando que os ensaios com “+ 48h” as suspensões ficaram adicionais 48h sob agitação no escuro após cessar o UV.

Como os melhores resultados até então foram obtidos em etanol com 48h adicionais de agitação após cessar o UV, os ensaios a partir desse ponto serão dedicados a esse álcool e com esse tempo complementar. As curvas cinéticas dos produtos derivados do AL de maior interesse, GVL e AGV, podem ser observadas na Figura 16 (a) e (b). As concentrações GVL e AGV aumentam durante todo o estudo cinético. A curva de GVL tem um perfil semelhante a uma curva exponencial, enquanto que o AGV evolui quase linearmente até 10h e após esse tempo sua taxa diminui significativamente. Esse comportamento antagônico é plausível pois AGV está sendo convertido em GVL ao longo do tempo. Os valores de concentração alcançados por esses dois compostos em 24h de reação é de 613 mg L⁻¹ e 482 mg L⁻¹ para AGV e GVL, respectivamente.

Além desses dois produtos, as análises de CG-EM da fração líquida também mostraram outros dois subprodutos da fotorredução do AL: levulinato de etila (LE) e 6-hidroxi heptano 2,5-diona (HHD), os espectros de massas do LE e HHD podem ser observados na Figura A4 (b) e (c) do Apêndice I. O LE é obtido pela esterificação direta do etanol com o substrato, ao passo que HHD é produzido pelas transformações radiculares do ácido levulínico e do etanol mediadas pela fotocatalise. Nas reações conduzidas por Zhang et al. subprodutos semelhantes também foram detectados, porém, contendo uma cadeia carbônica derivada do isopropanol, usado como *hole scavenger*. No mecanismo fotocatalítico do HHD, primeiramente o etanol é oxidado ao radical α -hidroxi etila por um h^+ da banda de valência (1), paralelamente o AL é oxidado a um carbocátion (2) e em seguida o carbocátion é reduzido por um e^- , formando o radical levulinil (3) que posteriormente reage num acoplamento C-C com o α -hidroxi etila (4) para gerar o HHD, veja Figura 16 (e). Esse mecanismo foi baseado no descrito por Zhang et al¹⁴². As curvas

cinéticas do HHD e LE são mostradas na Figura 16 (c) e (d), respectivamente. A concentração do HHD em duas horas é maior que 1500 mg.L^{-1} , essa concentração aumenta até aproximadamente 3000 mg.L^{-1} em 16h, porém cai em 24h. Um perfil semelhante, no entanto em concentrações bem menores, é também observado pelo LE. Essa queda em ambas as curvas em 24h sugere o consumo desses derivados do AL, para a produção de GVL.

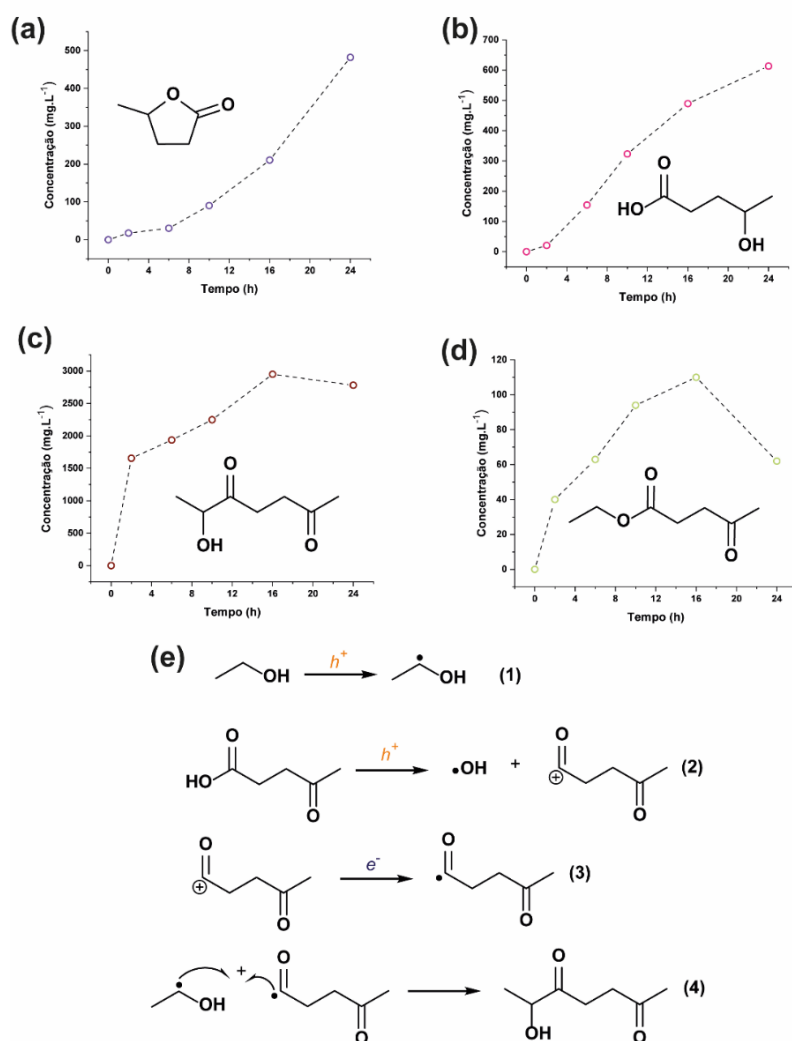


Figura 16. Curvas cinéticas da formação de (a) GVL, (b) AGV, (c) HHD, (d) LE e (e) mecanismo fotocatalítico de formação do HHD a partir de etanol AL.

Para averiguar tal hipótese, três reações consecutivas de 24h (72h totais de radiação UV) foram realizadas. No fim de cada ciclo, foram monitorados a conversão do LA, seletividade para: GVL, AGV, HHD, LE, produção de $\text{H}_{2(\text{g})}$ no *headspace* e pH, veja as conversões e seletividades na Figura 17. A quantidade de hidrogênio molecular produzido foi 141, 159 e 122 nmol na primeira, segunda e terceira análise, respectivamente. Ao mesmo tempo o pH caiu de 5,22 (antes de ligar a lâmpada pela primeira vez) para 3,94, depois para 3,17 e finalmente para 2,62. Essa baixa quantidade de $\text{H}_{2(\text{g})}$ produzido mesmo com o abaixamento do pH indica que a reação

é mais seletiva para a redução do substrato que a produção desse gás. Os resultados obtidos por Durrant et al. estão alinhados com essa afirmação, uma vez que foi constatado que a acumulação de elétrons não é uma boa estratégia para evolução de hidrogênio¹⁵⁷. Outro fato interessante, é que o aumento da concentração de íons H^+ no meio favorece a intra esterificação do AGV em GVL assim como a produção de LE. Com isso em mente, e analisando o gráfico da Figura 17, nota-se que apesar da conversão do AL aumentar ao longo dos testes subsequentes (~4%) LE permanece constante, o que indica que esse composto está continuamente sendo convertido em GVL, o que é plausível, pois levulinatos são substratos mais eficientes para a formação de GVL que o próprio ácido levulínico¹⁵⁸. O AGV aumentou ligeiramente sua seletividade, provavelmente as custas da conversão do AL. Um detalhe peculiar nessas curvas é que ao longo do tempo a seletividade de GVL aumenta linearmente, enquanto que HHD decresce no mesmo ritmo. Esse comportamento inverso evidencia que esse subproduto não só está sendo convertido em GVL, mas mostra que ele é o principal intermediário desse valioso derivado do ácido levulínico. No terceiro ciclo GVL atingiu o seu maior valor de seletividade, que foi de 44,7 % o que representa uma concentração de 1520 mg. L⁻¹. Esse resultado também está coerente com os observados por Zhang et al. e mostra que o óxido de nióbio é um semiconductor promissor para a valorização de moléculas plataforma de biomassa.

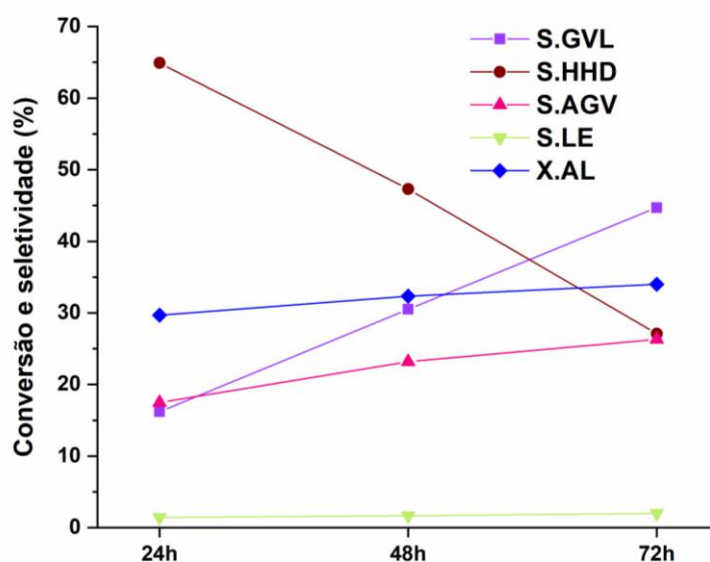


Figura 17. Conversão do AL e seletividade dos principais produtos gerados nas três reações sequenciais de 24h sob UV.

Uma corrida cromatográfica em menor taxa de aquecimento ($10\text{ }^{\circ}\text{C. min}^{-1}$) e menor razão de splitting (1:10), com a amostra que ficou sob 72h de radiação UV, revelou dois picos pouco intensos com tempo de retenção próximo ao ácido levulínico (Figura 18 (a)). Os espectros de massa desses compostos, Figura A4 (d) e (e) do Apêndice I, possuem padrões de fragmentação idênticos e semelhantes aos espectros LE e HHD, Figura A4 (b) e (c) do Apêndice I, respectivamente, porém com um tempo de retenção maior. Isso leva a acreditar que esses compostos são os produtos de redução de LE e HHD (que são isômeros funcionais), ver Figura 18 (a). Considerando que esses compostos tiveram sua carbonila reduzida à -OH, assim como ocorre com AL para AGV, e considerando a natureza da coluna, naturalmente esses compostos teriam que possuir um ponto de ebulição e uma polaridade mais acentuada que seus precursores, e, portanto, um tempo de retenção maior na corrida cromatográfica. As setas dentro do cromatograma indicam cada composto, a ordem hipotética de tempo de retenção foi deduzida assumindo que o HHD reduzido por possuir duas hidroxilas na estrutura consegue interagir por meio das ligações de hidrogênio mais fortemente com a fase estacionária do que o LE reduzido, que possui somente uma. Além desses novos produtos derivados do ácido levulínico, foram também detectados por CG-EM os compostos 2,3-butanodiol e acetaldeído, ambos gerados do etanol. O primeiro é produzido por meio do acoplamento C-C entre dois radicais α -hidroxi etila^{156,159} e o aldeído é oriundo da oxidação desse mesmo radical, isto é, para gerar o acetaldeído o etanol é oxidado duas vezes buracos fotogerados¹⁵⁹. Ácido acético não foi observado nas análises cromatográficas, como no sistema de Zhang et al.¹⁵⁶, indicando que o presente sistema sob atmosfera inerte não é capaz de oxidar severamente álcoois. Os produtos provenientes do etanol não foram quantificados pois o foco principal do presente estudo é o ácido levulínico e seus derivados. Um cromatograma típico dessa reação mostrando os principais compostos do meio reacional pode ser observado na Figura 18 (b).

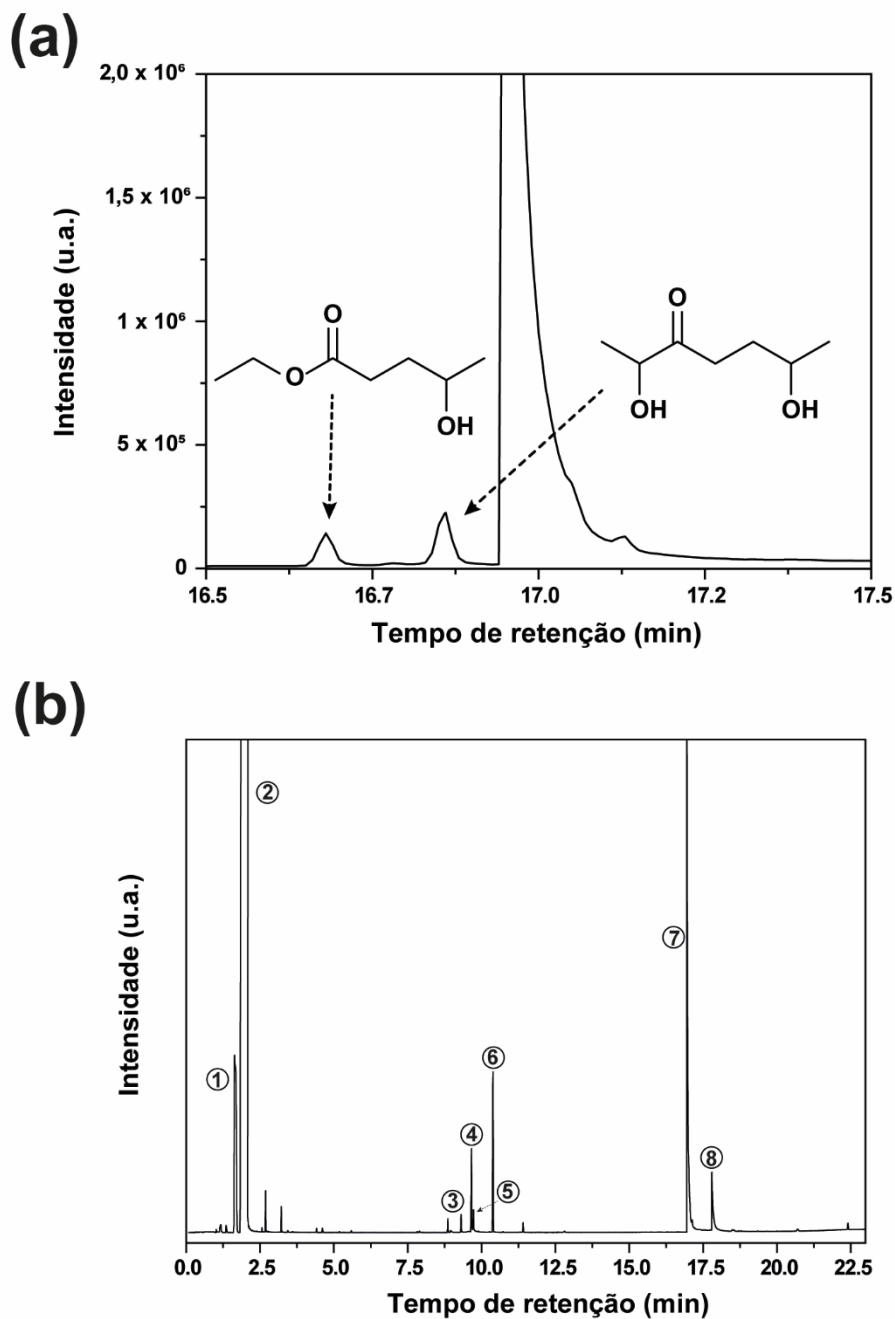


Figura 18. (a) Análise cromatográfica do teste de 72h consecutivas de UV evidenciando os novos produtos (obtido com os novos parâmetros de análise, menor Split e menor taxa de aquecimento) e (b) cromatograma de uma reação destacando os principais picos: 1. acetaldeído, 2. etanol, 3. 2,3 butanediol, 4 GVL, 5 LE, 6 HHD, 7 AL e 8 AGV.

2.4.3. Investigação do mecanismo Fotocatalítico

A RPE é uma técnica específica para a detecção de espécies paramagnéticas, i.e., que possuem elétrons desemparelhados (valor mínimo $S = 1/2$). Na fotocatalise a RPE é uma ferramenta bem poderosa, pois permite o estudo de radicais, defeitos estruturais e cargas fotogeradas aprisionadas no semicondutor. Normalmente, essas cargas fotogeradas em óxidos possuem um tempo de vida muito curto, mesmo que aprisionadas em defeitos específicos na matriz sólida. Portanto, uma estratégia para observar esses sinais na técnica de RPE é realizar as medidas em baixas temperaturas^{160,161}, utilizando nitrogênio líquido (~ 77 K) ou mesmo hélio líquido que atinge temperaturas ainda mais baixas, próximo de 4 K. Na técnica de RPE, esse tipo de artifício favorece a detecção de duas formas: primeiro aumentando a vida dessas cargas aprisionadas em defeitos quando a amostra é iluminada e paralelamente aumenta a população dos spins no estado de menor energia, criando uma diferença mais pronunciada entre o estado fundamental e o excitado, o que favorece a absorção de micro-onda pela espécie paramagnética. Dessa forma, as cargas foram investigadas no ácido nióbio a 4 K na ausência e na presença de etanol (em atmosfera de N_2), Figura 19. Uma linha de transição de baixa intensidade foi observada para a amostra medida na ausência de etanol (Figura 19 (a)) e em dez minutos de iluminação UV esse sinal atingiu sua intensidade máxima. Porém, quando esse sólido foi exposto ao UV na presença de etanol em atmosfera de N_2 , esse sinal não foi detectado (Figura 19 (b)). Esse resultado fortemente indica que essa espécie paramagnética é um h^+ aprisionado num átomo de oxigênio na superfície do ácido nióbio^{160,162}, uma vez que o etanol adsorvido na superfície estaria prontamente para atuar como *scavenger* e eliminar esse buraco através da doação de elétrons para o semicondutor. A coloração do material dentro do tubo de RPE foi checada e permaneceu cinza escuro durante toda a análise. O fenômeno de aprisionamento de buracos fotogerados acontece via oxigênio da rede e está representado dentro da Figura 19 (a).

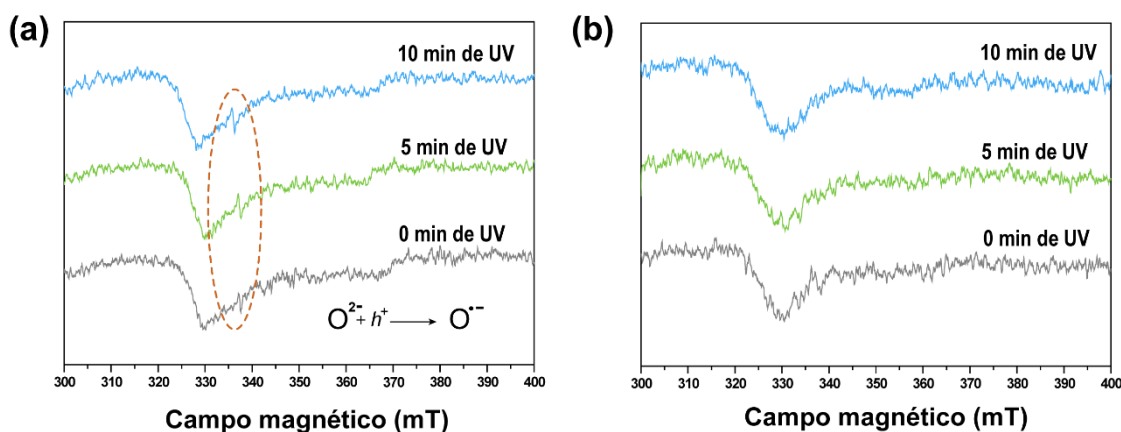


Figura 19. Espectros de RPE obtidos a 4 K para o ácido nióbio (a) sólido na ausência de solvente e (b) sólido na presença de etanol em atmosfera de N_2 .

Na fotocatalise heterogênea quase todos os processos acontecem por etapas individuais onde os componentes presentes no meio reacional doam um elétron e/ou recebem um elétron do semicondutor, em razão disso, os intermediários são espécies radicalares altamente reativas e que também, assim como as cargas fotogeradas, possuem um curtíssimo tempo de vida. Felizmente, existe uma metodologia também associada a técnica de RPE chamada armadilha de spin (do inglês *spin trapping*), que utiliza compostos orgânicos inicialmente diamagnéticos e que após reagir com espécies radicalares se tornam espécies paramagnéticas/radicalares chamadas adutos de spin, que possuem muitas vezes uma estabilidade excepcional¹⁶³. A classe mais usada para esse fim são as nitronas¹⁶⁴, pertencente a esse grupo estão as mais famosas armadilhas de spin: PBN e DMPO (Figura 20 (c))¹⁶³, iniciais que foram adaptadas dos seus nomes originais do inglês *N-tert-butyl- α -phenyl nitron* e *5,5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide*, respectivamente. Um detalhe importante sobre as armadilhas de spin é que pelas características do espectro do aduto é possível identificar o radical que deu origem a esse composto paramagnético, essas características são mais especificamente denominadas de parâmetros hiperfinos¹⁶³.

A técnica de RPE, como já mencionado, permite a detecção de espécies paramagnéticas, só que se esses elétrons desemparelhados estiverem nas proximidades de átomos com spin nuclear diferente de zero ($I \neq 0$), devido a interação entre o momento magnético do spin eletrônico com o nuclear, única linha de transição (no caso de $S = 1/2$) do elétron desemparelhado se desdobra em $2I + 1$ linhas (resultante do efeito Zeeman eletrônico e Zeeman nuclear), e no caso de mais de uma interação nuclear o sinal se desdobra em $(2I_i + 1) \times (2I_j + 1)$, onde I_i é o spin nuclear do primeiro átomo e I_j do segundo átomo¹⁶⁵. O espectro do aduto de spin obtido pela irradiação

UV do ácido nióbico em etanol sob atmosfera de N_2 na presença de PBN é um exemplo de um elétron interagindo com dois núcleos distintos, Figura 20 (a), ^{14}N abundância natural 99,632%, e $I = 1$ e 1H abundância natural de 99,988% e $I = \frac{1}{2}$ ¹⁴⁷, resultando em um tripleto de doubletos (ou seis linhas de transição). Os parâmetros de hiperfina são facilmente obtidos do espectro calculando a diferença em termos de campo magnético entre as linhas, em mT ou G, a unidade G é dez vezes maior que o mT (10 G são 1 mT). A diferença em termos de campo magnético entre os tripletos pertence à hiperfina do ^{14}N (a_N) e a diferença entre os doubletos pertence à do 1H (a_H). Os valores obtidos a partir do espectro de RPE para o teste usando PBN foi de $a_N = 15,3$ G e $a_H = 3,6$ G, os quais são característicos da reação entre PBN e o radical do etanol com elétron centrado no carbono da hidroxila (chamado também de radical α -hidroxi etila)¹⁶⁶, como mostrado na Figura 20 (c). Portanto, esse intermediário não só é o principal responsável pela redução do ácido levulínico, mas também reforça a proposta mecanística elaborada para a formação do HHD e do 2,3-butanodiol no meio reacional.

Como destacado anteriormente, quando o reator é imediatamente aberto após a troca de cor da suspensão, esta volta para sua coloração normal, indicando que o oxigênio atmosférico é um fator crítico para a reação. Com isso, decidiu-se investigar a fundo como funciona essa descoloração do material, e para isso um teste com a armadilha de spin DMPO também foi realizado em etanol na presença de oxigênio. Um detalhe importante de se notar é que o PBN gera adutos de notável estabilidade para radicais orgânicos de cadeia pequena, enquanto que o DMPO é usado como um excelente composto para detectar espécies radicalares de oxigênio ($\bullet OH$ e $\bullet O_2^-$ ou na sua forma protonada $\bullet O_2H$)^{65,163}. A Figura 20 (b) mostra o espectro obtido experimentalmente, a simulação e os espectros das espécies radicalares encontradas no meio reacional via deconvolução do espectro simulado. O sinal do experimental não é intenso devido à instabilidade dos DMPO em relação a luz UV, tanto é que foi possível detectar o tripleto oriundo da degradação desse composto, também encontrado na literatura como DMPO-Ox com $a_N = 14,4$ G¹⁶⁶. Apesar dessa adversidade, foi possível identificar o aduto de spin referente ao superóxido protonado ($\bullet O_2H$), também chamado de hidroperoxila¹⁶⁶. Essa protonação ocorre devido ao baixo pKa da espécie superóxido⁶⁵ e esse evento foi ainda mais favorecido porque durante a oxidação do etanol pelos h^+ fotogerados prótons também são formados. Os parâmetros da hiperfina desse aduto são: $a_N = 13,3$ G, $a_{H(1)} = 9,8$ G e $a_{H(2)} = 1,0$. O segundo hidrogênio usado na simulação é oriundo da interação do oxigênio do grupo nítróxido com a porção do aduto de spin referente ao superóxido protonado. As reações das armadilhas de spin com as espécies radicalares de curto tempo de vida estão na Figura 20 (c).

Com a evidência da captura dos elétrons pelo oxigênio para formar a espécie superóxido, um experimento foi elaborado utilizando a titulação pulsada de O_2 para constatar se esse gás é de fato consumido na presença do semicondutor com os elétrons acumulados. A amostra embebida com etanol sob um fluxo de hélio foi submetida a irradiação UV até sua completa mudança de cor, em seguida pulsos de 50 μL de oxigênio foram descarregados sob o material e acompanhou-se o perfil dos picos pelo detector de condutividade térmica e a descoloração visual do ácido nióbico, Figura 20 (d). Como numa titulação padrão de gás, o primeiro pico foi o menor entre os demais indicando que o O_2 de fato está sendo quimiossorvido na superfície do fotocatalisador, só que após esse ponto umas anomalias no perfil foram observadas. Tais eventos devem-se aos resquícios de etanol ainda adsorvidos na superfície do ácido nióbico, dificultando o processo de difusão oxigênio (transferência de massa) para a superfície do sólido. Acompanhar a variação de cor do material em paralelo foi uma ótima vantagem, pois todos os elétrons são consumidos somente quando a coloração inicial é reestabelecida, então os eventos anômalos não atrapalharam para chegar ao ponto final da titulação o qual foi determinado quando os três últimos picos tiveram uma diferença de área maior que 5 %. Esse resultado comprova, portanto, que o oxigênio é o responsável pela descoloração do material, por meio da captura dos elétrons acumulados e consequente formação de superóxido, reforçando a necessidade de manter a reação na ausência desse gás.

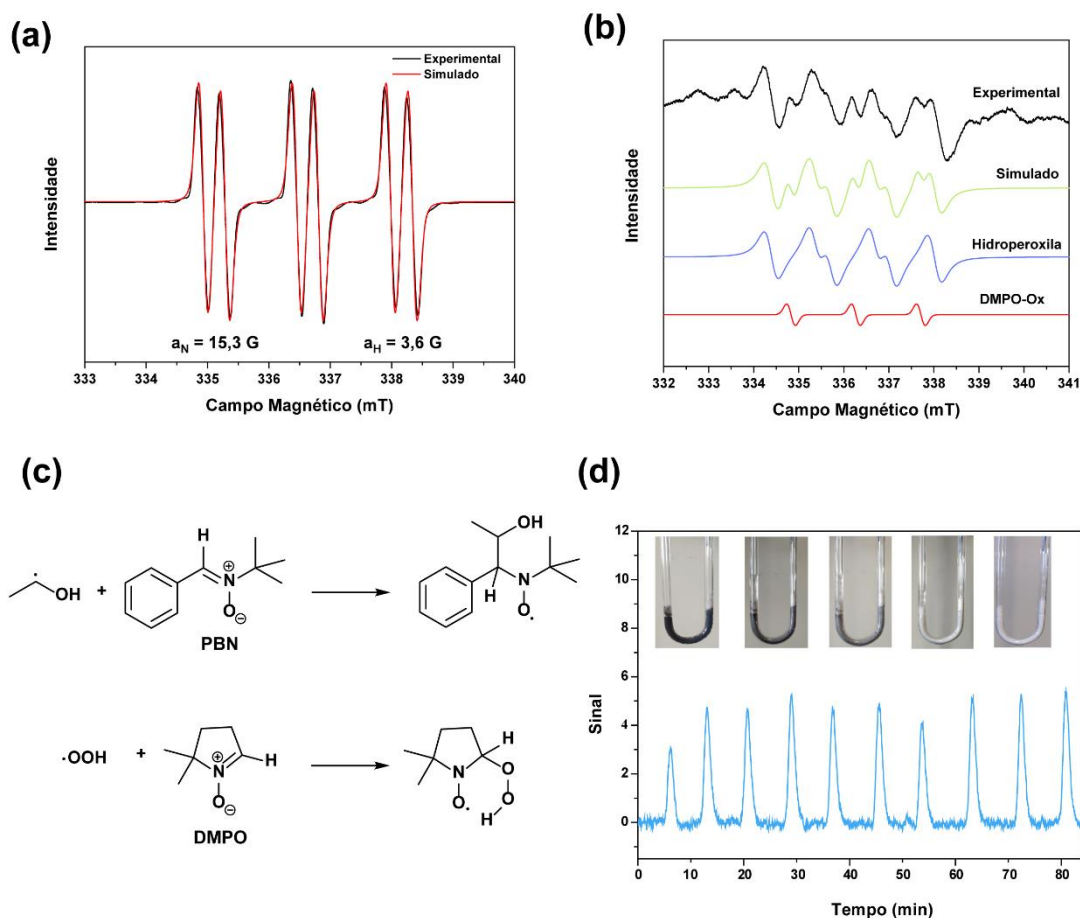


Figura 20. Espectros de RPE experimentais e simulados obtidos dos testes de armadilha de spin usando (a) PBN e (b) DMPO; (c) esquema esboçando a formação dos adutos de spin detectados por esses testes e (d) titulação pulsada de O_2 com imagens da mudança gradual de coloração do ácido nióbbico.

Considerando os resultados obtidos da reação fotocatalítica, tais como variação dos produtos e subprodutos ao longo do tempo, juntamente com as informações extraídas do estudo de caracterização das espécies intermediárias, um mecanismo geral de conversão do ácido levulínico foi elaborado para o ácido nióbbico e ele pode ser observado na Figura 21. Inicialmente, três produtos são gerados, HHD e AGV por rotas fotocatalisadas e LE por esterificação. O produto AGV é diretamente convertido em GVL, enquanto LE e HHD passam por uma redução, produtos os quais foram observados nas análises cromatográficas, do grupo carbonila e em seguida os h^+ fotogerados no semiconductor oxidam formando um íon acílio que sofre também uma intra esterificação, assim como AGV, produzindo por fim GVL.

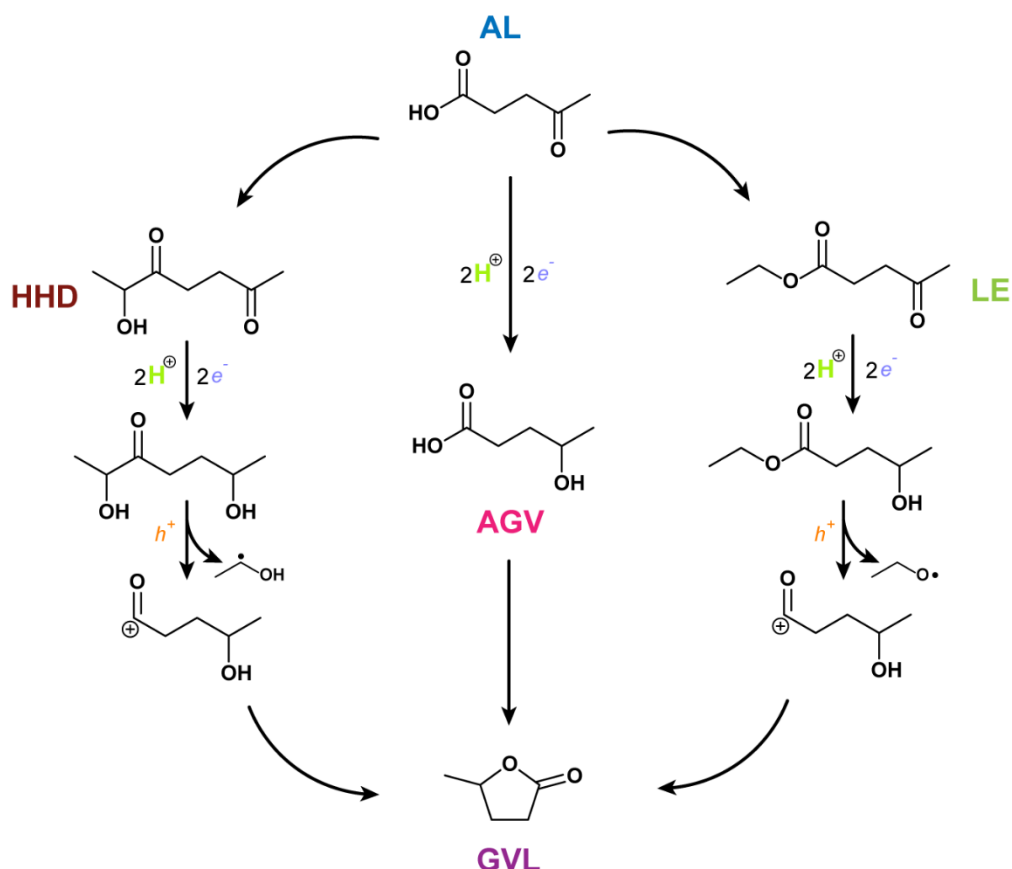


Figura 21. Mecanismo geral da conversão do AL em GVL durante o processo de fotocatalítico por acumulação de elétrons.

2.5. Conclusão do capítulo

O ácido nióbio da CBMM, chamado comercialmente de HY-340, foi aplicado como fotocatalisador na conversão do ácido levulínico em γ -valerolactona (GVL) usando a técnica de acumulação de elétrons. Zhang et al. e posteriormente Wang et al. estudaram a redução do ácido levulínico via fotocatalise, no entanto o TiO_2 , semiconductor empregado na reação, somente possui atividade na presença de metais nobres e aditivos. Ao contrário do TiO_2 , o ácido nióbio na ausência de quaisquer co-catalisadores exibiu uma performance promissora para tal reação. O estudo desse capítulo também mostrou que o etanol é melhor doador de elétrons que o isopropanol (álcool usando por Zhang) nesse tipo de reação, e que o tempo adicional de 48h após desligar a radiação UV é fundamental para que os elétrons acumulados sejam transferidos eficientemente para o substrato, portanto, aumentando significativamente a conversão direta do AL à GVL, bem como a seletividade desse produto. As cinéticas juntamente com os resultados das reações em sequência revelaram que os subprodutos LE e HHD, a longo prazo de irradiação se tornam intermediários na produção da GVL (uma semelhança ao trabalho de Zhang et al), e ao fim de 72h consecutivas de reação o valor de seletividade de 44,7 % foi

obtido para esse composto. Foram detectados compostos que possuem espectros de massas idênticos entre si (com semelhanças aos do LE e HHD) e tempo de retenção bem próximo ao ácido levulínico na análise de CG-EM, sugerindo a redução fotocatalítica do LE e HHD previamente a transformação para GVL. O mecanismo de reação foi investigado principalmente pela técnica de RPE. Os espectros obtidos a 4 K do semiconductor revelaram que quando há etanol (em N₂) no meio reacional o sinal característico dos h^+ aprisionados (O^-) em defeitos do material é suprimido, indicando que esse doador de elétron reage rapidamente com essas cargas fotogeradas que foram aprisionadas na superfície do fotocatalisador. Os resultados obtidos usando PBN como armadilha de spin estão coerentes com as medidas a baixa temperatura e com as análises cromatográficas, indicando que de fato o etanol é oxidado na espécie radicalar α -hidroxi etila que em seguida se acopla via C-C com ela mesma ou com radical do AL gerando 2,3 butanodiol e HHD, respectivamente, ou é oxidado novamente à acetaldeído (produtos detectados pela análise de CG-EM). Adicionalmente, usando a metodologia de armadilha de spin, porém com DMPO, observou que o oxigênio rapidamente captura os elétrons da BC, formando o radical hidroperoxila (resultante da protonação do radical superóxido, $\bullet OOH$), destacando sua eficiência como acceptor de elétrons e reforçando a necessidade de mantê-lo fora do processo fotocatalítico. A titulação pulsada reforçou mais ainda sua afinidade por elétrons, pois com ela foi possível acompanhar o consumo desse gás pelos elétrons acumulados na superfície do fotocatalisador e ao mesmo tempo observar sua mudança visual.

CAPITULO III. INFLUÊNCIA DA MODIFICAÇÃO ESTRUTURAL DO ÁCIDO NIÓBICO NA FOTORREDUÇÃO DO ÁCIDO LEVULÍNICO

3.1. Introdução

A primeira publicação sobre o uso de material a base de nióbio para redução fotocatalítica na ausência de quaisquer co-catalisadores e/ou aditivos foi publicado com os resultados discutidos no capítulo anterior¹⁶⁷, portanto ainda há muito o que se explorar no campo da valorização da biomassa usando essa classe de fotocatalisadores. Uma estratégia mencionada no capítulo introdutório para aumentar a performance de semicondutores tanto para oxidação quando para a redução é a inserção de defeitos na estrutura do sólido¹³. Essa engenharia de defeitos, por assim dizer, aliada as mudanças das propriedades, tais como a cristalinidade, área superficial, *band gap*, podem trazer muitos benefícios para a atividade fotocatalítica^{68,168}. Existem trabalhos com o próprio óxido de nióbio avaliando a mudança estrutural visando a melhoria da fotocatalise, no entanto, tendo a oxidação de compostos ou evolução de H₂ como objetivo principal⁵².

Wang et. al, provaram que a mudança estrutural é bastante valiosa para melhorar a seletividade na valorização de moléculas plataforma de biomassa lignocelulósica¹⁶⁹. Com relação à biomassa, a seletividade é um ponto bastante sensível pois normalmente seus compostos possuem mais de um grupo funcional, favorecendo reações secundárias que, diferentemente do caso do HHD, não são reversíveis. O grupo de pesquisadores referido cresceram diferentes cristais de TiO₂ na fase anatásio, expondo diferentes facetas e avaliaram a conversão fotocatalítica de 5-metil furfuraldeído, furfuraldeído e vanilina, que são modelos da celulose, hemicelulose e da lignina, respectivamente. Durante o estudo descobriram que vacâncias de oxigênio (Vo) são produzidas dependendo do cristal e elas são fundamentais para a redução, ao invés do acoplamento C-C, do substrato alvo. Tendo isso em mente e aproveitando o caráter promissor do HY-340 para transformar o AL em GVL, o presente capítulo tem como principal objetivo avaliar a modificação estrutural do ácido nióbio comercial e seu comportamento em relação à reação selecionada. Modificações não laboriosas, como a calcinação em diferentes temperaturas e atmosferas, foram escolhidas. Diferentemente do capítulo passado, não somente a GVL foi avaliada como produto de interesse e sim todos os compostos oriundos da redução do AL. Além disso, a etapa de agitação no escuro após cessar o UV foi excluída com intuito de averiguar o quão rápido cada material consegue transferir os elétrons para o substrato.

3.2. Objetivos específicos

No capítulo passado foi mostrado que o ácido nióbbico comercial da CBMM (HY-340) possui a capacidade de reduzir o ácido levulínico em produtos de valor agregado, como a GVL, usando o etanol (solvente verde e sustentável) como capturador de buraco. A fim de explorar o potencial do Nb₂O₅ na redução do AL na ausência de quaisquer co-catalisadores ou aditivos, esse capítulo tem como objetivo a avaliar como a temperatura e a atmosfera de calcinação, usada na calcinação do ácido nióbbico da CBMM, (HY-340) influencia na performance fotocatalítica do material para a redução do AL em etanol. Além disso, investigar as propriedades físico-químicas do sólido que são as mais importantes para a reação em questão.

3.3. Materiais e métodos

3.3.1 Preparo dos fotocatalisadores (óxidos de nióbio)

Os óxidos de nióbio foram produzidos pesando 3 g de ácido nióbbico (HY-340, fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, CBMM) em um cadinho de alumina e calcinados à 200 °C (amostra H1), 400 °C (amostra H2) e 600 °C (amostra H3) numa taxa de 10 °C.min⁻¹ em atmosfera ambiente (como resumido na Tabela 2). Após atingirem a temperatura final, os materiais foram mantidos na temperatura por 3 h. O ácido nióbbico original foi também aplicado nos testes fotocatalíticos e foi nomeado como H0. O material H3Vo, foi sintetizado nas mesmas condições de calcinação que H3, porém em um fluxo de 10 mL min⁻¹ de 10% H₂ e 90% N₂ e em um tubo de quartzo em formato de U.

Tabela 2. Temperatura de calcinação de cada fotocatalisador. A rampa de aquecimento foi de 10 °C.min⁻¹ e quando a temperatura desejada foi atingida o forno permaneceu nela por 3h.

Fotocatalisador	Temperatura de calcinação (°C)
H0	X
H1	200
H2	400
H3	600
H3Vo	600*

*Fluxo de H₂ (10% em N₂) ao invés de atmosfera de ar estática.

3.3.2. Caracterização dos materiais

3.3.2.1 Caracterização geral

Para entender as propriedades texturais de cada material foi realizada a análise de adsorção/dessorção de N_2 à 77 K em condições idênticas às descritas no capítulo anterior, da mesma forma foi realizada o tratamento dos dados das amostras. Os espectros de refletância difusa foram registrados em um espectrofotômetro Shimadzu UV-Vis 3550 varrendo a faixa espectral de 200 a 1400 nm, tal medida também foi utilizada para obter os valores de *band gap* usando Tauc Plot assim como no capítulo passado. A ordenação estrutural de longo alcance foi verificada por difratometria de raios X (DRX), usando um difratômetro Bruker D8 Advance equipado com um detector de contagem de cintilação com radiação $CuK\alpha$ ($\lambda = 0,15418$ nm) variando 2θ em $0,05^\circ$. Para entender a diferença da natureza química dos óxidos de Nb, espectros de reflectância total atenuada no infravermelho por transformada de Fourier foram registrados em um espectrômetro Varian1000 FT-IR equipado com uma unidade de diamante de reflexão total atenuada na faixa de 550 a 4000 cm^{-1} . A análise de função por distribuição por pares, PDF do inglês *Pair Distribution Function* ou $G(r)$, foi feita a partir dos dados obtidos de DRX de pó dos óxidos de nióbio e para isso foi utilizado uma biblioteca de dados chamada Diffpy.PdfgetX e uma interface gráfica produzida pelo PDFgui software¹⁷⁰⁻¹⁷².

3.3.2.2 Caracterizações específicas

Outras caracterizações foram feitas para o melhor fotocatalisador da série, H3, e seu análogo gerado no fluxo de H_2 , o H3Vo. Para isso, medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (EFX) foram realizadas em equipamento Thermo Scientific K-Alpha. Os espectros foram adquiridos usando uma fonte de raios X Al- $K\alpha$, os espectros de varredura foram coletados com uma energia de passagem de 200,00 eV e passo de energia de 1.000 eV. A região de energia de ligação dos orbitais Nb 3d e O 1s foram registrados com uma energia de passagem de 50,00 eV e um passo de energia de 0,100 eV. O refinamento Rietveld dos dados de DRX foi realizado usando o software GSAS/EXPGUI para obter parâmetros cristalográficos e as porcentagens de fase. Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (MET-AR) e Difração de elétrons por Área Seleccionada foram obtidas em TECNAI G2-20 Super Twin FEI 200 kV para verificar a ordem da rede de curto alcance. Medidas de RPE das amostras sólidas foram realizadas no espectrômetro Magnettech MiniScop MS400 operando na frequência de 9,4 GHz (banda X) em temperatura ambiente (~ 23 °C) e em baixas temperaturas, usando um sistema criostático em fluxo Oxford para He líquido, para detectar defeitos paramagnéticos nos óxidos de nióbio.

3.3.3. Avaliação da performance fotocatalítica dos óxidos de nióbio

Diferentemente do capítulo passado os testes fotocatalíticos desse capítulo foram realizados em reatores de quartzo de 15 mL de fundo plano adquiridos da Purshee Optical Elements Company (China), a nova montagem pode ser observada na Figura A5 (a) do Apêndice I. Em cada reator, 20 mg de fotocatalisador foram pesados e 2 mL de solução 0,1 mmol. mL⁻¹ de AL em etanol foram adicionados (esses parâmetros foram otimizados para os novos reatores). Em seguida, os reatores foram selados com um septo de borracha. O oxigênio molecular foi removido do sistema da seguinte forma: 10 min de banho de ultrassom e 1 min de fluxo intenso de N₂ dentro do *headspace* (usando duas agulhas, uma de entrada e outra de saída). O meio reacional foi submetido à radiação usando mesma lâmpada do Capítulo II, sob agitação magnética por 16 h. Para a avaliação fotocatalítica na radiação visível foi usado um LED branco de 5mW.cm⁻² de potência luminosa, cujo espectro de emissão foi adquirido (veja na Figura A6 do Apêndice) em um espectrômetro ANDOR Shanrock-303i após passar por um filtro neutro de densidade óptica 2,0.

3.3.4. Análise do meio reacional

Ao final da reação, alíquotas de 1 mL foram extraídas dos reatores e inseridas num vial de 1,5 mL e injetado em um cromatógrafo a gás Agilent 789B com os seguintes parâmetros: HP - coluna INNOWAX (30 m, 0,250 mm e 0,15 µm), fluxo de He de 2 mL min⁻¹, 1 µL de volume de injeção, injetor a 270 °C com split ratio de 1:10, temperatura iniciada em 40 °C e finalizada em 250 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ (mesmos parâmetros da corrida cromatográfica para observar os produtos de baixa concentração do Capítulo II). O detector, um espectrômetro de massa Agilent 5977B MSD, foi ajustado para 150 °C e realizou a análise de massa no modo de varredura, variando de 20 a 120 m/z. Os produtos foram quantificados de maneira idêntica ao capítulo anterior.

3.3.5. Avaliação das espécies radicalares

Para entender a natureza radicalar dos sistemas fotocatalíticos, as medidas de RPE usando a metodologia de armadilha de spin foram realizadas usando novamente o PBN e DMPO. Os testes foram realizados à temperatura ambiente, em condições semelhantes às das reações fotocatalíticas (em termos de volume de reação e quantidade de material utilizado). Para isso, alíquotas de 50 µL foram retiradas por meio de um tubo capilar de vidro e inseridas em tubos de quartzo de RPE e depois na cavidade do mesmo espectrômetro o qual as amostras sólidas

foram analisadas. As espécies foram identificadas por meio de simulação feitas com a ajuda do Easy Spin¹⁴⁷.

3.4. Resultados e discussões

3.4.1. Caracterizações gerais

Como descrito na introdução geral, o pentóxido de nióbio se cristaliza em três principais fases dependendo da temperatura. A primeira cristalização desse composto ocorre acima de 500 °C, onde acontece a transição da fração amorfa do material para a fase cristalina TT, que é pseudo-hexagonal. Essa fase é caracterizada por ser formada juntamente com defeitos⁴⁹. A conversão de TT para T (ortorrômbica) ocorre acima de 600 °C e vai até 900 °C temperatura a qual começa a formação da fase H (tetragonal), fase mais estável desse composto⁴⁵. Normalmente as fases TT e T são as mais empregadas nos processos catalíticos num geral^{42,173}. Como constatado no capítulo anterior pelo perfil de difração de raios-X e difração de elétrons, o ácido nióbico da CBMM (aqui chamado de H0) é amorfo. Na Figura 22 (a) é possível observar pela difratometria de raios-X que os materiais H1, H2, assim como H0, não possuem ordenamento a longo alcance devido à ausência de picos e o aspecto alargado no seu difratograma. Por outro lado, H3 exibiu várias reflexões oriundas dos eventos de difração, as quais pertencem a mistura de fases TT e T (observe os padrões cristalográficos também na Figura 22 (a)). Os traços da fase TT são mostrados pelas orientações preferencias ao longo do plano (0 0 1) que acontece em 22,6 ° e a divisão dos picos próximos a 59°, observações que foram destacadas no trabalho de Brayner et al⁴⁵. O primeiro evento de difração de baixa intensidade evidencia a uma mistura de fases, pois essa reflexão em 17 ° pertence a fase T. Por outro lado, a largura do pico em 22,6 ° indica que a que a maior parte dos cristalitos presentes na estrutura do H3 pertencem à fase TT do Nb₂O₅¹⁷³. Utilizando os dados de DRX uma análise de fundação de distribuição por pares (PDF), a qual pode ser observada na Figura 22 (b). Os valores de 2.3 e 3.5 Å presentes em todas as amostras correspondem às distâncias entre os pares Nb-O (primeira esfera de coordenação) e Nb-Nb^{174,175}. Nota-se que entre os materiais sintetizados somente H3 possui pares de intensidade considerável acima de 5 Å, esses pares são referentes ao ordenamento de longo alcance, devido à presença dos cristalitos das fases T e TT no sólido.

A Figura 22 (c) mostra as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K, bem como os valores de A_{BET} (dentro da mesma figura). As amostras H0, H1 e H2 adsorvem em baixas pressões parciais de N₂, o que indica a presença de microporos. Além disso, a presença de histerese nas mesmas curvas, as quais se assemelham com a classificação IUPAC do Tipo IV^{150,176}, sugere

fortemente que esses óxidos de nióbio também possuem mesoporosidade. O aumento súbito no volume adsorvido em altas P/P° , mostrado principalmente nos materiais H1, H2 e H3, é um indicativo da formação de macroporos durante o processo de calcinação. Diferentemente das amostras H0, H1 e H2, a isoterma de adsorção/dessorção exibida por H3 se assemelha com o modelo Tipo II da IUPAC, a qual possui baixíssima adsorção de N_2 em baixas pressões parciais, o que caracteriza uma estrutura predominantemente macroporosa. Os valores de área superficial específica obtidos pelo método BET, mostrados dentro da Figura 22 (c), evidenciam que a temperatura de calcinação afeta significativamente a área superficial específica. As A_{BET} encontradas para os materiais foram de 165, 126, 90 e 6 $m^2 \cdot g^{-1}$ para H0, H1, H2 e H3, respectivamente. Esse decréscimo à medida que a temperatura de calcinação aumenta indica o colapso dos poros. Tal evento é mais pronunciado quando se compara o material calcinado a 400 °C (H2) com a 600 °C (H3), esse decréscimo abrupto possivelmente está ligado à consequente produção de cristalitos de ambas as fases TT e T, demonstrado pelo DRX. A análise de Infravermelho Figura 22 (d) mostra que as espécies químicas mais afetadas com o aumento na temperatura de síntese são as hidroxilas superficiais (Nb-OH, com estiramento característico em 3250 cm^{-1}) e água adsorvida (estiramento em 1617 cm^{-1})¹⁷⁷, quanto maior a temperatura menor a intensidade do sinal desses estiramentos no espectro de infravermelho. No caso do H3, essas espécies não foram nem detectadas. Esses dados se conectam com os dados de adsorção/dessorção de N_2 e DRX, apontando que o caráter amorfo dos óxidos nióbio juntamente com sua porosidade é dependente do grau de hidratação da sua superfície. Mudanças espectrais específicas para H3 também foram observadas na região característica das vibrações Nb-O. Com o aumento da temperatura a intensidade do sinal em 658 cm^{-1} reduz ao mesmo passo que um novo sinal em 793 cm^{-1} aparece, essa característica distinta dos outros semicondutores pode ser explicada pelo empacotamento estrutural causado pela cristalização da amostra em 600 °C (em relação a H1 e H2), encurtando as ligações Nb-O e consequentemente aumentando a energia necessária para realizar suas transições vibracionais. Os dados de espectroscopia de reflectância difusa¹⁴⁵ (Figura A7 do Apêndice I) revelaram que todos os óxidos de nióbio desse capítulo absorvem fótons a partir da região UV-A (ou seja, logo abaixo de 420 nm) e como a lâmpada usada para os ensaios fotocatalíticos no UV pertence a uma região mais energética (UV-C), as pequenas diferenças nos valores de band gap não limitam os seus processos fotocatalíticos.

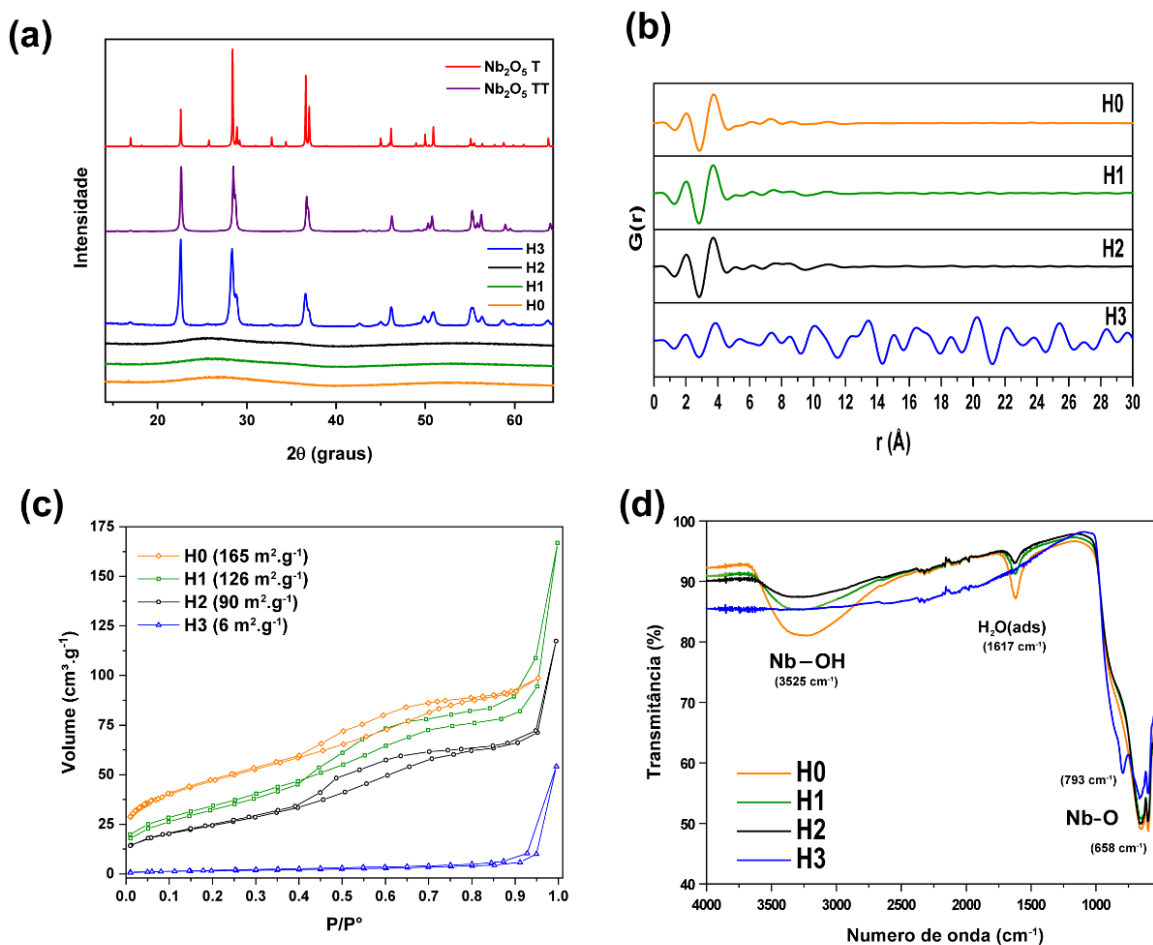


Figura 22. Caracterizações dos óxidos de nióbio estudados no capítulo: (a) difratograma de raios-X, (b) análise de PDF obtida do DRX (c) isothermas de adsorção/dessorção de N_2 à 77 K e (d) espectro de infravermelho médio.

3.4.2. Comparação da atividade fotocatalítica parte I

Os resultados de conversão do ácido levulínico são mostrados na Figura 23 (a). Vale a pena ressaltar que diferente do capítulo passado todos os valores de conversão e seletividade foram observados logo após as 16h de reação. Ou seja, não houve um período extra de 48h no escuro para aguardar a transferência dos elétrons acumulados, pois nessa parte do trabalho a principal preocupação é avaliar a performance de cada material na pronta conversão do AL em produtos reduzidos e correlacionar com as suas diferentes propriedades físico-químicas. Os valores de conversão evoluem conforme a temperatura de síntese do material aumenta, os resultados observados foram de 7,4, 21,6, 28,1 e 36,4% para H0, H1, H2 e H3, respectivamente. A mesma tendência é notada na seletividade dos produtos de redução fotocatalítica do AL, que são AGV, GVL, γ -hidroxi levulinato de etila (GLE). Esse composto é fruto da redução do LE, mostrada no Capítulo II. Na Figura 23 (b) é clara a mudança no perfil de seletividade dos produtos ao longo da série dos óxidos de nióbio. Por exemplo, a formação do HHD (apontado como principal subproduto no estudo anterior) cai bruscamente de H0 para H3 (no caso de H3 esse

composto é quase inexistente), em contrapartida há o aumento significativo da seletividade principalmente do AGV (precursor da GVL) nessa mesma ordem. Um outro detalhe é que não foi detectado para nenhum dos materiais tratados termicamente a presença de LE, indicando a sua total conversão em GLE.

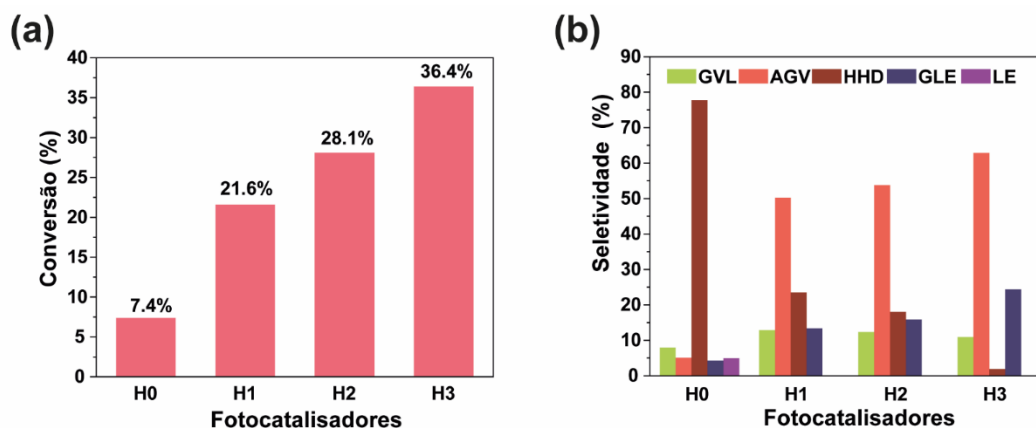


Figura 23. Resultados dos ensaios fotocatalíticos para H0, H1, H2 e H3 (a) conversão do AL e (b) seletividade para produtos de redução do AL.

É interessante destacar a mudança na performance fotocatalítica, tanto na conversão quanto no perfil de produtos, principalmente entre H0 e H1. Essa diferença na atividade pode estar relacionada com o teor dos grupos hidroxilas e da água presentes na superfície do material, pois é relatado que tais espécies aprisionam e reagem com os h^+ foto gerados nos óxidos semicondutores¹⁷⁸. No caso dessa reação especificamente, essas cargas ficam menos disponíveis para oxidar o etanol e conseqüentemente reduz a quantidade de elétrons acumulados no fotocatalisador, comprometendo a redução do ácido levulínico. A ideia de que a hidratação superficial compromete a reação é reforçada quando se avalia a performance de H3, o qual possui praticamente A_{BET} nula e ainda sim teve o melhor desempenho, i.e., maior rendimento dos compostos reduzidos derivados do AL. Além de não possuir Nb-OH e $H_2O_{(ads)}$ (como mostrado pelo infravermelho), H3 ainda é cristalino, propriedade que é desejada para facilitar a mobilidade das cargas foto geradas do bulk para a superfície do semicondutor¹³, onde as transformações redox de fato acontecem. Notou-se um detalhe interessante para esse mesmo fotocatalisador, diferente dos outros, durante o processo de acumulação de elétrons sua cor muda de branco para azul escuro, Figura A5 (b) do Apêndice I, ao invés de cinza escuro (mostrado para o ácido nióbio no capítulo passado). Esse fenômeno ótico pode estar relacionado com a mistura de fases cristalinas produzidas na calcinação. Nenhum produto de redução do AL foi observado quando a reação foi conduzida sem luz UV ou na ausência de

fotocatalisador. Considerando a fonte de energia, sem a sua existência o semicondutor não pode ser excitado e, portanto, não há elétrons para a redução do AL.

No capítulo passado foi constatado pela metodologia de armadilha de spin que O_2 age como *scavenger* de elétrons, capturando-os para formar a espécie radicalar superóxido. Para avaliar o seu verdadeiro efeito quando presente no meio reacional, reações de 16h foram conduzidas em atmosfera ambiente (reator fechado, sem a etapa de purga) para todos os fotocatalisadores sintetizados e o rendimento global de redução (soma do rendimento de todos os produtos reduzidos derivados do AL obtidos na reação) foi usado como principal parâmetro de avaliação, o qual pode ser observado na Tabela 3 juntamente com o valor da reação em atmosfera de N_2 . Em ar ocorreu uma queda drástica no rendimento de H1, H2 e H3, quase cinco vezes em relação a N_2 . Enquanto isso H0 foi pouco afetado, o que é justificável, pois o seu produto principal é HHD, que não depende da transferência dos elétrons acumulados no semicondutor para o substrato. Em ar não foi observado a mudança de cor dos materiais. Além disso, nas análises cromatográficas ácido acético foi observado, composto que até então não tinha sido observado na conversão fotocatalítica do AL por acumulação de elétrons. Possivelmente, sua produção se deve à oxidação do acetaldeído pelo superóxido ou pelas as espécies reativas de oxigênio derivadas desse mesmo radical.

Tabela 3. Comparação da atividade dos óxidos de nióbio na redução do AL (rendimento total), com (N_2) e sem a etapa de remoção de oxigênio molecular (O_2).

Fotocatalisador	Rendimento (%)	
	N_2	O_2
H0	1.3	0.9
H1	16.5	3.2
H2	23.0	4.7
H3	35.7	7.0

3.4.3. Caracterizações específicas

Entre os fotocatalisadores testados até o momento, H3 mostrou a melhor performance fotocatalítica para a redução do AL., no entanto, a fim de explorar ainda mais o potencial desse óxido de nióbio na presente reação, sua rota de síntese foi modificada com intuito de introduzir efeitos estruturais, mais especificamente vacâncias de oxigênio (V_o). O método de preparo do

novo material é bastante similar ao do H3, simplesmente foram substituídos o cadinho de porcelana por um tubo de quartzo em U e a atmosfera estática ambiente por um fluxo de H₂ (10% em N₂). Esse novo sólido foi chamado de H3Vo (as letras Vo são as iniciais escolhidas para destacar as vacâncias de oxigênio na estrutura). O gás hidrogênio tem sido usado extensamente na literatura como agente redutor para geração de vacâncias principalmente em altas temperaturas, pois ele reage com os oxigênios da rede formando água como produto e deixando os defeitos na matriz sólida, como mostrado no esquema da Figura 24 (a). Uma característica que torna fácil distinguir H3Vo dos demais materiais é sua aparência azulada que é observada na Figura 24 (b). Além da sua coloração, seu espectro de reflectância difusa também é bem distinto do H3, Figura 24 (c). Apesar de seu *band gap* permanecer inalterado, uma absorção intensa e larga é exibida desde os comprimentos de onda do infravermelho próximo e se estende continuamente pelo visível até a região UV. Esses defeitos quando presentes em óxidos criam estados dentro da faixa do *band gap* (mais próximo da BC que da BV) permitindo transições eletrônicas que requerem menor energia, de comprimentos de onda das regiões espectrais supracitadas¹⁷⁹.

As Vo se mostraram estáveis expostas ao oxigênio, pois o material foi armazenado a atmosfera ambiente e sua coloração se manteve a mesma durante todo o estudo. Além disso, as análises de RPE para H3Vo revelaram que esses defeitos possuem um caráter paramagnético, porém, tal comportamento foi somente observado abaixo de 30 K. A maior intensidade do sinal paramagnético de H3Vo foi obtido à 10 K, temperatura a qual os espectros da Figura 24 (d) foram adquiridos. O uso de temperaturas extremamente baixas para observar esses defeitos é justificado pelo curto tempo de relaxação normalmente associado aos materiais de nióbio, como já mencionado o abaixamento da temperatura além de aumentar o tempo de relaxação ainda favorece as absorções ressonantes de micro-onda. Na mesma temperatura, na Figura 24 (d), H3 não manifestou nenhum paramagnetismo (mesmo irradiado). O sinal detectado para H3Vo tem um fator $g = 2.00$ e possui um alargamento (6,75 mT ou 67,5 G de pico a pico) que pode ser associado à interação do spin eletrônico da Vo com o spin nuclear do ⁹³Nb (abundância natural de 100%, $I = 9/2$), que em teoria deveria resultar em 10 linhas de transição (explicação dada no capítulo anterior), porém normalmente a diferença energética entre essas transições são muito pequenas e não são fáceis de serem resolvidas no espectro de RPE^{180,181}. Quando H3Vo foi irradiado *in situ* pelo laser UV o sinal evoluiu cerca de 37%, indicando um aumento da densidade eletrônica no material. A A_{BET} encontrada para o novo material é de 23 m²g⁻¹, valor não tão distinto daquele apresentado por H3 (6 m²g⁻¹).

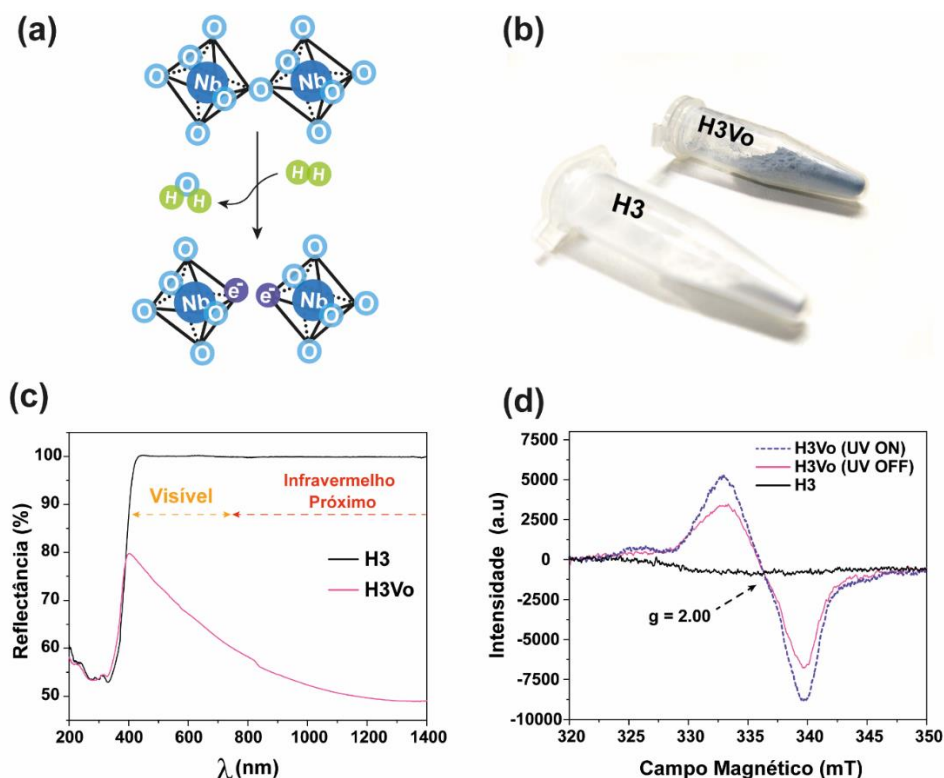


Figura 24. (a) Esquema representando a formação de vacâncias de oxigênio na estrutura do Nb₂O₅, (b) diferença entre as cores do H3 e H3Vo, (c) espectro de reflectância difusa desses dois materiais e (d) Espectros de RPE obtidos a 10 K para H3 (linha preta sólida), H3Vo (linha rosa sólida) e H3Vo sob irradiação UV (linha lilás pontilhada).

Para avaliar mais a fundo as diferenças estruturais entre H3 e H3Vo, uma análise detalhada dos DRX desses dois óxidos foi realizada com ajuda do Refinamento Rietveld⁴⁹. Olhando num primeiro momento seus difratogramas (Figura 25 (a)) parecem ser bem semelhantes, porém existem detalhes peculiares em relação à natureza cristalina de cada material. Por exemplo, H3Vo apresentou picos menos intensos, menos resolvidos e um aparente alargamento em relação a H3, que são indicativos de uma fração majoritária da fase TT. Por mais que haja alguns picos relacionados à fase cristalina T, eles são menos pronunciados em H3Vo que H3. As Figura 25 (b)–(e) mostram as características estruturais das fases TT e T obtida por meio do refinamento dos padrões de difração apresentados por H3 e H3Vo, mostrados na Figura 25 (f) e (g). A organização dos octaedros distorcidos do Nb₂O₅ de uma forma menos empacotada (Fig 25(b) e (c)) na fase TT permite que ela acomode defeitos em sua estrutura cristalina, diferentemente da fase T (Figura 25(d) e (e)), que possui uma maior densidade atômica na sua célula. Entender as características de cada fase do material é crucial para poder ajustar suas propriedades, inclusive as eletrônicas (indução de defeitos) que exerce um papel direto nas propriedades fotocatalíticas do semicondutor¹¹³.

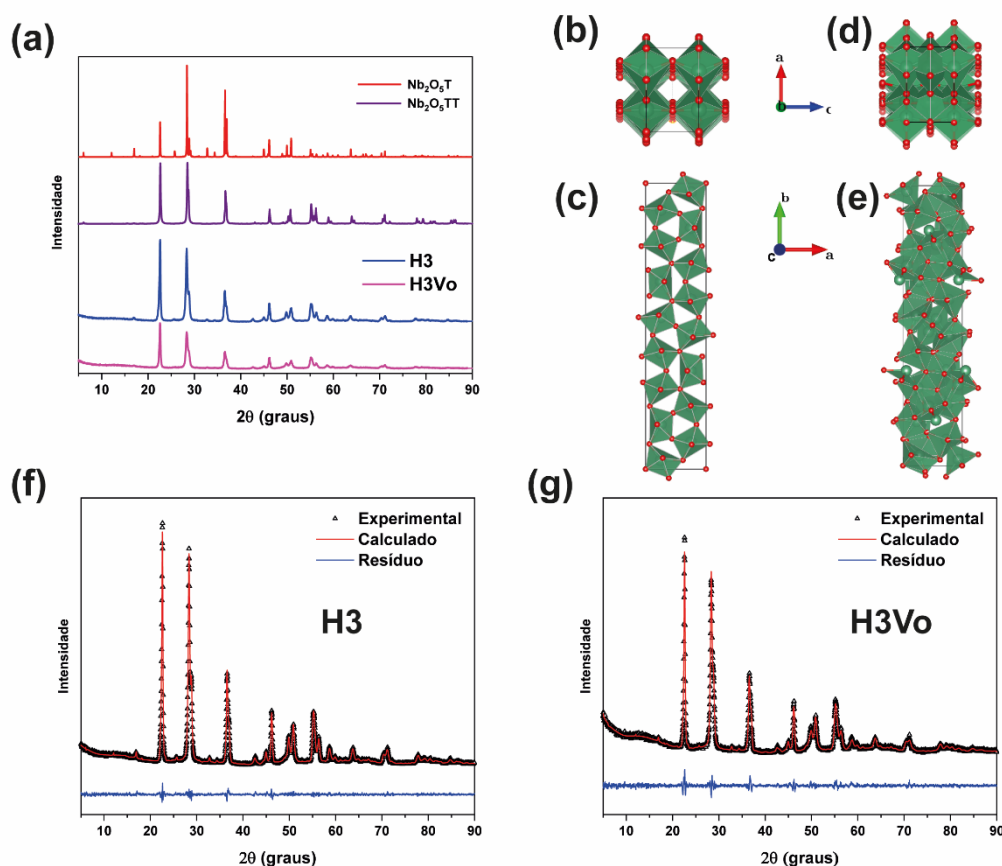


Figura 25. (a) Perfil de DRX para H3 e H3Vo e os padrões cristalográficos TT e T do Nb_2O_5 (b) e (c) fase TT ao longo do eixo b e c, respectivamente; (d) e (e) fase T ao longo do eixo b e c, respectivamente. Refinamento Rietveld para (f) H3 e (g) H3Vo.

Os parâmetros do refinamento do H3 e H3Vo obtidos podem ser observados na Tabela A1 do Apêndice. Os valores obtidos para o refinamento indicam uma confiabilidade do ajuste, mostrando um pequeno desvio para ambas as amostras ($\chi^2 < 1,5$), baixos valores de R_p e R_{wp} . Há pequenas mudanças nos parâmetros de rede para as duas amostras devido às diferenças nos comprimentos de ligação, ângulos e valores de micro deformações. A amostra H3Vo apresentou maior microdeformação e densidade de deslocamento em ambas as fases TT e T do que H3, indicando que uma atmosfera redutora (H_2) durante o tratamento térmico favoreceu a formação de defeitos na estrutura cristalina. Por outro lado, o tamanho dos cristaltos de H3Vo foram menores que H3, o que se correlaciona intrinsecamente com os valores de deslocamento de densidade. Valores mais altos para esse parâmetro significa que o sólido possui um alargamento de pico em decorrência da deformação da estrutura cristalina. A análise quantitativa das fases cristalinas gerada pelo refinamento indica que o material H3Vo possui uma maior porcentagem de TT- Nb_2O_5 do que as de H3 (90,4 vs 80,5 %), o que está coerente com as diferenças observadas nos cromatogramas e em parâmetros como microdeformação e densidade de deslocamento. Essa diferença de quase 10% é resultado direto do método de síntese, que

promoveu a formação das Vo no Nb₂O₅ e ao mesmo tempo forçou a sua estabilização cristalina preferencialmente num sistema de menor densidade atômica^{49,182}.

Complementando essa avaliação estrutural, H3 e H3Vo foram também investigados por meio da técnica de MET. As Figuras 26 (a) e (b) mostram imagens de alta resolução para H3 e H3Vo respectivamente. Pela análise morfológica é possível observar que ambos os materiais são possuem cristalitos arredondados que apresentam diferentes contrastes. No caso de H3Vo, seus cristalitos são menores (o que está coerente com o refinamento Rietveld) e suas imagens mostram pontos claros arredondado destacados no meio de regiões mais escuras, efeito que evidencia a mistura de fases da amostra. Figura 26 (c) e (d) destaca com clareza as franjas de rede características do plano (1 3 0) da fase T-Nb₂O₅, espaçamento atômico de 0.513 nm, a identificação desse plano facilita a distinção das frações da fase TT. Aliás um ponto que vale a pena destacar é a não homogeneidade do contraste de difração para ambas as amostras que ocorre devido à sobreposição dos planos cristalográficos das duas fases, as quais possuem semelhantes estruturas, mas uma densidade de empacotamento diferente. O filtro de Wiener aplicado nas imagens mostra de outra perspectiva, dentro da Figura 26 (c) e (d) no canto superior esquerdo, nota-se que a fração TT das imagens possui distorções e deslocamentos de planos, corroborando visualmente a natureza defeituosa dessa dos cristalitos. Um recurso poderoso na técnica de MET é a difração de elétrons por área selecionada (DEAS), por ele é possível detectar eventos de difração de curto alcance, até mesmo em uma única nanopartícula, detalhe o qual um difratômetro convencional de raios-X não consegue obter. Esse recurso foi aplicado em H3 e H3Vo indicando claramente que os materiais apresentam policristalinidade em virtude do número de pontos apresentados pelo padrão de difração filtrado nas Figuras 26 (e) e (f) que possuem diferentes unidades no espaço recíproco. Medindo o valor da distância do espaço recíproco entre ponto central do padrão de difração e os pontos brilhantes é possível traçar o raio do halo de difração, encontrando a distância interplanar, e assim determinar qual orientação cristalográfica cada halo pertence. Foi possível identificar nas imagens da Figura 26 (a) e (b) os halos referentes os planos cristalinos (0 0 1), (0 0 2), (1 0 0), (1 8 1) e (1 3 0). Os planos (0 0 1), (1 0 0), (0 0 2) são pertencentes ao TT-Nb₂O₅, enquanto que os planos (1 3 0) e (1 8 1) correspondem a cristalização do tipo T^{42,49,50}. Nota-se que assim como (1 0 0) não é observado para H3 o plano (1 0 0) não aparece no padrão do H3Vo, isso ocorre por causa da diferente orientação dos cristais da amostra em relação ao ângulo do feixe de elétrons.

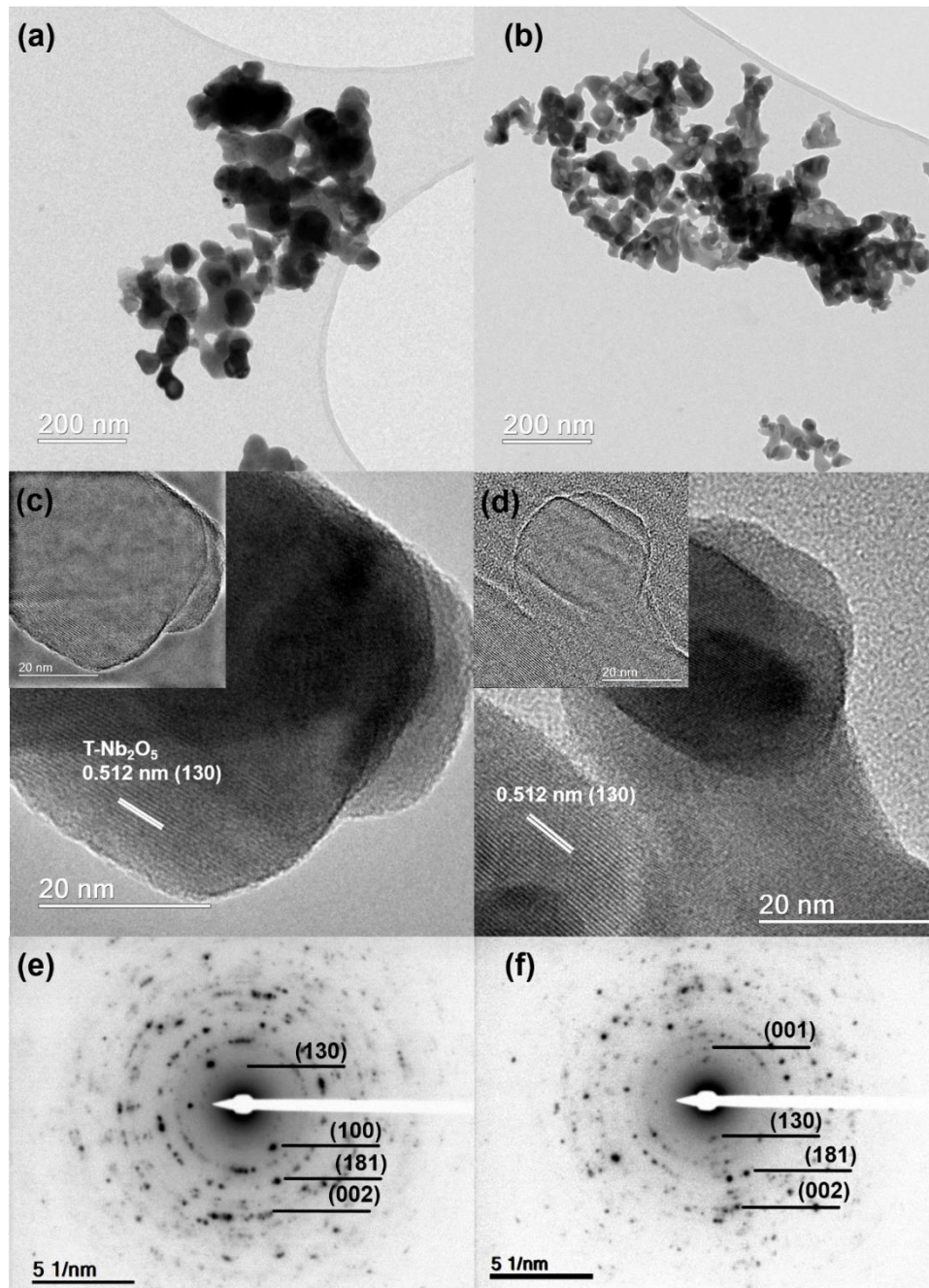


Figura 26. Imagens de MET de (a) H3 e (b) H3Vo, Imagens de MET de alta resolução para (c) H3 e (d) H3Vo obtidas usando o filtro de Wiener e (e) e (f) DEAS das amostras H3 e H3Vo, respectivamente.

A partir da análise de EFX das faixas de energias de ligação atribuídas aos orbitais 3d do elemento Nb e 1s do O, (Figura A8 do Apêndice (a) e (c) para H3Vo, (b) e (d), para H3, respectivamente) foram obtidos os dados da Tabela 4. Em ambas as amostras superficialmente há somente nióbio no seu mais alto estado de oxidação (Nb^{5+}). Considerando o oxigênio, existem três espécies distintas na superfície dos materiais: o oxigênio regular da rede do sólido (O^{2-}), das hidroxilas residuais (OH^-) e de átomos eletrodeficientes normalmente associados aos defeitos (O^-)⁵¹. Foi encontrada uma concentração de O^- muito superior na superfície de H3Vo

em comparação a H3. Indiretamente esse tipo de defeito remete à existência das vacâncias de oxigênio, uma vez que o caráter mais positivo de O^- garante a eletroneutralidade do sólido^{183,184}. O fato de não observar nenhuma modificação nos sinais do nióbio indica que as vacâncias em H3Vo não estão presentes na superfície, isso justifica sua estabilidade observada frente ao oxigênio atmosférico.

Tabela 4. Resultados obtidos dos espectros de EFX dos materiais H3 e H3Vo.

Material	H3	H3Vo	Referência ⁵¹
Energia de Ligação (eV)			
Nb ⁵⁺ (3d _{5/2})	206.30± 0.06	206.31± 0.09	207.5~206.9
Nb ⁵⁺ (3d _{3/2})	209.04± 0.05	209.03± 0.07	210.2~209.2
ΔE^* (Nb ⁵⁺ 3d)	2.74	2.72	2.70
O 1s (O ²⁻)	529.29 ± 0.09	529.43 ± 0.04	530.5~527.7
O 1s (OH ⁻)	530.81± 0.02	530.93 ± 0.07	530.5~531.0
O 1s (O ⁻)	531.5 ± 0.1	531.73 ± 0.06	531.0~532.0
Porcentagem atômica (% / m/m)			
O ²⁻	91.73	85.00	-
OH ⁻	8.07	6.48	-
O ⁻	0.20	8.51	-

*diferença de energia entre os doubletos Nb⁵⁺.

3.4.4. Comparação da atividade fotocatalítica parte II

Cada técnica acima foi crucial para diferenciar os dois materiais e evidenciar a existência de defeitos na matriz do H3Vo. Para avaliar se essa mudança estrutural e eletrônica do material afetou a performance fotocatalítica, aplicou-se H3Vo na fotorredução do AL e tanto a conversão quanto a seletividade foram comparadas com os resultados H3 na Figura 27 (a) e (b), respectivamente. Embora ambos os fotocatalisadores tiveram uma seletividade semelhante (Figura 27 (b)), a conversão do substrato foi maior para o fotocatalisador em questão (Figura 27 (a)), gerando um ganho de ~7% em termos de rendimento de reação. De forma análoga ao trabalho de Wang et al.¹⁶⁹ as Vo mesmo que não presentes na superfície do Nb₂O₅ tem um papel crucial para aumentar o rendimento de produtos reduzidos. Um experimento no escuro foi

realizado, mas nenhum produto de redução foi detectado (nem mesmo o AL foi convertido). Com isso, conclui-se que a engenharia de defeitos nos semicondutores (modificação da estrutura eletrônica através da introdução de defeitos estruturais), por mais que não envolva severas modificações ou processos elaborados, tal como crescimento de cristais em facetas específicas, tem um significativo papel no aumento da performance fotocatalítica dos óxidos de nióbio.

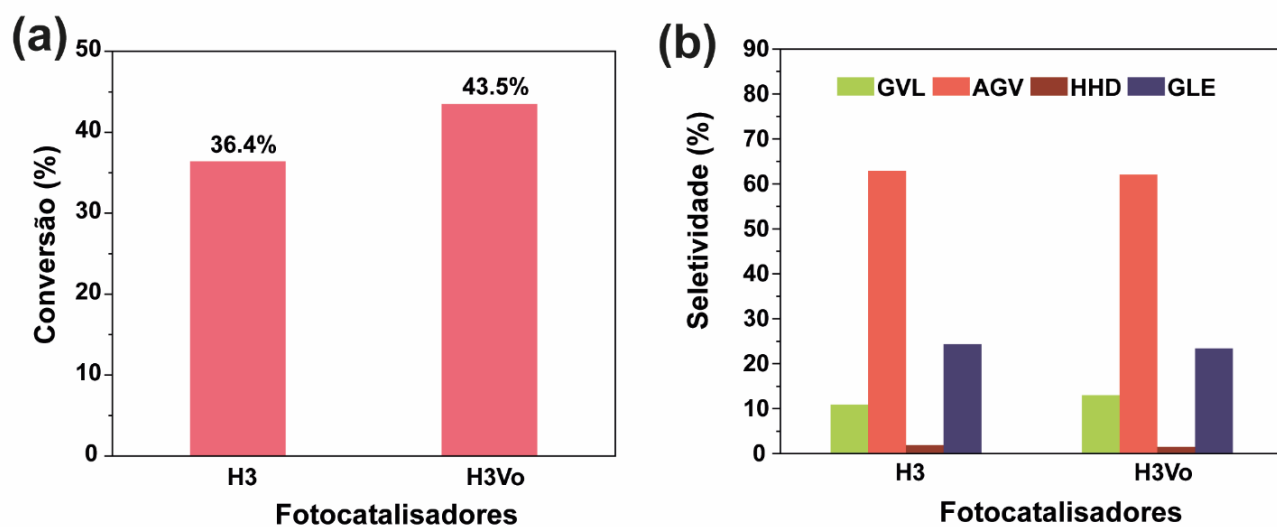


Figura 27. Comparação da atividade fotocatalítica do H3 e H3Vo (a) conversão e (b) seletividade.

3.4.5. Investigação do mecanismo

Há trabalhos na literatura que condenam a presença das vacâncias em óxidos em geral, normalmente associando-as ao aumento da taxa de recombinação de cargas^{89,185,186}, totalmente o oposto do que foi observado para H3Vo. Foi decidido então estudar o comportamento das cargas fotogeradas, de uma maneira mais grosseira, por meio de cinéticas de armadilha de spin, detectando indiretamente os h^+ pela formação de adutos de spin produzidos entre radicais etanol e PBN e ainda os e^- da BC pela evolução da intensidade da espécie paramagnética obtida da captura do hidroperoxila (em atmosfera ambiente) pelo DMPO, radical mostrado no Capítulo II. A técnica de RPE é também quantitativa, o único cuidado necessário para realizar as quantificações é usar um padrão condizente com a espécie paramagnética que se deseja quantificar, como os adutos de spin das nitronas são radicais do tipo nitróxido, TEMPOL (abreviação do inglês *4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy*) radical estável foi usado analiticamente¹⁸⁷. Uma outra informação importante é que como os sinais de RPE são dados na forma de primeira derivada, devido à natureza da detecção, é necessário integrar duas vezes para obter o valor em área referente da amostra ou do padrão. A Figura 28 (a) mostra o espectro

do único aduto de spin obtido em etanol para ambos os sistemas H3 e H3Vo, pelas características da hiperfina de transição o radical gerado no meio é o etoxila ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}\bullet$)^{163,166}. Um detalhe peculiar desse resultado é que no capítulo passado foi detectado exclusivamente o radical α -hidroxi etila ($\text{CH}_3\bullet\text{CHOH}$), sugerindo que as alterações da superfície causadas pela temperatura de calcinação têm uma influência direta na produção do tipo de radical. Comparando os óxidos mais estudados nesse capítulo com o ácido nióbico, possivelmente o parâmetro que mais conduz o tipo de radical são as hidroxilas superficiais, direcionado como a molécula de etanol adsorve na superfície. Olhando pelo ângulo das seletividades observadas para H0, H3 e H3Vo, está explicado porque os materiais calcinados praticamente não produzem HHD, enquanto que esse é o principal produto de H0. Como H3 e H3Vo produzem o radical mais instável (de maior potencial) ele rapidamente é convertido em acetaldeído, contrariamente, H0 produz o radical mais estável que possui tempo de vida suficiente para reagir com outras espécies radiculares, conseqüentemente reduzindo o número de elétrons acumulados para o sistema bem como a seletividade dos produtos reduzidos derivados do AL¹⁸⁸. Em DMPO observou a formação do radical hidroperoxila para H3 e H3Vo, Figura 28 (b). Avaliando as cinéticas da produção dos radicais etoxila e hidroperoxila (Figura 28 (c) e (d), respectivamente), está claro pela evolução dos adutos de spin que as Vo não são deletérias para a performance do H3Vo, pois as concentrações dos adutos de spin em ambos os materiais cresce de forma semelhante. Porém, isso não significa que a atividade dos materiais é semelhante, como dito anteriormente, essas medidas são grosseiras e os resultados que de fato ditam a performance foram os obtidos via fotocatalise.

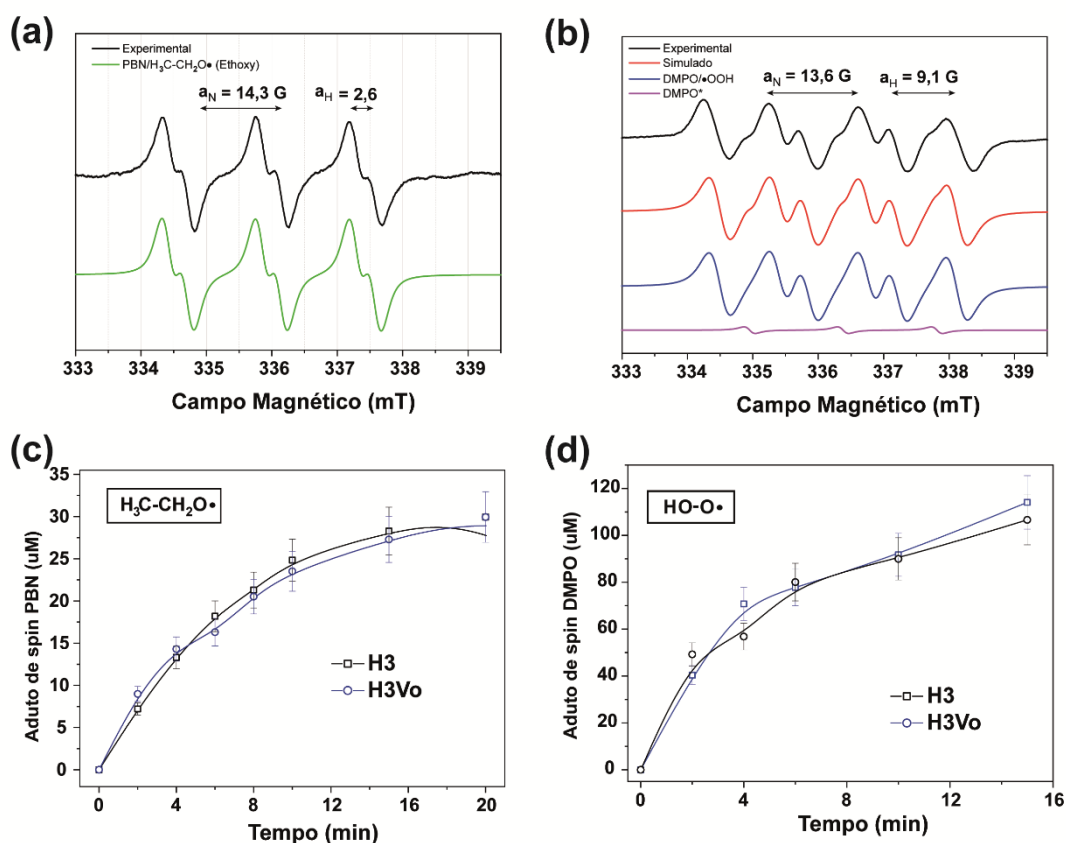


Figura 28. Espectros experimentais e simulações para (a) PBN, (b) DMPO e as cinéticas de evolução dos adutos de spin etoxi (c) e (d) hidroperoxila para H3 e H3Vo.

Além da melhor atividade do material H3Vo, seu espectro UV-Vis, Figura 24 (c), indica que esse fotocatalisador ainda consegue absorver fótons pertencentes à região visível do espectro eletromagnético, que corresponde à maior porção da radiação solar que chega a crosta terrestre². Em termos de aplicação, é de extrema importância que o sólido tenha atividade nesse tipo radiação pois dessa forma há a possibilidade utilizar a energia solar como gatilho dos processos fotocatalíticos. Uma reação foi realizada sob iluminação de LED branco (no mesmo tempo de iluminação UV) e a comparação dos dados de conversão e seletividade podem ser observados na Figura 29 (a) e (b), respectivamente. Diferente das transformações promovidas pela radiação UV, no visível a conversão foi menor (4,1 vs 43,5% no UV) e a seletividade foi totalmente oposta. No UV, a maior seletividade obtida foi para AGV enquanto que no visível essa posição foi ocupada curiosamente por HHD. Por mais que os valores de conversão e seletividade no visível não foram tão satisfatórios quanto no UV, ainda sim foi possível reduzir AL, o que é um resultado promissor. Além disso, como mostrado no capítulo passado, HHD é um intermediário de GVL e que em longos tempos de reação esse subproduto pode ser também valorizado via fotocatalise. Uma outra prova de que esse material é ativo no visível foi a produção dos mesmos

radicais do UV no ensaio de armadilha de spin (usando PBN e DMPO) realizado sob radiação do LED branco, porém detectados numa menor intensidade (veja Figura A9 (a) e (b) do Apêndice I). O resultado do PBN parece ser contraditório ao observado na fotocatalise uma vez que HDD é produzido pela acoplamento C-C do radical α -hidroxi etila e levulinila, e não pelo etoxila. Uma explicação razoável pode ser encontrada quando se analisa as transições no material sob iluminação visível. Essa faixa de comprimento de ondas não possui energia suficiente para excitar diretamente o elétron da BV para BC, somente da BV para Vo e/ou da Vo para BC. Esse atalho na transição eletrônica limita a transferência eletrônica para o substrato, ao invés disso o acetaldeído produzido é retro-reduzido, ao α -hidroxi etila e esse reage com a espécie radicalar levulinila formando HDD. Do ponto de vista da química orgânica, radicais são sempre favorecidos pela deslocalização de eletrônica com átomos vizinhos, entre os dois radicais oriundos do etanol, somente α -hidroxi etila possui essa habilidade, portanto, pode-se classificar o radical etoxila como uma espécie cinética, enquanto que o α -hidroxi etila é favorecido termodinamicamente.

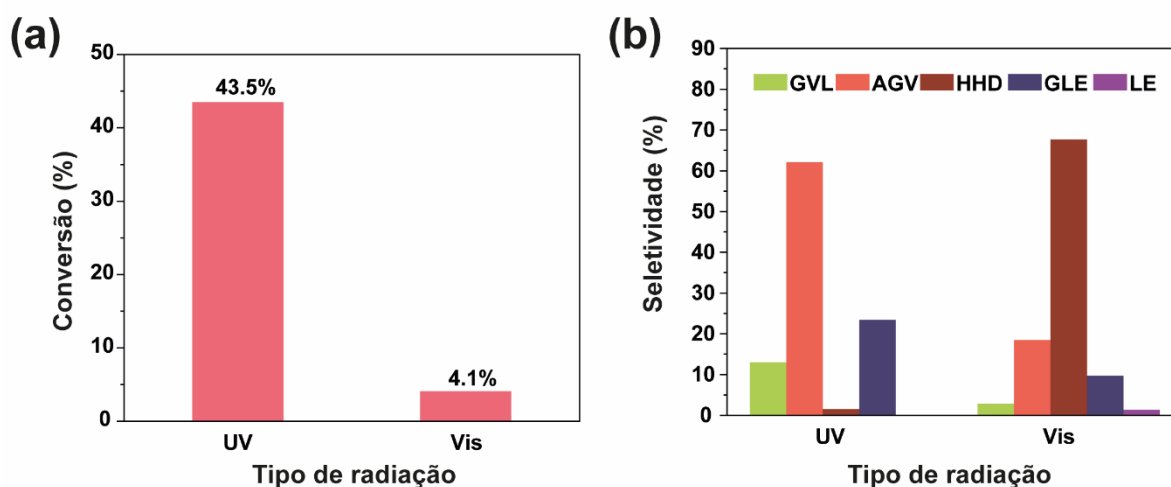


Figura 29. Avaliação do tipo de radiação usado na (a) conversão e (b) seletividade para H3Vo.

3.5. Conclusão do Capítulo

Óxidos de nióbio, H1, H2, H3, foram sintetizados a partir do H0 (assim chamado o HY-340) por meio do tratamento térmico à 200, 400 e 600 °C, respectivamente. Entre eles, H3 mostrou a melhor performance fotocatalítica para a redução do ácido AL, atingindo uma conversão de 36,4% e seletividade de aproximadamente 99% para produtos de redução (nomeados como AGV, GVL e GLE). Esse resultado impressionante foi obtido apesar desse material não possuir micro ou mesoporosidade, indicando que a sua principal diferença, a presença das estruturas cristalinas TT e T do Nb₂O₅ e a ausência de hidroxilas superficiais bem como água adsorvida,

é crucial para reduzir o AL. Testes realizados em atmosfera ambiente mostraram que O₂ tem um efeito deletério para a reação estudada devido à sua facilidade de capturar os elétrons da banda de condução do óxido de nióbio. Para H3, caso mais drástico, foi constatado uma queda no rendimento de quase cinco vezes em relação à reação executada em N₂. Um material bastante semelhante ao H3 portando vacâncias de oxigênio estáveis em sua estrutura foi produzido com sucesso apenas modificando a atmosfera durante a etapa de calcinação (fluxo de H₂ ao invés de atmosfera estática de ar), tal composto foi chamado de H3Vo e visualmente é bem distinto dos outros materiais devido à sua coloração azul acinzentada. Essa pequena modificação resultou num ganho de 7,1% de rendimento dos compostos reduzidos (aumento na conversão sem comprometer a seletividade). As Vo foram constatadas diretamente pela espectroscopia de reflectância difusa, devido a absorção do visível, e pela técnica de RPE à 10 K, sinal largo de $g \sim 2.00$. Essa mesma técnica indicou que durante a iluminação *in situ*, essas Vo aumentam a densidade eletrônica, justificando a melhoria na atividade fotocatalítica. Por EFX e DRX foi possível detectar esses defeitos, no entanto indiretamente, pela presença de espécies de O⁻ e maior fração da fase TT-Nb₂O₅ (fração que mais acomoda defeitos), respectivamente. Além disso, foi constatado por testes de armadilha de spin que o principal aduto produzido para H3 e H3Vo em etanol é o etoxila, ao contrário do H0 que produz somente α -hidroxi etila, o que explica a alta seletividade para os produtos reduzidos uma vez que o α -hidroxi etila é o precursor do HHD. Ainda usando essa mesma técnica foi possível observar que os defeitos não são centros de recombinação de cargas, reforçando a performance fotocatalítica observada. Devido à sua intrínseca absorção de fótons na região do visível, H3Vo foi submetido a um ensaio fotocatalítico nessa faixa de comprimentos de onda. Em 16 horas de reação foi observado uma conversão cerca de dez vezes menor que no UV e um perfil de seletividade totalmente diferente. O principal produto no UV foi AGV enquanto que no Visível foi HHD, esse último é fruto de reações radicalares paralelas. Esse efeito pode ser explicado pela excitação indireta e menos eficiente do sistema na radiação visível, favorecendo a retro formação do radical α -hidroxi etila, oriundo da redução do acetaldeído, responsável pela formação do HHD. Apesar do baixo rendimento dos produtos de interesse no visível, foi possível detectá-los mostrando que esse material é apto para produzi-los na ausência do UV, o que é de extrema importância para a viabilidade da aplicação fotocatalítica, uma vez que a maior fração da radiação solar que atinge a crosta terrestre pertence à região do visível. Os resultados apresentados nesse capítulo mostram que sem complicadas modificações nos óxidos de nióbio é possível melhorar significativamente sua performance fotocatalítica na conversão do ácido levulínico, uma molécula chave na valorização da biomassa lignocelulósica.

CAPITULO IV. DESENVOLVIMENTO DE UM TECIDO FOTOCATALÍTICO BIODEGRADÁVEL A BASE DE NIOBATO DE FERRO E POLICAPROLACTONA PARA A DEGRADAÇÃO DE ORGANOFOSFORADOS

4.1. Introdução

Os organofosforados são uma classe de compostos orgânicos que graças a sua aguda toxicidade têm sido aplicados como princípios ativos de pesticidas e até como poderosos agentes capazes de deteriorar o sistema nervoso nos conflitos empregando armas químicas^{189,190}. Apesar das advertências dadas pelas autoridades mundiais de saúde em relação às essas moléculas nocivas, seja para matar pessoas ou pragas, ainda seu uso continua sendo feito^{191,192}. O envenenamento acidental usando pesticidas, por exemplo, é responsável pela admissão de milhões de pessoas nos hospitais e quase a totalidade dos casos ocorrem em países em desenvolvimento, pois são quase nulos seus programas de controle e instrução sobre a exposição dos organofosforados^{193,194}. Quanto às armas químicas, os eventos terroristas recentes como ataques na Síria (2017) e em Tóquio (1995) usando o gás Sarin^{195,196}, um organofosforado volátil de extremo poder sobre a degradação do sistema nervoso, que foi bastante usado na segunda guerra mundial, revelam que o mundo ainda não está livre do uso desses agentes para atentados terroristas. Frente a tal problema, são necessários meios de proteção capazes de reduzir o risco de contato de trabalhadores rurais, soldados ou até mesmo civis aos organofosforados.

Tecnologias passivas de proteção como barreiras, membranas, adsorventes, meios filtrantes, apesar de serem eficientes são necessários procedimentos de descontaminação de pós uso¹⁹⁷, como a incineração¹⁹⁸, o que torna o processo menos sustentável e mais oneroso. Nesse contexto, são necessárias alternativas de proteção ativas, que ao mesmo tempo barra e destrói simultaneamente os organofosforados. A fotocatalise heterogênea tem o potencial para ser uma técnica ativa vantajosa para destruir os organofosforados¹⁹⁹, pois além da possibilidade de mineralização completa da matéria orgânica ainda há a oportunidade de usar a radiação visível, maior parte da radiação solar que chega na superfície da Terra, como gatilho dos processos fotocatalíticos². No entanto, poucos materiais possuem boa atividade nessa região espectral²⁰⁰. Outro ponto crítico é a disposição dos sólidos semicondutores, pois a maioria dos sistemas visando a degradação de compostos tóxicos são na forma de suspensão^{201,202}, o que limita a aplicação da fotocatalise heterogênea para a destruição *in situ* dos pesticidas ou das armas químicas.

Uma abordagem para contornar esse problema é a imobilização dos fotocatalisadores em outras matrizes sólidas que possam deixar suas partículas expostas para o contato com o substrato. Keller et al.^{197,203}, estudou a funcionalização de tecidos com nanotubos de titanato modificados com WO_3 para a descontaminação de dimetil metil fosfonato na ausência de solventes, apenas aplicando a solução do substrato sobre o tecido e depois irradiando-o. Embora seja uma brilhante a ideia, a produção do tecido usado pelos pesquisadores envolve muitas etapas, como o tratamento do polímero suporte previamente à adição das partículas semicondutoras, e seu melhor método de fabricação necessita a deposição camada por camada, que pode tornar o processo demorado. Inspirado pelo trabalho de Keller et al. e pensando do ponto de vista de rápida confecção e aplicação, um tecido contendo partículas de niobato de ferro amorfo (NbOFe), semicondutor ativo no visível, foi desenvolvido utilizando a policaprolactona (PCL), polímero biodegradável²⁰⁴, como matriz suporte. Esse tecido fotoativo foi produzido numa única etapa por meio da técnica de eletrofiação, que permitiu a produção de nanofibras de PCL suportando as partículas de fotocatalisador. Como organofosforado modelo usou-se o paraoxon metil (PM), um composto não volátil do grupo dos organofosfatos que possui altíssima toxicidade devido a sua exímia eficiência na inibição irreversível da enzima acetilcolinesterase^{190,205,206}.

4.2. Objetivos Específicos

O presente capítulo tem como objetivo o desenvolvimento de um tecido com o biodegradável polímero (policaprolactona) PCL contendo partículas semicondutoras fotoativas a base de Nb e Fe (NbOFe) para detoxificação seletiva do (Paraoxon Metil) PM na ausência de solvente e usando a luz visível como fonte de energia para promover a separação de cargas no fotocatalisador.

4.3. Materiais e métodos

4.3.1. Síntese do niobato de ferro fotoativo (NbOFe)

Para a síntese de NbOFe (somente o nome e não estequiometria do sólido), 2,5 g de oxalato de amoniacal de nióbio (doados pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, CBMM) foram solubilizados em 100 mL de água com 10 mL de peróxido de hidrogênio a 50% (v/v), formando um complexo de nióbio amarelo. Em seguida, 10 mL de uma solução 0,5 M de sulfato ferroso hepta-hidratado foram adicionados gota a gota. O precipitado resultante foi filtrado, lavado excessivamente com água e seco a 100 °C por 24 horas. Foi inserido 1 g desse sólido

(amarelo claro) em um cadinho de alumina e calcinado a 550 °C por três horas (rampa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹). O sólido após o final da calcinação é NbOFe (laranja).

4.3.2. Eletrofiação do tecido fotoativo (NbOFe-NF)

Para a síntese do tecido fotoativo, 800 mg de PCL foram solubilizados em 10 mL de uma solução 1:1 de metanol/diclorometano em um vial de 20 mL. Após a solubilização do polímero, 50 mg de NbOFe foram adicionados à solução e, em seguida, o frasco foi hermeticamente fechado e deixado sob agitação magnética por 12 h. Ao final desse período, essa suspensão foi submetida à eletrofiação. Nesse processo, a suspensão foi bombeada por meio de uma bomba de seringa, da marca Harvard Apparatus PHD 2000, portando uma seringa com agulha de aço inoxidável. Enquanto essa suspensão foi bombeada numa vazão de 10 mL.h⁻¹, ao mesmo tempo foi aplicado uma diferença de potencial de 20 kV entre a agulha e uma tela de aço. Uma camada fina de tecido alaranjado construído por nanofibras (NF) de PCL foi produzida na superfície tela metálica, e esse material foi denominado NbOFe-NF.

4.3.3. Caracterizações do material NbOFe

O difratograma de raios-X foi obtido de um difratômetro Shimadzu XRD-7000 trabalhando com radiação Cu K α (2 θ variando de 10 a 70°). A Difração de Elétrons por Área Seleccionada, Fluorescência de raios-X por energia dispersiva e Espectroscopia de perda de energia de elétrons foi realizada em um microscópio Tecnai G2–20 SuperTwin FEI - 200 kV. O espectro Raman foi obtido no espectrômetro Witec Alpha300, operando com um laser verde centrado em 532 nm. As medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (EFX) foram feitas no espectrômetro Amicus (Kratos Analytical, UK) usando Al K α como fonte de excitação operando a 240 W (12 kV e 20 mA). As regiões de alta resolução foram registradas com passo de 0,05 eV. O sinal C 1s a 284,6 eV, proveniente do carbono contaminante, foi utilizado para calibrar o equipamento. Os espectros foram tratados usando o software Vision da Kratos Analytical com picos ajustados usando funções Gaussiana-Lorentziana e o fundo Shirley. A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier acoplada ao acessório de reflexão total atenuada (microcristal Krs-5) foi realizada no espectrofotômetro Shimadzu Prestige 21. Os espectros Mössbauer para ⁵⁷Fe foram obtidos usando um espectrômetro convencional CMTE modelo MA250 operando à 50 K numa aceleração constante usando ⁵⁷Co inserido numa matriz cristalina de Rh como fonte emissora de raios- γ . A análise termogravimétrica foi realizada no equipamento Shimadzu DTG-60H em ar utilizando uma rampa de aquecimento de 10°C.min⁻¹.

4.3.3. Caracterizações do tecido fotocatalítico material NbOFe-NF

A refletância difusa foi realizada em espectrofotômetro Shimadzu UV-vis (Modelo 3550), usando BaSO₄ como referência. O tecido de PCL puro e o NbOFe-NF foram medidos colando os tecidos sobre o BaSO₄, já inserido no porta amostras. As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram obtidas em um microscópio FEG - Quanta 200 FEI.

4.3.4. Ensaios fotocatalíticos

Os testes fotocatalíticos foram realizados a partir da adição de 25 µL de uma solução 0,4 mg.L⁻¹ de metil paraoxon (1:1 acetona/acetonitrila) na superfície de um corte de tecido de 9 cm², após a secagem do solvente (2h em condições ambientes) esse sistema foi irradiado usando a mesma lâmpada de LED branco usada no capítulo anterior, que foi posicionada a 10 cm acima do tecido. Os testes foram realizados dessa forma para simular uma situação em que um agente químico entra em contato com o uniforme de um soldado no campo de batalha, ou um pesticida na roupa de um trabalhador aplicando agrotóxicos na zona rural.

4.3.5. Preparação de amostra e injeção no CG-EM para a detecção dos produtos e conversão do Paraoxon Metil.

Para analisar os produtos da reação, bem como o Paraoxon Metil, os seguintes procedimentos foram realizados: os tecidos ficaram em contato com 10 mL de água, agitados por 24 horas a 100 rpm, na ausência de luz. Desse volume, 4 mL foram alíquotados, misturados com 4 mL de acetonitrila e deixados por mais 24 h a -20 °C. Com apenas acetonitrila restante na fase líquida, 1 mL foi coletado, vertido em um vial âmbar e seco em fluxo de N₂. Depois que o solvente foi totalmente seco, 100 µL de N-Metil-N-(trimetilsilil)trifluoroacetamida (MSTFA) foram adicionados ao frasco e a derivatização foi realizada por uma hora à temperatura ambiente (ver a reação de derivatização no esquema da Figura A10 do Apêndice). Finalmente, este sistema foi diluído em 900 µL de acetonitrila e injetado no CG-EM. As amostras foram analisadas em um CG Agilent 7890A acoplado a um espectrômetro de massa Agilent 5975C MS com ionização por impacto de elétrons (energia do elétron 70 eV) realizada no modo de varredura com uma faixa de varredura de massa de 50–550 m/z. O CG foi equipado com uma coluna capilar de sílica fundida J&W HP-5MS (fase de 5% de fenil metilpolissiloxano, 30 m x 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme). O programa de temperatura da coluna foi o seguinte: início em 60 °C mantidos por 0 min, rampa de 30 °C min⁻¹ até 100 °C, temperatura mantida por 3 min, após esse tempo uma rampa de 3 °C min⁻¹ foi feita até 220 °C, mantida por 3 min, e por fim uma rampa de 10 °C min⁻¹ até 280 °C e mantida por 10 min. A

vazão do gás de arraste (He) foi de $1,2 \text{ mL min}^{-1}$, a temperatura do injetor foi de $250 \text{ }^\circ\text{C}$ e o volume de injeção foi de $1 \text{ }\mu\text{L}$. As injeções foi feita no modo *splitless* com uma purga após $1,5 \text{ min}$. A temperatura da fonte de íons e a temperatura do quadrupolo foram de $230 \text{ }^\circ\text{C}$ e $150 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Para identificação dos compostos foram utilizados com o auxílio da biblioteca do NIST.

4.3.6. Cálculos teóricos

Nos estudos teóricos, os cálculos foram realizados usando o Amsterdam Density Functional (ADF) / BAND 2017²⁰⁷. Os orbitais moleculares foram expandidos em um grande conjunto não contraído de orbitais do tipo Slater, TZ2P, que é de qualidade triple- ζ e foi aumentado com dois conjuntos de funções de polarização para cada átomo^{208,209}. Geometrias e energias foram obtidas com uma aproximação de gradiente generalizado (GGA) de DFT empregando o funcional de densidade OLYP que envolve a troca otimizada de Handy, OPTX^{210,211}. Cálculos computacionais foram empregados para avaliar a perfil energético da adsorção de PM sobre a superfície do niobato de ferro. Inicialmente, a estrutura cristalográfica do material foi obtida a partir de um banco de dados online (<https://materialsproject.org/materials/mp-1.220.416>). A célula unitária utilizada neste trabalho apresenta os seguintes parâmetros de rede ($a = 4,731 \text{ \AA}$, $b = 5,050 \text{ \AA}$, $c = 5,720 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ e volume = $136,658 \text{ \AA}^3$). Porém, para simular a estrutura amorfa, átomos de oxigênio ligados a hidrogênios foram mantidos na estrutura do material, conforme procedimentos adotados em outros trabalhos²¹². Esses cálculos foram realizados usando o pacote ADF-BAND no método DFT/OLYP/TZ2P/ZORA. Este programa realiza o cálculo da estrutura eletrônica de sistemas periódicos em até três dimensões dentro da teoria DFT. É bem conhecido que os efeitos relativísticos (ZORA) são apropriados para este tipo de material²¹². O modelo de faceta da superfície (0 0 1) usando condições de contorno periódicas foi construído. A célula unitária foi replicada, dando origem a uma supercélula. A molécula de Paraoxon Metil livre foi otimizada na respectiva superfície, sendo adsorvida em apenas um lado da placa.

4.3.7. Ensaios de armadilha de spin

As medições foram realizadas com 1 mL de suspensão aquosa de DMPO (150 mM) e 5 mg de NbOFe. Uma alíquota de $50 \text{ }\mu\text{L}$ foi extraída através de um capilar de vidro após 30 min de iluminação (lâmpada LED 16 mW.cm^{-2}). Para isso, foi utilizado um espectrômetro comercial de RPE MiniScope MS400 (Magnettech, Alemanha) operando em banda X ($\sim 9,4 \text{ GHz}$), ajustado nos seguintes parâmetros: 10 mW de potência de micro-ondas, campo de modulação

de 100 kHz com amplitude de 0,2 mT, campo centrado em 337 mT, tempo de varredura de 60 s e 4096 pontos de integração.

4.4. Resultados e discussão

4.4.1. Caracterizações

A porcentagem em mols dos elementos Nb e Fe no sólido foi avaliada pelas espectroscopias de perda de energia de elétrons (EELS, do inglês *electron energy loss spectroscopy*) e de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDS, *energy dispersive spectroscopy*). Pelo resultado de EELS obteve-se um valor de 13,5% de Nb e 7,3% de Fe (uma razão de 1,85 de átomos de Nb para cada átomo de Fe). Por EDS os valores foram de 12,8 e 5,3% para Nb e Fe, respectivamente, a razão nesse caso foi de 2,41. Apesar de princípios distintos, em ambas as técnicas os valores encontrados foram próximos, indicando que o sólido sintetizado possui atômica em torno duas vezes mais Nb que Fe. Não foi observado nenhum evento de difração bem definido na análise de difratometria de raios-X do NbOFe, indicando um possível caráter amorfo, o qual foi confirmado por difração de elétrons (ambos na Figura 30 (a)). Como essas técnicas são comumente limitadas a fornecer informações estruturais sobre compostos que possui organização a longo alcance, outras técnicas foram necessárias para poder entender a natureza química desse sólido, como as espectroscopias Mössbauer para ^{57}Fe e Raman, Figura 30 (b) e (c) respectivamente. Os sinais dos espalhamentos Raman, Figura 30 (b), assim como no caso do ácido nióbio, indicam basicamente os dois tipos de octaedros distorcidos formados pela coordenação dos átomos de oxigênios ao de nióbio: angulação e alongamento dos oxigênios no eixo z, tipo I e tipo II, respectivamente. O espectro Mössbauer para ^{57}Fe adquirido à 50 K, Figura 30 (c), revelou pelo deslocamento isomérico (δ) de $0.36 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (em relação ao $\alpha\text{-Fe}$) que na amostra somente há somente o estado de oxidação Fe^{+3} . Em paralelo, o valor do desdobramento quadrupolo (ΔQ) de $1.18 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ da separação bem definida do doubleto é referente a uma simetria tetraédrica²¹³. A simetria mais comum para esse elemento nesse estado de oxidação em óxidos é a octaédrica^{214,215}, porém, essa baixa simetria incomum em Fe^{3+} pode ter sido forçada pela vizinhança totalmente distorcida dos Nb-O nessa matriz sólida desorganizada. Além disso, a ausência da separação hiperfina (H_f) causadas pelo magnetismo (resultando em seis linhas de transição) no espectro Mössbauer em baixa temperatura indica que não houve a formação de fases segregadas de óxido durante o processo de calcinação²¹⁶.

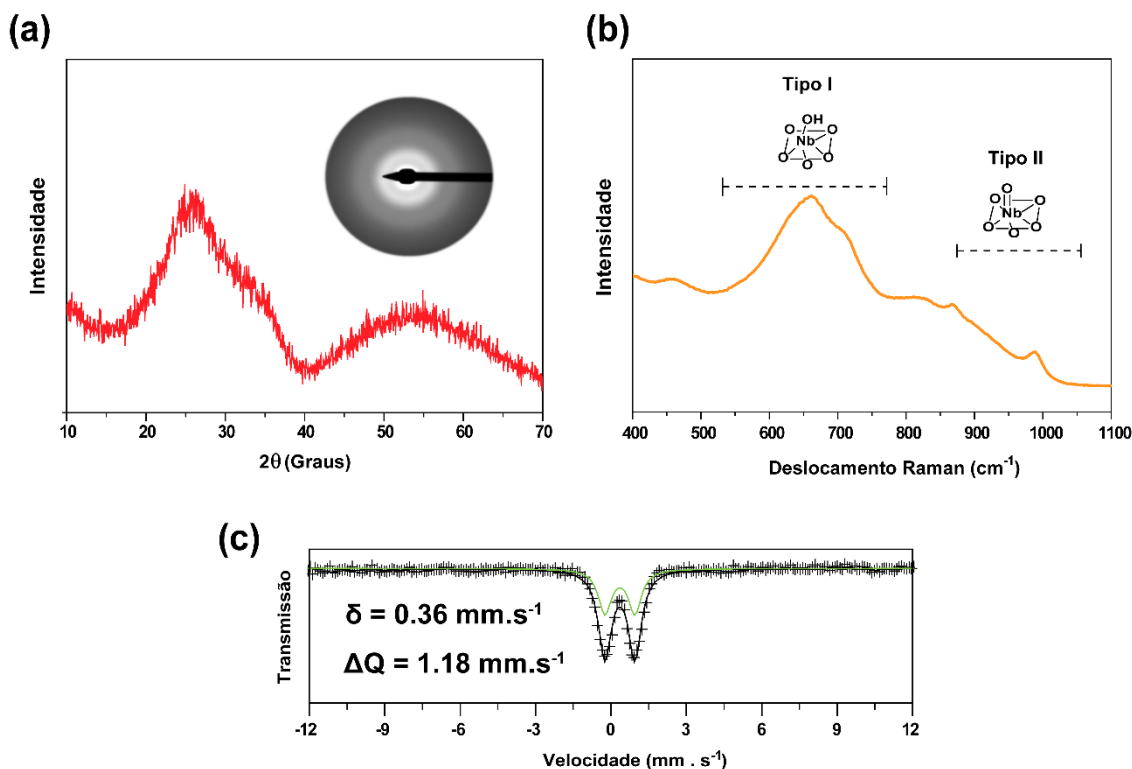


Figura 30. (a) Difratoograma de raios-X, (b) espectro Raman e (c) espectro Mössbauer do material NbOFe. Adicionar mais coisas nessa Figura como a difração de elétrons.

O espectro completo (também chamado *survey spectrum* em inglês) da análise de EFX do NbOFe está na Figura 31 (a), mostrando a presença das fotoemissões de elétrons somente dos elementos Nb, O, Fe e C (carbono é adventício). O espectro de alta resolução de Nb na faixa de energia dos níveis 3d (Figura 31 (b)), mostra dois doubletos com energia de ligação distintas. O doubleto mais intenso (chamado de Nb (1)) e de maior energia de ligação, Nb 3d_{3/2} = 209.7 ± 0.2 eV e Nb 3d_{5/2} = 207.0 ± 0.2, eV, é normalmente associado ao Nb⁺⁵ coordenado por oxigênios em óxidos. O outro doubleto de menor intensidade (Nb (2)) e de menor energia de ligação, Nb 3d_{3/2} = 208.2 ± 0.2 eV e Nb 3d_{5/2} = 205.4 ± 0.2 eV, pode estar relacionado aos mesmo tipo de Nb⁺⁵, porém em ambientes químicos diferentes, por exemplo na vizinhança dos átomos de Fe³⁺. A análise em alta resolução na região do Fe para os orbitais 2p, Figura 31 (c) mostra somente um doubleto, Fe 2p_{3/2} = 711.4 ± 0.2 eV e Fe 2p_{1/2} = 725.0 ± 0.2 eV, e um sinal satélite em ~714 eV. Todos os picos indicam a presença de Fe³⁺ na superfície do material^{217,218}, reforçando o resultado obtido pela espectroscopia Mössbauer. A banda do O 1s foi deconvoluída em duas bandas de menores, Figura 31 (d), o sinal de menor energia de ligação, O²⁻ (1), e de maior intensidade é relacionado ao oxigênio coordenando o nióbio, enquanto que a menor banda com maior energia de ligação pode ser pertencente aos oxigênios distorcidos, O²⁻ (2), compartilhados entre Nb e Fe na estrutura desse niobato de ferro amorfo²¹⁹. A Tabela 5 apresenta as porcentagens atômicas de cada uma das espécies superficiais encontradas na

análise de EFX. Observa-se que os valores de Nb (1) e Fe^{3+} são bem próximos (3.3 e 3.8%, respectivamente), corroborando a proximidade desses metais na estrutura do niobato de ferro.

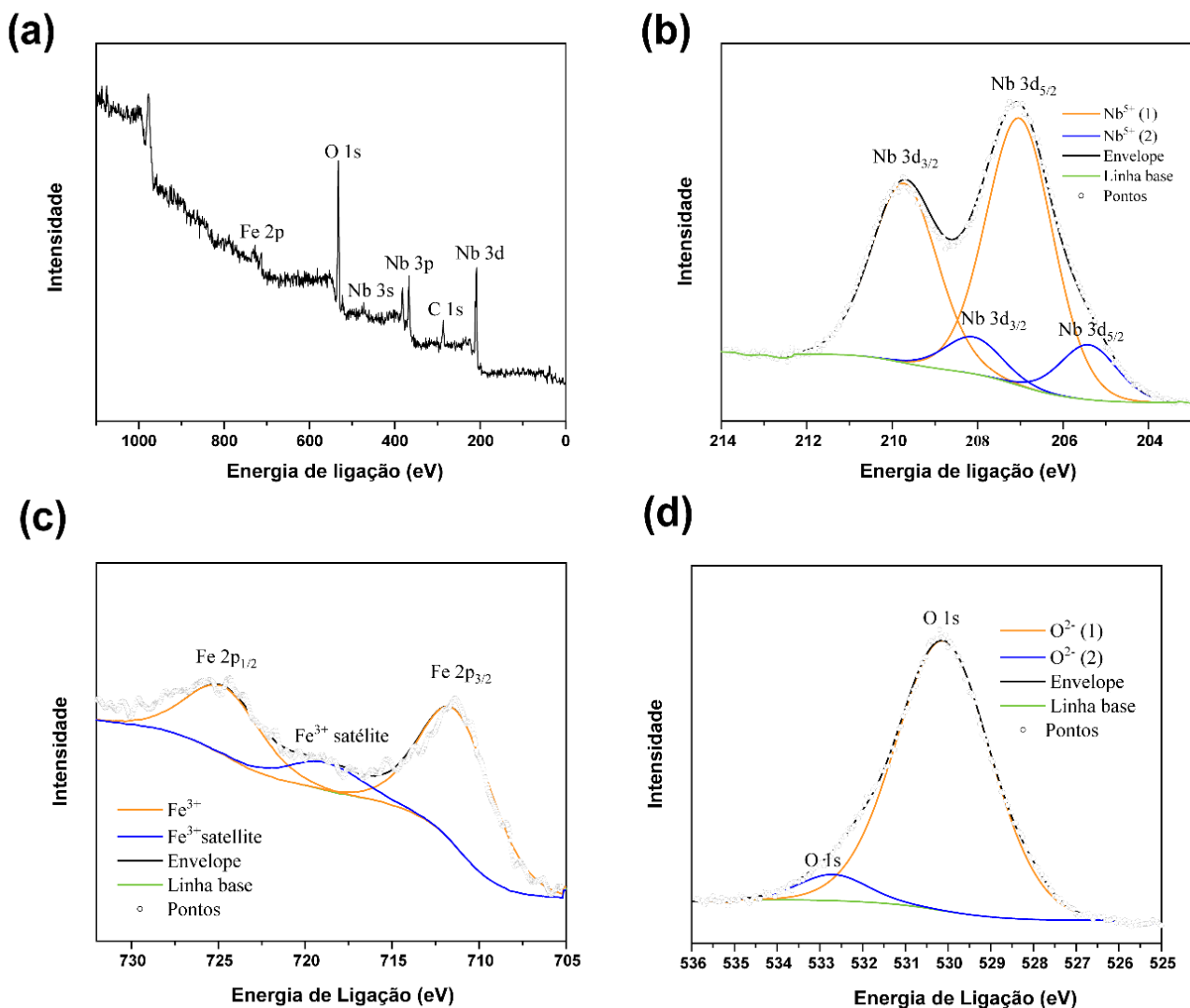


Figura 31. (a) espectro de EFX de baixa resolução (survey) do NbOFe e espectros de EFX de alta resolução nas regiões características de energia de ligação dos elétrons do (b) Nb3d, (c) Fe2p e (d) O1s também para a amostra de NbOFe.

Tabela 5. Espécies superficiais encontradas pela deconvolução dos picos do espectro e suas composições atômicas (%)

Espécie Superficial	Composição atômica %
Nb^{5+} (1)	18.8
Nb^{5+} (2)	3.3
Fe^{3+}	3.8
O^{2-} (1)	69.3
O^{2-} (2)	4.8

A variação na massa do NbOFe até 600 °C em fluxo de ar não foi maior que 3%, valor que pode estar associado a dessorção da água na superfície capturada da atmosfera, veja a Figura 32 (a). Outro ponto importante da baixa variação de massa é a estabilidade do material e ausência de resíduos orgânicos oriundos do seu precursor. A espectroscopia de reflectância difusa mostra os espectros do NbOFe, do tecido de PCL puro e o tecido fotoativo NbOFe-NF, Figura 32 (b). É notável a diferença entre eles, somente quando as partículas do niobato de ferro estão presentes que há um decréscimo na porcentagem de reflectância na região do visível, ou seja, eventos de absorção e espalhamento na região do visível do espectro eletromagnético. Como dito anteriormente, a interação do sólido semiconductor com esse tipo de radiação é crucial para a viabilizar a aplicação da fotocatalise, ainda mais considerando o tema do atual capítulo. O perfil de reflectância difusa do tecido fotoativo, NbOFe-NF, é o meio termo entre o tecido de PCL puro e sólido semiconductor NbOFe. Próximo a 210 nm há uma absorção acentuada característica do PCL, a existência dessa banda no NbOFe-NF indica que durante o processo de síntese do tecido não houve a degradação do polímero, uma vez que essa banda é característica dos grupos ésteres que ligam as unidades desse polímero biodegradável²²⁰. O *bandgap* do NbOFe foi calculado usando o Tauc Plot para transições indiretas que são as mais prováveis em sólidos semicondutores amorfos¹⁴⁵, Figura 32 (c). O valor encontrado foi de 2,45 eV, mas o material ainda tem um outro nível de absorção mostrado pelo Tauc plot, essa propriedade é comum em materiais desordenados e é chamada de calda de Urbach (adaptado do inglês *Urbach tail*)^{221,222} e garante uma absorção extra na região do visível para NbOFe. A diferença visual, em termos de coloração, entre o tecido de PCL puro e o NbOFe pode ser visto na Figura 32 (d), o tecido contendo as partículas de niobato de ferro é levemente alaranjado.

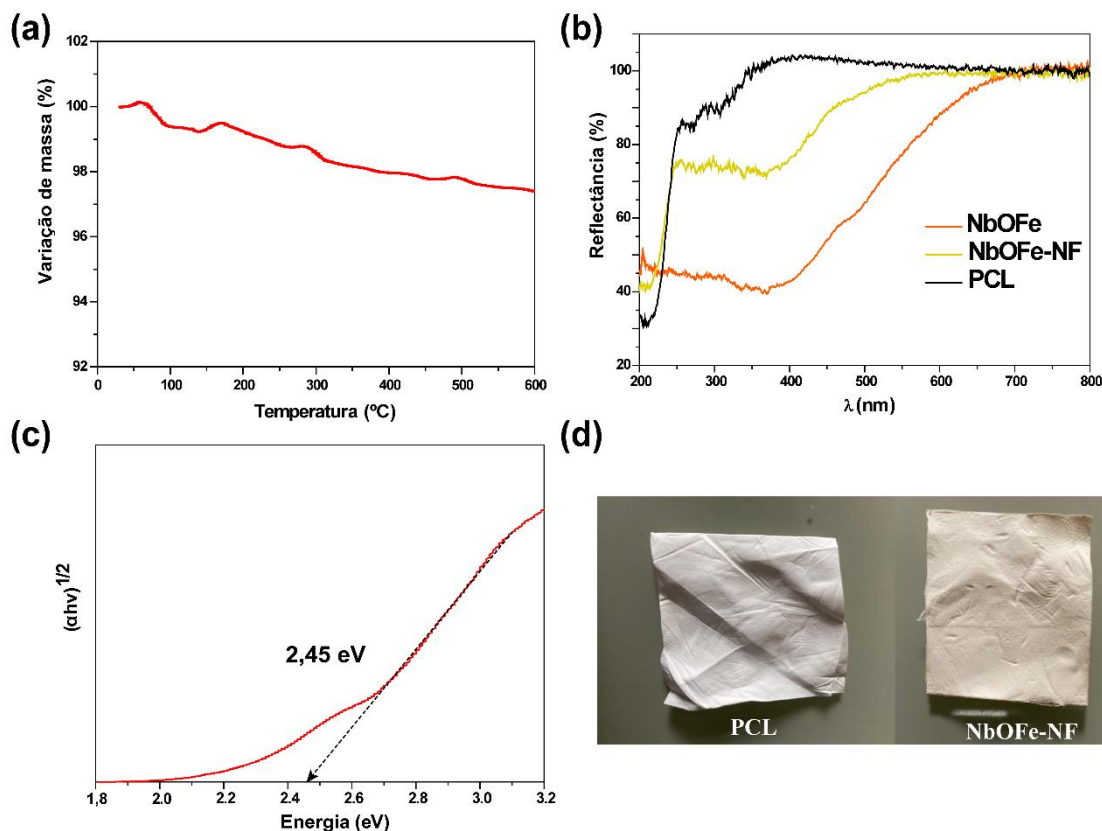


Figura 32. Termograma para NbOFe, (b) espectros de reflectância difusa para NbOFe NbOFe-NF e PCL, (c) Tauc Plot para obtenção do valor de band gap (indireto) e (d) diferença de cor entre a fibra de PCL sem e com as partículas (NbOFe-NF).

As imagens obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura mostram que o tecido de PCL puro é feito de fibras de diâmetro nanométrico, Figura 33 (a). Por outro lado, quando se analisa o tecido fotoativo observa-se a presença das partículas do niobato de ferro aderidos na superfície dessas nanofibras (Figura 33 (b) e (c)), isto é, não houve encapsulamento desse semicondutor durante a eletrofiação. Na Figura 33 (d) a micrografia obtida pelo detector de elétrons retroespalhados (BSE, do inglês *Backscattered electrons*), mostra o contraste químico do semicondutor. Apesar de mostrar alguns agregados essa imagem destaca que grande parte das partículas estão dispersas nas fibras. O mapeamento químico por EDS dos elementos C, Fe e Nb destaca ainda mais essa dispersão na matriz polimérica quando se observa o mapeamento dos metais de transição Fe e Nb. Essa boa dispersão combinada com o não encapsulamento são características fundamentais para a fotocatalise, pois o semicondutor está disponível para interagir com o substrato e com a radiação visível.

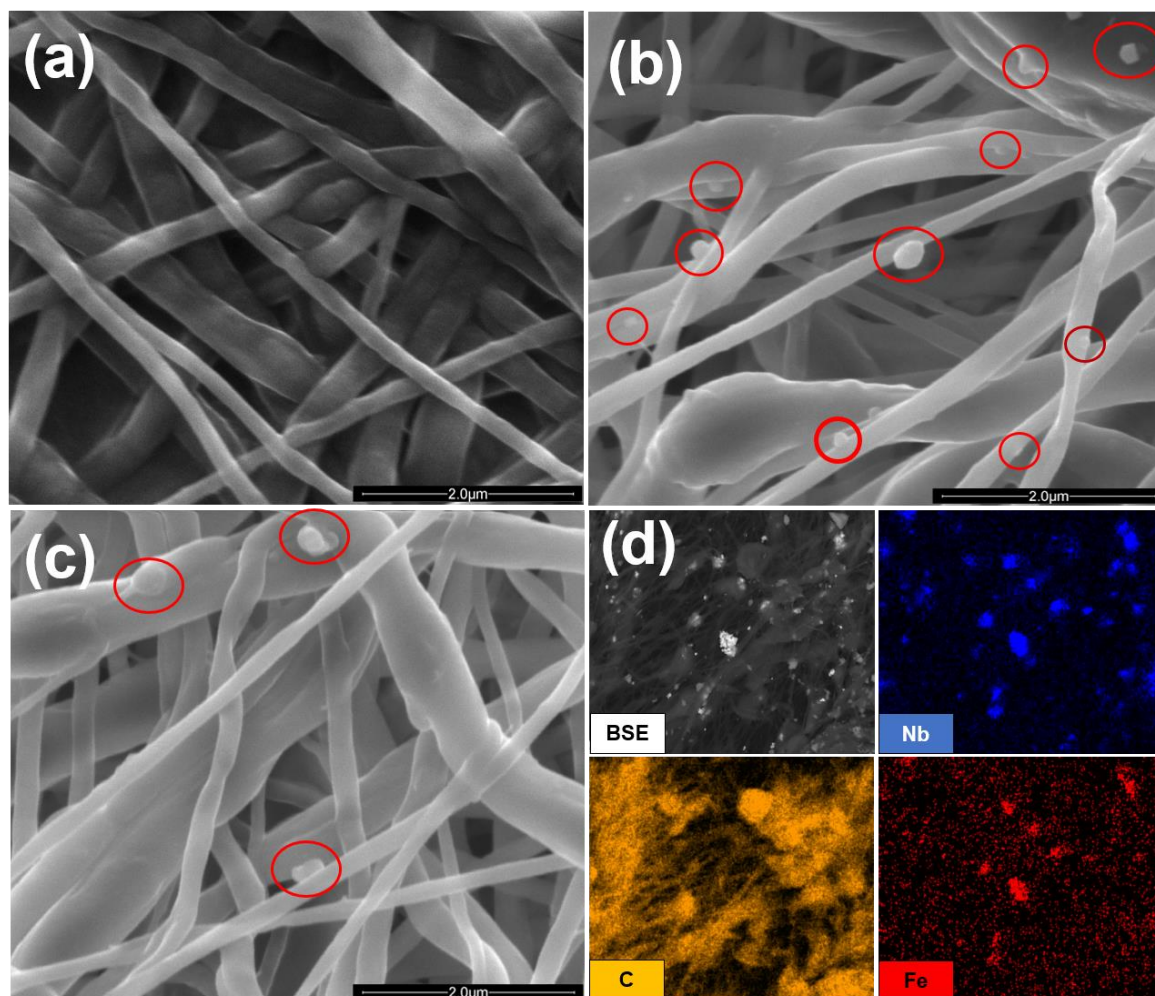


Figura 33. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para (a) PCL, (b) e (c) NbOFe-NF; e (d) imagens destacando o mapeamento químico por EDS e o gradiente químico pela detecção dos elétrons retroespalhados (BSE).

4.4.2. Degradação do Paraoxon Metil

A Figura 34 (a) apresenta o pico do PM no cromatograma em diferentes ensaios fotocatalíticos e experimentos controle. Neles observa-se que o tecido de PCL sem o fotocatalisador depositado em suas fibras não mostrou nenhuma conversão do PM mesmo após 48 h de exposição à radiação visível. Por outro lado, quando as partículas são incorporadas nessa matriz polimérica, nota-se uma queda de 76,0% e 94,5% da concentração inicial do organofosforado em 24 e 48 h, respectivamente. Na ausência da luz também foi notado uma remoção de 23,3% do PM para o NbOFe-NF, porém nenhum produto de degradação foi observado, levando a hipótese da adsorção do substrato na superfície das partículas. Para entender esse tipo de interação química do substrato com o NbOFe cálculos teóricos foram realizados. Foram estudadas três diferentes posições do substrato na superfície do niobato de ferro, na primeira delas, α , o grupo fosforila (P=O) do organofosfato está apontado para longe da superfície, na

segunda, β , esse grupo está diretamente apontado para a superfície e na terceira, γ , o eixo da ligação está paralelo à superfície. Para simular essa adsorção o substrato foi aproximado a cada 0.05 Å, começando numa distância de 6 Å afastado dessa superfície. Após a etapa de otimização, a energia de cada ponto ao longo da trajetória foi calculada e pôr fim a energia potencial da superfície foi obtida, a tendência dessa energia ao longo da distância pode ser observada na Figura 34 (b). Para as situações α e γ quando PM se aproxima de 3 Å da superfície a energia aumenta rapidamente, devido a repulsão eletrônica causada pelos efeitos estéricos. Quando a fosforila está apontada diretamente (β) a energia do sistema abaixa gradualmente a medida que a molécula se aproxima da superfície e o aumento súbito da energia abaixo de 3 Å não é observado, indicando que a interação dessa molécula com a superfície do material se dá pela fosforila e ela é bem favorável termodinamicamente, corroborando a hipótese da adsorção de 23,3% do PM na ausência da radiação.

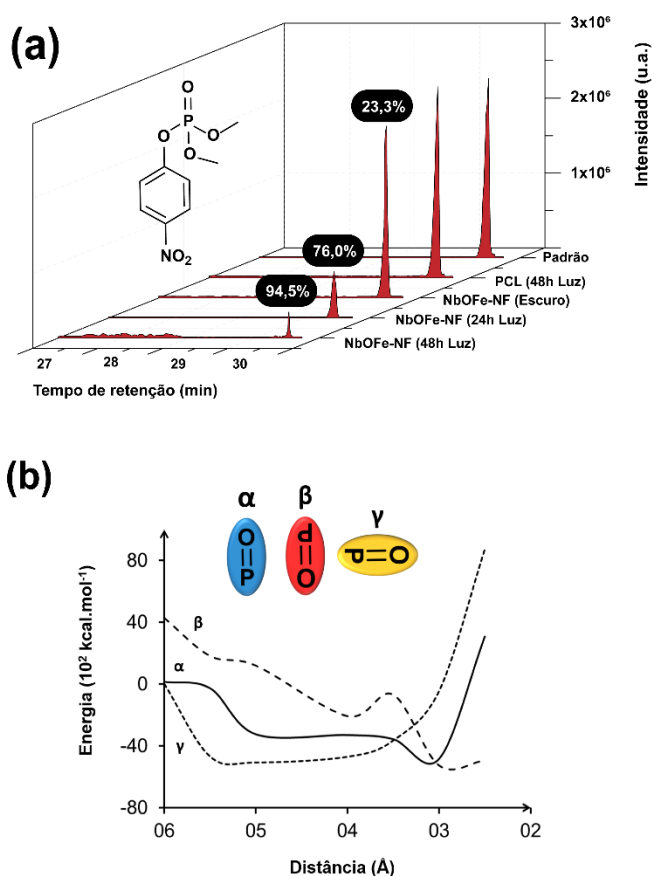


Figura 34. (a) Cromatogramas na faixa de tempo de retenção próxima ao PM para o padrão, ensaios fotocatalíticos e experimentos controle, e (b) diagrama de energia vs distância evidenciando a interação do grupo fosforila do PM com a superfície do NbOFe.

4.4.3. Avaliação da fotodegradação do PM e investigação do mecanismo

O cromatograma contendo os produtos de degradação do PM é mostrado na Figura 35 (a). Entre os produtos identificados estão dimetil fosfato, metil fosfato, ácido fosfórico e p-nitrofenol. A presença desse último composto indica que durante a fotocatalise houve a ruptura entre o sistema aromático e a parte organofosforada. Esse tipo de quebra, do seguimento P-O-Ar, no PM é extremamente importante para gerar produtos com uma toxicidade inferior ao substrato²⁰⁶, pois como o nitrofenolato é um excelente grupo abandonador e ele favorece o ataque nucleofílico da hidroxila do resíduos de Serina (aminoácido pertencente ao sítio ativo da enzima acetilcolinesterase) ao fósforo do PM, se ligando covalentemente ao grupo fosfato e consequentemente inibindo irreversivelmente a atividade dessa enzima, veja o esquema na Figura A11 do Apêndice. O sistema aromático pode ser separado do grupo fosfato também por meio de uma hidrólise via moléculas de água adsorvidas ou por sítios ácidos de Brønsted da superfície do material^{223,224}, porém no espectro de IV do pó do fotocatalisador não há nenhum sinal característico dos estiramentos das hidroxilas (Figura A 12 do Apêndice), indicando que o tratamento térmico eliminou esses grupos da superfície do material. Além disso, como descrito acima, não foi observado nenhum produto de degradação no escuro, indicando que a degradação do PM se dá via processos fotocatalíticos. Um outro fato importante a se destacar é que a degradação não parou somente na clivagem do P-O-Ar, pois metil fosfato e ácido fosfórico foram também detectados nos cromatogramas. Isso significa que após essa quebra do PM o semiconductor atuou na remoção da fração orgânica (metilas) remanescente no grupo fosfato até formar o ácido, que é a forma menos nociva para os seres vivos. Foi detectado também ácido adípico no cromatograma da Figura 35 (a), tal composto é oriundo da oxidação da matriz de PCL do tecido fotoativo, ou seja, o niobato de ferro possui um caráter bastante oxidativo quando iluminado que consegue degradar até a superfície da matriz polimérica. Essa degradação facilitada pelas partículas no tecido pode ainda aumentar o caráter biodegradável do tecido a base PCL facilitando sua disposição final.

A Figura 35 (b) mostra a distribuição dos produtos contendo fosforo após os tempos de iluminação de 24 e 48h. Observa-se que a porcentagem do dimetil fosfato, produto primário da degradação do PM, diminui de 82,5 para 65,1% quando o tempo aumenta de 24h para 48h, respectivamente. Essa diminuição acontece mesmo quando há um aumento de quase 20% na conversão do Paraoxon. Paralelamente, o metil fosfato e o ácido fosfórico aumentam quando o tempo de iluminação avança, 10,4 para 18,5 e 7,2% para 16,4%, respectivamente. No tempo de 48h destaca-se uma considerável tendência de desmetilação do dimetil fosfato, favorecendo a

produção principalmente do ácido fosfórico. A desmetilação dos produtos orgânicos é bastante atrativa do ponto de vista da efetiva detoxificação desse composto, pois dimetil fosfato e metil fosfato ainda continuam sendo ésteres de fosfato e, portanto, conseguem inibir a acetilcolinesterase. Os resultados de conversão assim como de distribuição de produtos fosforados são uma evidência de que o tecido fotoativo sintetizado é capaz de degradar seletivamente e eficientemente o PM usando a radiação visível como energia promotora dos processos fotocatalíticos, fazendo-o um material promissor para a destruição de organofosforados.

Os testes fotocatalíticos foram realizados na ausência de qualquer solvente e mesmo assim uma parte do fósforo orgânico foi totalmente mineralizado. Quando um evento de oxidação tão severo acontece, atribui-se a ação dos radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$)⁶⁵, espécies reativas de oxigênio com mais alto potencial de oxidação, que são produzidas na maioria das vezes em óxidos pela oxidação de moléculas de água via h^+ produzidos na BV durante a iluminação do material. Para avaliar se o material sintetizado é capaz de gerar $\text{OH}\cdot$, um experimento de RPE associado a metodologia de armadilha de spin foi realizado suspendendo as partículas de NbOFe em água e usando DMPO como agente capturador de radicais hidroxila. A Figura 35 (c) mostra o espectro obtido experimentalmente, simulado e das espécies simuladas separadas. Facilmente é possível notar quatro linhas de transição com uma intensidade 1:3:3:1, cujo padrão se deve aos valores iguais hiperfina do hidrogênio e nitrogênio ($a_N = a_H = 14.9 \text{ G}$), indicando a formação do aduto de spin do DMPO com o radical $\cdot\text{OH}$ ¹⁶³, confirmando a capacidade do semiconductor de gerar radicais hidroxila e conseqüentemente mineralizar a fração orgânica contendo fósforo do paraoxon metil. No mesmo espectro observa um tripleto de baixa intensidade indicando a degradação do DMPO. Como NbOFe não apresenta água superficial (ausência de estiramento -OH) propõe-se que essa água é proveniente do PCL que está suportando as partículas, como esse tecido possui bastante oxigênio na sua estrutura eventualmente esse polímero adsorveu água da umidade do ar. Considerando que toda a degradação do PM foi resultante ou da ação do par e^-/h^+ e $\cdot\text{OH}$, e, juntamente com alguns dados de degradação de organofosforados, foi proposto um mecanismo de degradação do PM, desde a clivagem do sistema P-O-Ar primária até a mineralização em ácido fosfórico e ele está mostrado na Figura 35 (d).

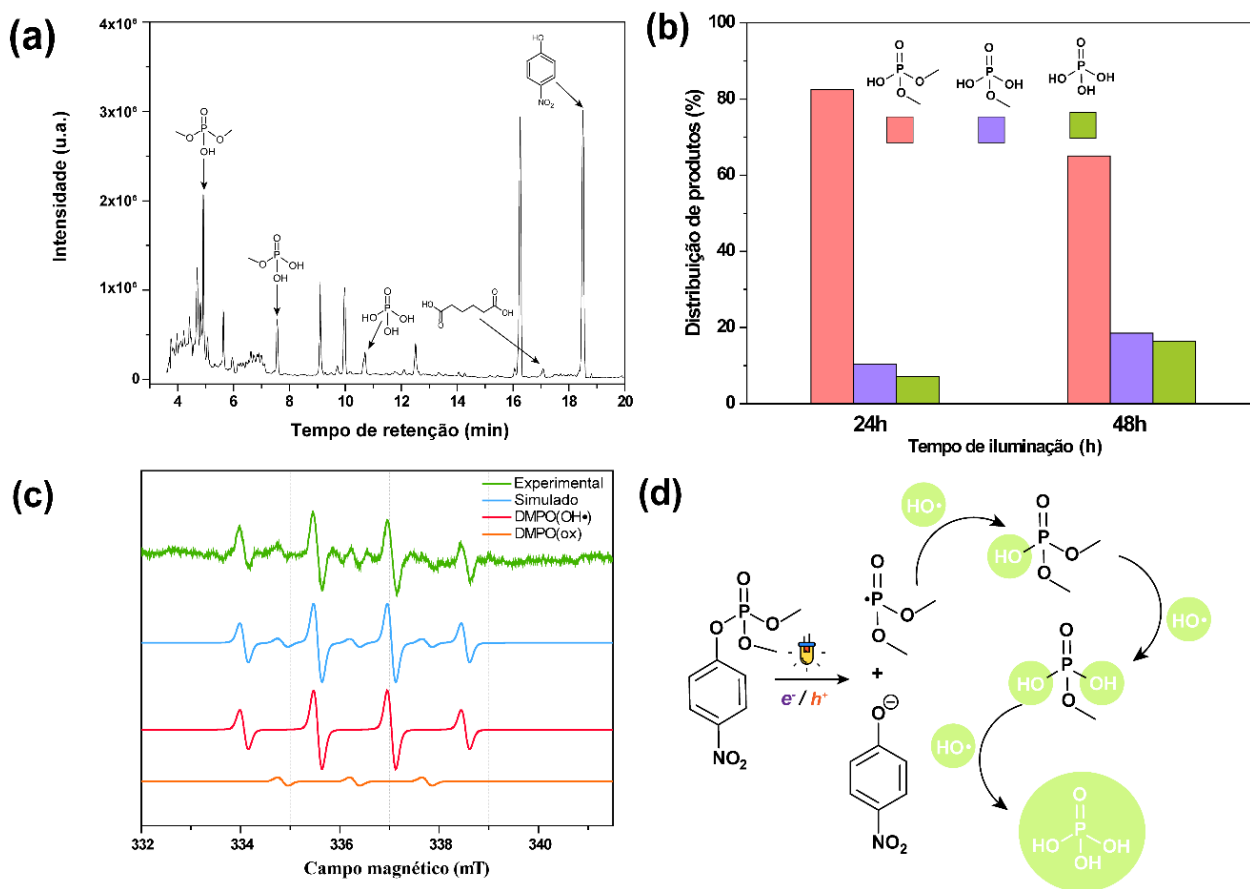


Figura 35. (a) Cromatograma de 24h mostrando todos os produtos detectados por CG-EM oriundos da degradação do PM e PCL (b) distribuição de produtos fosforados encontrados em 24h e 48h de iluminação (c) espectros RPE experimental para os adutos produzidos por NbOFe em solução aquosa de DMPO.

Por fim, devido à importância da clivagem do sistema P-O-Ar para o presente trabalho, essa foi investigada por meio entalpia de dissociação (ΔH^d , calculada teoricamente) em duas rotas diferentes: I) heterolítica (hidrólise catalisada por sítios ácidos de Brønsted) e II) homolítica (via radicais, processos naturais da fotocatalise). Esse parâmetro foi calculado por DFT/OLYP/TZ2P. Os valores obtidos foram de 162,8 e 86,8 kcal.mol⁻¹, para o processo homolítico e heterolítico, respectivamente. Tendo em mente a presença dos radicais OH⁻ no meio reacional, a clivagem homolítica do sistema é totalmente favorecida uma vez que tais radicais possuem um altíssimo poder de oxidação, por isso foi observada a diferença de 76,0 kcal.mol⁻¹ da reação molecular para a radicalar. Além disso, para avaliar se a proposta mecanística acima está bem fundamentada, a entalpia de associação (ΔH^a) para a formação do dimetil fosfato na reação entre o radical fosforado e hidroxila foi calculada e um valor de -136,8 kcal.mol⁻¹ foi encontrado, corroborando ainda mais a degradação fotocatalítica do metil paraoxon e sua sucessiva mineralização.

4.5. Conclusão do Capítulo

Um tecido fotoativo foi produzido a partir da eletrofiação de uma suspensão contendo partículas de Niobato de Ferro (chamado de NbOFe) suspensas em uma solução de PCL diclorometano e metanol. As caracterizações elementares (EELS e EDS) do NbOFe mostraram que esse material contém aproximadamente dois átomos de Nb para cada Fe na estrutura. As técnicas de difratometria de raios-X e difração de elétrons por área selecionada mostraram que o material é amorfo, ou seja, não possui ordenamento a longo alcance. Enquanto isso, as espectroscopias Raman e Mössbauer indicaram que o material possui Nb em ambientes tão distorcidos que favorecem uma geometria tetraédrica para o Fe^{+3} . Apesar da composição elementar descrita acima, os dados de EFX mostraram que a superfície dessas partículas possui quase seis vezes mais Nb que Fe. O tratamento dos dados de espectroscopia de reflectância difusa mostrou um valor de band gap de 2,45 eV, compatível com a região visível do espectro eletromagnético. A adição desse material ao PCL pode ser vista visualmente pela cor levemente alaranjada e essa cor foi caracterizada também pela mesma técnica mostrando que o tecido também consegue absorver luz visível. Além disso, por meio da MEV foi possível observar que as partículas de NbOFe estão distribuídas por todo o tecido e que elas não estão encapsuladas pelas nanofibras da matriz polimérica do PCL. Isso significa que o material fotocatalisador no tecido está disponível para interagir com o substrato, Paraoxon Metil, um organofosforado comumente usado como modelo devido a sua toxicidade frente ao sistema nervoso. Os testes fotocatalíticos foram conduzidos sem o uso de solventes, somente o tecido fotoativo (NbOFe-NF), substrato e lâmpada de LED visível para simular um pesticida ou uma arma química adsorvida na superfície de uma roupa. Uma conversão de 94,5% foi obtida após 48h de exposição a luz visível, um valor significativo levando em consideração que a reação foi realizada sem solvente. Além da degradação dessa molécula extremamente tóxica, o NbOFe-NF continuou transformando a fração orgânica dos produtos de degradação até sua completa mineralização em ácido fosfórico, produto menos nocivo à saúde humana. A promissora degradação primária do PM ocorre pela clivagem do sistema P-O-Ar, que é o principal responsável pela inibição irreversível da enzima acetilcolinesterase, e segue até ácido fosfórico por meio dos radicais OH^\cdot , detectados pela metodologia de armadilha de spin, os quais são gerados da oxidação da água adsorvida (da umidade do ar) pela fração polimérica do tecido. Cálculos teóricos corroboraram tanto a excelente interação do substrato com as partículas presentes no tecido fotoativo, quanto o mecanismo de degradação via fotocatalise.

5. CONCLUSÃO GERAL

Apesar de já reportada a eficiência dos óxidos de nióbio e seus derivados para degradação de corantes e oxidações seletivas, esses materiais ainda continuam praticamente inexplorados na fotocatalise em relação ao tradicional TiO_2 . Portanto, o objetivo dessa tese foi trabalhar as propriedades desses materiais (puros e com a adição de Fe) em aplicações inéditas e de caráter relevante para a sociedade. Foi observado que, diferentemente do TiO_2 , o ácido nióbico (sólido amorfo), consegue reduzir o ácido levulínico (cetona alifática) e ainda gerar moléculas de altíssimo valor agregado, como a γ -valerolactona (GVL). Isso foi possível em etanol, um doador de elétrons verde, e na ausência de quaisquer co-catalisadores ou aditivos no meio reacional, i.e., somente empregando o substrato, solvente, fotocatalisador e luz UV. Nessa reação, ao longo do tempo até os subprodutos se tornaram intermediários da formação da GVL, aumentando ainda mais a efetividade da fotocatalise. Um outro fato importante sobre a reação descrita nesse documento é que quando o ácido nióbico é submetido à um tratamento térmico, ele se torna ainda mais ativo e seletivo para a redução do ácido levulínico. Os melhores resultados foram alcançados quando a síntese foi feita em $600\text{ }^\circ\text{C}$, gerando uma mistura cristalina de fase T e TT. Adicionalmente se vacâncias de oxigênio forem inseridos na estrutura do melhor Nb_2O_5 , há um ganho adicional na redução sob radiação UV e o material ainda possui a habilidade de promover essas transformações na região do visível. Todos os resultados descritos aqui sobre a fotocatalise do ácido levulínico foram os primeiros sobre o emprego de óxidos de nióbio sem adição de metais nobres para a redução seletiva de compostos orgânicos. Além da redução, o óxido de nióbio foi usado na forma de niobato de ferro visando a fotodegradação seletiva de paraoxon metil, um organofosforado agudamente tóxico para o sistema nervoso central. Esse semicondutor tem a incrível habilidade de absorver fótons da região do visível, diferente do óxido de nióbio puro. Nesse caso para simular um ataque químico em combate ou o contato de um agricultor com o organofosforado durante uma aplicação de agrotóxico no campo, esse material foi suportado na superfície do tecido biodegradável (policaprolactona) e a fotocatalise foi executada diretamente no tecido, sem a adição de qualquer solvente. Os resultados se mostraram bastante promissores, esse tecido ativo consegue romper seletivamente, usando a luz visível como fonte de energia, a principal ligação responsável pela inibição da enzima acetilcolinesterase (P-O-Ar), gerando produtos bem menos tóxicos ou até mineralizando o fósforo à ácido fosfórico. Esse trabalho como um todo mostra que, apesar da incipiente literatura sobre essa classe de materiais, os semicondutores derivados do elemento Nb ainda possuem um imenso potencial a ser explorado.

REFERÊNCIAS

- (1) Photocatalysis. *IUPAC Compend. Chem. Terminol.* **2008**, 293, 4580. <https://doi.org/10.1351/goldbook.p04580>.
- (2) Dai, Y.; Xiong, Y. Control of Selectivity in Organic Synthesis via Heterogeneous Photocatalysis under Visible Light. *Nano Res. Energy* **2022**, 1 (1), e9120006. <https://doi.org/10.26599/nre.2022.9120006>.
- (3) Plotnikow, J. *Textbook of Photochemistry*, Verlag von.; Berlin, 1910.
- (4) Landau, M. Le Phénomène de La Photocatalyse. *Compt. Rend.* **1913**, 156, 1894–1896.
- (5) Eibner, A. Action of Light on Pigments I. *Chem. Ztg* **1911**, 35, 753–755.
- (6) Eibner, A. Action of Light on Pigments II. *Chem. Ztg* **1911**, 35, 774–776.
- (7) Eibner, A. Action of Light on Pigments III. *Chem. Ztg* **1911**, 35, 786–788.
- (8) Fujishima, A.; Zhang, X.; Tryk, D. A. TiO₂ Photocatalysis and Related Surface Phenomena. *Surf. Sci. Rep.* **2008**, 63 (12), 515–582. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001>.
- (9) Fujishima, A.; Rao, T. N.; Tryk, D. A. Titanium Dioxide Photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2000**, 1, 1–21.
- (10) Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **1972**, 238 (5358), 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>.
- (11) Science Direct: Photocatalysis <https://www.sciencedirect.com/search?qs=Photocatalysis&lastSelectedFacet=years> (accessed Nov 13, 2023).
- (12) Kanna, M.; Wongnawa, S. Mixed Amorphous and Nanocrystalline TiO₂ Powders Prepared by Sol-Gel Method: Characterization and Photocatalytic Study. *Mater. Chem. Phys.* **2008**, 110 (1), 166–175. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.01.037>.
- (13) Parrino, F.; Loddo, V.; Augugliaro, V.; Camera-Roda, G.; Palmisano, G.; Palmisano, L.; Yurdakal, S. Heterogeneous Photocatalysis: Guidelines on Experimental Setup, Catalyst Characterization, Interpretation, and Assessment of Reactivity. *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **2019**, 61 (2), 163–213. <https://doi.org/10.1080/01614940.2018.1546445>.
- (14) My NASA data: Electromagnetic Spectrum Diagram <https://mynasadata.larc.nasa.gov/basic-page/electromagnetic-spectrum-diagram> (accessed Nov 13, 2023).
- (15) Shang, T. Y.; Lu, L. H.; Cao, Z.; Liu, Y.; He, W. M.; Yu, B. Recent Advances of 1,2,3,5-Tetrakis(Carbazol-9-Yl)-4,6-Dicyanobenzene (4CzIPN) in Photocatalytic Transformations. *Chem. Commun.* **2019**, 55 (38), 5408–5419. <https://doi.org/10.1039/c9cc01047e>.
- (16) König, B. Photocatalysis in Organic Synthesis – Past, Present, and Future. *European J. Org. Chem.* **2017**, 2017 (15), 1979–1981. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/ejoc.201700420>.
- (17) Marzo, L.; Pagire, S. K.; Reiser, O.; König, B. Visible-Light Photocatalysis: Does It Make a Difference in Organic Synthesis? *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2018**, 57 (32), 10034–10072. <https://doi.org/10.1002/anie.201709766>.
- (18) Birnthal, D.; Narobe, R.; Lopez-berguno, E.; Haag, C. Synthetic Application of Bismuth LMCT Photocatalysis in Radical Coupling Reactions. **2023**. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c05631>.
- (19) Li, C.; Kong, X. Y.; Tan, Z. H.; Yang, C. T.; Soo, H. Sen. Emergence of Ligand-to-Metal Charge Transfer in Homogeneous Photocatalysis and Photosensitization. *Chem. Phys. Rev.* **2022**, 3 (2), 021303. <https://doi.org/10.1063/5.0086718>.
- (20) Treacy, S. M.; Rovis, T. Copper Catalyzed C(Sp³)-H Bond Alkylation via Photoinduced Ligand-to-Metal Charge Transfer. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143 (7), 2729–2735. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c00687>.
- (21) Wadekar, K.; Aswale, S.; Yatham, V. R. Cerium Photocatalyzed Dehydrogenative Lactonization of 2-

- Arylbenzoic Acids. *Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18* (5), 983–987. <https://doi.org/10.1039/c9ob02676b>.
- (22) Hoffman, R. How Chemistry and Physics Meet in The Solid State. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **1987**, *26* (1), 846–878. <https://doi.org/10.1521/00332747.1992.11024571>.
- (23) Zhu, S.; Wang, D. Photocatalysis: Basic Principles, Diverse Forms of Implementations and Emerging Scientific Opportunities. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7* (23), 1–24. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700841>.
- (24) Ohtani, B. Titania Photocatalysis beyond Recombination: A Critical Review. *Catalysts* **2013**, *3* (4), 942–953. <https://doi.org/10.3390/catal3040942>.
- (25) Qu, Y.; Duan, X. Progress, Challenge and Perspective of Heterogeneous Photocatalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (7), 2568–2580. <https://doi.org/10.1039/c2cs35355e>.
- (26) Janczarek, M.; Kowalska, E. Defective Dopant-Free TiO₂ as an Efficient Visible Light-Active Photocatalyst. *Catalysts* **2021**, *11* (8). <https://doi.org/10.3390/catal11080978>.
- (27) Colmenares, J. C. Selective Redox Photocatalysis: Is There Any Chance for Solar Bio-Refineries? *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2019**, *15*, 38–46. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.08.008>.
- (28) Parrino, F.; Bellardita, M.; García-López, E. I.; Marci, G.; Loddo, V.; Palmisano, L. Heterogeneous Photocatalysis for Selective Formation of High-Value-Added Molecules: Some Chemical and Engineering Aspects. *ACS Catal.* **2018**, *8* (12), 11191–11225. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b03093>.
- (29) Yang, Y.; Ajmal, S.; Zhenga, X.; Zhang, L. Efficient Nanomaterials for Harvesting Clean Fuels from Electrochemical and Photoelectrochemical CO₂ Reduction. *Sustain. Energy Fuels* **2017**, *2*, 510–537. <https://doi.org/10.1039/C7SE00371D>.
- (30) Bui, D. P.; Pham, M. T.; Tran, H. H.; Nguyen, T. D.; Cao, T. M.; Pham, V. Van. Revisiting the Key Optical and Electrical Characteristics in Reporting the Photocatalysis of Semiconductors. *ACS Omega* **2021**, *6* (41), 27379–27386. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04215>.
- (31) Fox, M. A.; Dulay, M. T. Heterogeneous Photocatalysis. *Chem. Rev.* **1993**, *93* (1), 341–357. <https://doi.org/10.1021/cr00017a016>.
- (32) Griffith, W. P.; Morris, P. J. T. Charles Hatchett FRS (1765-1847), Chemist and Discoverer of Niobium. *Notes Rec. R. Soc.* **2003**, *57* (3), 299–316. <https://doi.org/10.1098/rsnr.2003.0216>.
- (33) Tarselli, M. Subtle Niobium. *Nat. Chem.* **2015**, *7* (2), 180. <https://doi.org/10.1038/nchem.2164>.
- (34) Oliveira, L.; Pereira, M.; Pacheli Heitman, A.; Filho, J.; Oliveira, C.; Ziolk, M. Niobium: The Focus on Catalytic Application in the Conversion of Biomass and Biomass Derivatives. *Molecules* **2023**, *28* (4). <https://doi.org/10.3390/molecules28041527>.
- (35) F. W., C. Columbium Versus Niobium. *Science (80-.)*. **1914**, *39* (995), 139–140. <https://doi.org/10.1126/science.39.995.139>.
- (36) Bruziquesi, C. G. O.; Balena, J. G.; Pereira, M. C.; Silva, A. C.; Oliveira, L. C. A. NIÓBIO: UM ELEMENTO QUÍMICO ESTRATÉGICO PARA O BRASIL. *Quim. Nova* **2019**, *42* (10), 1184–1188. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170442>.
- (37) Seer, H. J.; Moraes, L. C. De. *RECURSOS MINERAIS DE MINAS GERAIS – NIÓBIO*; 2018.
- (38) Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) <https://cbmm.com/pt/Our-Company/About-CBMM>.
- (39) Lee, P. J.; Fischer, C. M.; Larbalestier, D. C.; Naus, M. T.; Squitieri, A. A.; Starch, W. L.; Werner, J.; Limon, P. J.; Sabbi, C. Development of High Performance Multifilamentary Nb-Ti-Ta Superconductor for LHC Insertion Quadrupoles. *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **1999**, *9* (2), 1571–1574. <https://doi.org/10.1109/77.784695>.
- (40) Nowak, I.; Ziolk, M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* **1999**, *99* (12), 3603–3624. <https://doi.org/10.1021/cr9800208>.
- (41) Su, K.; Liu, H.; Gao, Z.; Fornasiero, P.; Wang, F. Nb₂O₅-Based Photocatalysts. *Adv. Sci.* **2021**, *8* (8), 1–

25. <https://doi.org/10.1002/advs.202003156>.
- (42) Gomes, G. H. M.; Olusegun, S. J.; Gabriel, J. B.; Costa, R. C. V.; Mohallem, N. D. S. The Role of Crystalline Nb₂O₅ Nanoparticles for Enhanced Dye Adsorption and Photodegradation. *Ceram. Int.* **2023**, *49* (4), 6164–6176. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.10.126>.
- (43) Rani, R. A.; Zoofakar, A. S.; O'Mullane, A. P.; Austin, M. W.; Kalantar-Zadeh, K. Thin Films and Nanostructures of Niobium Pentoxide: Fundamental Properties, Synthesis Methods and Applications. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (38), 15683–15703. <https://doi.org/10.1039/c4ta02561j>.
- (44) Nico, C.; Monteiro, T.; Graça, M. P. F. Niobium Oxides and Niobates Physical Properties: Review and Prospects. *Prog. Mater. Sci.* **2016**, *80*, 1–37. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.02.001>.
- (45) Brayner, R.; Bozon-Verduraz, F. Niobium Pentoxide Prepared by Soft Chemical Routes: Morphology, Structure, Defects and Quantum Size Effect. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5* (7), 1457–1466. <https://doi.org/10.1039/b210055j>.
- (46) Nowak, I.; Ziolk, M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* **1999**, *99* (12), 3603–3624. <https://doi.org/10.1021/cr9800208>.
- (47) Frevel, L. K.; Rinn, H. W. Powder Diffraction Standards for Niobium Pentoxide and Tantalum Pentoxide. *Anal. Chem.* **1955**, *27* (8), 1329–1330.
- (48) Schäfer, H.; Gruehn, R.; Schulte, F. The Modifications of Niobium Pentoxide. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1966**, *5* (1), 40–52. <https://doi.org/10.1002/anie.196600401>.
- (49) Gomes, G. H. de M.; Andrade, R. R. d.; Mohallem, N. D. S. Investigation of Phase Transition Employing Strain Mapping in TT- and T-Nb₂O₅ Obtained by HRTEM Micrographs. *Micron* **2021**, *148* (July), 103112. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2021.103112>.
- (50) Gomes, G. H. M.; Gabriel, J. B.; Bruziquesi, C. G. O.; Victoria, H. V.; Krambrock, K.; Oliveira, L. C. A.; Mohallem, N. D. S. The Role of Oxygen Vacancies in TT-Nb₂O₅ Nanoparticles for the Photoconversion of Glycerol into Solketal. *Ceram. Int.* **2023**, No. November 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.068>.
- (51) Filho, J. B. G.; Gomes, G. H. M.; Silva, I. F.; Rios, R. D. F.; Victória, H. F. V.; Krambrock, K.; Pereira, M. C.; Oliveira, L. C. A. Photocatalytic Reduction of Levulinic Acid Using Thermally Modified Niobic Acid. *Chem. Eng. J.* **2022**, *450* (April). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137935>.
- (52) Su, K.; Liu, H.; Gao, Z.; Fornasiero, P.; Wang, F. Nb₂O₅-Based Photocatalysts. *Adv. Sci.* **2021**, *8* (8), 1–25. <https://doi.org/10.1002/advs.202003156>.
- (53) Bayot, D.; Tinant, B.; Devillers, M. Water-Soluble Niobium Peroxo Complexes as Precursors for the Preparation of Nb-Based Oxide Catalysts. *Catal. Today* **2003**, *78* (1-4 SPEC.), 439–447. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00325-5](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00325-5).
- (54) Jehng, J.-M.; Wachs, I. E. Niobium Oxalate New Precursor for Preparation of Supported Niobium Oxide Catalysts. In *In Novel Materials in Heterogeneous Catalysis*; Baker, R. et al., Ed.; American Chemical Society, 1990; pp 232–242. <https://doi.org/10.1021/bk-1990-0437.ch021>.
- (55) Santana, J. A.; Carvalho, W. S.; Ataíde, C. H. Catalytic Effect of ZSM-5 Zeolite and HY-340 Niobic Acid on the Pyrolysis of Industrial Kraft Lignins. *Ind. Crops Prod.* **2018**, *111* (February 2017), 126–132. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.10.023>.
- (56) Ma, D.; Lu, S.; Liu, X.; Guo, Y.; Wang, Y. Depolymerization and Hydrodeoxygenation of Lignin to Aromatic Hydrocarbons with a Ru Catalyst on a Variety of Nb-Based Supports. *Chinese J. Catal.* **2019**, *40* (4), 609–617. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(19\)63317-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63317-6).
- (57) Pagán-Torres, Y. J.; Gallo, J. M. R.; Wang, D.; Pham, H. N.; Libera, J. A.; Marshall, C. L.; Elam, J. W.; Datye, A. K.; Dumesic, J. A. Synthesis of Highly Ordered Hydrothermally Stable Mesoporous Niobia Catalysts by Atomic Layer Deposition. *ACS Catal.* **2011**, *1* (10), 1234–1245. <https://doi.org/10.1021/cs200367t>.
- (58) Ziolk, M.; Sobczak, I. The Role of Niobium Component in Heterogeneous Catalysts. *Catal. Today* **2017**, *285*, 211–225. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.12.013>.

- (59) Ücker, C. L.; Goetzke, V.; Almeida, S. R.; Moreira, E. C.; Ferrer, M. M.; Jardim, P. L. G.; Moreira, M. L.; Raubach, C. W.; Cava, S. Photocatalytic Degradation of Rhodamine B Using Nb₂O₅ Synthesized with Different Niobium Precursors: Factorial Design of Experiments. *Ceram. Int.* **2021**, *47* (14), 20570–20578. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.066>.
- (60) Heinrich Zollinger. *Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, Third.; Wiley, 2003.
- (61) Prado, A. G. S.; Bolzon, L. B.; Pedroso, C. P.; Moura, A. O.; Costa, L. L. Nb₂O₅ as Efficient and Recyclable Photocatalyst for Indigo Carmine Degradation. *Appl. Catal. B Environ.* **2008**, *82* (3–4), 219–224. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.01.024>.
- (62) Rasalingam, S.; Peng, R.; Koodali, R. T. An Insight into the Adsorption and Photocatalytic Degradation of Rhodamine B in Periodic Mesoporous Materials. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *174–175*, 49–59. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.02.040>.
- (63) Heitmann, A. P.; Patrício, P. S. O.; Coura, I. R.; Pedroso, E. F.; Souza, P. P.; Mansur, H. S.; Mansur, A.; Oliveira, L. C. A. Applied Catalysis B : Environmental Nanostructured Niobium Oxyhydroxide Dispersed Poly (3-Hydroxybutyrate)(PHB)Films : Highly Efficient Photocatalysts for Degradation Methylene Blue Dye. *Applied Catal. B, Environ.* **2016**, *189*, 141–150. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.02.031>.
- (64) Lopes, O. F.; Paris, E. C.; Ribeiro, C. Synthesis of Nb₂O₅ Nanoparticles through the Oxidant Peroxide Method Applied to Organic Pollutant Photodegradation: A Mechanistic Study. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *144*, 800–808. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.08.031>.
- (65) Nosaka, Y.; Nosaka, A. Y. Generation and Detection of Reactive Oxygen Species in Photocatalysis. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (17), 11302–11336. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00161>.
- (66) Garra, P.; Fouassier, J. P.; Lakhdar, S.; Yagci, Y.; Lalevée, J. Visible Light Photoinitiating Systems by Charge Transfer Complexes: Photochemistry without Dyes. *Prog. Polym. Sci.* **2020**, *107*. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2020.101277>.
- (67) Youssef, Z.; Colombeau, L.; Yesmurzayeva, N.; Baros, F.; Vanderesse, R.; Hamieh, T.; Toufaily, J.; Frochot, C.; Roques-Carnes, T. Dye-Sensitized Nanoparticles for Heterogeneous Photocatalysis: Cases Studies with TiO₂, ZnO, Fullerene and Graphene for Water Purification. *Dye. Pigment.* **2018**, *159* (May), 49–71. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.06.002>.
- (68) Herrmann, J. M. Photocatalysis Fundamentals Revisited to Avoid Several Misconceptions. *Appl. Catal. B Environ.* **2010**, *99* (3–4), 461–468. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.012>.
- (69) Wolski, L.; Ziolk, M. Insight into Pathways of Methylene Blue Degradation with H₂O₂ over Mono and Bimetallic Nb, Zn Oxides. *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *224* (October 2017), 634–647. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.008>.
- (70) Jaramillo-Páez, C.; Sánchez-Fernández, F. J.; Navío, J. A.; Hidalgo, M. C. Photo-Induced Processes on Nb₂O₅ Synthesized by Different Procedures. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2018**, *359*, 40–52. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.03.040>.
- (71) Wada, Y.; Morikawa, A. Photocatalytic Oxidative Degydrogenation of 2-Propanol with Niobium Oxide Supported on Porous Vycor Glass. *Chem. Soc. Japan* **1987**, *60* (10), 3509–3513. <https://doi.org/10.1246/bcsj.60.3509>.
- (72) Wang, K.; Wang, D.; Zhang, X. Y.; Wang, J.; Lv, S. L.; He, Z. H.; Wang, H.; Wang, W.; Yang, Y.; Liu, Z. T. Modular Calcination Strategy to Construct Defect-Rich Nitrogen-Doped Nb₂O₅ for Boosting Photocatalytic Oxidation of Cyclohexane to Cyclohexanone in Solvent-Free Conditions. *Appl. Surf. Sci.* **2023**, *617* (February), 156600. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.156600>.
- (73) Ohuchi, T.; Miyatake, T.; Hitomi, Y.; Tanaka, T. Liquid Phase Photooxidation of Alcohol over Niobium Oxide without Solvents. *Catal. Today* **2007**, *120*, 233–239. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.07.044>.
- (74) Furukawa, S.; Ohno, Y.; Shishido, T.; Teramura, K.; Tanaka, T. Reaction Mechanism of Selective Photooxidation of Amines over Niobium Oxide: Visible-Light-Induced Electron Transfer between Adsorbed Amine and Nb₂O₅. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (1), 442–450. <https://doi.org/10.1021/jp310501h>.

- (75) Tamai, K.; Hosokawa, S.; Teramura, K.; Shishido, T.; Tanaka, T. Synthesis of Niobium Oxide Nanoparticles with Plate Morphology Utilizing Solvothermal Reaction and Their Performances for Selective Photooxidation. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *182*, 469–475. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.10.003>.
- (76) Tsunehiro, T.; Sakae, T.; Takuzo, F.; Satohiro, Y. Selective Formation of Acetal by Photooxidation of Ethanol over Silica-Supported Niobium Oxide Catalysts. *Chem. Lett.* **1994**, *23* (4).
- (77) Shishido, T.; Miyatake, T.; Teramura, K.; Hitomi, Y.; Yamashita, H.; Tanaka, T. Mechanism of Photooxidation of Alcohol over Nb₂O₅. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (43), 18713–18718. <https://doi.org/10.1021/jp901603p>.
- (78) Nishimura, Y.; Tanaka, T.; Kanai, H.; Funabiki, T. The Local Structures and Pho-Catalytic Activity of Supported Niobium Oxide Catalysts. *Catal. Today* **1990**, *8*, 67–75.
- (79) Tanaka, T.; Nojima, H.; Yoshida, H.; Nakagawa, H. Preparation of Highly Dispersed Niobium Oxide on Silica by Equilibrium Adsorption Method. *Catal. Today* **1993**, *16*, 297–307.
- (80) Yan, J.; Wu, G.; Guan, N.; Li, L. Nb₂O₅/TiO₂ Heterojunctions: Synthesis Strategy and Photocatalytic Activity. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *152–153* (1), 280–288. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.01.049>.
- (81) Carvalho, G.; Chagas, L.; Fonseca, C.; Castro, P.; Sant’Ana, A.; Leitão, A.; Amarante, G. Nb₂O₅ Supported on Mixed Oxides Catalyzed Oxidative and Photochemical Conversion of Anilines to Azoxybenzenes. *New J. Chem.* **2019**, *43*, 5863–5871. <https://doi.org/10.1039/c9nj00625g>.
- (82) Le Viet, A.; Jose, R.; Reddy, M. V.; Chowdari, B. V. R.; Ramakrishna, S. Nb₂O₅ Photoelectrodes for Dye-Sensitized Solar Cells: Choice of the Polymorph. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (49), 21795–21800. <https://doi.org/10.1021/jp106515k>.
- (83) Schultz, D. M.; Yoon, T. P. Solar Synthesis: Prospects in Visible Light Photocatalysis. *Science* (80-.). **2014**, *343* (6174). <https://doi.org/10.1126/science.1239176>.
- (84) Yoon, T., Ischay, M. & Du, J. Visible Light Photocatalysis as a Greener Approach to Photochemical Synthesis. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 527–532. <https://doi.org/https://doi.org/10.1038/nchem.687>.
- (85) Navakoteswara Rao, V.; Malu, T. J.; Cheralathan, K. K.; Sakar, M.; Pitchaimuthu, S.; Rodríguez-González, V.; Mamatha Kumari, M.; Shankar, M. V. Light-Driven Transformation of Biomass into Chemicals Using Photocatalysts – Vistas and Challenges. *J. Environ. Manage.* **2021**, *284* (October 2020). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.111983>.
- (86) Su, K.; Zhang, C.; Wang, Y.; Zhang, J.; Guo, Q.; Gao, Z.; Wang, F. Unveiling the Highly Disordered NbO₆ Units as Electron-Transfer Sites in Nb₂O₅ Photocatalysis with N-Hydroxyphthalimide under Visible Light Irradiation. *Chinese J. Catal.* **2022**, *43* (7), 1894–1905. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)64026-3](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)64026-3).
- (87) Ma, X.; Li, X.; Wang, Y.; Lang, X. Visible Light-Driven Selective Oxidation of Amines by Cooperative Photocatalysis of Niobium Oxide Nanorods with an Electron–Proton Transfer Mediator. *J. Colloid Interface Sci.* **2023**, *633*, 959–966. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.12.001>.
- (88) Zhang, H.; Wu, Q.; Guo, C.; Wu, Y.; Wu, T. Photocatalytic Selective Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Diformylfuran over Nb₂O₅ under Visible Light. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5* (4), 3517–3523. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00231>.
- (89) Hao, L.; Huang, H.; Zhang, Y.; Ma, T. Oxygen Vacant Semiconductor Photocatalysts. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31* (25), 1–32. <https://doi.org/10.1002/adfm.202100919>.
- (90) Yang, Y.; Yin, L.; Gong, Y.; Niu, P.; Wang, J.; Gu, L.; Chen, X.; Liu, G.; Wang, L.; Cheng, H. An Unusual Strong Visible-Light Absorption Band in Red Anatase TiO₂ Photocatalyst Induced by Atomic Hydrogen-Occupied Oxygen Vacancies. **2018**, *1704479*, 1–8. <https://doi.org/10.1002/adma.201704479>.
- (91) Zou, Y.; Hu, Y.; Uhrich, A.; Shen, Z.; Peng, B.; Ji, Z.; Muhler, M.; Zhao, G.; Wang, X.; Xu, X. Steering Accessible Oxygen Vacancies for Alcohol Oxidation over Defective Nb₂O₅ under Visible Light Illumination. *Appl. Catal. B Environ.* **2021**, *298* (June), 120584. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120584>.

- (92) Zhang, Y.; Song, T.; Zhou, X.; Yang, Y. Oxygen-Vacancy-Boosted Visible Light Driven Photocatalytic Oxidative Dehydrogenation of Saturated N-Heterocycles over Nb₂O₅ Nanorods. *Appl. Catal. B Environ.* **2022**, *316* (April), 121622. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121622>.
- (93) Song, T.; Wang, C.; Zhang, Y.; Shi, X.; Li, Y.; Yang, Y. Visible-Light-Induced Oxidative Alkene Difunctionalization to Access α -Sulfonyloxy Ketones Catalyzed by Oxygen-Vacancy-Rich Nb₂O₅. *Appl. Catal. B Environ.* **2022**, *304* (November 2021). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120964>.
- (94) Xu, Q.; Zhang, L.; Cheng, B.; Fan, J.; Yu, J. S-Scheme Heterojunction Photocatalyst. *Chem* **2020**, *6* (7), 1543–1559. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.06.010>.
- (95) Zhang, L.; Zhang, J.; Yu, H.; Yu, J. Emerging S-Scheme Photocatalyst. *Adv. Mater.* **2022**, *2107668*, 1–14. <https://doi.org/10.1002/adma.202107668>.
- (96) Wang, H.; Zhang, L.; Chen, Z.; Hu, J.; Li, S. Semiconductor Heterojunction Photocatalysts : Design , Construction , and Photocatalytic. *Chem. Sci.* **2014**, *43*, 5234–5244. <https://doi.org/10.1039/c4cs00126e>.
- (97) Duan, Z.; Huang, Y.; Zhang, D.; Chen, S. Electrospinning Fabricating Au/TiO₂ Network-like Nanofibers as Visible Light Activated Photocatalyst. *Sci. Rep.* **2019**, *9* (1), 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-44422-w>.
- (98) Khan, I.; Baig, N.; Qurashi, A. Graphitic Carbon Nitride Impregnated Niobium Oxide (G-C₃N₄/Nb₂O₅) Type (II) Heterojunctions and Its Synergetic Solar-Driven Hydrogen Generation. **2019**, No. ii. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01633>.
- (99) Carvalho, K. T. G.; Nogueira, A. E.; Lopes, O. F.; Byzinski, G.; Ribeiro, C. Synthesis of G-C₃N₄/Nb₂O₅ heterostructures and Their Application in the Removal of Organic Pollutants under Visible and Ultraviolet Irradiation. *Ceram. Int.* **2017**, *43* (4), 3521–3530. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.063>.
- (100) Masih, D.; Ma, Y.; Rohani, S. Graphitic C₃N₄based Noble-Metal-Free Photocatalyst Systems: A Review. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *206*, 556–588. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.061>.
- (101) Li, H.; Zhao, H.; Dong, Y.; Zhu, Y.; Li, J. Highly Selective Photocatalytic Oxidation Biomass Valorization Over Nb₂O₅/G-C₃N₄ Heterojunction. *Adv. Energy Sustain. Res.* **2022**, *3* (12), 2200116. <https://doi.org/10.1002/aesr.202200116>.
- (102) Sharma, S.; Kumar, S.; Arumugam, M. Nb₂O₅ G-C₃N₄ Heterojunction Facilitates 2,5-Diformylfuran Production via Photocatalytic Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural under Direct Sunlight Irradiation. *ChemPhotoChem* **2021**, *6*, 1–10. <https://doi.org/10.1002/cptc.202100199>.
- (103) Zhang, Y.; Pei, L.; Zheng, Z.; Yuan, Y.; Xie, T. Heterojunctions between Amorphous and Crystalline Niobium Oxide with Enhanced Photoactivity for Selective Aerobic Oxidation of Benzylamine to Imine under Visible Light. **2015**, 18045–18052. <https://doi.org/10.1039/c5ta03214h>.
- (104) Wang, Y.; Hu, X.; Song, H.; Cai, Y.; Li, Z.; Zu, D.; Zhang, P.; Chong, D.; Gao, N.; Shen, Y.; Li, C. Oxygen Vacancies in Actiniae-like Nb₂O₅/Nb₂C MXene Heterojunction Boosting Visible Light Photocatalytic NO Removal. *Appl. Catal. B Environ.* **2021**, *299* (August), 120677. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120677>.
- (105) R.S. Abdellatif, H.; Zhang, G.; Tang, Y.; Ruan, W.; Li, J.; Xie, D.; Ni, J.; Ni, C. A Highly Efficient Dual-Phase GaN(O)/Nb₂O₅(N) Photocatalyst Prepared through Nitridation and Reoxidation Process for NO Removal. *Chem. Eng. J.* **2020**, *402* (April), 126199. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126199>.
- (106) Qian, R.; Zong, H.; Schneider, J.; Zhou, G.; Zhao, T.; Li, Y.; Yang, J.; Bahnmann, D. W.; Pan, J. H. Charge Carrier Trapping, Recombination and Transfer during TiO₂ Photocatalysis: An Overview. *Catal. Today* **2019**, *335* (September 2018), 78–90. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.053>.
- (107) Kohtani, S.; Kamoi, Y.; Yoshioka, E.; Miyabe, H. Kinetic Study on Photocatalytic Hydrogenation of Acetophenone Derivatives on Titanium Dioxide. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4* (4), 1084–1091. <https://doi.org/10.1039/c3cy00879g>.
- (108) Kohtani, S.; Kawashima, A.; Miyabe, H. Reactivity of Trapped and Accumulated Electrons in Titanium Dioxide Photocatalysis. *Catalysts* **2017**, *7* (10). <https://doi.org/10.3390/catal7100303>.
- (109) Ola, O.; Maroto-Valer, M. M. Review of Material Design and Reactor Engineering on TiO₂

- Photocatalysis for CO₂ Reduction. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2015**, *24*, 16–42. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.06.001>.
- (110) Su, K.; Wang, Y.; Zhang, C.; Gao, Z.; Han, J.; Wang, F. Tuning the Pt Species on Nb₂O₅ by Support-Induced Modification in the Photocatalytic Transfer Hydrogenation of Phenylacetylene. *Appl. Catal. B Environ.* **2021**, *298* (June), 120554. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120554>.
- (111) Orlova, G.; Hallett-tapley, G. L. Exploiting the Photocatalytic Activity of Gold Nanoparticle-Functionalized Niobium Oxide Perovskites in Nitroarene Reductions. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 5758–5765. <https://doi.org/10.1039/c7cy01820g>.
- (112) Shen, L.; Xia, Y.; Lin, S.; Liang, S.; Wu, L. An Unsaturated Metal Site-Promoted Approach to Construct Strongly Coupled Noble Metal/HNb₃O₈ Nanosheets for Efficient Thermo/Photo-Catalytic Reduction. *Nanoscale* **2017**, *9*, 14654–14663. <https://doi.org/10.1039/c7nr05288j>.
- (113) Lin, X.; Xia, S.; Zhang, L.; Zhang, Y.; Sun, S.; Chen, Y.; Chen, S.; Ding, B.; Yu, J.; Yan, J. Fabrication of Flexible Mesoporous Black Nb₂O₅ Nanofiber Films for Visible-Light-Driven Photocatalytic CO₂ Reduction into CH₄. *Adv. Mater.* **2022**, *2200756*, 1–11. <https://doi.org/10.1002/adma.202200756>.
- (114) Periyasamy, S.; Beula Isabel, J.; Kavitha, S.; Karthik, V.; Mohamed, B. A.; Gizaw, D. G.; Sivashanmugam, P.; Aminabhavi, T. M. Recent Advances in Consolidated Bioprocessing for Conversion of Lignocellulosic Biomass into Bioethanol – A Review. *Chem. Eng. J.* **2023**, *453* (P1), 139783. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139783>.
- (115) Adarme, O. F. H.; Baêta, B. E. L.; Filho, J. B. G.; Gurgel, L. V. A.; Aquino, S. F. de. Use of Anaerobic Co-Digestion as an Alternative to Add Value to Sugarcane Biorefinery Wastes. *Bioresour. Technol.* **2019**, *287* (March), 121443. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121443>.
- (116) Real Guimarães, H.; Marcon Bressanin, J.; Lopes Motta, I.; Ferreira Chagas, M.; Colling Klein, B.; Bonomi, A.; Maciel Filho, R.; Djun Barbosa Watanabe, M. Decentralization of Sustainable Aviation Fuel Production in Brazil through Biomass-to-Liquids Routes: A Techno-Economic and Environmental Evaluation. *Energy Convers. Manag.* **2023**, *276* (December 2022). <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.116547>.
- (117) Nahak, B. K.; Preetam, S.; Sharma, D.; Shukla, S. K.; Syväjärvi, M.; Toncu, D. C.; Tiwari, A. Advancements in Net-Zero Pertinency of Lignocellulosic Biomass for Climate Neutral Energy Production. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2022**, *161* (March). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112393>.
- (118) Mujtaba, M.; Fraceto, L.; Fazeli, M.; Mukherjee, S.; Savassa, S. M.; Araujo de Medeiros, G.; do Espírito Santo Pereira, A.; Mancini, S. D.; Lipponen, J.; Vilaplana, F. Lignocellulosic Biomass from Agricultural Waste to the Circular Economy: A Review with Focus on Biofuels, Biocomposites and Bioplastics. *J. Clean. Prod.* **2023**, *402* (November 2022), 136815. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136815>.
- (119) Valladares-Diestra, K. K.; Porto de Souza Vandenberghe, L.; Nishida, V. S.; Socol, C. R. The Potential of Imidazole as a New Solvent in the Pretreatment of Agro-Industrial Lignocellulosic Biomass. *Bioresour. Technol.* **2023**, *372* (November 2022). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.128666>.
- (120) K N, Y.; T, P. D.; P, S.; S, K.; R, Y. K.; Varjani, S.; AdishKumar, S.; Kumar, G.; J, R. B. Lignocellulosic Biomass-Based Pyrolysis: A Comprehensive Review. *Chemosphere* **2022**, *286* (P2), 131824. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131824>.
- (121) Etale, A.; Onyianta, A. J.; Turner, S. R.; Eichhorn, S. J. Cellulose: A Review of Water Interactions, Applications in Composites, and Water Treatment. *Chem. Rev.* **2023**, *123* (5), 2016–2048. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00477>.
- (122) Tanpichai, S.; Boonmahitthisud, A.; Soykeabkaew, N.; Ongthip, L. Review of the Recent Developments in All-Cellulose Nanocomposites: Properties and Applications. *Carbohydr. Polym.* **2022**, *286* (February), 119192. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119192>.
- (123) Chen, Z.; Wang, Y.; Cheng, H.; Zhou, H. Hemicellulose Degradation: An Overlooked Issue in Acidic Deep Eutectic Solvents Pretreatment of Lignocellulosic Biomass. *Ind. Crops Prod.* **2022**, *187* (PA), 115335. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115335>.
- (124) Sethupathy, S.; Murillo Morales, G.; Gao, L.; Wang, H.; Yang, B.; Jiang, J.; Sun, J.; Zhu, D. Lignin Valorization: Status, Challenges and Opportunities. *Bioresour. Technol.* **2022**, *347* (January), 126696.

- <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.126696>.
- (125) De, S.; Burange, A. S.; Luque, R. of biomass-derived feedstocks into value-added chemicals over single-atom catalysts. Conversion of Biomass-Derived Feedstocks into Value-Added Chemicals over Single-Atom Catalysts. *Green Chem.* **2022**, *24* (6), 2267–2286. <https://doi.org/10.1039/d1gc04285h>.
- (126) Werpy, T.; Petersen, G. *Top Value Added Chemicals from Biomass Volume I*; 2004. <https://doi.org/10.2172/15008859>.
- (127) Zhang, M.; Wang, N.; Liu, J.; Wanga, C.; Xua, Y.; Ma, L. A Review on Biomass-Derived Levulinic Acid for Application in Drug Synthesis. *Crit. Rev. Biotechnol.* **2021**, *42* (2), 220–253.
- (128) Morone, A.; Apte, M.; Pandey, R. A. Levulinic Acid Production from Renewable Waste Resources: Bottlenecks, Potential Remedies, Advancements and Applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *51*, 548–565. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.06.032>.
- (129) Dutta, S.; Yu, I. K. M.; Tsang, D. C. W.; Ng, Y. H.; Ok, Y. S.; Sherwood, J.; Clark, J. H. Green Synthesis of Gamma-Valerolactone (GVL) through Hydrogenation of Biomass-Derived Levulinic Acid Using Non-Noble Metal Catalysts: A Critical Review. *Chem. Eng. J.* **2019**, *372* (April), 992–1006. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.199>.
- (130) Xiao, C.; Goh, T. W.; Qi, Z.; Goes, S.; Brashler, K.; Perez, C.; Huang, W. Conversion of Levulinic Acid to γ -Valerolactone over Few-Layer Graphene-Supported Ruthenium Catalysts. *ACS Catal.* **2016**, *6* (2), 593–599. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02673>.
- (131) Genuino, H. C.; Van De Bovenkamp, H. H.; Wilbers, E.; Winkelman, J. G. M.; Goryachev, A.; Hofmann, J. P.; Hensen, E. J. M.; Weckhuysen, B. M.; Bruijninx, P. C. A.; Heeres, H. J. Catalytic Hydrogenation of Renewable Levulinic Acid to γ -Valerolactone: Insights into the Influence of Feed Impurities on Catalyst Performance in Batch and Flow Reactors. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8* (15), 5903–5919. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b07678>.
- (132) Sakakibara, K.; Endo, K.; Osawa, T. Facile Synthesis of Γ -Valerolactone by Transfer Hydrogenation of Methyl Levulinate and Levulinic Acid over Ni/ZrO₂. *Catal. Commun.* **2019**, *125* (December 2018), 52–55. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.03.021>.
- (133) Barla M. K., Velagala R. R., Minpoor S., Madduluri V. R., S. P. Biomass Derived Efficient Conversion of Levulinic Acid for Sustainable Production of Gamma-Valerolactone over Cobalt Based Catalyst. *J. Hazard. Mater.* **2021**, *405*, 123335. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123335>.
- (134) Manal, A. K.; Advani, J. H.; Srivastava, R. Bifunctional Acid-Base Zirconium Phosphonate for Catalytic Transfer Hydrogenation of Levulinic Acid and Cascade Transformation of Furfural to Biofuel Molecules. *ChemCatChem* **2022**, *14* (17). <https://doi.org/10.1002/cctc.202200576>.
- (135) Alder, C. M.; Hayler, J. D.; Henderson, R. K.; Redman, A. M.; Shukla, L.; Shuster, E.; Sneddon, H. F. Updating and Further Expanding GSK's Solvent Sustainability Guide. *Green Chem.* **2016**, *18*, 3879–3890. <https://doi.org/10.1039/c6gc00611f>.
- (136) Jessop, P. G. Searching for Green Solvents. *Green Chem.* **2011**, *13*, 1391–1398. <https://doi.org/10.1039/c0gc00797h>.
- (137) Kohtani, S.; Yoshioka, E.; Saito, K.; Kudo, A.; Miyabe, H. Photocatalytic Hydrogenation of Acetophenone Derivatives and Diaryl Ketones on Polycrystalline Titanium Dioxide. *Catal. Commun.* **2010**, *11* (13), 1049–1053. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.04.022>.
- (138) Molinari, A.; Maldotti, A.; Amadelli, R. Probing the Role of Surface Energetics of Electrons and Their Accumulation in Photoreduction Processes on TiO₂. *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20* (25), 7759–7765. <https://doi.org/10.1002/chem.201402039>.
- (139) Qian, R.; Zong, H.; Schneider, J.; Zhou, G.; Zhao, T.; Li, Y.; Yang, J.; Bahnemann, D. W.; Pan, J. H. Charge Carrier Trapping, Recombination and Transfer during TiO₂ Photocatalysis: An Overview. *Catal. Today* **2018**, No. October. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.053>.
- (140) Li, C.; Hofmeister, E.; Krivtsov, I.; Mitoraj, D.; Adler, C.; Beranek, R.; Dietzek, B. Photodriven Charge Accumulation and Carrier Dynamics in a Water-Soluble Carbon Nitride Photocatalyst. *ChemSusChem* **2021**, *14* (7), 1728–1736. <https://doi.org/10.1002/cssc.202002921>.

- (141) Savateev, O. Photocharging of Semiconductor Materials: Database, Quantitative Data Analysis, and Application in Organic Synthesis. *Adv. Energy Mater.* **2022**, *12* (21). <https://doi.org/10.1002/aenm.202200352>.
- (142) Zhang, H.; Zhao, M.; Zhao, T.; Li, L.; Zhu, Z. Hydrogenative Cyclization of Levulinic Acid into γ -Valerolactone by Photocatalytic Intermolecular Hydrogen Transfer. *Green Chem.* **2016**, *18* (8), 2296–2301. <https://doi.org/10.1039/c5gc02971f>.
- (143) Bunrit, A.; Butburee, T.; Liu, M.; Huang, Z.; Meeporn, K.; Phawa, C.; Zhang, J.; Kuboon, S.; Liu, H.; Faungnawakij, K.; Wang, F. Photo-Thermo-Dual Catalysis of Levulinic Acid and Levulinate Ester to γ -Valerolactone. *ACS Catal.* **2022**, *12* (3), 1677–1685. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c04959>.
- (144) Ferrari-Lima, A. M.; Marques, R. G.; Gimenes, M. L.; Fernandes-Machado, N. R. C. Synthesis, Characterisation and Photocatalytic Activity of N-Doped TiO₂-Nb₂O₅ Mixed Oxides. *Catal. Today* **2015**, *254*, 119–128. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.02.031>.
- (145) Makuła, P.; Pacia, M.; Macyk, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9* (23), 6814–6817. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b02892>.
- (146) Gabriel, J. B.; Oliveira, V.; Souza, T. E. De; Padula, I.; Oliveira, L. C. A.; Gurgel, L. V. A.; Baêta, B. E. L.; Silva, A. C. New Approach to Dehydration of Xylose to 2-Furfuraldehyde Using a Mesoporous Niobium-Based Catalyst. *ACS Omega* **2020**, *5* (34), 21392–21400. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01547>.
- (147) Stoll, S.; Schweiger, A. EasySpin, a Comprehensive Software Package for Spectral Simulation and Analysis in EPR. *J. Magn. Reson.* **2006**, *178* (1), 42–55. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2005.08.013>.
- (148) Wachs, I. E.; Jehng, J. M.; Deo, G.; Hu, H.; Arora, N. Redox Properties of Niobium Oxide Catalysts. *Catal. Today* **1996**, *28* (1–2), 199–205. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00229-4](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00229-4).
- (149) Jehng, J.-M.; Wachs, I. E. Structural Chemistry and Raman Spectra of Niobium Oxides. *Chem. Mater.* **1991**, *3* (7), 100–107.
- (150) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). **2015**, *87*, 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- (151) Kohtani, S.; Yoshioka, E.; Saito, K.; Kudo, A.; Miyabe, H. Adsorptive and Kinetic Properties on Photocatalytic Hydrogenation of Aromatic Ketones upon UV Irradiated Polycrystalline Titanium Dioxide: Differences between Acetophenone and Its Trifluoromethylated Derivative. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (33), 17705–17713. <https://doi.org/10.1021/jp3056174>.
- (152) Kohtani, S.; Kawashima, A.; Miyabe, H. Reactivity of Trapped and Accumulated Electrons in Titanium Dioxide Photocatalysis. *Catalysts* **2017**, *7* (10). <https://doi.org/10.3390/catal7100303>.
- (153) Kohtani, S.; Kurokawa, T.; Yoshioka, E.; Miyabe, H. Photoreductive Transformation of Fluorinated Acetophenone Derivatives on Titanium Dioxide: Defluorination vs. Reduction of Carbonyl Group. *Appl. Catal. A Gen.* **2016**, *521*, 68–74. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.10.033>.
- (154) Clarke, C. J.; Tu, W. C.; Levers, O.; Bröhl, A.; Hallett, J. P. Green and Sustainable Solvents in Chemical Processes. *Chem. Rev.* **2018**, *118* (2), 747–800. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00571>.
- (155) Vieira, S.; Barros, M. V.; Sydney, A. C. N.; Piekarski, C. M.; de Francisco, A. C.; Vandenberghe, L. P. de S.; Sydney, E. B. Sustainability of Sugarcane Lignocellulosic Biomass Pretreatment for the Production of Bioethanol. *Bioresour. Technol.* **2020**, *299* (October 2019), 122635. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122635>.
- (156) Zhang, H.; Zhao, M.; Zhao, T.; Li, L.; Zhu, Z. Hydrogenative Cyclization of Levulinic Acid into γ -Valerolactone by Photocatalytic Intermolecular Hydrogen Transfer. *Green Chem.* **2016**, *18* (8), 2296–2301. <https://doi.org/10.1039/c5gc02971f>.
- (157) Yang, W.; Godin, R.; Kasap, H.; Moss, B.; Dong, Y.; Hillman, S. A. J.; Steier, L.; Reisner, E.; Durrant, J. R. Electron Accumulation Induces Efficiency Bottleneck for Hydrogen Production in Carbon Nitride Photocatalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (28), 11219–11229. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b04556>.

- (158) Kuwahara, Y.; Kango, H.; Yamashita, H. Catalytic Transfer Hydrogenation of Biomass-Derived Levulinic Acid and Its Esters to γ -Valerolactone over Sulfonic Acid-Functionalized UiO-66. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5* (1), 1141–1152. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02464>.
- (159) Wang, L. C. activation and C. coupling of monohydric alcohols; Huang, Z.; Xie, S.; Zhang, Q.; Wang, H.; Wang, Y. Photocatalytic C–H Activation and C–C Coupling of Monohydric Alcohols. *Catal. Commun.* **2021**, *153*, 106300. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2021.106300>.
- (160) Al-Madanat, O.; Nunes, B. N.; AlSalka, Y.; Hakki, A.; Curti, M.; Patrocinio, A. O. T.; Bahnemann, D. Application of EPR Spectroscopy in TiO₂ and Nb₂O₅ Photocatalysis. *Catalysts* **2021**, *11* (1), 1514.
- (161) Howe, R. F.; Grätzel, M. EPR Observation of Trapped Electrons in Colloidal TiO₂. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89* (21), 4495–4499. <https://doi.org/10.1021/j100267a018>.
- (162) MacDonald, I. R.; Rhydderch, S.; Holt, E.; Grant, N.; Storey, J. M. D.; Howe, R. F. EPR Studies of Electron and Hole Trapping in Titania Photocatalysts. *Catal. Today* **2012**, *182* (1), 39–45. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.08.039>.
- (163) Buettner, G. R. SPIN TRAPPING: ESR PARAMETERS OF SPIN ADDUCTS. *Free Radic. Biol. Med.* **1987**, *3*, 259–303. [https://doi.org/10.1016/s0891-5849\(87\)80033-3](https://doi.org/10.1016/s0891-5849(87)80033-3).
- (164) Frederick A. Villamena. Chapter 5 - EPR Spin Trapping - Reactive Species Detection in Biology; Elsevier, 2017; pp 163–202. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-420017-3.00004-9>.
- (165) Eaton, G. R.; Eaton, S. S.; Barr, D. P.; Weber, R. T. *Quantitative EPR*; Springer, 2010.
- (166) Jenkins, C. A.; Murphy, D. M.; Rowlands, C. C.; Egerton, T. A. EPR Study of Spin-Trapped Free Radical Intermediates Formed in the Heterogeneously-Assisted Photodecomposition of Acetaldehyde. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1997**, No. 12, 2479–2486. <https://doi.org/10.1039/a702944f>.
- (167) Filho, J. B. G.; Rios, R. D. F.; Bruziquesi, C. G. O.; Ferreira, D. C.; Victória, H. F. V.; Krambrock, K.; Pereira, M. C.; Oliveira, L. C. A. A Promising Approach to Transform Levulinic Acid into γ -Valerolactone Using Niobic Acid Photocatalyst and the Accumulated Electron Transfer Technique. *Appl. Catal. B Environ.* **2021**, *285*. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119814>.
- (168) Spasiano, D.; Marotta, R.; Malato, S.; Fernandez-Ibañez, P.; Di Somma, I. Solar Photocatalysis: Materials, Reactors, Some Commercial, and Pre-Industrialized Applications. A Comprehensive Approach. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *170–171*, 90–123. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.050>.
- (169) Wu, X.; Li, J.; Xie, S.; Duan, P.; Zhang, H.; Feng, J.; Zhang, Q.; Cheng, J.; Wang, Y. Selectivity Control in Photocatalytic Valorization of Biomass-Derived Platform Compounds by Surface Engineering of Titanium Oxide. *Chem* **2020**, *6* (11), 3038–3053. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.08.014>.
- (170) Farrow, C. L.; Juhas, P.; Liu, J. W.; Bryndin, D.; Božin, E. S.; Bloch, J.; Proffen, T.; Billinge, S. J. L. PDFfit2 and PDFgui : Computer Programs for Studying Nanostructure in Crystals. *J. Phys. Condens. Matter* **2007**, *19*, 1–7. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/33/335219>.
- (171) Juhás, P.; Davis, T.; Farrow, C. L.; Billinge, S. J. L. PDFgetX3 : A Rapid and Highly Automatable Program for Processing Powder Diffraction Data into Total Scattering Pair Distribution Functions. *Appl. Crystallogr.* **2013**, *46*, 560–566. <https://doi.org/10.1107/S0021889813005190>.
- (172) Korsunskiy, V. I.; Neder, R. B.; Hofmann, A.; Dembski, S.; Graf, C.; Ruhl, E. Aspects of the Modelling of the Radial Distribution Function for Small Nanoparticles Research Papers. **2007**, 975–985. <https://doi.org/10.1107/S0021889807038174>.
- (173) Gomes, G. H. M.; Mohallem, N. D. S. Insights into the TT-Nb₂O₅ Crystal Structure Behavior. *Mater. Lett.* **2022**, *318* (February), 132136. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132136>.
- (174) Hiley, C. I.; Playford, H. Y.; Fisher, J. M.; Felix, N. C.; Thompsett, D.; Kashtiban, R. J.; Walton, R. I. Pair Distribution Function Analysis of Structural Disorder by Nb⁵⁺ Inclusion in Ceria: Evidence for Enhanced Oxygen Storage Capacity from Under-Coordinated Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (5), 1588–1591. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b12421>.
- (175) Rahman, T.; Martin, N. P.; Jenkins, J. K.; Elzein, R.; Fast, D. B.; Addou, R.; Herman, G. S.; Nyman, M. Nb₂O₅, LiNbO₃, and (Na, K)NbO₃ Thin Films from High-Concentration Aqueous Nb-

- Polyoxometalates. *Inorg. Chem.* **2022**, *61* (8), 3586–3597.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c03638>.
- (176) Sing, K. S. W. The Use of Gas Adsorption for the Characterization of Porous Solids. *Colloids and Surfaces* **1989**, *38* (1), 113–124. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(89\)80148-9](https://doi.org/10.1016/0166-6622(89)80148-9).
- (177) Ristić, M.; Popović, S.; Musić, S. Sol-Gel Synthesis and Characterization of Nb₂O₅ Powders. *Mater. Lett.* **2004**, *58* (21), 2658–2663. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.03.041>.
- (178) Shirai, K.; Fazio, G.; Sugimoto, T.; Selli, D.; Ferraro, L.; Watanabe, K.; Haruta, M.; Ohtani, B.; Kurata, H.; Di Valentin, C.; Matsumoto, Y. Water-Assisted Hole Trapping at the Highly Curved Surface of Nano-TiO₂ Photocatalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (4), 1415–1422.
<https://doi.org/10.1021/jacs.7b11061>.
- (179) Cushing, S. K.; Meng, F.; Zhang, J.; Ding, B.; Chen, C. K.; Chen, C. J.; Liu, R. S.; Bristow, A. D.; Bright, J.; Zheng, P.; Wu, N. Effects of Defects on Photocatalytic Activity of Hydrogen-Treated Titanium Oxide Nanobelts. *ACS Catal.* **2017**, *7* (3), 1742–1748.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02177>.
- (180) Grachev, V. G.; Malovichko, G. I. Structures of Impurity Defects in Lithium Niobate and Tantalate Derived from Electron Paramagnetic and Electron Nuclear Double Resonance Data. *Crystals* **2021**, *11* (4). <https://doi.org/10.3390/cryst11040339>.
- (181) Nadolinny, V. A.; Poltarak, P. A.; Komarovskikh, A. Y.; Tumanov, S. V.; Samsonenko, D. G.; Komarov, V. Y.; Syrovashin, M. M.; Dorovatovskii, P. V.; Lazarenko, V. A.; Artemkina, S. B.; Fedorov, V. E. Effect of the Spin-Orbit Interaction of Ligands on the Parameters of EPR Spectra for a Series of Niobium(IV) Complexes of Trans-[NbX₄(OPPh₃)₂] (X = Cl, Br, I). *Inorganica Chim. Acta* **2021**, *515* (July 2020), 120056. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.120056>.
- (182) J. G. Weissman; E. I. Ko; Wynblatt, P.; Howe, J. M. High-Resolution Electron Microscopy and Image Simulation of TT-, T-, and H-Niobia and Model Silica Supported Niobium Surface Oxides. *Chem. Mater.* **1989**, No. 10, 187–193.
- (183) Dupin, J. C.; Gonbeau, D.; Vinatier, P.; Levasseur, A. Systematic XPS Studies of Metal Oxides, Hydroxides and Peroxides. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2* (6), 1319–1324.
<https://doi.org/10.1039/a908800h>.
- (184) Merino, N. A.; Barbero, B. P.; Eloy, P.; Cadús, L. E. La_{1-x}CaxCoO₃ Perovskite-Type Oxides: Identification of the Surface Oxygen Species by XPS. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *253* (3), 1489–1493.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.02.035>.
- (185) Cai, J.; Cao, A.; Huang, J.; Jin, W.; Zhang, J.; Jiang, Z.; Li, X. Understanding Oxygen Vacancies in Disorder-Engineered Surface and Subsurface of CaTiO₃ Nanosheets on Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Appl. Catal. B Environ.* **2020**, *267* (July 2019), 118378.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118378>.
- (186) Pan, X.; Yang, M. Q.; Fu, X.; Zhang, N.; Xu, Y. J. Defective TiO₂ with Oxygen Vacancies: Synthesis, Properties and Photocatalytic Applications. *Nanoscale* **2013**, *5* (9), 3601–3614.
<https://doi.org/10.1039/c3nr00476g>.
- (187) Victória, H. F. V.; Ferreira, D. C.; Filho, J. B. G.; Martins, D. C. S.; Pinheiro, M. V. B.; Safa, G. A. M.; Krambrock, K. Detection of Singlet Oxygen by EPR: The Instability of the Nitroxyl Radicals. *Free Radic. Biol. Med.* **2022**, *180* (November 2021), 143–152.
<https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2021.12.303>.
- (188) Friedmann, D.; Hakki, A.; Kim, H.; Choi, W.; Bahnemann, D. Heterogeneous Photocatalytic Organic Synthesis: State-of-the-Art and Future Perspectives. *Green Chem.* **2016**, *18* (20), 5391–5411.
<https://doi.org/10.1039/c6gc01582d>.
- (189) Jang, Y. J.; Kim, K.; Tsay, O. G.; Atwood, D. A.; Churchill, D. G. Destruction and Detection of Chemical Warfare Agents. *Chem. Rev.* **2015**, *111* (9), 5345–5403. <https://doi.org/10.1021/cr100193y>.
- (190) Snider, V. G.; Hill, C. L. Functionalized Reactive Polymers for the Removal of Chemical Warfare Agents: A Review. *J. Hazard. Mater.* **2023**, *442* (September 2022), 130015.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.130015>.

- (191) Patel, D. H.; Trivedi, U.; Subramanian, R. B. Organophosphate Pesticides an Emerging Environmental Contaminant : Pollution , Toxicity , Bioremediation Progress , and Remaining Challenges. *J. Environ. Sci.* **2023**, *127*, 234–250. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2022.04.023>.
- (192) Folb, P. I. The South African Chemical and Biological Warfare Program: An Overview. *Nonproliferation Rev.* **2000**, *7* (3), 10–23. <https://doi.org/10.1080/10736700008436822>.
- (193) Peter, J. V.; Sudarsan, T. I.; Moran, J. L. Clinical Features of Organophosphate Poisoning : A Review of Different Classification Systems and Approaches. *Indian J. Crit. Care Med.* **2014**, *18* (11), 735–745. <https://doi.org/10.4103/0972-5229.144017>.
- (194) Vicente, E. C.; Guedes, N. M. R. Organophosphate Poisoning of Hyacinth Macaws in the Southern. *Sci. Rep.* **2021**, 1–6. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-84228-3>.
- (195) Syria: UN probe documents use of chemical weapons and other crimes against civilians <https://news.un.org/en/story/2017/09/564402-syria-un-probe-documents-use-chemical-weapons-and-other-crimes-against> (accessed Apr 25, 2023).
- (196) Okumura, T.; Suzuki, K.; Fukuda, A.; Kohama, A.; Takasu, N. The Tokyo Subway Sarin Attack: Disaster Management, Part 2: Hospital Response*. *Acad. Emerg. Med.* **1998**, *5* (6), 618–624.
- (197) Grandcolas, M.; Sinault, L.; Mosset, F.; Louvet, A.; Keller, N.; Keller, V. Self-Decontaminating Layer-by-Layer Functionalized Textiles Based on WO₃-Modified Titanate Nanotubes. Application to the Solar Photocatalytic Removal of Chemical Warfare Agents. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, *391* (1–2), 455–467. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.05.028>.
- (198) Union, I.; Pure, O. F.; Chemistry, A.; Division, B. C.; Committee, I.; Chemical, O. N.; Destruction, W.; Party, W.; Evaluation, O. N.; Chemical, O. F.; Destruction, W.; Pearson, G. S.; Magee, R. S. WORKING PARTY ON EVALUATION OF CHEMICAL WEAPON DESTRUCTION CRITICAL EVALUATION OF PROVEN CHEMICAL WEAPON DESTRUCTION TECHNOLOGIES (IUPAC Technical Report). **2002**, *74* (2), 187–316.
- (199) Popiel, J. N. P. J. S. Thermal and Catalytic Methods Used for Destruction of Chemical Warfare Agents. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2019**, *16* (7), 3899–3912. <https://doi.org/10.1007/s13762-019-02370-y>.
- (200) Ohtani, B. Revisiting the Fundamental Physical Chemistry in Heterogeneous Photocatalysis: Its Thermodynamics and Kinetics. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (5), 1788–1797. <https://doi.org/10.1039/c3cp53653j>.
- (201) Evgenidou, E.; Konstantinou, I.; Fytianos, K.; Poullos, I.; Albanis, T. Photocatalytic Oxidation of Methyl Parathion over TiO₂ and ZnO Suspensions. *Catal. Today* **2007**, *124* (3–4), 156–162. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.03.033>.
- (202) Katz, M. J.; Mondloch, J. E.; Totten, R. K.; Park, J. K.; Nguyen, S. T.; Farha, O. K.; Hupp, J. T. Simple and Compelling Biomimetic Metal – Organic Framework Catalyst for the Degradation of Nerve Agent Simulants. **2014**, No. Iii, 497–501. <https://doi.org/10.1002/anie.201307520>.
- (203) Grandcolas, M.; Louvet, A.; Keller, N.; Keller, V. Layer-by-Layer Deposited Titanate-Based Nanotubes for Solar Photocatalytic Removal of Chemical Warfare Agents from Textiles. **2009**, 161–164. <https://doi.org/10.1002/anie.200802932>.
- (204) Bartnikowski, M.; Dargaville, T. R.; Ivanovski, S.; Hutmacher, D. W. Degradation Mechanisms of Polycaprolactone in the Context of Chemistry, Geometry and Environment. *Prog. Polym. Sci.* **2019**, *96*, 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.05.004>.
- (205) Eubanks, L. M.; Dickerson, T. J.; Janda, K. D. Technological Advancements for the Detection of and Protection against Biological and Chemical Warfare Agents. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36* (3), 458–470. <https://doi.org/10.1039/b615227a>.
- (206) Wilson, C.; Cooper, N. J.; Briggs, M. E.; Cooper, A. I.; Adams, D. J. Investigating the Breakdown of the Nerve Agent Simulant Methyl Paraoxon and Chemical Warfare Agents GB and VX Using Nitrogen Containing Bases. *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16* (47), 9285–9291. <https://doi.org/10.1039/c8ob02475h>.
- (207) te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Fonseca Guerra, C.; van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. Chemistry with ADF. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22* (9), 931–967.

- <https://doi.org/10.1002/jcc.1056>.
- (208) Rocha, M. V. J.; Smits, N. W. G.; Wolters, L. P.; de Cózar, A.; Fonseca Guerra, C.; Ramalho, T. C.; Bickelhaupt, F. M. Asymmetric Identity SN2 Transition States: Nucleophilic Substitution at α -Substituted Carbon and Silicon Centers. *Int. J. Mass Spectrom.* **2017**, *413*, 85–91. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2016.06.003>.
- (209) Hamlin, T. A.; van Beek, B.; Wolters, L. P.; Bickelhaupt, F. M. Nucleophilic Substitution in Solution: Activation Strain Analysis of Weak and Strong Solvent Effects. *Chem. - A Eur. J.* **2018**, *24* (22), 5927–5938. <https://doi.org/10.1002/chem.201706075>.
- (210) Handy, N. C.; Cohen, A. J. A Dynamical Correlation Functional. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116* (13), 5411–5418. <https://doi.org/10.1063/1.1457432>.
- (211) Handy, N. C.; Cohen, A. J. Left-Right Correlation Energy. *Mol. Phys.* **2001**, *99* (5), 403–412. <https://doi.org/10.1080/00268970010018431>.
- (212) Claudia V. Lacerda, Livia C. T. Lacerda, Alexandre A. de Castro, Tanos C. C. França, Teodorico C. Ramalho, Nadine Essayem, W. de A. G. SYNTHESIS AND THEORETICAL STUDY OF HPW CATALYSTS SUPPORTED ON NIOBIA CALCINATED AT 500 AND 600 °C. *Quim. Nova* **2019**, *42* (7), 745–751. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170386>.
- (213) Henthorn, J. T.; Iii, G. E. C.; Weyhermüller, T.; Debeer, S. Stabilization of Intermediate Spin States in Mixed-Valent Diiron Dichalcogenide Complexes. *Nat. Chem.* **2022**, *14*, 328–333. <https://doi.org/10.1038/s41557-021-00853-5>.
- (214) Bykova, E.; Dubrovinsky, L.; Dubrovinskaia, N.; Bykov, M.; McCammon, C.; Ovsyannikov, S. V.; Liermann, H. P.; Kuppenko, I.; Chumakov, A. I.; Ruffer, R.; Hanfland, M.; Prakapenka, V. Structural Complexity of Simple Fe₂O₃ at High Pressures and Temperatures. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 5–10. <https://doi.org/10.1038/ncomms10661>.
- (215) Xu, W.; Greenberg, E.; Rozenberg, G. K.; Pasternak, M. P.; Bykova, E.; Boffa-Ballaran, T.; Dubrovinsky, L.; Prakapenka, V.; Hanfland, M.; Vekilova, O. Y.; Simak, S. I.; Abrikosov, I. A. Pressure-Induced Hydrogen Bond Symmetrization in Iron Oxyhydroxide. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *111* (17), 1–5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.175501>.
- (216) Zboril, R.; Mashlan, M.; Petridis, D. Iron(III) Oxides from Thermal Processes: Synthesis, Structural and Magnetic Properties, Mössbauer Spectroscopy Characterization, and Applications. *Chem. Mater.* **2002**, *14* (Iii), 969–982.
- (217) Radu, T.; Iacovita, C.; Benea, D.; Turcu, R. X-Ray Photoelectron Spectroscopic Characterization of Iron Oxide Nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *405*, 337–343. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.002>.
- (218) Grosvenor, A. P.; Kobe, B. A.; Biesinger, M. C.; McIntyre, N. S. Investigation of Multiplet Splitting of Fe 2p XPS Spectra and Bonding in Iron Compounds. *Surf. Interface Anal.* **2004**, *36* (12), 1564–1574. <https://doi.org/10.1002/sia.1984>.
- (219) Sree Rama Murthy, A.; Gnanasekar, K. I.; Govindaraj, R.; Jayaraman, V.; Umarji, A. M. Studies on Physicochemical Properties of Pure and Iron Substituted Chromium Niobates, Cr_{1-x}Fe_xNbO₄ (x = 0, 0.2, 0.4, 0.6). *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **2017**, *217*, 63–73. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.12.001>.
- (220) Martins-Franchetti, S. M.; Campos, A.; Egerton, T. A.; White, J. R. Structural and Morphological Changes in Poly(Caprolactone)/Poly(Vinyl Chloride) Blends Caused by UV Irradiation. *J. Mater. Sci.* **2008**, *43* (3), 1063–1069. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-2210-9>.
- (221) Li, M.; Huang, P.; Zhong, H. Current Understanding of Band-Edge Properties of Halide Perovskites: Urbach Tail, Rashba Splitting, and Exciton Binding Energy. *J. Chem. Phys. Lett.* **2023**, *14*, 1592–1603. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.2c03525>.
- (222) Sun, S.; Shen, G.; Chen, Z.; Pan, L.; Zhang, X. Applied Catalysis B : Environmental Harvesting Urbach Tail Energy of Ultrathin Amorphous Nickel Oxide for Solar-Driven Overall Water Splitting up to 680 Nm. *Appl. Catal. B Environ.* **2021**, *285* (November 2020), 119798. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119798>.

- (223) Moon, S.; Wagner, G. W.; Mondloch, J. E.; Peterson, G. W.; Decoste, J. B.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Effective, Facile, and Selective Hydrolysis of the Chemical Warfare Agent VX Using Zr 6 - Based Metal – Organic Frameworks. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 10829–10833. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01813>.
- (224) Ploskonka, A. M.; Decoste, J. B. Insight into Organophosphate Chemical Warfare Agent Simulant Hydrolysis in Metal-Organic Frameworks. *J. Hazard. Mater.* **2019**, *375* (March), 191–197. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.04.044>.
- (225) Yu, W.; Hu, C.; Bai, L.; Tian, N.; Zhang, Y.; Huang, H. Nano Energy Photocatalytic Hydrogen Peroxide Evolution : What Is the Most Effective Strategy ? *Nano Energy* **2022**, *104* (PA), 107906. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2022.107906>.
- (226) Kamachi, T.; Ogata, T.; Mori, E.; Iura, K.; Okuda, N.; Nagata, M.; Yoshizawa, K. Computational Exploration of the Mechanism of the Hydrogenation Step of the Anthraquinone Process for Hydrogen Peroxide Production. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (16), 8748–8754. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01325>.
- (227) Flaherty, D. W. Direct Synthesis of H₂O₂ from H₂ and O₂ on Pd Catalysts: Current Understanding, Outstanding Questions, and Research Needs. *ACS Catalysis*. 2018, pp 1520–1527. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b04107>.
- (228) Shiraishi, Y.; Kanazawa, S.; Sugano, Y.; Tsukamoto, D.; Sakamoto, H.; Ichikawa, S.; Hirai, T. Highly Selective Production of Hydrogen Peroxide on Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄) Photocatalyst Activated by Visible Light. *ACS Catal.* **2014**, *4* (3), 774–780. <https://doi.org/10.1021/cs401208c>.
- (229) Lee, T.; Bui, H. T.; Yoo, J.; Ra, M.; Han, S. H.; Kim, W.; Kwon, W. Formation of TiO₂@Carbon Core/Shell Nanocomposites from a Single Molecular Layer of Aromatic Compounds for Photocatalytic Hydrogen Peroxide Generation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (44), 41196–41203. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b10015>.
- (230) Zhang, H.; Bai, X. Applied Catalysis B : Environmental Photocatalytic Production of Hydrogen Peroxide over Z-Scheme Mn 3 O 4 / Co 9 S 8 with p-n Heterostructure. *Appl. Catal. B Environ.* **2021**, *298* (April), 120516. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120516>.
- (231) Liu, C.; Bao, T.; Yuan, L.; Zhang, C.; Wang, J.; Wan, J.; Yu, C. Semiconducting MOF@ZnS Heterostructures for Photocatalytic Hydrogen Peroxide Production: Heterojunction Coverage Matters. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32* (15). <https://doi.org/10.1002/adfm.202111404>.
- (232) Li, Y.; Zhao, Y.; Nie, H.; Wei, K.; Cao, J.; Huang, H.; Shao, M.; Liu, Y.; Kang, Z. Interface Photo-Charge Kinetics Regulation by Carbon Dots for Efficient Hydrogen Peroxide Production. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9* (1), 515–522. <https://doi.org/10.1039/d0ta10231h>.
- (233) Kawase, Y.; Isaka, Y.; Kuwahara, Y.; Mori, K.; Yamashita, H. Ti Cluster-Alkylated Hydrophobic MOFs for Photocatalytic Production of Hydrogen Peroxide in Two-Phase Systems. *Chem. Commun.* **2019**, *55* (47), 6743–6746. <https://doi.org/10.1039/c9cc02380a>.
- (234) Teng, Z.; Zhang, Q.; Yang, H.; Kato, K.; Yang, W.; Lu, Y. R.; Liu, S.; Wang, C.; Yamakata, A.; Su, C.; Liu, B.; Ohno, T. Atomically Dispersed Antimony on Carbon Nitride for the Artificial Photosynthesis of Hydrogen Peroxide. *Nat. Catal.* **2021**, *4* (5), 374–384. <https://doi.org/10.1038/s41929-021-00605-1>.
- (235) Chen, L.; Chen, C.; Yang, Z.; Li, S.; Chu, C.; Chen, B. Simultaneously Tuning Band Structure and Oxygen Reduction Pathway toward High-Efficient Photocatalytic Hydrogen Peroxide Production Using Cyano-Rich Graphitic Carbon Nitride. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31* (46). <https://doi.org/10.1002/adfm.202105731>.
- (236) Xiao, J.; Xie, Y.; Rabeah, J.; Brückner, A.; Cao, H. Visible-Light Photocatalytic Ozonation Using Graphitic C₃N₄ Catalysts: A Hydroxyl Radical Manufacturer for Wastewater Treatment. *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53* (5), 1024–1033. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00624>.
- (237) Zhang, C.; Du, R.; Biendicho, J. J.; Yi, M.; Xiao, K.; Yang, D.; Zhang, T.; Wang, X.; Arbiol, J.; Llorca, J.; Zhou, Y.; Morante, J. R.; Cabot, A. Tubular CoFeP@CN as a Mott–Schottky Catalyst with Multiple Adsorption Sites for Robust Lithium–Sulfur Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11* (24), 1–14. <https://doi.org/10.1002/aenm.202100432>.

- (238) Geng, X.; Wang, L.; Zhang, L.; Wang, H.; Peng, Y.; Bian, Z. H₂O₂ Production and in Situ Sterilization over a ZnO/g-C₃N₄ Heterojunction Photocatalyst. *Chem. Eng. J.* **2021**, *420* (P1), 129722. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129722>.
- (239) Hou, H.; Zeng, X.; Zhang, X. Production of Hydrogen Peroxide by Photocatalytic Processes. *Angewandte Chemie - International Edition.* 2020, pp 17356–17376. <https://doi.org/10.1002/anie.201911609>.
- (240) Mason, R. P.; Holtzman, J. L. The Mechanism of Microsomal and Mitochondrial Nitroreductase. Electron Spin Resonance Evidence for Nitroaromatic Free Radical Intermediates. *Biochemistry* **1975**, *14* (8), 1626–1632. <https://doi.org/10.1021/bi00679a013>.
- (241) Dai, Y.; Li, C.; Shen, Y.; Lim, T.; Xu, J.; Li, Y.; Niemantsverdriet, H.; Besenbacher, F.; Lock, N.; Su, R. Light-Tuned Selective Photosynthesis of Azo- and Azoxy-Aromatics Using Graphitic C₃N₄. *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1), 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-02527-8>.
- (242) Ghalta, R.; Kar, A. K.; Srivastava, R. Selective Production of Secondary Amine by the Photocatalytic Cascade Reaction Between Nitrobenzene and Benzyl Alcohol over Nanostructured Bi₂MoO₆ and Pd Nanoparticles Decorated with Bi₂MoO₆. *Chem. - An Asian J.* **2021**, *16* (22), 3790–3803. <https://doi.org/10.1002/asia.202100952>.
- (243) Muelas-ramos, V.; Sampaio, M. J.; Silva, C. G.; Bedia, J.; Rodriguez, J. J.; Faria, J. L.; Belver, C. Degradation of Diclofenac in Water under LED Irradiation Using Combined G-C 3 N 4 / NH 2 -MIL-125 Photocatalysts. *J. Hazard. Mater.* **2021**, *416*, 126199. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126199>.
- (244) Mason, R. P.; Holtzman, J. L. The Role of Catalytic Superoxide Formation in the O₂ Inhibition of Nitroreductase. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1975**, *67* (4), 1267–1274. [https://doi.org/10.1016/0006-291X\(75\)90163-1](https://doi.org/10.1016/0006-291X(75)90163-1).
- (245) Xu, S.; Shen, A.; Tao, L.; Wang, S. Molecular Doping of Graphene as Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (73), 10672–10675. <https://doi.org/10.1039/c4cc05055j>.
- (246) Das, B.; Voggu, R.; Rout, C. S.; Rao, C. N. R. Changes in the Electronic Structure and Properties of Graphene Induced by Molecular Charge-Transfer. *Chem. Commun.* **2008**, No. 41, 5155–5157. <https://doi.org/10.1039/b808955h>.
- (247) Tang, C.; Zhang, Q. Nanocarbon for Oxygen Reduction Electrocatalysis: Dopants, Edges, and Defects. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (13). <https://doi.org/10.1002/adma.201604103>.
- (248) Voggu, R.; Rout, C. S.; Franklin, A. D.; Fisher, T. S.; Rao, C. N. R. Extraordinary Sensitivity of the Electronic Structure and Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes to Molecular Charge-Transfer. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (34), 13053–13056. <https://doi.org/10.1021/jp805136e>.
- (249) Liu, B.; Tang, C. W.; Zhang, C.; Jia, G.; Zhao, T. Cost-Effective, High-Energy-Density, Nonaqueous Nitrobenzene Organic Redox Flow Battery. *Chem. Mater.* **2021**, *33* (3), 978–986. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c04118>.
- (250) Yu, X.; Yu, W. A.; Manthiram, A. A Mediator-Ion Nitrobenzene - Iodine Nonaqueous Redox Flow Battery with Asymmetric Solvents. *Energy Storage Mater.* **2020**, *29* (May), 266–272. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.04.023>.
- (251) Xiao, J.; Rabeah, J.; Yang, J.; Xie, Y.; Cao, H.; Brückner, A. Fast Electron Transfer and •OH Formation: Key Features for High Activity in Visible-Light-Driven Ozonation with C₃N₄ Catalysts. *ACS Catal.* **2017**, *7* (9), 6198–6206. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b02180>.
- (252) Sellers, R. M. Spectrophotometric Determination of Hydrogen Peroxide Using Potassium Titanium(IV) Oxalate. *Analyst* **1990**, *105* (950), 950–954.
- (253) da Silva, M. A. R.; Silva, I. F.; Xue, Q.; Lo, B. T. W.; Tarakina, N. V; Nunes, B. N.; Adler, P.; Sahoo, S. K.; Bahnemann, D. W.; López-Salas, N.; Savateev, A.; Ribeiro, C.; Kühne, T. D.; Antonietti, M.; Teixeira, I. F. Sustainable Oxidation Catalysis Supported by Light: Fe-Poly (Heptazine Imide) as a Heterogeneous Single-Atom Photocatalyst. *Appl. Catal. B Environ.* **2022**, *304* (September 2021). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120965>.

- (254) Cao, J.; Wang, H.; Zhao, Y.; Liu, Y.; Wu, Q.; Huang, H.; Shao, M.; Liu, Y.; Kang, Z. Phosphorus-Doped Porous Carbon Nitride for Efficient Sole Production of Hydrogen Peroxide via Photocatalytic Water Splitting with a Two-Channel Pathway. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 3701–3707. <https://doi.org/10.1039/c9ta13929j>.
- (255) Li, W.; Guo, Z.; Jiang, L.; Zhong, L.; Li, G.; Zhang, J.; Fan, K.; Gonzalez-Cortes, S.; Jin, K.; Xu, C.; Xiao, T.; Edwards, P. P. Facile: In Situ Reductive Synthesis of Both Nitrogen Deficient and Protonated g-C₃N₄ Nanosheets for the Synergistic Enhancement of Visible-Light H₂ Evolution. *Chem. Sci.* **2020**, *11* (10), 2716–2728. <https://doi.org/10.1039/c9sc05060d>.
- (256) Polášek, M.; Tureček, F. Hydrogen Atom Adducts to Nitrobenzene: Formation of the Phenylnitronic Radical in the Gas Phase and Energetics of Wheland Intermediates. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (39), 9511–9524. <https://doi.org/10.1021/ja001229h>.
- (257) Mazzanti, S.; Markushyna, Y.; Savateev, O. Photocatalytic C–H Amination of Electron-Rich Aromatic Hydrocarbons by Carbon Nitride Photocatalysis. *ChemCatChem* **2023**, *15* (5). <https://doi.org/10.1002/cctc.202201388>.
- (258) Wardman, P. Some Reactions and Properties of Nitro Radical-Anions Important in Biology and Medicine. *Environ. Health Perspect.* **1985**, *VOL. 64* (3), 309–320. <https://doi.org/10.1289/ehp.8564309>.
- (259) Mengoli, G.; Farnia, G.; Vianello, E. Electrochemically Generated Nitrobenzene Radical Anions as Initiators of Anionic Polymerization of Acrylonitrile. *Eur. Polym. J.* **1969**, *5* (1), 61–69. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(69\)90104-9](https://doi.org/10.1016/0014-3057(69)90104-9).
- (260) Wagenknecht, J. H. Reaction of Electrogenerated Nitrobenzene Radical Anion with Alkyl Halides. *J. Org. Chem.* **1977**, *42* (11), 1836–1838. <https://doi.org/10.1021/jo00431a003>.
- (261) Chen, Z.; Chong, B.; Wells, N.; Yang, G.; Wang, L. Constructing a Coplanar Heterojunction through Enhanced π - π Conjugation in g-C₃N₄ for Efficient Solar-Driven Water Splitting. *Chinese Chem. Lett.* **2022**, *33* (5), 2579–2584. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2021.08.118>.
- (262) Bao, X.; Liu, M.; Wang, Z.; Dai, D.; Wang, P.; Cheng, H.; Liu, Y.; Zheng, Z.; Dai, Y.; Huang, B. Photocatalytic Selective Oxidation of HMF Coupled with H₂ Evolution on Flexible Ultrathin g-C₃N₄ Nanosheets with Enhanced N–H Interaction. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 1919–1929. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c05357>.
- (263) Yuan, H. Y.; Bai, J. Y.; Xu, B.; Li, X. Y.; Xiao, S. Y.; Liu, P. F.; Wang, X. L.; Yang, H. G. Graphite Carbon Nitride Doped with a Benzene Ring for Enhanced Photocatalytic H₂ Evolution. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 3042–3045. <https://doi.org/10.1039/d0cc08345c>.
- (264) Liu, H.; Tang, X.; Zeng, X.; Sun, Y.; Ke, X.; Li, T. Catalyst Design Strategy toward the Efficient Heterogeneously-Catalyzed Selective Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural. *Green Energy Environ.* **2022**, *7* (5), 900–932. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2021.10.004>.
- (265) Zhang, W.; Qian, H.; Hou, Q.; Ju, M. The Functional and Synergetic Optimization of the Thermal-Catalytic System for the Selective Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Diformylfuran: A Review. **2023**, 893–914. <https://doi.org/10.1039/d2gc03953b>.
- (266) Velasco Calderón, J. C.; Arora, J. S.; Mushrif, S. H. Mechanistic Investigation into the Formation of Humins in Acid-Catalyzed Biomass Reactions. *ACS Omega* **2022**, *7* (49), 44786–44795. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c04783>.
- (267) Thoma, C.; Konnerth, J.; Sailer-Kronlachner, W.; Rosenau, T.; Potthast, A.; Solt, P.; van Herwijnen, H. W. G. Hydroxymethylfurfural and Its Derivatives: Potential Key Reactants in Adhesives. *ChemSusChem* **2020**, *13* (20), 5408–5422. <https://doi.org/10.1002/cssc.202001539>.
- (268) Bette, S.; Moudrakovski, I.; Duppel, V.; Podjaski, F.; Senker, J.; Dinnebier, R. E.; Ochsenfeld, C.; Lotsch, B. V. Structural Insights into Poly(Heptazine Imides): A Light-Storing Carbon Nitride Material for Dark Photocatalysis. **2019**. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b02199>.
- (269) Markushyna, Y.; Lamagni, P.; Savateev, A. Green Radicals of Potassium Poly(Heptazine Imide) Using Light and Benzylamine. **2019**, 24771–24775. <https://doi.org/10.1039/c9ta09500d>.
- (270) da Silva, M. A. R.; Gil, J. C.; Tarakina, N. V.; Silva, G. T. S. T.; Filho, J. B. G.; Krambrock, K.;

- Antonietti, M.; Ribeiro, C.; Teixeira, I. F. Selective Methane Photooxidation into Methanol under Mild Conditions Promoted by Highly Dispersed Cu Atoms on Crystalline Carbon Nitrides. *Chem. Commun.* **2022**, *58* (53), 7419–7422. <https://doi.org/10.1039/d2cc01757a>.
- (271) Xing, L.; Yang, Q.; Zhu, C.; Bai, Y.; Tang, Y.; Rueping, M.; Cai, Y. Poly(Heptazine Imide) Ligand Exchange Enables Remarkable Low Catalyst Loadings in Heterogeneous Metallaphotocatalysis. *Nat. Commun.* **2023**, *14* (1), 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-37113-8>.
- (272) Zhao, Q.; Cai, Q.; Li, Y.; Wang, S.; Sun, Y.; Zhou, Q.; Zhao, D. Single-Atom Mo Anchored on a Poly(Heptazine Imide) Nanosheet as a Novel Electrocatalyst Showing Excellent Behavior toward Nitrogen Reduction Reaction. **2022**. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c00312>.
- (273) Gentile, G.; Marchi, M.; Melchionna, M.; Fornasiero, P. Use of Carbon Nitrides as Photoactive Supports in Single-Atom Heterogeneous Catalysis for Synthetic Purposes. <https://doi.org/10.1002/ejoc.202200944>.
- (274) Jia, T.; Meng, D.; Duan, R.; Ji, H.; Sheng, H.; Chen, C.; Li, J. Single-Atom Nickel on Carbon Nitride Photocatalyst Achieves Semihydrogenation of Alkynes with Water Protons via Monovalent Nickel. **2023**, *100049*, 1–9. <https://doi.org/10.1002/ange.202216511>.
- (275) Stephanopoulos, F.-; Commu-, N. Single Atom Catalysts Push the Boundaries of Heterogeneous Catalysis. **2021**, 1–2. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-26130-0>.
- (276) Colombari, F. M.; Silva, A. R.; Homsí, M. S.; Souza, B. R. L. De; Araujo, M.; Francisco, J. L.; Silva, G. T. S. T.; Silva, I. F.; Moura, F. De. Graphitic Carbon Nitrides as Platforms for Single-Atom Photocatalysis. **2021**, 306–320. <https://doi.org/10.1039/c9fd00112c>.
- (277) da Silva, M. A. R.; Silva, I. F.; Xue, Q.; Lo, B. T. W.; Tarakina, N. V; Nunes, B. N.; Adler, P.; Sahoo, S. K.; Bahnemann, D. W.; López-Salas, N.; Savateev, A.; Ribeiro, C.; Kühne, T. D.; Antonietti, M.; Teixeira, I. F. Sustainable Oxidation Catalysis Supported by Light: Fe-Poly (Heptazine Imide) as a Heterogeneous Single-Atom Photocatalyst. *Appl. Catal. B Environ.* **2022**, *304* (September 2021). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120965>.
- (278) Narkbuakaew, T.; Sujaridworakun, P. Synthesis of Tri-S-Triazine Based g-C₃N₄ Photocatalyst for Cationic Rhodamine B Degradation under Visible Light. *Top. Catal.* **2020**, *63* (11–14), 1086–1096. <https://doi.org/10.1007/s11244-020-01375-z>.
- (279) Abdelhafeez, I. A.; Yao, Q.; Wang, C.; Su, Y.; Zhou, X.; Zhang, Y. Green Synthesis of Ultrathin Edge-Activated Foam-like Carbon Nitride Nanosheets for Enhanced Photocatalytic Performance under Visible Light Irradiation. *Sustain. Energy Fuels* **2019**, *3* (7), 1764–1775. <https://doi.org/10.1039/c9se00263d>.
- (280) Teong, S. P.; Yi, G.; Zhang, Y. Hydroxymethylfurfural Production from Bioresources: Past, Present and Future. *Green Chem.* **2014**, *16* (4), 2015–2026. <https://doi.org/10.1039/c3gc42018c>.
- (281) ALkharashi, N. A. STUDIES ON THE STABILITY OF OXYGEN RADICAL SPIN ADDUCTS OF A NEW SPIN TRAP: 5-METHYL-5-PHENYLPYRROLINE- 1 -OXIDE (MPPO). *Saudi Med. J.* **2019**, *40* (12), 1290–1293. <https://doi.org/10.15537/smj.2019.12.24643>.

APÊNDICE I - INFORMAÇÕES SUPLEMENTARES

Imagens suplementares

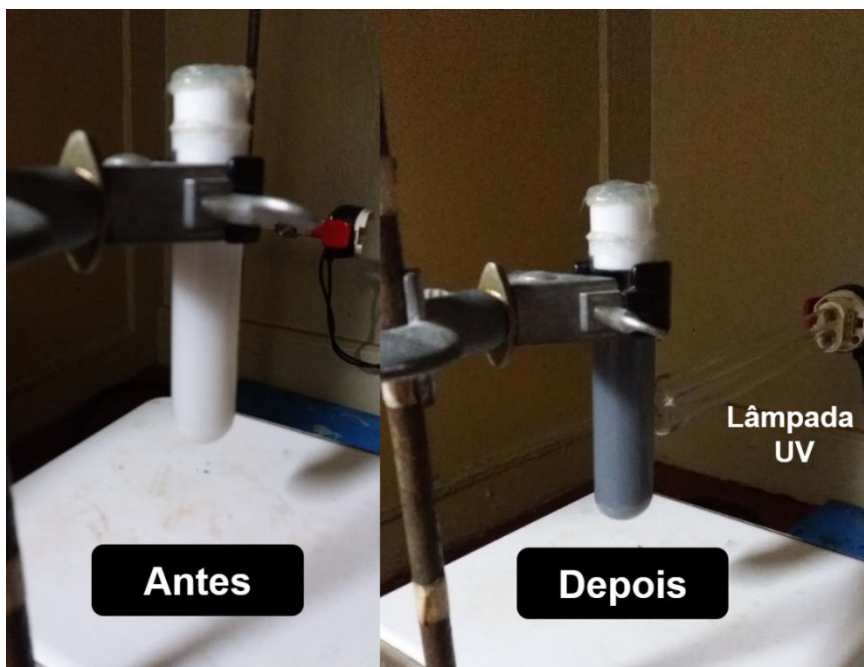


Figura A1. Arranjo usado para a reação de fotoredução do ácido levulínico à GVL do Capítulo II. É possível observar a diferença de cor da suspensão no reator de quartzo de 30 mL antes e após a iluminação.

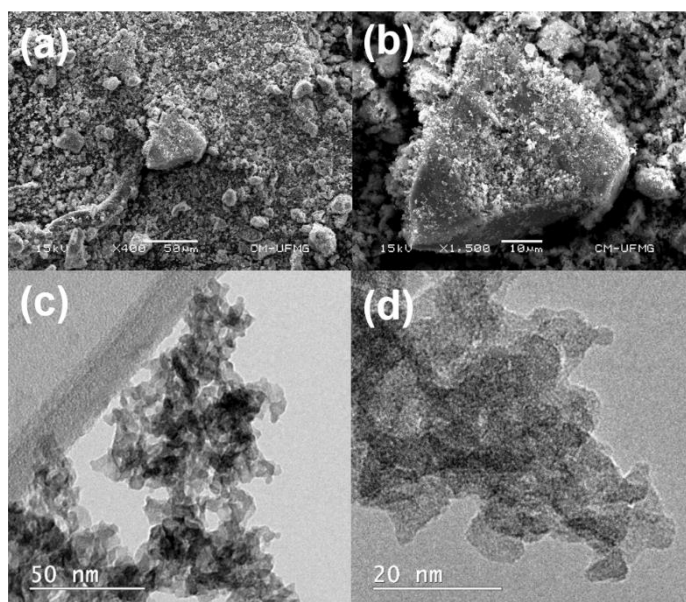


Figura A2. Imagens de MEV (a), (b) e MET (c), (d) do ácido nióbio com menor e maior magnificação.



Figura A3. (a) Diferença de cor antes e após a irradiação do sistema contendo etanol e ácido levulínico e (b) gradiente de cor ao longo do tempo após a remoção da tampa do reator, mostrando visualmente a captura dos elétrons acumulados pelo oxigênio atmosférico.

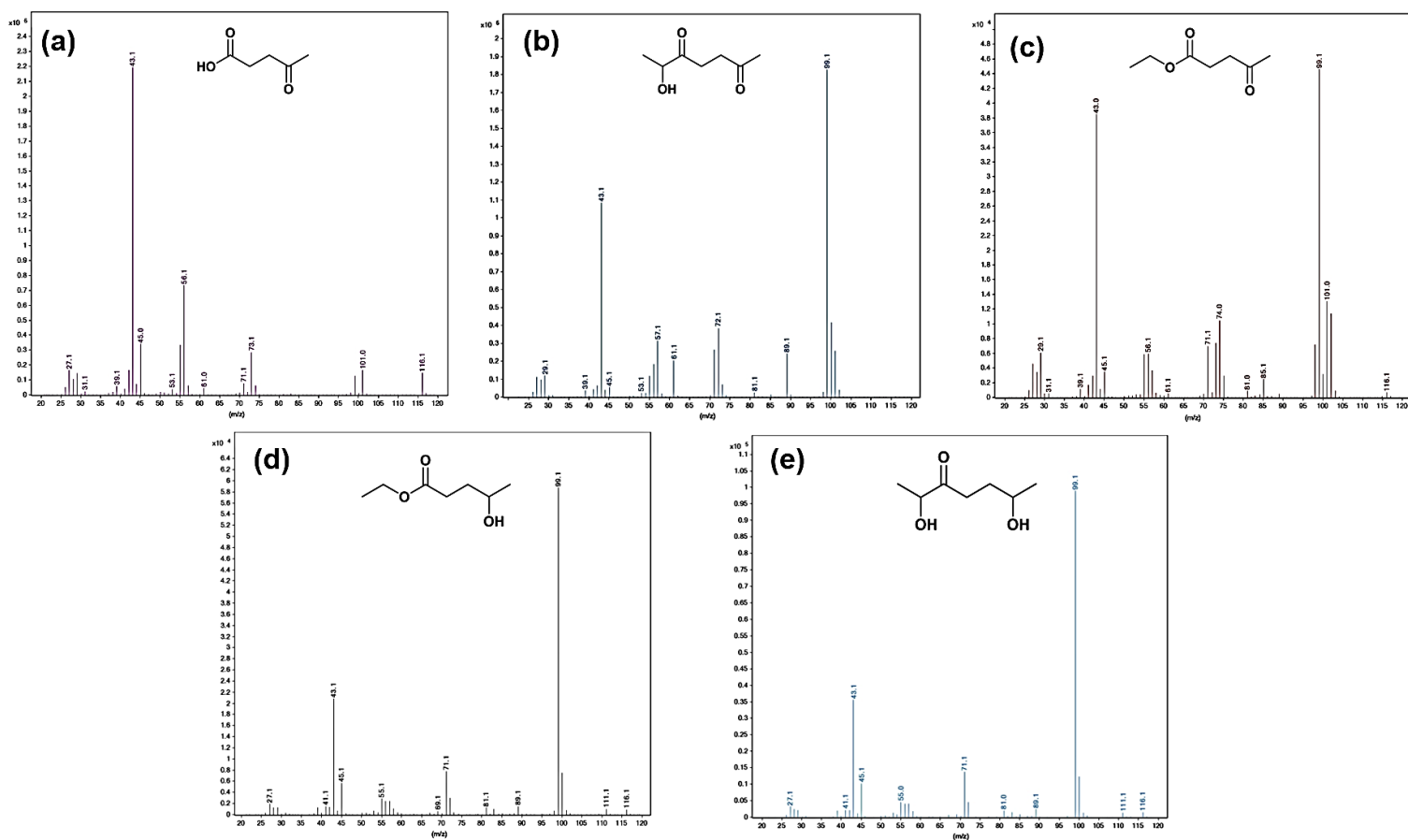


Figura A4. Espectros de massas dos compostos (a) AL, (b) HHD, (c) LE, (d) LE reduzido, (e) HHD reduzido.

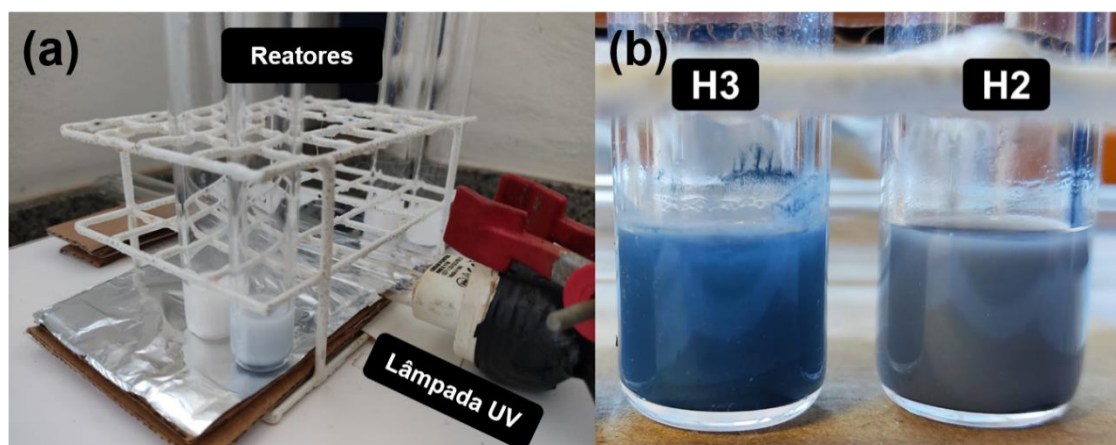


Figura A5. (a) montagem para os ensaios fotocatalíticos do Capítulo III e (b) diferença das cores de H3 e H2 após 16h sob radiação UV. A cor da suspensão do material H2 é semelhante à de H1 e H0.

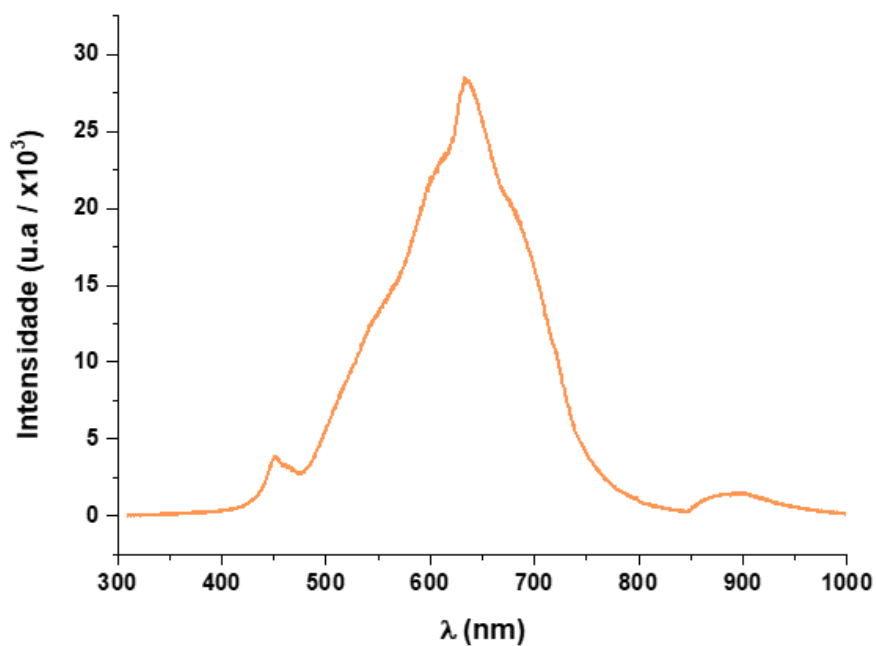


Figura A6. Espectro de emissão do LED branco (emissão somente no visível) usado nos testes fotocatalíticos do H3Vo no Capítulo III e para NbOFe-NF no Capítulo IV.

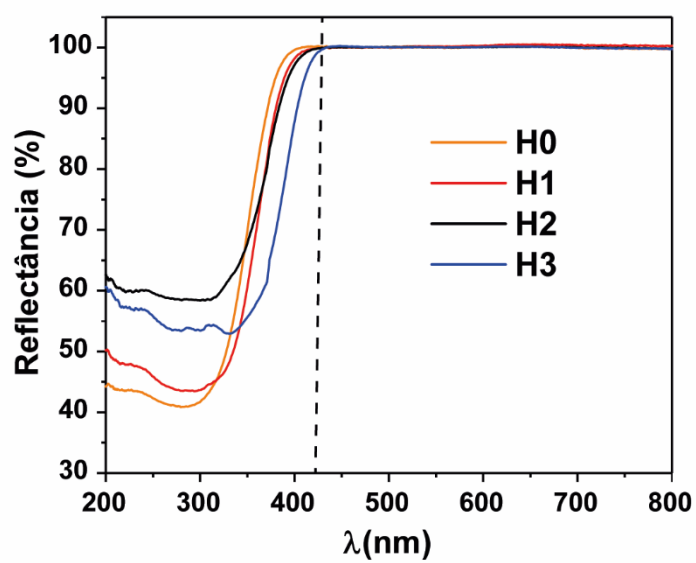


Figura A7. Espectros de reflectância difusa para H0, H1, H2 e H3.

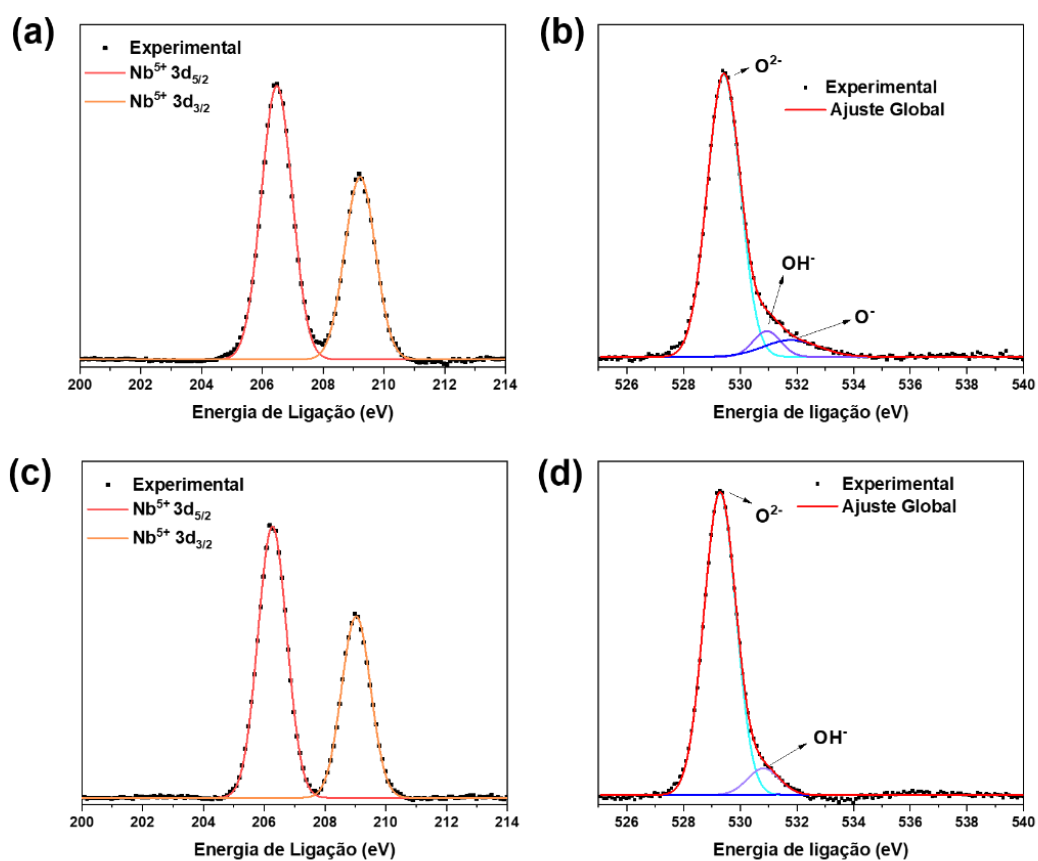


Figura A8. Espectros de EFX de alta resolução da faixa de energia dos elétrons ejetados dos orbitais 3d pertencentes ao Nb e 1s pertencentes ao O dos materiais H3Vo (a), (b) e H3 (c), (d).

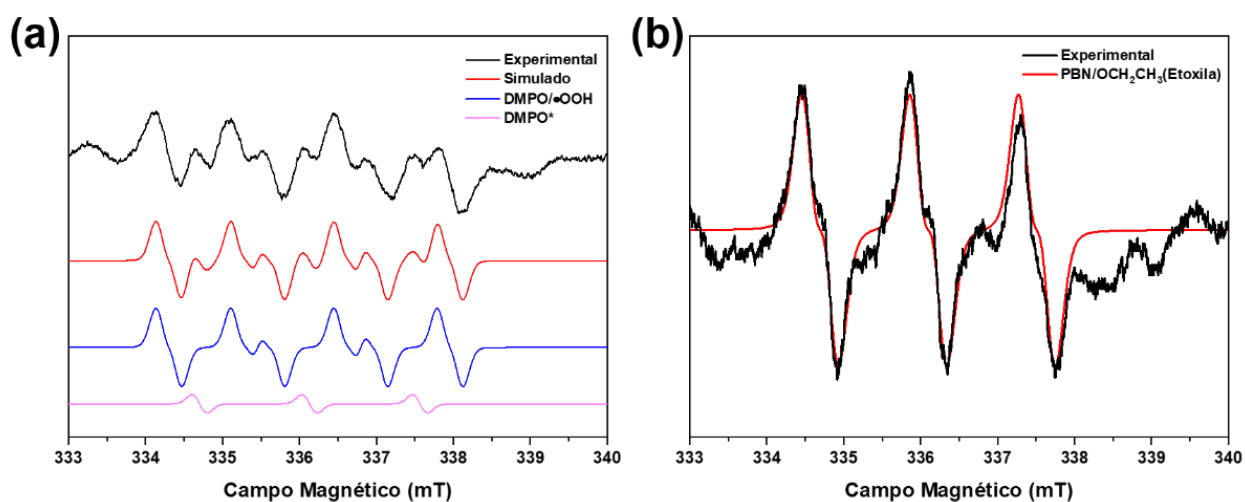


Figura A9. Espectros obtidos iluminando H3Vo nos agentes de captura de spin (a) DMPO e (b) PBN.

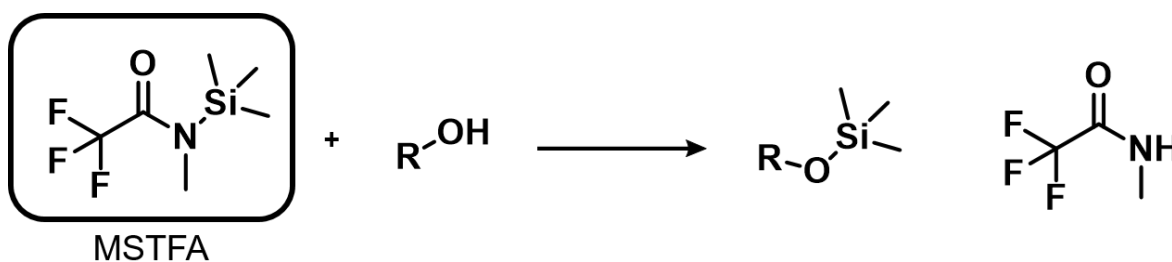


Figura A10. Reação geral de derivatização com MSTFA para compostos orgânicos portando o grupo funcional hidroxila.

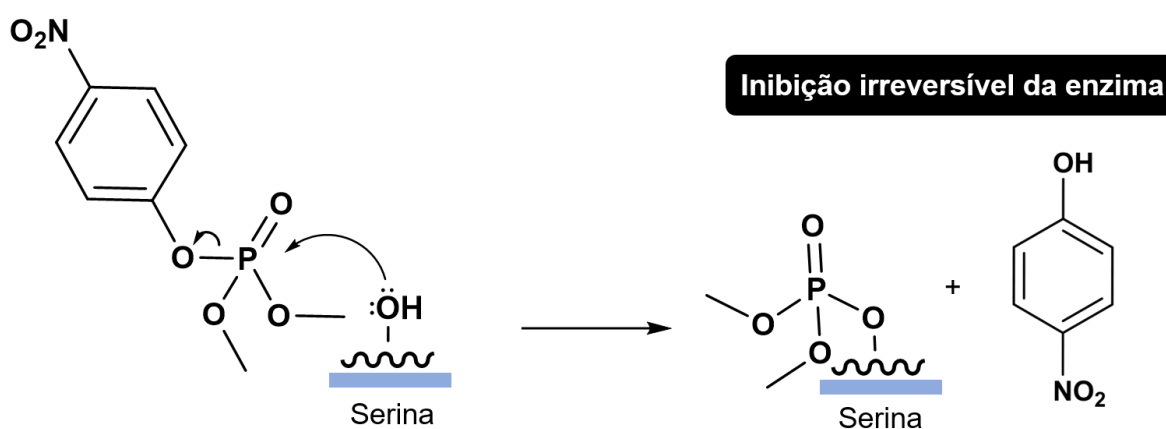


Figura 11. Esquema de inibição irreversível pelo Paraoxon Metil no sítio de Serina na estrutura da acetilcolinesterase.

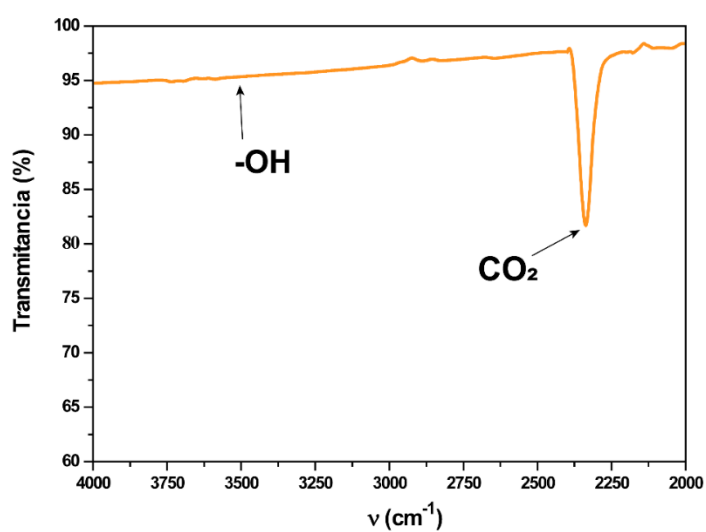


Figura A12. Espectro de Infravermelho obtido para o material NbOFe.

Tabelas suplementares

Tabela A1. Parâmetros obtidos por meio do refinamento Rietveld dos materiais H3 e H3Vo.

Material	Fase	Parâmetros de rede (Å)	Fase (%)	Cristalito (nm)	Tensão (%)	R _p (%)	R _w (%)	χ^2
H3	TT- Nb ₂ O ₅	a = 6.1836(1) b = 29.1102(7) c = 3.92080(2)	80.5	8	0.86	4.8	6.5	1.5
	T-Nb ₂ O ₅	a = 6.1732(8) b = 29.235(8) c = 3.9248(8)	19.5	14	0.28			
H3OV	TT- Nb ₂ O ₅	a = 6.1881(7) b = 29.077(6) c = 3.924(2)	90.4	7	0.94	5.46	7.2	1.3
	T- Nb ₂ O ₅	a = 6.1706(0) b = 29.184(8) c = 3.9236(8)	9.6	11	0.45			

APÊNDICE II - ESTÁGIO SANDUÍCHE DESENVOLVIDO NO LEIBNIZ INSTITUT FÜR KATALYSE (LIKAT)

1. Estudos de RPE *in situ* do efeito co-catalítico do nitrobenzeno no aumento da produção de H₂O₂ pelo g-C₃N₄.

1.1. Introdução

O peróxido de hidrogênio (H₂O₂) é um armazenador de energia emergente usado em células a combustível e é considerado um versátil agente oxidante verde, que tem amplas aplicações nos setores químico, alimentício e da saúde²²⁵. Durante o pico pandemia de corona, por exemplo, o H₂O₂ foi bastante utilizado na desinfecção de superfícies devido a sua ação viricida. Atualmente, H₂O₂ é produzido em larga escala pelo processo de oxidação da antraquinona e seus derivados, utilizando catalisadores de paládio, alta pressão de hidrogênio e oxirredução dos derivado da antraquinona²²⁶. Este processo, apesar de consolidado, depende de várias etapas de hidrogenação-oxidação e a separação do produto gera resíduos orgânicos nocivos, o que torna a síntese do H₂O₂ cara e não sustentável. Sua produção direta a partir de uma mistura de H₂ e O₂ na presença de catalisadores bimetálicos Pd ou Au-Pd também foi relatada. Embora esse método seja bastante promissor, ainda não foi escalonada devido à natureza explosiva dessa uma mistura gasosa²²⁷.

Uma maneira ambientalmente correta de produzir H₂O₂ é por meio da fotossíntese, que precisa apenas de agentes de sacrifício, oxigênio molecular e luz como fonte de energia. Vários catalisadores tem sido usados para esse fim, tais como óxidos metálicos, sulfetos metálicos, estruturas tridimensionais metalo-orgânicas (MOFs) e nitretos de carbono (C₃N₄)²²⁸⁻²³⁵. Entre os supracitados, o nitreto de carbono grafitico (g-C₃N₄) tem se destacado, pois possui ótima estabilidade e pode ser facilmente preparado usando precursores de baixo custo. Além disso, o *band gap* curto de g-C₃N₄ (2,6–2,7eV) permite a absorção da luz visível²³⁶. No entanto, devido alta taxa de recombinação de carga do g-C₃N₄, diferentes abordagens foram propostas para melhorar seu desempenho fotocatalítico^{237,238}. Entre essas abordagens está a adição de co-catalisadores para capturar os elétrons fotoexcitados e transferi-los eficientemente para substratos aceptores, evitando recombinação com os h^+ . O uso metais nobres ou ligas tem sido reportadas para melhorar a atividade na síntese de H₂O₂ (por exemplo, Au, Au-Ag e Au-Pd)²³⁹. Apesar da eficiência, os metais nobres tem um alto custo associado e procedimentos adicionais para a modificação do g-C₃N₄ são necessários, complicando a produção do material final. Adicionalmente, quando esses metais atuam co-catalisadores, eles também podem decompor o

H₂O₂ gerado ao longo do tempo, mesmo na ausência de luz. Portanto, alternativas para acelerar a produção de H₂O₂ mais baratas e simples são sempre desejadas a esses tipos co-catalisadores.

Em sistemas biológicos e na própria fotocatalise, o nitrobenzeno (NB) ou nitroaromáticos são reduzidos às hidroxilaminas e aminas correspondentes sob condições anaeróbias²⁴⁰. A presença de oxigênio em ambos os casos inibe esta reação²⁴⁰⁻²⁴⁴. Mason e Holtzman demonstraram usando ressonância paramagnética eletrônica (RPE) que a primeira etapa desse processo de redução é a transferência de um único elétron para o composto nitro para produzir o radical ânion nitroaromáticos²⁴⁰. Eles atribuíram a inibição do oxigênio à rápida reoxidação do radical ânion nitroaromático, que restaura o estado eletrônico do composto nitro e gera o radical ânion superóxido, impedindo a redução adicional do radical ânion nitroaromático a outros produtos de redução^{240,244}. Além disso, estudos eletroquímicos e espectroscópicos mostraram que o NB pode sofrer transformações redox tanto imobilizado quanto adsorvido no grafeno, alterando sua estrutura eletrônica em prol da rápida transferência de carga^{240,245-250}. Essa abordagem foi usada para melhorar a atividade eletrocatalítica da reação de redução de oxigênio (RRO), aumentando o número de elétrons transferidos por molécula de oxigênio²⁴⁵. Portanto, os efeitos sinérgicos do NB com um material com sistema sp² altamente conjugado, como o grafeno, bem como a interessante capacidade de doar elétrons (na forma radicalar) para o O₂, inspiraram a usar esse simples composto aromático como co-catalisador para aumentar a produção de H₂O₂ via fotocatalise. Para este propósito, foi aplicado o bulk g-C₃N₄, sem nenhuma modificação posterior, como um semicondutor modelo para RRO, uma vez que possui potencial da BC adequado para a redução de NB de elétron único (-0,47 eV vs. NHE em pH = 7). Além disso, como a decomposição de H₂O₂ e sua separação do meio reacional são desafios frequentemente relatados na fotossíntese do peróxido de hidrogênio, tais questões foram abordadas usando um sistema bifásico composto de H₂O e álcool benzílico (AB) como solvente e doador de elétrons, respectivamente, onde o meio aquoso extrai continuamente o peróxido de hidrogênio da fase orgânica. A compreensão acerca do papel do NB foi investigada principalmente por meio da técnica RPE *in situ*.

1.2. Materiais e métodos

1.2.1. Preparação do fotocatalisador

O bulk g-C₃N₄ foi preparado conforme relatado anteriormente²⁵¹ tratando termicamente a melamina em um cadinho de alumina à 550 °C por 4 h sob fluxo de argônio (40 mL.min⁻¹) a uma taxa de aquecimento de 2 ° C min⁻¹. A amostra obtida foi então resfriada à temperatura ambiente sob fluxo de argônio e coletada antes de ser triturada e usada como fotocatalisador.

1.2.2. Produção fotocatalítica e detecção do H₂O₂

A produção de H₂O₂ foi estudada num sistema bifásico de 1,5 mL de água e 1,5 mL de álcool benzílico (50% v/v) contendo 10 mg do g-C₃N₄ sintetizado, usando diferentes quantidades de nitrobenzeno (0.1 mmol à 2 mmol). A suspensão foi então foi sonicada por 10 minutos antes de ser saturada com O₂ por 1 minuto usando um sistema de duas agulhas (entrada e saída de gás). Após, foi instalado um balão de O₂ no topo do reator para manter o sistema saturado com o gás o tempo todo. Os vasos reacionais foram agitados a 600 rpm e irradiados no tempo de interesse por uma fita de LED azul (10 W, 21 unidades, λ_{máx} = 457 nm, fabricante: Ledxon).

A concentração de H₂O₂ foi quantificada usando o método fotométrico usando oxalato amoniacal de titanila como reagente cromogênico^{252,253}. Basicamente uma alíquota de 1 mL da fase aquosa da mistura reacional foi extraída e transferida para 3 mL da solução de oxalato de titanila à 8,33 g. L⁻¹ acidificada com H₂SO₄ (0,3 M). Se H₂O₂ estiver presente, a solução inicialmente transparente se torna amarela e uma banda característica com um λ máx de 400 nm aparece no espectro UV-Vis (Figura B1(a)).

1.2.3. Medidas de RPE

As medidas de RPE foram realizadas usando um espectrômetro de RPE Bruker EMX CW-micro operando em banda-X equipado com uma cavidade ressonante de alta sensibilidade ER 4119 HS com uma grade frontal para entrada de luz. As suspensões foram irradiadas in situ por uma lâmpada Xe de 300 W com um filtro de corte de 420 nm (LOT Oriel). Para a análise de RPE em estado sólido, 10 mg de material foram inseridos em tubos de quartzo convencionais. Os espectros das suspensões de g-C₃N₄ foram obtidos usando uma célula quartzo plana. Esses experimentos foram realizados dispersando 100 mg de g-C₃N₄ em 1,5 mL de álcool benzílico. A célula plana foi então selada com um septo de borracha e purgada com argônio ou oxigênio dependendo do experimento. Para as investigações sobre o nitrobenzeno, 100 mg de g-C₃N₄

foram adicionados em álcool benzílico contendo de 100 μL a 1 mL de NB. Os experimentos de armadilha de spin foram realizados em temperatura ambiente também na célula plana de quartzo e DMPO. Em um experimento típico, 50 mg de g-C₃N₄ foram misturados com 88,5 mmol de DMPO e 500 μL de acetonitrila saturada de oxigênio ou solução aquosa contendo AB (10 vol.%) e NB. Todas as simulações de RPE foram realizadas usando a caixa de ferramentas Easyspin MATLAB¹⁴⁷.

1.2.4. Medidas de RMN ¹³C e ¹H:

As medidas de RMN no estado sólido foram realizadas pelo ângulo mágico de rotação (MAS, do inglês *Magic Angle Spinning*) usando um espectrômetro Bruker AVANCE III HD operando em 400.5 MHz de frequência de prótons com um super-ímã Bruker ASCEND DNP 9,4 T (89 mm) e um sonda de canal triplo, MAS-WVT400W1 BL4 X/Y/H, operando em modo duplo de ressonância. Para os experimentos de RMN as amostras de 250 mg de g-C₃N₄ e g-C₃N₄ com NB adsorvido (1% em massa adicionado em suspensão de g-C₃N₄ acetona e evaporado a temperatura ambiente por 24h) foram inseridas em rotores Bruker de ZrO₂ (4 mm) fechados com tampas Kel-F. Uma frequência de rotação de 10 kHz foram aplicadas nas amostras, exceto para a amostra líquida de NB, que foi medida com CDCl₃ em condições estáticas.

Para a obtenção dos espectros de ¹³C uma alta potência de desacoplamento de prótons foi aplicada usando dois pulsos de modulação de fase em 30 kHz, o tempo de espera para o reciclo foi ajustado para 7s. Para espectros de ¹H uma polarização direta foi realizada com uma sequência de Hahn-Echo com um tempo de reciclo de 5s. Adamantano foi usado como padrão como padrão interno para a referência de deslocamento químico. Todos os espectros foram processados no TopSpin 4.1.4 (Bruker) pela janela de multiplicação exponencial com parâmetro de alargamento de 5 Hz (0 Hz para as amostras de Adamantano e Adamantano com NB) antes do ajuste da fase e da transformada de Fourier.

1.3. Discussão e resultados

1.3.1. Fotocatálise

A investigação da produção de peróxido de hidrogênio foi realizada em sistemas bifásicos de H₂O/AB (50% v/v), dentro da Figura B1(b) é possível observar o reator usado após o término da reação. Nota-se que o g-C₃N₄ possui uma excelente afinidade pela fração orgânica em relação à água, sendo possível alíquotar a fração aquosa (topo) sem nenhum problema de extrair ao mesmo tempo a fração orgânica (fundo). Nessa reação o AB funciona tanto como solvente

quanto doador e^-/H^+ para a formação de H_2O_2 . No gráfico de barras também na Figura B1(b) mostra a diferença da concentração de H_2O_2 obtidos para o sistema isento de NB e com a adição do NB. Quando NB é usado na quantidade de 0,1 mmol houve um salto de 1671 para 4523 μM , um aumento de 2,7 vezes na produção de H_2O_2 em duas horas de reação. A análise da evolução desse produto ao longo do tempo foi feita, Figura B1 (c). Um aumento linear na concentração de H_2O_2 foi observado até 60 minutos, depois essa taxa de produção diminuiu significativamente até 24 h. Essa diminuição na taxa pode ser atribuída a um equilíbrio entre a formação e decomposição de H_2O_2 ²⁵⁴. É importante ressaltar que a concentração de H_2O_2 continua aumentando até o fim do experimento, mesmo que lentamente, indicando que a taxa de formação de H_2O_2 é maior do que sua decomposição.

A investigação da produção do peróxido de hidrogênio foi realizada até o momento aplicando 0,1 mmol de NB, para estudar o efeito da quantidade desse co-catalisador vs produção de H_2O_2 diferentes quantidades foram adicionadas, Figura B1 (d). O comportamento da curva mostra que abaixo de 0,75 mmol de NB, o efeito do NB é menos pronunciado, seguido por um aumento abrupto na concentração que atinge um pico em torno de 1 mmol, alcançando um valor surpreendente de 11750 μM (880 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$) considerando que o bulk $g-C_3N_4$ foi usado como fotocatalisador sem nenhuma modificação. O expressivo valor 880 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$ nunca foi reportado usando o bulk $g-C_3N_4$. Por outro lado, acima de 1 mmol há uma queda na quantidade de H_2O_2 produzida; acima 1,4 mmol de NB a concentração de peróxido foi ainda menor que a de 0,1 mmol. O efeito negativo das altas concentrações sugere as moléculas do co-catalisador estão cobrindo a superfície do $g-C_3N_4$, limitando a transferência de elétrons do AB para o semicondutor afetando sua performance. Apesar dessa ação de cobertura, a menor quantidade de H_2O_2 produzida nesses ensaios continua acima da reação na ausência de co-catalisador, indicando que o NB tem um papel importante nessa fotossíntese. Além disso, alíquotas da fase orgânica foram extraídas e analisadas por cromatografia gasosa acoplada à técnica de espectrometria de massas (CG-EM) para investigar a estabilidade do nitrobenzeno durante a reação. Nem anilina, nitrosobenzeno, nem compostos azo foram detectados como produtos, indicando que o nitrobenzeno não é consumido durante a produção de H_2O_2 . A análise CG-EM da fase orgânica revelou apenas a formação de benzaldeído, indicando que AB foi seletivamente oxidado. A formação simultânea de benzaldeído junto com H_2O_2 é uma vantagem adicional, demonstrando o papel bifuncional do sistema catalítico.

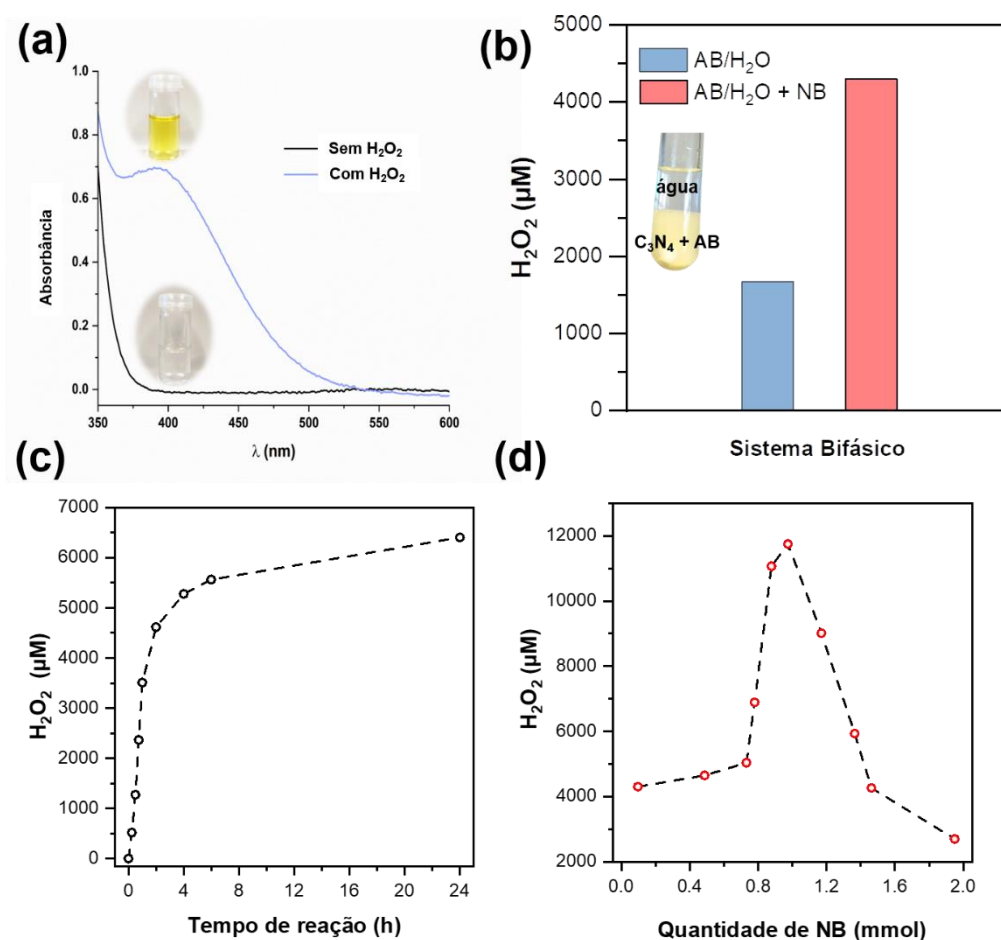


Figura B1. (a) Espectros UV-Vis mostrando a mudança de cor da solução quando complexo de titanila com H₂O₂ é formado, (b) avaliação do efeito da produção de H₂O₂ quando o NB está presente no meio reacional, (c) curva cinética da concentração de peróxido de hidrogênio ao longo do tempo e (d) efeito da adição de NB na produção de H₂O₂ no tempo de 2h.

1.3.2. Investigação do Mecanismo

A fim de estudar o mecanismo de reação da fotossíntese de H₂O₂ e entender o papel do NB, uma série de experimentos de RPE foram conduzidos. Primeiro, para avaliar as características paramagnéticas intrínsecas do g-C₃N₄, foi registrado seu o espectro RPE à temperatura ambiente no escuro em suspensão de AB. Esse sinal possui um fator g de 2,004, que é referente aos elétrons deslocalizados na estrutura altamente conjugada do bulk g-C₃N₄²⁵⁵ e ele foi subtraído dos espectros obtidos em luz (quando o sistema atingiu a intensidade máxima em luz), Figura B2 (a), para analisar somente a contribuição oriunda do fenômeno fotoquímico. Suas características são idênticas aos dos espectros da Figura supracitada. A Figura B2 (a) mostra o sinal RPE do g-C₃N₄ suspensão de AB sob atmosfera de argônio (Ar) durante a iluminação e esse é comparado aos espectros quando Ar é substituído por O₂, ou NB é adicionado. Quando Ar é substituído por O₂, a intensidade do sinal RPE do bulk g-C₃N₄

diminui, indicando que o O_2 captura os elétrons foto gerados diretamente da banda de condução do bulk $g-C_3N_4$. Por outro lado, ao adicionar NB (atmosfera de Ar) houve uma diminuição mais pronunciada ainda na intensidade do sinal. Esses resultados demonstraram que as moléculas de NB podem eliminar capturar e^- de uma maneira mais eficaz que as moléculas de O_2 . Experimentos adicionais de RPE foram realizados para entender melhor o papel do NB. A Figura B2 (b), compara os espectros RPE de $g-C_3N_4$ em BA com NB tanto em Ar quanto em O_2 após 48 min coletando espectros sob radiação visível contínua. A presença de O_2 juntamente com NB resulta em uma diminuição extra na intensidade do sinal $g-C_3N_4$ em comparação com NB sem O_2 . Um outro detalhe importante observado é o aparecimento de várias linhas de transição adicionais sobrepondo o sinal isotrópico do nitreto de carbono. Para identificar a natureza desse radical esse resultado foi simulado e é mostrado na Figura B2 (c). Especialmente para essa simulação um tratamento prévio foi necessário devido à sobreposição dos espectros. Basicamente o sinal do $g-C_3N_4$ foi simulado isoladamente e subtraído do espectro original até obter o espectro experimental da Figura B2 (c), como não foi possível remover 100% da contribuição do sinal do $g-C_3N_4$ (observado pela assimetria do espectro), esse sinal residual foi então adicionado no cálculo da simulação para realizar o ajuste da curva. O sinal surge da formação do radical ânion NB protonado ($NBH^{\bullet-}$)²⁵⁶⁻²⁶⁰. Além disso, analisado a Figura B2 (b) novamente é possível observar que o sinal adicional atribuído ao $NBH^{\bullet-}$ possui uma menor intensidade na presença de oxigênio, indicando que esse gás desfavorece a produção dessa espécie radicalar. Esse fato é consistente com estudos anteriores^{244,258}, os quais revelaram que os radicais NB são excelentes doadores de elétrons, transferindo rapidamente elétrons para O_2 para formar radicais superóxidos, impedindo a consequente redução do NB aos produtos de redução correspondentes^{240,257}. Um teste de armadilha de spin usando DMPO foi feito e constatou a presença de superóxido no sistema com NB e O_2 (Figura B2 (d)), indicando que NB não atrapalha a rota de produção desse radical. Com esses resultados, conclui-se que o NB funciona como uma ponte redox facilitando a transferência de elétrons de BC de $g-C_3N_4$ para O_2 via $NBH^{\bullet-}$, resultando numa eficiente produção superóxido e, portanto, um aumento na produção de H_2O_2 .

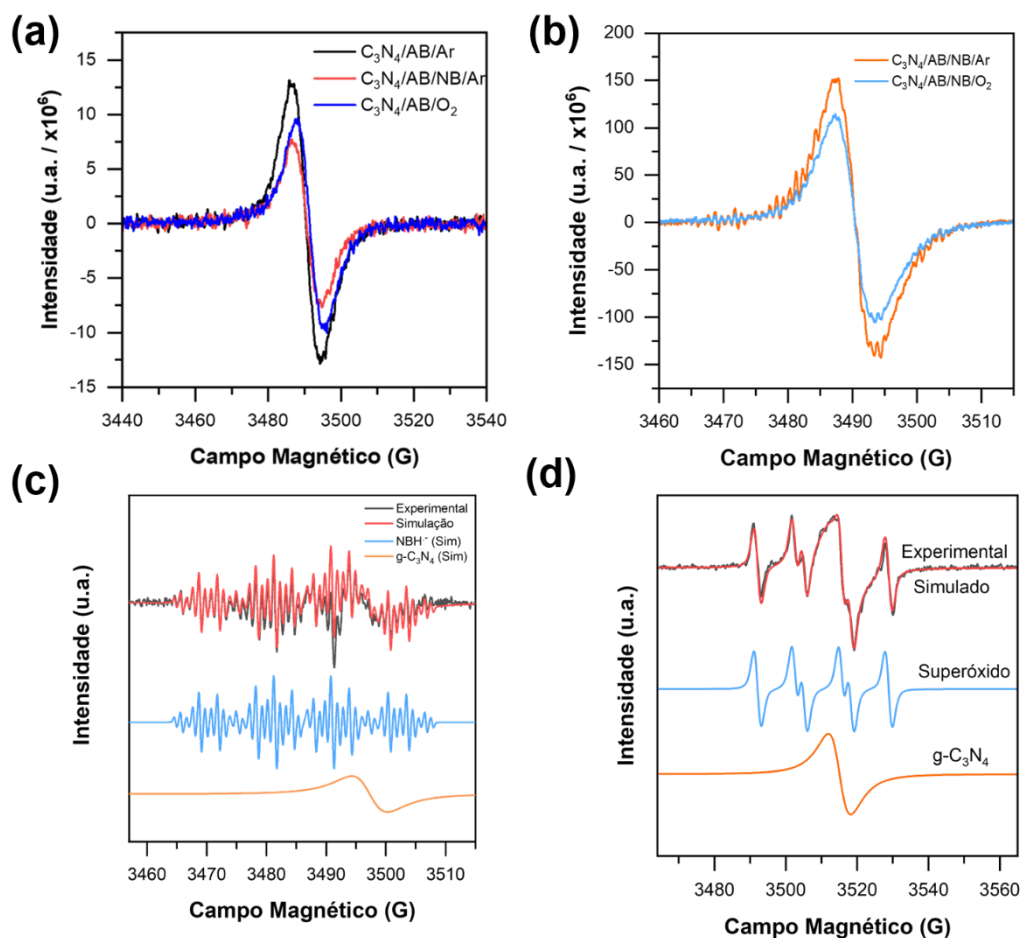


Figura B2. (a) espectros de RPE do $g-C_3N_4$ em AB mostrando a resposta eletrônica do material sob iluminação visível em diferentes atmosferas e adicionando NB, (b) espectros obtidos após 48min iluminando constantemente os sistemas contendo $g-C_3N_4$, AB e NB em Ar e O_2 (c) espectros experimentais e simulados das linhas adicionais dos espectros da letra (b) e (d) espectros experimentais e simulados obtido a partir do ensaio de armadilha de spin usando o reagente DMPO.

Para entender a interação entre o $g-C_3N_4$ e o NB, estudos foram feitos usando a técnica de RMN de 1H e ^{13}C no estado sólido, essa técnica tem demonstrado ser ótima aliada nos estudos de mecanismo empregando o $g-C_3N_4$ como semicondutor²⁶¹⁻²⁶³. A Figura B3 (a) mostra o espectro de 1H para o fotocatalisador NB puro e NB adsorvido na superfície do $g-C_3N_4$. Os sinais dos hidrogênios do anel aromático sofrem um desvio para menores valores de frequência (alto campo) quando NB está adsorvido no semicondutor, isso é um indicativo que esses núcleos estão experimentando uma sendo blindados pela densidade eletrônica extra oriunda da interação entre os sistemas aromáticos do NB e do $g-C_3N_4$. O mesmo comportamento ocorre com os carbonos do NB, Figura B3 (b), ocorrendo a variação no sentido de alto campo. Um ensaio com Adamantano, padrão usado para ajustar a frequência do espectrômetro, foi feito para certificar que esse efeito é resultante da interação entre os sistemas π entre o sólido e o co-catalisador. Adamantano foi homogeneizado mecanicamente com $g-C_3N_4$ com a ajuda de um graal e um

pistilo e o seu espectro foi obtido posteriormente (Figura B3 (c)). Nenhuma variação no deslocamento químico ocorreu nesse caso, corroborando o efeito co-catalítico no sistema adotado para aumentar a performance da produção de H_2O_2 .

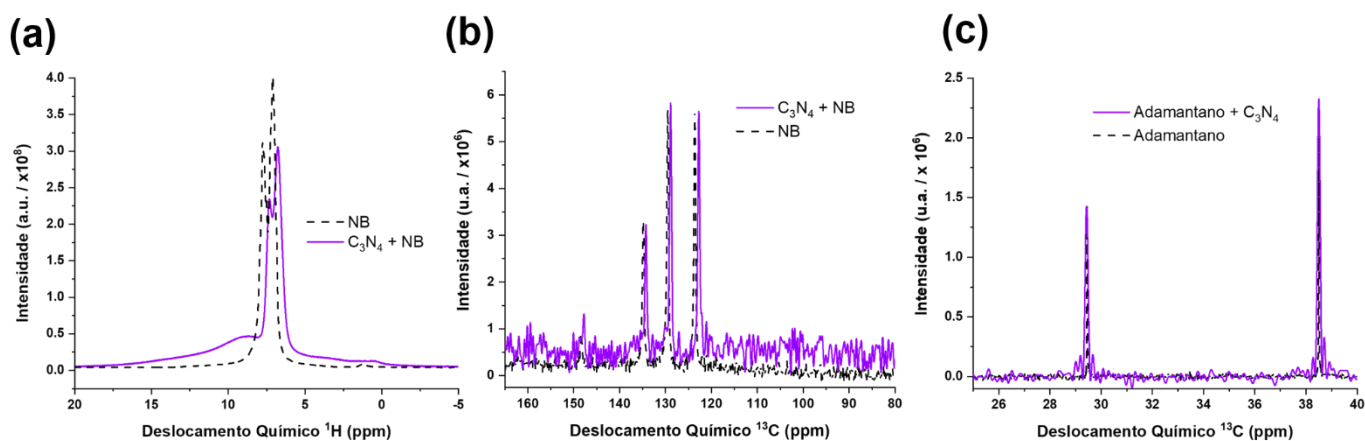


Figura B3. (a) espectros de RMN de ^1H do $\text{g-C}_3\text{N}_4$ com NB adsorvido e NB puro (b) espectros de RMN de ^{13}C do $\text{g-C}_3\text{N}_4$ com NB adsorvido e NB puro (c) espectros de RMN de ^{13}C para adamantano e adamantano misturado com $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

1.4. Conclusão

Esse estudo revelou que o nitrobenzeno pode atuar como um co-catalisador no aumento da atividade fotocatalítica do bulk $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Essa estratégia é bastante promissora uma vez que não há a necessidade de utilizar métodos laboriosos para a modificação desse semiconductor. O sistema bifásico além de facilitar a extração do H_2O_2 e ainda garante uma taxa de produção maior que a de decomposição do produto em maiores tempos de reação. A maior performance foi obtida quando 1 mmol de NB foi adicionado no sistema bifásico, essa condição experimental permitiu atingir a concentração de $11750 \mu\text{M}$ em duas horas de reação, que equivale à taxa de $880 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ de H_2O_2 , esse valor é bem significativo para literatura de nitretos de carbono e ao mesmo tempo impressionante considerando que foi obtido pelo semiconductor de menor eficiência dessa classe de materiais. Estudos de RPE sugerem que o aumento da performance é resultante da atuação do NB como mediador redox, recebendo o elétron da BC do $\text{g-C}_3\text{N}_4$ e transferindo-o para o O_2 para sua posterior redução em H_2O_2 . A interação do $\text{g-C}_3\text{N}_4$ com NB foi investigada também por RMN no estado sólido, os espectros de ^1H e ^{13}C mostram que o fotocatalisador interagem com o NB de maneira a doar densidade eletrônica para o seu sistema aromático, facilitando a transferência dos elétrons da BC.

2. Estudos de RPE *in situ* da oxidação do HMF em DFF usando nitreto de carbonos cristalinos (poli heptazinas-imidas, PHI) contendo sítios altamente dispersos de metais de transição não nobres.

2.1. Introdução

O 5-hidroximetilfurfural (HMF), mencionado inicialmente no capítulo introdutório, é o intermediário do ácido levulínico (AL) via açúcares C6, ou seja, um substrato chave para as transformações da biomassa lignocelulósica¹²⁶. Basicamente sua produção ocorre pela desidratação da glicose catalisada por sítios ácidos. O HMF pode ser convertido em produtos de valor agregado usando rotas oxidativas, como por exemplo o 2,5-diformilfurano (DFF), composto versátil em aplicações sintéticas de química fina. A oxidação seletiva de HMF em DFF por meio de processos catalíticos tem sido bem relatada pela literatura^{264,265}. Entretanto, a maior parte dos estudos fazem o uso de metais nobres como catalisadores, devido a sua excelente capacidade de ativar o oxigênio molecular, aumentando o custo do processo. O uso da temperatura nesses sistemas também favorece a polimerização do HMF e derivados em huminas, que conseqüentemente desativam o catalisador^{266,267}. Nesse contexto, a fotocatalise heterogênea aparece como uma rota interessante e verde para a reação em questão, pois é possível usar a luz solar como força motriz de mecanismos fotoquímicos em semicondutores. O nitreto de carbono (g-C₃N₄), já destacado nesse documento, tem recebido atenção neste campo por ser fácil de sintetizar e possuir a habilidade absorver fótons na região espectral do visível. Dentre os vários tipos de nitreto de carbono, as novas estruturas poli (heptazinas imidas), PHI, tem mostrado excelentes performances em reações fotocatalíticas²⁶⁸.

Esses polímeros semicondutores possuem uma cristalinidade acentuada e conseguem acumular até 20 vezes mais elétrons que o g-C₃N₄ convencional²⁶⁹. Além disso, sua estrutura 2D possui cátions compensando as cargas negativas dos grupos imida, (-N=C=N-M⁺), devido ao uso de sais (como NaCl) no procedimento de síntese desse polímero. Esses cátions, por sua vez, são bem lábeis, permitindo sua substituição por outras espécies positivas cátions facilitando o ajuste das propriedades desse semicondutor^{253,270,271}. A troca catiônica nas PHI já foi aplicada como estratégia para o desenvolvimento de catalisadores contendo sítios/átomos altamente dispersos (ou até mesmo isolados) na superfície²⁷¹⁻²⁷³. A síntese desse tipo de material é extremamente vantajosa, pois é possível obter um melhor desempenho com uma quantidade mínima de metal adicionada, contribuindo para a economia atômica do processo como um todo²⁷³⁻²⁷⁶. Apesar dos excelentes artigos abordando a atividade fotocatalítica do PHI contendo metais de transição

abundantes altamente dispersos^{253,271}, ainda esse fotocatalisador permanece pouco explorado pela comunidade científica. A aplicação desses polímeros para a valorização de moléculas plataforma é totalmente desconhecida e os melhores resultados publicados para as estruturas mais comuns de nitretos de carbonos dependem de meio orgânico (acetonitrila, por exemplo), o que não é sustentável nem tecnicamente simples uma vez que o HMF é produzido industrialmente em meio aquoso (devido à solubilidade dos sacarídeos). Pensando nos obstáculos técnicos impostos pelos sistemas orgânicos bem como na valorização da biomassa lignocelulósica, esse estudo teve como intuito de principal estudar a conversão fotocatalítica do HMF à DFF no visível, usando as PHI contendo metais de transição dispersos na estrutura. Adicionalmente, por meio da técnica de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) *in situ* e outras espectroscopias, maiores detalhes sobre o mecanismo foram obtidos, proporcionando um melhor entendimento das transformações redox do material.

2.2. Materiais e métodos

2.2.1. Síntese do PHI(Na) e dos materiais PHI(M)

O PHI(Na) foi sintetizado de acordo com um método previamente reportado por Teixeira et al²⁷⁷. Inicialmente 10 g de NaCl foram adicionados à 1g de melamina e essa mistura foi homogeneizada com a ajuda de um graal e um pistilo. Esse sólido homogêneo foi adicionado a um cadinho de alumina e inserido num forno que foi aquecido até 600 °C, numa taxa de 2.3 °C.min⁻¹ sob um fluxo de nitrogênio de 5L.min⁻¹, onde permaneceu por 4h. Após essa etapa o material foi adicionado à 1L de água deionizada (90°C), para facilitar a solubilização NaCl remanescente, e separado por centrifugação (9000 rpm, 5 min). Por fim o material foi lavado novamente com 2L de água deionizada à temperatura ambiente e seco por 12h numa estufa à 60°C sob vácuo (10 mbar).

A troca iônica realizada no PHI(Na) para sintetizar PHI(M) foi feita usando um método já conhecido para esse tipo de material²⁷⁶, basicamente 200 mg de PHI(Na) foi suspenso em 4 mL de uma solução 1 mM do cloreto do metal sob agitação magnética vigorosa para homogeneizar a suspensão. Após isso a suspensão foi sonicada por 1h, centrifugada na mesma condição acima e lavada com 12 mL de água deionizada. Finalmente o PHI(M) foi seco nas mesmas condições à vácuo supracitadas.

2.2.2. Caracterização do PHI(Na) e dos materiais PHI(M)

A análise metálica de Na, Fe, Co, Ni e Cu foi determinada por acoplado indutivamente espectrometria de emissão óptica de plasma (ICP-OES, sigla do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*) usando um equipamento Optima 8000 ICP-OES de PerkinElmer. O espectro infravermelho do PHI(Na) foi registrado de 650 a 4000 cm^{-1} , com uma resolução espectral de 0,5 cm^{-1} , utilizando o Módulo ATR (abreviação do inglês *Attenuated Total Reflectance*) instalado em um espectrofotômetro Nicolet 6700 FTIR-320. A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em uma Thermo Microbalance TG 209 F1 Libra (Netzsch, Selb, Alemanha), o termograma foi adquirido na faixa de temperatura de 25-900 °C usando um fluxo de 20 mL min^{-1} de ar sintético a uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} em cadinho de alumina. Os dados de difração de raios-X do pó foram obtidos por um difratômetro Rigaku SmartLab (Japão, Cu $K\alpha$ de 0,154 nm). A análise de adsorção/dessorção de N_2 à 77K foi feita num equipamento Quantachrome Quadrasorb SI. A amostra foi degaseificada a 150 °C por 20 horas sob vácuo. O método Brunauer-Emmet-Teller (BET) foi utilizado para analisando a área superficial específica e o modelo BJH foi utilizado para determinar a distribuição do tamanho dos poros. Os espectros Kubelka-Munk foram obtidos usando Shimadzu UV 2600 em modo de refletância difusa.

2.2.3. Testes fotocatalíticos e análise do meio reacional

As reações fotocatalíticas foram realizadas pesando 10 mg de material em um tubo de vidro de 10 mL e adicionando 2 mL de HMF 5 mM ou solução 50 mM (água ou orgânica). Em caso de variação de pH o meio ácido foi produzido usando HCl e NaOH para básico (devido à natureza da síntese PHI(Na)). O tubo foi então deixado por 5 min no ultrassom e em seguida que a suspensão foi saturada borbulhando-o por 1 min com oxigênio molecular puro (ou argônio), logo após a etapa de saturação foi instalado um balão de O_2 (ou Ar) na parte superior do reator para manter a suspensão saturada com o gás. Por fim, os reatores foram iluminados por uma faixa de LED azul (mesma usada no estudo de produção de H_2O_2) e agitados por uma barra magnética a 600 rpm. Testes com outros solventes também foram realizados (AcN, DMSO, DMF e EtOH) e reações em água adicionando 0.5% v/v de nitrobenzeno (NB) ou etanol (EtOH) também foram conduzidas. No final de cada reação, uma alíquota de 1 mL foi extraída (diluída se necessário), filtrada através de uma membrana de 0,45 μm e inserida em um vial que foi injetado num equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) da Agilent, modelo 1260 Infinity II, equipado com detector de arranjo de diodos (UV-VIS). As condições

utilizadas para detectar os produtos foram: 5 mM H₂SO₄ fase móvel, 0,6 mL.min⁻¹ de vazão, 2,4 µL de volume de injeção e 50 min de corrida cromatográfica e os produtos foram monitorados usando comprimento de onda fixo de 280 nm. Curvas de calibração foram preparadas para a quantificação de substrato e produtos, bem como para obter os resultados de conversão e seletividade.

2.2.4 Medidas de RPE dos sólidos

Os espectros dos nitretos de carbono PHI foram obtidos pesando cada material em um tubo RPE de quartzo convencional que foi então inserido na cavidade ressonante de grade frontal e os espectros foram registrados usando um espectrômetro de RPE Bruker EMX CW-micro operando em banda X equipado com o ressonador de alta sensibilidade ER 4119HS. A mesma lâmpada Xe de 300 W usada na seção anterior foi usada para obter os espectros sob irradiação in situ de luz visível resolvidas no tempo. Esses resultados foram obtidos registrando o primeiro espectro no escuro, depois iluminado por 10 min, coletando um espectro a cada 30s e por fim desligando a lâmpada, recolhendo novamente por 10 min a cada 30s (no escuro). As figuras que mostram os espectros ao longo do tempo foram produzidas subtraindo os espectros obtidos sob luz e após desligar a lâmpada do espectro inicial do fotocatalisador (que foi detectado no escuro). Enquanto os gráficos de elétrons aprisionados foram feitos tomando a amplitude do sinal principal do espectro no escuro e dividindo-os pelo último espectro sob irradiação. Todos os dados do RPE foram normalizados pela massa do sólido previamente pesado.

2.2.5 Metodologia de armadilha de spin

Os testes de armadilha de spin foram realizados pesando 2 mg de fotocatalisador em um frasco e suspendendo esse sólido em 400 µL de solução de HMF 5 mM (mesma proporção usada em testes fotocatalíticos). Nesta suspensão, foram adicionados 88,5 mmol do agente capturador de spin DMPO (5,5-dimetil-1-pirrolina-N-óxido) e 50 µL foram extraídos deste sistema através de um capilar que foi colocado em um tubo RPE e inserido em a cavidade do espectrômetro. Os espectros foram adquiridos irradiando o capilar no mesmo aparelho descrito na seção anterior e dependendo do teste, a suspensão foi purgada com O₂ ou Ar. Os adutos de spin foram simulados usando a caixa de ferramentas EasySpin MATLAB¹⁴⁷.

2.3. Discussão e resultados

2.3.1. Caracterizações dos materiais PHI

Inicialmente o PHI(Na) (sem a adição de metal) foi caracterizado. Pelo ICP-OES foi observado que esse nitreto de carbono possui cerca de 5% de sódio residual em sua estrutura devido ao método de síntese empregado. A função Kubelka-Munk, Figura B4 (a), desse sólido semiconductor mostra que ele consegue absorver na região visível do espectro eletromagnético. Seu termograma (Figura B4 (b)) mostra uma perda de massa de quase de 20% até 500 °C, provavelmente associada à água adsorvida e decomposição de grupos amino (N-H) da estrutura. Após esse ponto há uma queda drástica demonstrando a temperatura de colapso da estrutura na atmosfera de O₂. Em 900 °C ainda há uma massa residual oriunda do sódio e de estruturas carbonáceas não consumidas durante a combustão da amostra. No espectro de infravermelho, Figura B4 (c), há uma série de bandas entre até 2000 cm⁻¹, as bandas na faixa de 800 à 1100 cm⁻¹ são oriundas dos estiramentos C-N dos anéis triazínicos do nitreto de carbono, enquanto na região 1100-1500 cm⁻¹ refere-se aos estiramentos C-N aromáticos e acima de 1500 cm⁻¹ as transições são características dos C=N também aromáticos²⁷⁸. Próximo de 3200 cm⁻¹ é possível observar os estiramentos N-H dos grupos amino sobrepondo ao sinal da hidroxila da água adsorvida na superfície. A área superficial específica obtida pelo método BET é de 39 m².g⁻¹. Os difratogramas de raios-X mostram picos referentes às estruturas melaminicas do PHI²⁷⁹, nota-se que tais picos não são alterados quando se faz a troca catiônica nesse nitreto de carbono. As concentrações dos metais foram detectadas pelo ICP-OES e podem ser observadas na Tabela B1, os valores teóricos são bem próximos dos reais, indicando a coerência do método de síntese para inserir os metais na estrutura do PHI.

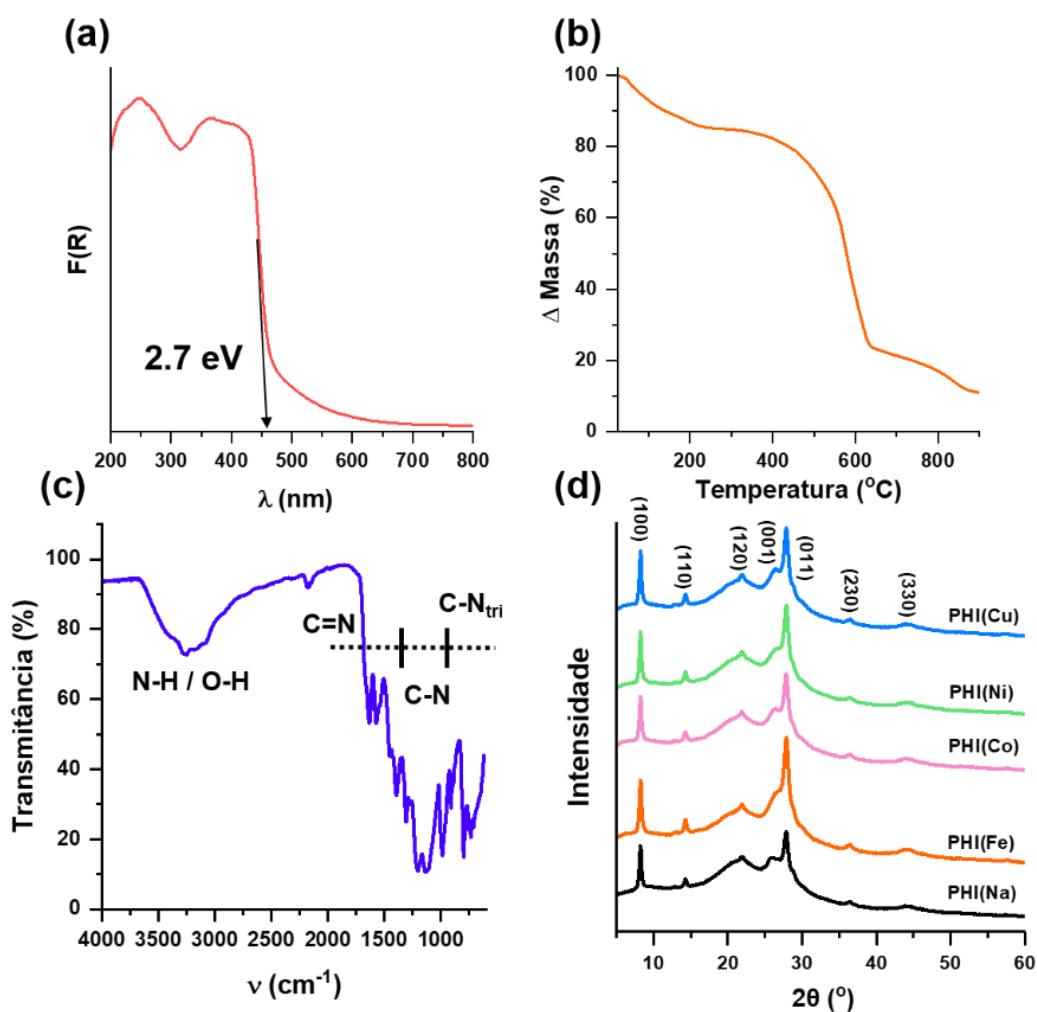


Figura B4. (a) Função Kubelka-Munk do PHI(Na), (b) termograma do PHI(Na), (c) espectro de IV PHI(Na) (d) difratogramas de raios-X do PHI(Na) e os outros fotocatalisadores sintetizados pela troca catiônica.

Tabela B1. Comparação da quantidade de metal teórica e experimental (obtida por ICP-OES).

Fotocatalisador	Metal (% m/m)	
	Teórico	Experimental
PHI(Fe)	0.1	0.1
PHI(Co)	0.1	0.06
PHI(Cu)	0.1	0.3
PHI(Ni)	0.1	0.1

2.3.2. Transformação fotocatalítica do HMF à DFF

Os resultados fotocatalíticos mostram que o PHI(Na) é o material menos ativo, Figura B5(a), mostrando que o metal de transição desempenha um papel fundamental no processo fotocatalítico. Entre os materiais, o PHI(Fe) foi o que apresentou o melhor rendimento para a transformação de HMF para DFF, 12,8%, seguido pelo PHI(Ni) (11,5%) e por último PHI(Co) e PHI(Cu) com atividades semelhantes, 7,9 e 7,1%, respectivamente. Além de DFF, PHI(Fe) foi capaz de produzir o formil furano ácido carboxílico (FFAC) em 4,0% de rendimento enquanto o PHI(Ni) apenas 1,4%, indicando que Fe na estrutura PHI tem um maior poder oxidante em água do que Ni. Para avaliar o efeito da quantidade de metal na matriz polimérica de PHI(Fe) e PHI(Ni), materiais nas porcentagens 1 e 2% também foram introduzidos e aplicados na mesma reação e comparados com as porcentagens de 0,1%. Na Figura B5 (b) pode-se observar o rendimento normalizado de DFF, que é o rendimento de DFF dividido pela porcentagem de metal usada. Pelo comportamento das curvas fica evidente que a quantidade de metal influencia no rendimento do produto desejado, houve uma queda brusca nos valores quando a quantidade de metal aumentou de 0,1 para 1% (mais de 10 vezes para PHI(Fe)), enquanto de 1 a 2% não foi muito significativo. Provavelmente a dispersão dos sítios metálicos possui um efeito na fotocatalise e que altas quantidades no PHI não favorecem o rendimento do DFF.

Devido ao desempenho do PHI(Fe) 0,1% foi realizada uma avaliação do solvente, Figura B5 (c). Apesar da boa seletividade, nenhum dos solventes orgânicos testados conseguiram alcançar um rendimento tão bom para o DFF quanto a água, os baixos valores de conversão culminaram em rendimentos abaixo de 10% para DMF, DMSO, AcN e EtOH. Este dado é muito promissor uma vez que a síntese de HMF é feita em água²⁸⁰, isto é, valorizar essa molécula sem precisar isolá-la ou modificar o meio reacional é uma vantagem técnica. Maiores rendimentos em meio aquoso nos levaram a estudar o pH do meio, Figura B5 (d). Uma ligeira melhora no desempenho fotocatalítico foi observada quando o pH foi alterado do neutro, isso significa que o fotocatalisador é robusto nesta ampla faixa de pH testada e a concentração de prótons não altera significativamente o mecanismo de reação. Os valores encontrados para conversão, seletividade e rendimento foram 62,7/23,5/14,8 %, 68,2/18,8/12,8 % e 75,9/19,9/15,1 % para valores de pH 11, 7 e 3, respectivamente. Do ponto de vista técnico-sustentável, trabalhar com pH neutro é

sempre melhor. Portanto, os dados cinéticos a seguir não continham nenhum aditivo para alterar o pH do meio.

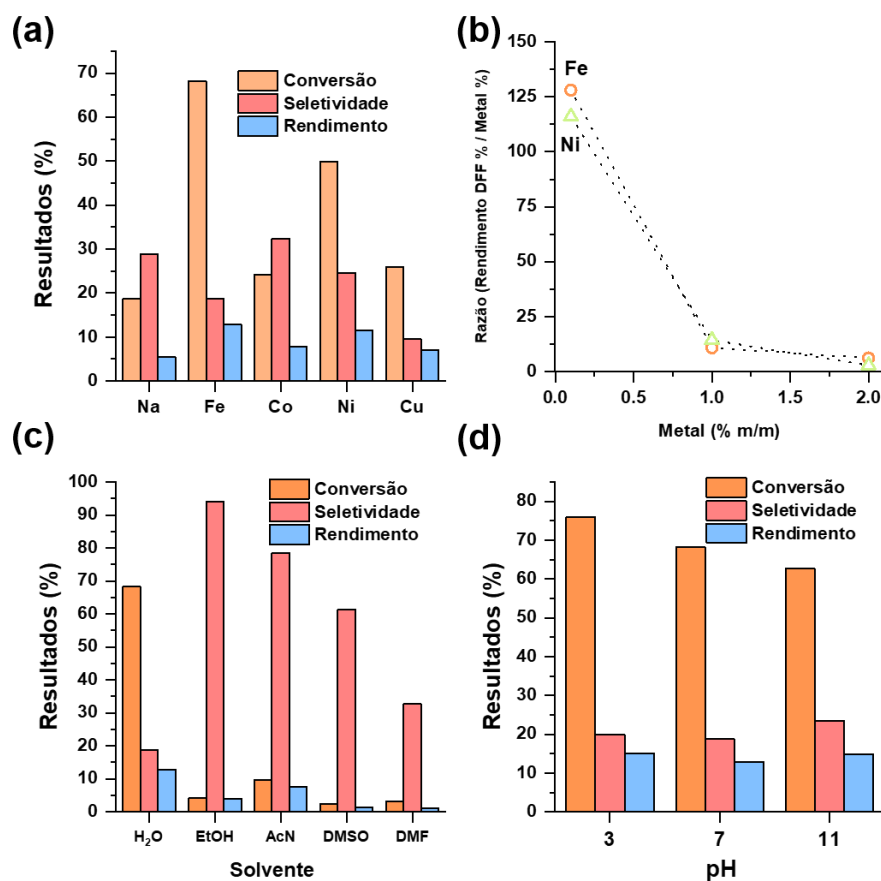


Figura B5. (a) Comparação da atividade fotocatalítica dos diferentes fotocatalisadores em 2h de reação (b) Razão do rendimento de DFF (%) pela quantidade de metal (% m/m) inserida na estrutura em função da quantidade de metal inserido na estrutura (c) Testes fotocatalíticos em diferentes solventes (d) Efeito da variação do pH (valor inicial) na performance da reação.

Nas curvas cinéticas, Figura B6 (a), é possível observar que os maiores valores de seletividade para DFF ocorrem nos 30 minutos, após os quais os valores caem rapidamente enquanto a conversão evolui continuamente. Quando a conversão atinge praticamente 100% em 8h, quase não há DFF no meio reacional. O produto de oxidação do DFF, o FFAC, aumenta a uma taxa muito baixa em comparação com o consumo de seu precursor ao longo do tempo, indicando que o DFF não está sendo convertido em FFAC. Traços de furano diácido carboxílico (FDAC) foram observados em todos os pontos da curva, indicando que PHI(Fe) está oxidando ainda mais o HMF e seus derivados. A superoxidação causada por este fotocatalisador não é surpreendente, uma vez que ele já foi aplicado na ativação de ligações C-H de alcanos²⁵³. Modificações no meio reacional foram feitas para avaliar a influência de certos compostos químicos no resultado fotocatalítico, Figura B6 (b). Quando o O₂ é substituído por argônio (Ar)

uma conversão foi de 8,8% foi observada, mas não houve a formação do DFF. Substituindo o O_2 por nitrobenzeno (NB 5% v/v, um acceptor de elétrons usado na seção passada) e mantendo a atmosfera inerte, foi possível observar a produção de DFF novamente (conversão de 14,2% e 22,6% de seletividade). Etanol 5% v/v, (EtOH) um doador de elétrons usado nos Capítulos II e III, foi adicionado ao meio aquoso e os resultados de 22,3% de conversão e 31,8% de seletividade foram alcançados. Com esses resultados conclui-se que é necessário um acceptor de elétrons para que DFF seja produzido e que o sistema está sofrendo de uma superoxidação gerada pelas espécies reativas de oxigênio, pois a adição do EtOH aumentou a seletividade do sistema. Uma tentativa de superar o problema da superoxidação foi aumentar substancialmente a concentração de HMF, de 5 mM para 50 mM, como resultado, a conversão caiu de 68,2 para 25,1% enquanto a seletividade aumentou de 18,8 para 31,3% (Figura B6 (c)), assim como no caso da adição de EtOH. Apesar desses valores não parecerem atraentes à primeira vista, a taxa de produção do DFF foi impulsionada de forma impressionante, atingindo a maior taxa de produção de DFF da literatura, de 64 para 393 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, em meio aquoso e usando somente luz visível como fonte de energia. A diferença de entre as taxas em 5 e 50 mM pode ser vista na Figura 3 (d).

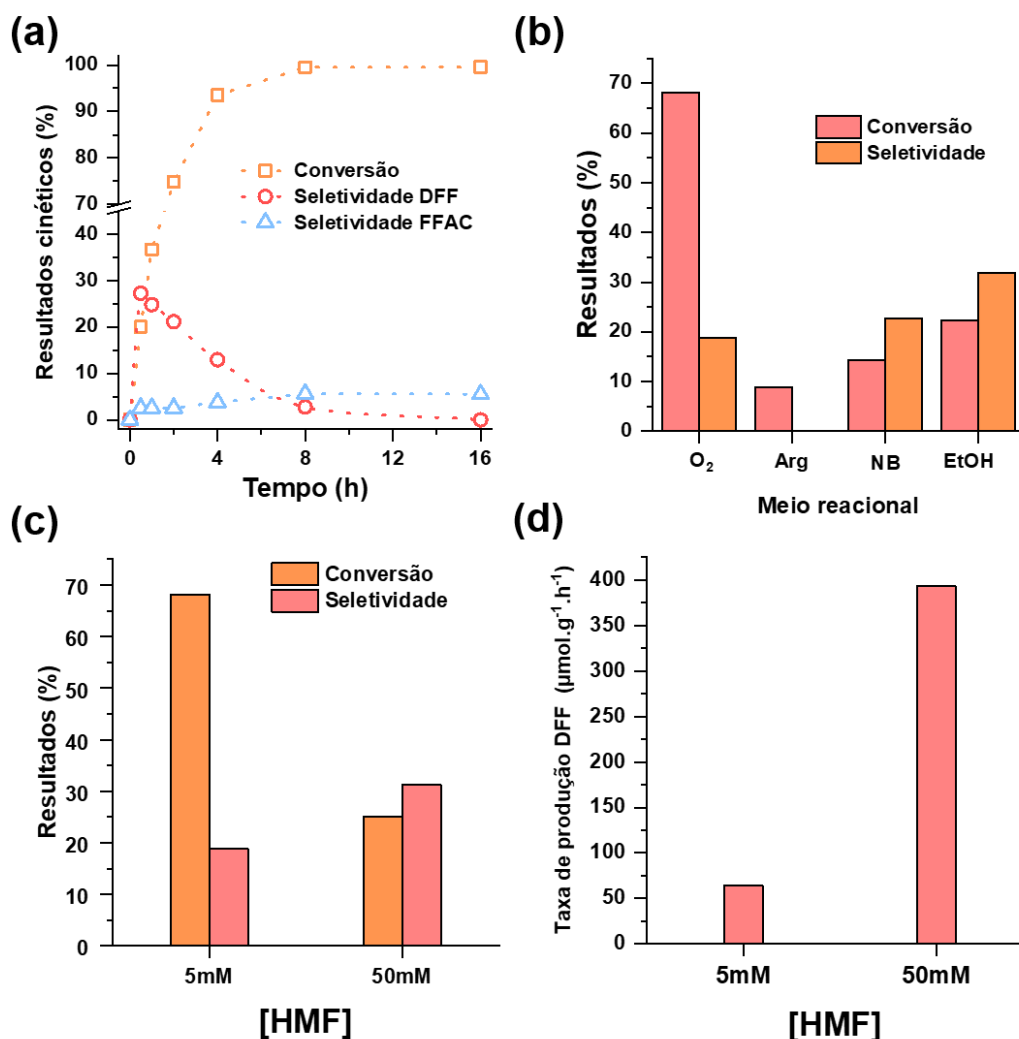


Figura B6. (a) Curvas cinéticas da conversão fotocatalítica do HMF à DFF e FFAC, (b) Avaliação da variação da performance em diferentes meios, Arg ao invés de O₂, NB em Arg como acceptor de elétrons e EtOH como doador de elétrons, (c) Resultados em 2h de reação em diferentes concentrações HMF (d) Taxa de produção normalizada pela massa em 2h de reação nas concentrações do ensaio anterior.

2.3.3. Investigação do mecanismo de reação

Para uma melhor compreensão do meio de reação, uma análise aprofundada foi realizada nos dados RPE. Uma comparação do incremento de sinal sob irradiação visível foi feita para PHI(Na) e PHI(Fe) na concentração 0,1 %, Figura B7 (a), (b), respectivamente. Essa comparação foi feita de forma semelhante à da seção passada subtraindo o sinal inicial. Como todos os sinais são normalizados e possuem largura de linha pico a pico, foi feita uma comparação direta em relação às intensidades. Os sinais observados na Figura B7 (a) e (b) possuem $g = 2,004$, o mesmo sinal intrínseco observado para nitretos de carbono, ou seja, estão relacionados com o aumento da densidade eletrônica no sistema semiconductor conjugado durante a iluminação²⁵³. Entre os fotocatalisadores, o PHI(Fe) 0,1% apresentou a resposta mais

rápida à luz e manteve a intensidade bastante estável durante seu estado estacionário de acumulação de elétrons. Avaliando o aprisionamento de elétrons acumulados nos fotocatalisadores após desligar a luz, a partir de 10 minutos, uma informação interessante foi extraída pela normalização do sinal. Na Figura B7 (c) a queda na intensidade do sinal para PHI(Fe) 0,1% é mais acentuada, sendo que ao final da medição, 10 minutos no escuro após a etapa de radiação, todos os elétrons acumulados são consumidos, enquanto o PHI(Na) ainda possui alguns em sua estrutura. A dispersão do Fe nas amostras de 0,1%, 1% e 2% (m/m) foram obtidas analisando uma em uma faixa maior de campo magnético, Figura B7 (d). Uma intensa interação ferromagnética de longa ordem surgiu quando a quantidade de Fe passou de 0,1% para 1%, que ainda aumenta até 2%. Este fato evidencia a formação de clusters nas concentrações 1 e 2 % e suporta fortemente a hipótese de que PHI(Fe) 0.1% tem sítios de Fe^{3+} altamente dispersos ou até isolados no sólido, e que eles são responsável pelo melhor desempenho na fotocatalise.

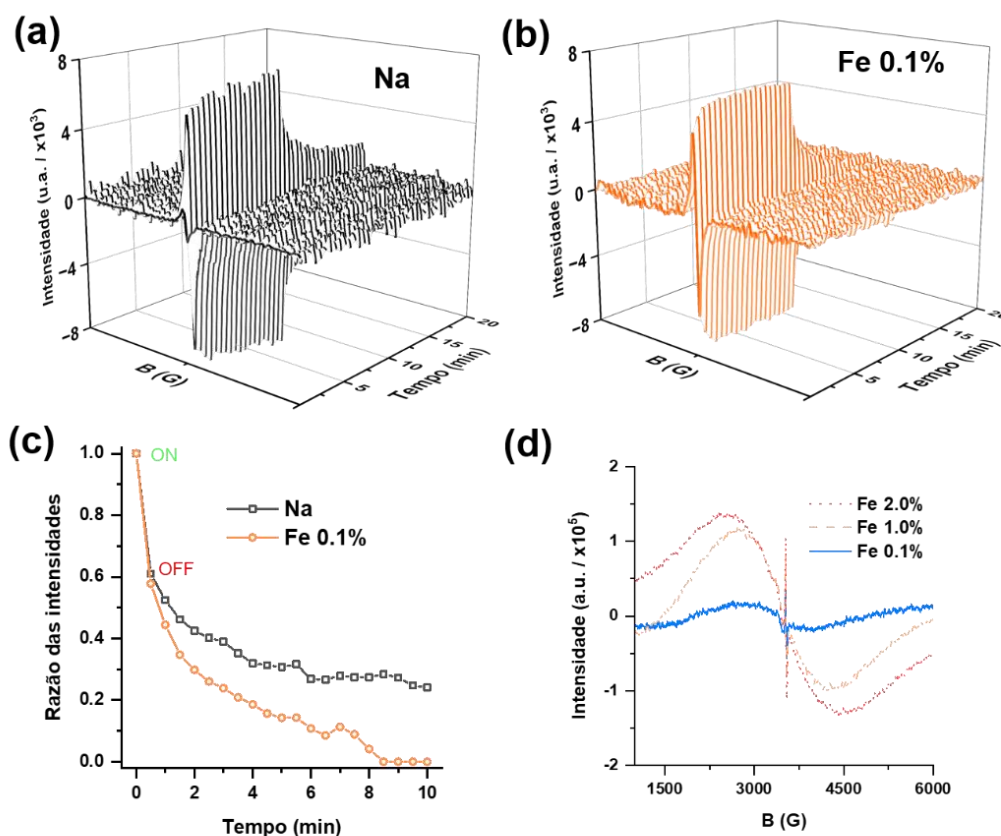


Figura B7. (a) Espectros de RPE resolvido no tempo para PHI(Na) e (b) PHI(Fe) 0.1% adquiridos em 10 min de iluminação e 10 minutos no escuro (após iluminação) (c) razão entre as intensidade dos espectros no escuro pelo último espectro obtido durante iluminação, ao longo do tempo (d) espectros de RPE numa ampla faixa de campo magnético das PHI contendo Fe em diferentes concentrações.

Testes usando a metodologia de armadilha de spin foram realizados para investigar a natureza radicalar do sistema estudado. Quando as suspensões de PHI(Na) e PHI(Fe) foram submetidas à irradiação na solução saturada de O₂ de HMF (5mM), ambas produziram adutos de spin com DMPO, Figura B8 (a). Por meio de simulações, Figura B8 (b), foi possível identificar dois adutos distintos, gerados pela captura dos radicais hidroxila (\bullet OH) e hidroperoxila (\bullet OOH)¹⁶³. No entanto, observando os espectros sobrepostos na Figura B8 (a), que foram registrados no mesmo tempo de irradiação, os sinais dos adutos hidroxila são mais intensa em PHI(Fe) 0,1% do que PHI(Na), e o oposto ocorre para o hidroperoxila. Levando em conta esta informação, junto com a diferença no perfil de decaimento no sinal RPE no escuro da Figura B7 (c), deduz-se que os elétrons estão sendo aprisionados nos sítios Fe³⁺, reduzindo-o a Fe²⁺, e uma reação do tipo Fenton está ocorrendo na superfície do fotocatalisador, ou seja, há mineralização do HMF e seus derivados em tempos longos de reação. Essa observação corrobora os resultados de seletividade muito baixa para DFF e FFAC observados na seção de fotocátalise. O resultado de armadilha de spin também consistente com os obtidos nas reações adicionando EtOH ou NB, em ambos os casos os valores de seletividade aumentaram devido à redução das espécies reativas de oxigênio. Quando se adiciona NB o O₂ não é reduzido à H₂O₂ e não há a formação de radicais hidroxila. Por outro lado, o EtOH e seus radicais reagem com as espécies reativas de oxigênio reduzindo a superoxidação do HMF e produtos. Por mais que esses testes adicionais mostraram que aumentam a seletividade do HMF, ao mesmo tempo sua conversão diminui, conseqüentemente reduzindo a produção de DFF.

Para a suspensão aquosa (contendo HMF) na ausência de O₂, nenhum aduto de spin DMPO foi detectado, apenas uma linha fina e intensa apareceu, Figura B8 (c), assim que o sistema foi irradiado, devido ao aumento da concentração de elétrons acumulados. Quando acetonitrila é usado em vez de água, é possível observar as seis linhas de transição do aduto DMPO-HMF sobrepostas com o sinal paramagnético do nitreto de carbono, Figura B8 (d). A não detecção de adutos de DMPO sugere que a oxidação do HMF segue um caminho diferente em cada solvente, podendo o intermediário em meio aquoso ser um radical alcóxido ao invés de radical de carbono, como observado na acetonitrila, pois é relatado para nitronas uma certa instabilidade desse tipo de aduto oxigenado²⁸¹.

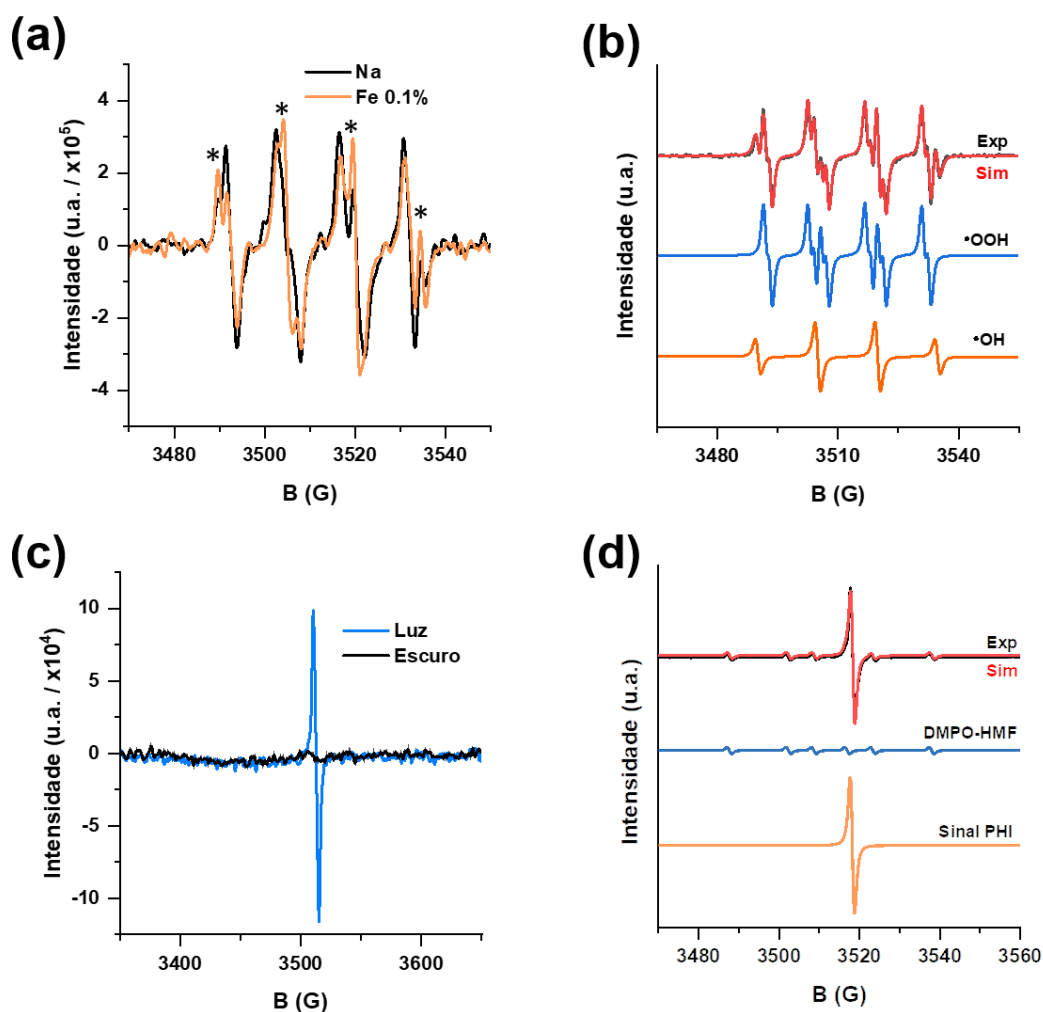


Figura B8. (a) Ensaios de armadilha de spin usando DMPO em solução aquosa de HMF para PHI(Na) e PHI(Fe) 0.1%, (b) Simulação dos espectros experimentais obtidos dos testes de armadilha de spin (c) teste de armadilha de spin em meio aquoso em atmosfera de argônio (d) sinais experimentais e simulados dos testes de armadilha de spin obtidos em acetonitrila.

2.4. Conclusão

Nessa seção materiais fotocatalisadores baseados em nitretos de carbono do tipo PHI foram sintetizados utilizando o método de troca catiônica. Os dados de conversão fotocatalítica do HMF à DFF mostraram que a presença do metal de transição adicionado (Fe, Co, Ni e Cu) é essencial para melhorar a performance do PHI. Entre os metais inseridos na estrutura, o Fe mostrou a melhor performance seguido do Ni, que alcançaram valores de rendimento de 12,8% e 11,5%, respectivamente. Aumentando a concentração de ambos os metais no fotocatalisador (1% e 2%) não foi observada um aumento no rendimento da reação, sugerindo a efetividade dos sítios mais dispersos. Como o Fe na concentração de 0,1% foi o melhor metal para a reação, reações adicionais foram estudadas. O estudo de solventes revelou que nenhum solvente

orgânico é melhor que a água e diferentes valores de pH para a água não influencia significativamente na reação. As curvas cinéticas revelaram que há uma superoxidação do HMF e seus produtos e ao adicionar agentes que controlam das espécies reativas de oxigênio (EtOH e NB) é possível aumentar a seletividade do meio reacional. Aumentando a quantidade de HMF no meio reacional (10x) há uma queda na superoxidação, obtendo a maior taxa de produção de DFF em meio aquoso da literatura até então. Espectros de RPE do PHI(Fe) em diferentes concentrações do metal mostraram que a medida que aumenta o Fe na amostra há um aumento significativo na formação de clusteres (interação ferromagnética observada). Medidas ao longo do tempo dos sólidos revelaram que os elétrons no caso do PHI(Fe) 0,1% são aprisionados bem mais rapidamente que no caso do PHI(Na), indicando a redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} . Essa hipótese é ainda mais reforçada quando os ensaios de armadilha de spin mostraram que PHI(Fe) 0.1% produz radicais $\bullet OH$ que PHI(Na), sugerindo um mecanismo do tipo Fenton e a consequente mineralização dos compostos orgânicos do meio. Os ensaios de armadilha de spin em atmosfera de Ar mostraram que não há a formação adutos de spin estáveis em meio aquoso, somente em acetonitrila (radical localizado no carbono α -hidroxila), apontando uma possível a formação de um intermediário alcóxido na conversão de HMF para DFF.

APÊNDICE III - PRODUÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA OBTIDAS AO LONGO DO DOUTORADO.

1. Artigos publicados como 1º autor

1. José B.G. Filho, Gustavo H.M. Gomes, Ingrid F. Silva, Regiane D.F. Rios, Henrique F.V. Victória, Klaus Krambrock, Marcio C. Pereira, Luiz C.A. Oliveira, Photocatalytic reduction of levulinic acid using thermally modified niobic acid, *Chemical Engineering Journal*, 2022.

2. José B.G. Filho, Carlos G.O. Bruziquesi, Regiane D.F. Rios, Alexandre A. Castro, Henrique F.V. Victória, Klaus Krambrock, Alexandra A.P. Mansur, Herman S. Mansur c, Ruben D. Siniterra, Teodorico C. Ramalho, Márcio C. Pereira, Luiz C.A. Oliveira. Selective visible-light-driven toxicity breakdown of nerve agent simulant methyl paraoxon over a photoactive nanofabric, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021.

3. José B.G. Filho, Regiane D.F. Rios, Carlos G.O. Bruziquesi, Daniele C. Ferreira, Henrique F.V. Victória, Klaus Krambrock, Márcio C. Pereira, Luiz C.A. Oliveira, A promising approach to transform levulinic acid into γ -valerolactone using niobic acid photocatalyst and the accumulated electron transfer technique, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021.

2. Artigos publicados durante o período do doutorado em colaboração com outros pesquisadores

1. Marcos A. R. da Silva, Nadezda V. Tarakina, José B. G. Filho, Carla S. Cunha, Guilherme F. S. R. Rocha, Gabriel A. A. Diab, Rômulo Augusto Ando, Oleksandr Savateev, Iker Agirrezabal-Telleria, Ingrid F. Silva, Sara Stolfi, Paolo Ghigna, Maurizio Fagnoni, Davide Ravelli, Piero Torelli, Luca Braglia, Ivo F. Teixeira, Single-Atoms on Crystalline Carbon Nitrides for Selective C–H Photooxidation: A Bridge to Achieve Homogeneous Pathways in Heterogeneous Materials, *Advanced Materials*, 2023.

2. Andrea Rogolino, José B. G. Filho, Lorena Fritsch, José D. Ardisson, Marcos A. R. da Silva, Gabriel Ali Atta Diab, Ingrid Fernandes Silva, Carlos André Ferreira Moraes, Moacir Rossi Forim, Matthias Bauer, Thomas D. Kühne, Markus Antonietti, and Ivo F. Teixeira, Direct Synthesis of Acetone by Aerobic Propane Oxidation Promoted by Photoactive Iron(III) Chloride under Mild Conditions, *ACS Catalysis*, 2023.

3. Joelma R. C. Souza, Juliana A. Torres, Lucas S. Ribeiro, Jose B. G. Filho, Fabiana L. Santos, Nicholas Malgioglio, Luiz Fernando Gorup, Alexandre H. Pinto, André E. Nogueira, The Facile Microwave-Assisted Coprecipitation Route to Obtain Polyoxoniobate ($\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$) Nanorods Modified with Copper for CO_2 Photoreduction, *AppliedChem*, 2023.
4. Luiz Oliveira, Márcio Pereira, Ana Pacheli Heitman, José Filho, Cinthia Oliveira, Maria Ziolk, Niobium: The Focus on Catalytic Application in the Conversion of Biomass and Biomass Derivatives, *Molecules*, 2023.
5. Himad Ahmed Alcamand, Henrique dos Santos Oliveira, José Balena Gabriel, Luiz Carlos de Oliveira, Pedro L. Gastelois, Manuel Houmard, Eduardo H.M. Nunes, Synthesis, characterization, and use of nanocast LaMnO_3 perovskites in the catalytic production of imine by the gas-phase oxidative coupling of benzyl alcohol to aniline, *Catalysis Communications*, 2023.
6. Gustavo H.M. Gomes, José B. Gabriel, Carlos G.O. Bruziquesi, Henrique V. Victoria, Klaus Krambrock, Luiz C.A. Oliveira, Nelcy D.S. Mohallem, The role of oxygen vacancies in $\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$ nanoparticles for the photoconversion of glycerol into solketal, *Ceramics International*, 2023.
7. Gustavo H.M. Gomes, Sunday J. Olusegun, José Balena Gabriel, Rayssa C.V. Costa, Nelcy D.S. Mohallem, The role of crystalline Nb_2O_5 nanoparticles for enhanced dye adsorption and photodegradation, *Ceramics International*, 2023.
8. Rodrigo L. Lavall, Pedro S.C. de Oliveira, Paulo F.R. Ortega, João P.C. Trigueiro, José B. Gabriel, Ana P. Heitmann, Poliane Chagas, Cinthia C. Oliveira, Luiz C.A. Oliveira, An unprecedented hybrid polyoxometalate based on niobium oligomers: A notable application as redox supercapacitor electrode, *Chemical Engineering Journal*, 2023.
9. Carlos G.O. Bruziquesi, José B.G. Filho, Henrique F.V. Victoria, Klaus Krambrock, Herman S. Mansur, Alexandra A.P. Mansur, Poliane Chagas, Adilson C. Silva, Luiz C.A. Oliveira, Synthesis of a highly active Nb_2O_5 for 1,2-cyclohexanediol production, *Catalysis Communications*, 2022.

10. Marcos A. R. da Silva, Jéssica C. Gil, Nadezda V. Tarakina, Gelson T. S. T. Silva, José B. G. Filho, Klaus Krambrock, Markus Antonietti, Caue Ribeiro, Ivo F. Teixeira, Selective methane photooxidation into methanol under mild conditions promoted by highly dispersed Cu atoms on crystalline carbon nitrides, *Chemical Communications*, 2022.
11. Henrique F.V. Victória, Daniele C. Ferreira, José B.G. Filho, Dayse C.S. Martins, Maurício V.B. Pinheiro, Gustavo de A.M. Sáfar, Klaus Krambrock, Detection of singlet oxygen by EPR: The instability of the nitroxyl radicals, *Free Radical Biology and Medicine*, 2022.
12. Himad Alcamand, Henrique Oliveira, José Gabriel, Carlos Bruziquesi, Luiz Oliveira, Bruno Gonçalves, Henrique Victória, Klaus Krambrock, Manuel Houmard, Eduardo Nunes, Environmentally friendly synthesis of imine using LaMnO₃ as a catalyst under continuous flow conditions, *Materials Letters*, 2022.
13. Fernanda Cristina Fraga, Daniela Gier Della Rocca, Humberto Jorge José, Henrique F.V. Victória, José Balena Gabriel Filho, Klaus Krambrock, Enrique Rodríguez-Castellón, Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, Evaluation of reactive oxygen species and photocatalytic degradation of ethylene using β -Ag₂MoO₄/g-C₃N₄ composites, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2022.
14. Márcio José da Silva, Diego Morais Chaves, Sukarno Olavo ferreira, Rene Chagas da Silva, Jose Balena Gabriel Filho, Carlos Giovanni Oliveira Bruziquesi, Abdulrahman A. Al-Rabiah, Impacts of Sn(II) doping on the Keggin heteropolyacid-catalyzed etherification of glycerol with tert-butyl alcohol, *Chemical Engineering Science*, 2022.
15. José B. Gabriel, Victor Oliveira, Talita Evelyn de Souza, Izabela Padula, Luiz C. A. Oliveira, Leandro V. A. Gurgel, Bruno Eduardo. L. Baêta, and Adilson C. Silva, New Approach to Dehydration of Xylose to 2-Furfuraldehyde Using a Mesoporous Niobium-Based Catalyst, *ACS Omega*, 2020.
16. Victor L. Oliveira, André L. D. Lima, José B. Gabriel, Marcio C. Pereira, Thainá Stefanie Ferreira Souza, José Domingos Ardisson, Alan R. T. Machado, Adilson C. Silva, Enhanced Photocatalytic Activity of TiO₂/ γ -Fe₂O₃ by Using H₂O₂ as an Electron Acceptor Under Visible Light Radiation, *Water, Air, & Soil Pollution*, 2020.

18. Oscar Fernando Herrera Adarme, Bruno Eduardo Lobo Baêta, Jose Balena Gabriel Filho, Leandro Vinícius Alves Gurgel, Sérgio Francisco de Aquino, Use of anaerobic co-digestion as an alternative to add value to sugarcane biorefinery wastes, Bioresource Technology, 2019.

19. Carlos G. O. Bruziquesi, José Balena Gabriel, Márcio César Pereira, Adilson C. Silva, Luiz C. A. Oliveira. NIÓBIO: UM ELEMENTO QUÍMICO ESTRATÉGICO PARA O BRASIL, Quim. Nova, 2019.

3. Patentes depositadas

LAVALL, R. L.; OLIVEIRA, L. C. A.; OLIVEIRA, C. C.; ORTEGA, P. F. R.; TRIGUEIRO, J. P. C.; OLIVEIRA, P. S. C.; CHAGAS, P.; BALENA, JOSE

Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020210185589, título: "ELETRODOS BASEADOS EM NIÓBIO OLIGOMÉRICO E CORANTE ORGÂNICO, PROCESSO DE OBTENÇÃO E USOS", Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 17/09/2021