

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto de Ciências Exatas

Programa de Pós-graduação em Química

Carlos Giovani Oliveira Bruziquesi

**SÍNTESE DE NOVOS CATALISADORES A BASE DE NIÓBIO PARA OXIDAÇÃO
DE MOLÉCULAS INDUSTRIALMENTE ATRATIVAS**

Belo Horizonte

2023

UFMG/ICEX/DQ.1552

T.707

Carlos Giovani Oliveira Bruziquesi

**SÍNTESE DE NOVOS CATALISADORES A BASE DE NIÓBIO PARA OXIDAÇÃO
DE MOLÉCULAS INDUSTRIALMENTE ATRATIVAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências-Química.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos Alves de Oliveira

Coorientador: Prof. Dr. Adilson Cândido da Silva.

Belo Horizonte

2023

Ficha Catalográfica

B914s
2023
T Bruziquesi, Carlos Giovanni Oliveira.
Síntese de novos catalisadores a base de nióbio para oxidação de moléculas industrialmente atrativas [manuscrito] / Carlos Giovanni Oliveira Bruziquesi. 2023.
90 f. : il., gráf., tabs.

Orientador: Luiz Carlos Alves de Oliveira.
Coorientador: Adilson Cândido da Silva.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.
Bibliografia: f. 78-86.
Apêndice: f. 87-90.

1. Físico-química – Teses. 2. Síntese – Teses. 3. Catalise heterogênea – Teses. 4. Oxidação – Teses. 5. Catalisadores de metais de transição – Teses. 6. Compostos de nióbio – Teses. 7. Indústria química – Teses. 8. Peróxidos – Teses. I. Oliveira, Luiz Carlos Alves de, Orientador. II. Silva, Adilson Cândido da, Coorientador. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



"Síntese de Novos Catalisadores a Base de Nióbio para Oxidação de Moléculas Industrialmente Atrativas"

Carlos Giovani Oliveira Bruziquesi

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Adilson Candido da Silva – Coorientador

UFOP

Prof. Humberto Vieira Fajardo
UFOP

Prof. João Guilherme Rocha Poço
FEI

Profa. Ana Paula de Carvalho Teixeira
UFMG

Profa. Hállen Daniel Rezende Calado
UFMG

Belo Horizonte, 07 de julho de 2023.



Documento assinado eletronicamente por **Adilson Candido da Silva**, **Usuário Externo**, em 07/07/2023, às 16:58, 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 **Ana Paula de Carvalho Teixeira**, **Professora do Magistério Superior**, em 10/07/2023, às 09:05, 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 **Humberto Vieira Fajardo**, **Usuário Externo**, em 12/07/2023, 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 **Hallen Daniel Rezende Calado**, **Professora do Magistério Superior**, em 18/07/2023, às 08:02, 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 **João Guilherme Rocha Poço**, **Usuário Externo**, em 18/07/2023, às 19:04, 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 **2445671** e o código CRC **2AE1BBCA**.

Dedico este trabalho aos meus pais Giovani e Fátima, às minhas irmãs Cristina e Patrícia e à minha esposa Anna Theresa.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer esse trabalho à CAPES e CNPQ pelo apoio financeiro;

Ao Centro de Microscopia da UFMG pelas análises de Microscopias Eletrônica;

À turma do laboratório 153/147 pelos ótimos anos de convivência;

Aos orientadores Prof. Luiz Carlos, Márcio Pereira e Prof. Adilson Cândido pelos ensinamentos e amizade;

Ao prof. Márcio José da Silva pela amizade e colaborações proveitosas;

Aos colegas do LNnano pelas colaborações e parcerias;

Em especial, agradeço aos meus pais Giovani (eternamente presente em nossa memória) e Fátima. À minha avó Judite, minhas irmãs Cristina e Patrícia pelo incentivo;

Aos meus amigos construídos ao longo desses anos como José Balena, Daniel Batalha, Himad, Rodolfo, Soneca, Ederson, Fernando, Poli e tantos outros;

À minha esposa, Anna Theresa, pela paciência para comigo nos momentos mais estressantes e difíceis da vida;

À minha querida enteada, Sarah Bomfim, pelos momentos de alegria e descontração;

Aos meus amigos Alexandre Bomfim, Luiz Gustavo Bomfim e Lindaura Moreira pela amizade e companheirismo;

Aos meus primos Rafael e Denys, meus tios Wellington e Danizete Bruziquesi;

Ao departamento de Química, aos professores, técnicos e tantas pessoas que estiveram presentes em minha vida...

recebam meu MUITO OBRIGADO!

RESUMO

Um novo composto de nióbio contendo grupos peroxo de superfície foi obtido após o tratamento com peróxido de hidrogênio. Espalhamento Raman e espectroscopias de absorção FTIR e medições de refletância difusa confirmaram a presença de grupos peroxo. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ evidenciaram uma mudança drástica na área superficial específica após tratamento com peróxido de hidrogênio, de 195 m²/g para 4 m²/g. Em termos de atividade catalítica, a oxidação do ciclohexeno atingiu considerável seletividade para ciclohexen-1-ona (45% para 6 h de reação a 70 °C) em fase líquida utilizando H₂O₂ como oxidante. A distribuição do produto e a porcentagem de conversão foram dependentes do oxidante utilizado (H₂O₂, ozônio e tércio butil hidroperóxido). A seletividade do novo material se deve à presença de grupos peroxo na superfície causados pelo tratamento com H₂O₂, reduzindo sua acidez e área específica. Um estudo subsequente foi realizado com o objetivo de inserir metais de transição na estrutura de um material inédito, o L-AmNbO. Os materiais Fe-AmNbO, Co-AmNbO e Mn-AmNbO foram testados na oxidação do ciclohexeno e do azo corante Vermelho do Congo, com significativas taxas de descoloração conversão do ciclohexeno para Fe-AmNbO.

Palavras-chave: ciclohexeno; compostos de nióbio; oxidação alílica.

ABSTRACT

A new niobium compound containing surface peroxy groups was obtained after treatment with hydrogen peroxide. Raman scattering and FTIR absorption spectroscopy and diffuse reflectance measurements confirm the presence of peroxy groups. N₂ adsorption/desorption isotherms showed a drastic change in the specific surface area after treatment with hydrogen peroxide, from 195 m²/g to 4 m²/g. In terms of catalytic activity, cyclohexene oxidation reached considerable selectivity for cyclohexene-1-one (45% for 6 h of reaction at 70 °C) in the liquid phase using H₂O₂ as oxidant. Product distribution and percentage conversion were dependent on the oxidant used (H₂O₂, oxone, and T-BHP). The selectivity of the new material is due to the presence of peroxy groups on the surface caused by the treatment with H₂O₂, reducing its acidity and specific area. A subsequent study was carried out to insert transition metals in the structure of L-AmNbO. The Fe-AmNbO, Co-AmNbO, and Mn-AmNbO materials were tested in the oxidation of cyclohexene and Congo Red azo dye, with significant discoloration and conversion rates to Fe-AmNbO.

Keywords: cyclohexene; niobium compounds; allylic oxidation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Estruturas presentes em Nb ₂ O ₅ . Adaptado de (NOWAK; ZIOLEK, 1999)	19
Figura 2. Esquema representativo do polimorfismo do Nb ₂ O ₅ , adaptado de (NOWAK; ZIOLEK, 1999).	20
Figura 3. Esquema representando a geração de espécies peroxo na superfície da nióbia e a oxidação de uma molécula orgânica hipotética (R) pelo consumo destas mesmas espécies peroxo. Adaptado de (SILVA et al., 2011).	22
Figura 4. Estrutura do NbP.nH ₂ O no plano ac. (NOWAK; ZIOLEK, 1999)	25
Figura 5. Fluxograma de preparo dos catalisadores partindo da nióbia bruta (ácido nióbico).	28
Figura 6. Imagem dos catalisadores preparados: AmNbO (Nióbia bruta), T-AmNbO (Nióbia tratada com H ₂ O ₂ 50 % V/V), cluster de nióbio formado (nanogel) e o composto de nióbio liofilizado (L-AmNbO).....	29
Figura 7. Coloração dos géis em função do tempo: (a) após 30 minutos de repouso, (b) 48h a 50 °C, seco em estufa, (c) após 24 horas em secagem na placa de Petri, (d) após 48 horas em secagem na placa de Petri (e) após macerado.	31
Figura 8. (a) Difratomogramas para as amostras AmNbO, T-AmNbO e L-AmNbO. (b) Espectros de UV-Vis para os materiais AmNbO, T-AmNbO e L-AmNbO.....	39
Figura 9. Espectro de absorção UV-vis para os materiais Fe-AmNbO, AmNbO, Co-AmNbO e Mn-AmNbO.....	40
Figura 10. Difratomogramas para os catalisadores Fe-AmNbO, Co-AmNbO e Mn-AmNbO.....	41
Figura 11. Difratomogramas do fosfato de nióbio bruto (AmNbP) e tratado com H ₂ O ₂ 50% V/V (T-AmNbP).	42
Figura 12. (a) Isotermas de adsorção/dessorção e (b) curvas de distribuição de diâmetros de poros para AmNbO, T-AmNbO e L-AmNbO.....	43
Figura 13. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ a 77 K, valores de área específica calculados pelo método BET (A) e distribuição do diâmetro tamanho de poros determinado pelo método DFT para AmNbP e T-AmNbP (B).....	45
Figura 14. Espectros de absorção na região do infravermelho para piridina quimissorvida sobre os sítios ácidos do tipo Brønsted e Lewis apresentados para todos os materiais (AmNbO, T-AmNbO e L-AmNbO).....	46
Figura 15. Espectro de infravermelho (IR-TF) para o fosfato de nióbio bruto (AmNbP) e após o tratamento com H ₂ O ₂ 50% V/V (T-AmNbP).	47
Figura 16. Espectro infravermelho dos catalisadores AmNbP e T-AmNbP após a quimissorção de piridina.	48
Figura 17. Perfil TPD-NH ₃ dos catalisadores ácido nióbico (AmNbO) e fosfato de nióbio (AmNbP)....	49
Figura 18. Imagens de micrografias eletrônicas de varredura (6a, 6b e 6c) e de transmissão (6d, 6e e 6f) para os catalisadores AmNbO, T-AmNbO e L-AmNbO, respectivamente.	50
Figura 19. Micrografias eletrônica de varredura para os materiais Fe-AmNbO, Mn-AmNbO e Co-AmNbO.....	50
Figura 20. Micrografias eletrônica de transmissão para os materiais Fe-AmNbO, Mn-AmNbO e Co-AmNbO.....	51
Figura 21. Micrografias eletrônicas de varredura de (a) AmNbO (escala de 200 μm); (b) T-AmNbO (escala de 200 μm); (c) AmNbP (escala de 100 μm); (d) T-AmNbP (escala de 100 μm).	52
Figura 22. Gráfico de espectro Raman dos materiais AmNbO, T-AmNbO e L-AmNbO.	53
Figura 23. Gráfico de espalhamento Raman dos materiais Mn-AmNbO, Co-AmNbO e Fe-AmNbO.	54
Figura 24. Perfil Raman para os catalisadores a base de fosfato de nióbio, AmNbP e T-AmNbP.....	55

Figura 25. Espectros XPS de nível caroço para Nb 3d referente as amostras AmNbO, T-AmNbO e L-AmNbO.....	56
Figura 26. Espectros XPS de nível caroço para O 1s das amostras AmNbO, T-AmNbO and L-AmNbO.....	57
Figura 27. Espectros de EPR para AmNbO, T-AmNbO e L-AmNbO medidas a temperatura ambiente.	58
Figura 28. Espectro de EPR para os materiais Fe-AmNbO, Co-AmNbO e Mn-AmNbO.	59
Figura 29. Potenciais Zeta dos coloides para AmNbO, T-AmNbO, e L-AmNbO em função do pH. ...	60
Figura 30. Curva de remoção versus tempo para os catalisadores AmNbO, T-AmNbO e L-AmNbO a temperatura ambiente, H ₂ O ₂ 50% V/V e 15 mg de cada catalisador. (b) Curva de teste de lixiviação passados 30 minutos.	61
Figura 31. Espectro de massa da solução padrão de Vermelho do Congo (50 ppm), após a reação de 1h (AmNbO, T-AmNbO e L-AmNbO).	62
Figura 32. Proposta de sequência de reações para oxidação do Vermelho do Congo em meio aquoso utilizando catálise heterogênea.	63
Figura 33. Curvas ln[c]/t/[c]0 versus tempo para (a) AmNbO, T-AmNbO e L-AmNbO.	64
Figura 34. Cinética de descoloração do Vermelho do Congo (25 ppm) para os materiais Fe-AmNbO, Co-AmNbO e Mn-AmNbO.....	65
Figura 35. (a) Conversão do ciclohexeno na presença dos catalisadores de nióbio (AmNbO, T-AmNbO e L-AmNbO) após 24 horas de reação e utilizando diferentes oxidantes (H ₂ O ₂ , KHSO ₃ e T-BHP) a 0,67 mol. L ⁻¹ . (b) Conversão do ciclohexeno na presença do catalisador de nióbio (AmNbO, T-AmNbO e L-AmNbO) em diferentes tempos reacionais e usando peróxido de hidrogênio como oxidante ^a	66
Figura 36. Valores de seletividade e conversão das reações de oxidação do ciclohexeno com peróxido de hidrogênio utilizando os catalisadores AmNbO, T-AmNbO e L-AmNbO em 12 horas de reação. .	67
Figura 37. (a) Espectros de absorção UV-Vis para todos os catalisadores, incluindo o material de reuso. (b) Gráfico de oxidação do ciclohexeno sem oxidante (ciclo 1), catalisador fresco (ciclo 2) e teste de reuso (ciclo 3).....	69
Figura 38. A) Mecanismo proposto para oxidação do ciclohexeno como H ₂ O ₂ utilizando os catalisadores L-AmNbO e (B) AmNbO.....	70
Figura 39. (a) Reação de conversão do ciclohexeno pelos catalisadores Fe-AmNbO, L-AmNbO, Co-AmNbO e Mn-AmNbO em diferentes tempos ^a . (b) Teste de lixiviação para o Fe-AmNbO.	71
Figura 40. Propostas reacionais para os catalisadores Fe-AmNbO, Co-AmNbO e Mn-AmNbO.	72
Figura 41. Distribuição de produtos de oxidação do ciclohexeno para os catalisadores Fe-AmNbO, Co-AmNbO e Mn-AmNbO ^a	73
Figura 42. Reação de acetalização do furfuraldeído utilizando catalisadores comerciais virgens e tratados com H ₂ O ₂ ^a	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Área específica BET, tamanho médio do poro, volume médio do poro para AmNbO, T-AmNbO e L-AmNbO.....	43
Tabela 2. Constante aparente e R^2 para AmNbO, T-AmNbO e L-AmNbO.....	64
Tabela 3. Conversão, seletividade, rendimento e valores de conversão normalizados por área específica (CAES) referente a oxidação do ciclohexeno utilizando catalisadores de nióbio na presença de H_2O_2 ^a	68

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. REVISÃO DA LITERATURA	14
2.1. SÍNTESE E DO PREPARO DE CATALISADORES DE NIÓBIO, REAÇÕES DE OXIDAÇÃO E SUAS IMPORTÂNCIAS INDUSTRIAIS	14
2.2. O CICLOHEXENO E A CADEIA PRODUTIVA DA INDÚSTRIA QUÍMICA	16
2.3. APLICAÇÕES DO NIÓBIO NA CATÁLISE E EM OUTROS CAMPOS DE ESTUDO	18
2.4. O NIÓBIO APLICADO A OXIDAÇÃO DE CICLOHEXENO	25
3. MATERIAIS E METODOLOGIA	27
3.2. MODIFICAÇÃO DO ÓXIDO DE NIÓBIO COMERCIAL	27
3.3. SÍNTESE DOS CATALISADORES A BASE DE NIÓBIO MODIFICADOS COM Fe, Co e Mn	30
3.4. MODIFICAÇÃO DOS CATALISADORES A BASE DE FOSFATO DE NIÓBIO	32
3.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	32
3.6. ESTUDOS DE OXIDAÇÃO DO VERMELHO DO CONGO	35
3.7. ESTUDOS DE OXIDAÇÃO: CICLOHEXENO	37
3.7.1. TESTE DE REUSO DA REAÇÃO DO CICLOHEXENO	38
4. RESULTADOS	39
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	39
4.2. ESTUDOS DE OXIDAÇÃO	60
4.2.1. ESTUDO DE OXIDAÇÃO DO VERMELHO DO CONGO	60
4.2.2. ESTUDO DE OXIDAÇÃO DO CICLOHEXENO EM FASE LÍQUIDA	66
4.2.3. APLICAÇÃO: REAÇÃO DE ACETALIZAÇÃO DO FURFURALDEÍDO	74
5. CONCLUSÕES	76
REFERÊNCIAS	78
APÊNDICE – LISTA DE PUBLICAÇÕES	87

1. INTRODUÇÃO

Fibras de nylon, plastificantes, adiponitrila e lubrificantes sintéticos de baixa temperatura são exemplos de produtos fabricados utilizando como matéria-prima o ácido adípico (A.A). Esse ácido dicarboxílico alifático é obtido por dois processos atualmente adotados na indústria: (i) o processo Dupont e o (ii) o processo Asahi Kashi. No primeiro, o benzeno é hidrogenado a ciclohexeno, sendo em seguida oxidado para formação do óleo K.A, uma mistura de ciclohexanol e ciclohexanona. Nessa etapa, o próprio ar é utilizado como oxidante. O óleo K.A é convertido a ácido adípico utilizando o ácido nítrico como oxidante (HNO_3). Quanto ao segundo processo, Asahi Kashi, o benzeno é hidrogenado a ciclohexeno, e deste alqueno é produzido o ácido adípico. Para esses dois processos, embora sejam industrialmente adotados há anos, ambos possuem sérios problemas ambientais em virtude da liberação do N_2O , o óxido nitroso, sendo um dos principais agentes causadores do efeito estufa e pela formação da chuva ácida (GEBREMICHAEL et al., 2022; SATO; AOKI; NOYORI, 1998). Por ser uma molécula importante e de alta demanda global, aliado a sérios problemas ambientais causados pela emissão de óxido nitroso, esforços vêm sendo realizados por parte da comunidade científica para substituir a atual produção dessa molécula plataforma. Dentre os trabalhos encontrados, a oxidação do ciclohexeno e, adotando o H_2O_2 como oxidante, é o mais recorrente em virtude da extensa lista de catalisadores reportados (VYVER et al., 2013). Ainda assim, a busca por uma rota economicamente viável perdura por vários anos (GHOSH et al., 2014; LAPISARDI et al., 2004; WANG et al., 2016).

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. SÍNTESE E DO PREPARO DE CATALISADORES DE NIÓBIO, REAÇÕES DE OXIDAÇÃO E SUAS IMPORTÂNCIAS INDUSTRIAIS

Quanto aos catalisadores utilizados para oxidação de ciclohexeno, encontramos catalisadores homogêneos como H_2SO_4 , H_2WO_4 e H_3PO_4 . Em todos esses trabalhos utilizam o H_2O_2 como oxidante (GHOSH et al., 2014; NOYORI; AOKI; SATO, 2003). Por exemplo, o grupo de Noyori conseguiu realizar a síntese do ácido adípico partindo da oxidação do ciclohexeno em apenas uma etapa ao utilizar o tungstato de sódio. Além disso, sais de amônio quaternários foram utilizados como agentes transferidores de fase (SATO; AOKI; NOYORI,

1999). Em outros trabalhos é encontrado outro agente oxidante como o TBH (Tercio butil hidroperóxido) (LAPISARDI et al., 2004).

Catalisadores heterogêneos nas três últimas décadas vêm sendo adotados em virtude de sua facilidade de manuseio, separação e segurança se comparado aos catalisadores homogêneos (BATENI; ABLE, 2019; VERDOLIVA; SAVIANO; DE LUCA, 2019). No entanto, superfícies com diferentes sítios ativos, problemas quanto a dispersão de metais em diferentes suportes são as limitações recorrentes encontradas quando se trabalha com essa classe de catalisadores. Além disso, o preparo desses sólidos envolve parâmetros a serem controlados como estabilidade química e térmica, atividade catalítica e seletividade, reciclabilidade dentre outros critérios que devem ser atestados antes mesmo de serem industrialmente adotados.

Materiais compósitos podem ser definidos como uma junção de dois ou mais materiais com características físico-químicas distintas, mas que, ao serem misturados, proporcionam um efeito benéfico catalítico, eletroquímico ou mecânico (OGIN; BRØNDSTED; ZANGENBERG, 2016). Catalisadores compósitos de ácidos fosfo tungstico (do inglês *phosphotungstic acid*, PTA) formados pela junção de um polioxometalato, o ácido 12-tungstosfosfórico e TiO_2 foram preparados pelo método de impregnação sob aquecimento (LIU et al., 2021a). Resultados apontam que o tratamento térmico em 200-500 °C afeta significativamente a estrutura do compósito PTA por destruir sua estrutura Keggin do material (proveniente do ácido 12-tungstosfosfórico). Nos estudos de catálise, tal estrutura Keggin foi crítica para a oxidação do ciclohexeno a ácido adípico ao empregar o oxidante H_2O_2 . Além disso, a termo foto catálise foi investigada para o PTA mostrando-se eficiente para conversão do ciclohexeno a ácido adípico novamente. O efeito sinérgico foi observado em específico para o PTA- TiO_2 termicamente tratado a 200 °C, o que resultou em um rendimento catalítico próximo a 90 %. O mesmo grupo sintetizou um compósito $\text{WO}_3/\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ (duplamente coordenados em ponte) preparado por impregnação apresentando propriedades ácidas, foi investigado na produção de ácido adípico, apresentando conversão do ciclohexeno próxima a 95 % e seletividade a AA de 55 % (LIU et al., 2021b). Outro estudo que envolve o óxido de titânio adotado como suporte para cobre ($\text{Cu}|\text{TiO}_2$) e H_2O_2 como oxidante, mostra a produção do ácido adípico, levando a quase totalidade de conversão e uma seletividade de 95 % (SHAIKH et al., 2022).

Tendo como ponto de partida um subproduto agroindustrial, com a distinta vantagem de se tratar de uma fonte renovável, carvão ativado sintetizado a partir da casca de coco contendo diferentes percentuais mássicos de Fe^{3+} resultou em um material com propriedades

magnéticas de fácil separação após a reação. Em seu estudo para produzir ácido adípico, foi alcançado um rendimento próximo a 19 % utilizando acetonitrila como solvente e H₂O₂ como oxidante, respectivamente (FELIPE et al., 2020). Outros estudos reportam a adoção do ciclohexeno visando exclusivamente a síntese do ácido adípico (BOHSTRÖM; RICOLATTES; HOLMBERG, 2010; YAN et al., 2020).

2.2. O CICLOHEXENO E A CADEIA PRODUTIVA DA INDÚSTRIA QUÍMICA

Mas o ácido adípico não é a única molécula que movimenta a engrenagem nos estudos envolvendo a oxidação do ciclohexeno. A oxidação seletiva de hidrocarbonetos é uma via importante para a síntese de intermediários químicos importantes, com o objetivo de produzir moléculas com alto valor agregado, aditivos agrícolas e farmacêuticos. Sobretudo, muitos pesquisadores têm se dedicado à oxidação de olefinas, movimentando a pesquisa de materiais com aplicação catalítica. O progresso dos catalisadores eficazes na inserção seletiva de oxigênio por meio de certos doadores em condições reacionais brandas, como peróxido de hidrogênio, hidroperóxido de alquila dentre outros oxidantes, ainda continua sendo um desafio (ZHANG; TANG, 2016).

A oxidação do ciclohexeno é importante em uma vasta faixa de processos químicos. Por exemplo, a oxidação de alquenos leva a formação dos chamados 1,2-diois, α -hidro cetonas e compostos de 1,2-dicarbonil. Pode-se obter vários produtos economicamente interessantes partindo somente desse hidrocarboneto. Contudo, sua oxidação resulta em vários produtos, não havendo, portanto, seletividade (WU et al., 2020). A oxidação alílica é o termo adotado em reações orgânicas na qual a ligação δ - π é preservada; ocorrendo, assim, a reação no carbono adjacente à ligação dupla (C=C). Embora a oxidação C-H de hidrocarbonetos em geral seja limitada, a oxidação alílica é relativamente simples e exequível; isto porque espécies ativas geradas na posição alílica são estabilizadas pela dupla ligação (NAKAMURA MASAHISA, 2013). Esse tipo de reação também ocorre com o hidrocarboneto ciclohexeno.

O hidrocarboneto ciclohexeno é uma molécula pequena e simétrica, similar a muitos compostos de partida na síntese química, possui certa relevância industrial, participando ativamente nas sínteses dos principais produtos químicos C₆, como ácido adípico e caprolactona (NOWAK; ZIOLEK, 2005; SATO; AOKI; NOYORI, 1998). A oxidação alílica de alquenos permite a formação de um novo álcool ou mesmo uma função cetona, chamadas comumente de enonas. Essas moléculas são especiais por serem empregadas em vários setores químicos,

agroquímicos e farmacêuticos. Existem trabalhos que mostram a oxidação alílica do ciclohexeno utilizando metais de transição. Quando o oxidante utilizado é o O_2 , há a necessidade de uma ativação adicional utilizando de 5-10 % de H_2O_2 como iniciador radicalar ou mesmo empregando altas temperaturas (ETIM et al., 2023). Isto ocorre em virtude da elevada barreira de ativação que o oxigênio possui, estabilizado por efeito de ressonância (WU et al., 2021). Suportados em grafite expandido, um catalisador contendo cobre atingiu 99 % de conversão do ciclohexeno e apresentou 65 % de seletividade para a 2-ciclohexen-1-ona (ZHANG; TANG, 2016) por meio da oxidação aeróbica. Trabalhos semelhantes também foram feitos usando catalisadores a base de cobalto, obtendo entre 90-94 % de conversão e de 44 a 61 % de seletividade para o esse mesmo composto (DA SILVA; GONÇALVES; ROSSI, 2017; YIN et al., 2009).

Cátions de Ti^{+4}/Ti^{+3} presentes em aluminossilicatos mesoporosos têm sido utilizados para oxidação alílica do ciclohexeno (ligação C-H). Os materiais exibiram 100 % de conversão e 100 % de seletividade para o óleo K.A (ciclohexen-1-ol e ciclohexen-1-ona) a uma temperatura de 35 °C durante 30 minutos de reação (DIWAKAR et al., 2022). De maneira similar, titanossilicatos expandidos foram preparados partindo de precursores contendo boro e em seguida tratado com HNO_3 . Esse tratamento leva à expansão entre as lamelas. O mesmo material foi investigado na oxidação do ciclohexeno levando a formação de epóxidos com valores de conversão e seletividade, próximos a 26 e 70 %, respectivamente (TANG et al., 2021).

Carbocatálise é o termo adotado para o emprego de catalisadores que não possuem metais em sua composição e pode ser estudado na oxidação de moléculas orgânicas (NAVALON et al., 2014), como por exemplo, o óxido de grafite. Para este carbocatalisador que tem sido utilizado na oxidação do ciclohexeno, sugere-se que sua atividade catalítica seja intrinsecamente ligada à quantidade de átomos de oxigênio presentes na superfície. Óxido grafítico também favorece a oxidação alílica do ciclohexeno, levando a uma conversão de 50 %. Pequenas quantidades de óxido de ciclohexeno foram observadas, mas são hidrolisadas a 1,2-ciclohexanodiol. Segundo os autores (PATTISSON et al., 2020), óxido de grafite funciona como iniciadores sólidos, ativando a molécula de O_2 para que, assim, possam gerar espécies reativas de oxigênio.

Gama aluminas ($\gamma-Al_2O_3$) contendo Cu, Ce e Pd foram estudadas na oxidação do ciclohexeno, alcançando uma conversão de 61-84 % e tido como principais produtos o 2-ciclohexeno-1-ol, 2-ciclohexen-1-ona e trans-ciclohexeno-1,2-diol. O diferencial desses

materiais se deve ao método de preparo. O emprego do banho de ultrassom durante o preparo das amostras resultou em cristálitos de menores tamanhos, causando conseqüentemente um aumento na área específica e simultaneamente uma diminuição nos diâmetro e volume de poros quando comparados aos métodos tradicionais de preparo (KUTERASIŃSKI et al., 2022).

Matrizes organometálicas (MOF, *Metal Organic Frameworks*) representam uma recente classe de materiais microporosos e que possuem uma certa flexibilidade em sua estrutura, além de altos valores de áreas específicas. Quando comparados aos tradicionais óxidos metálicos, seus diâmetros de poros ajustáveis os tornam atrativos catalisadores heterogêneos, armazenadores de hidrogênio e também capturadores de dióxido de carbono (ALHUMAIMESS, 2020).

Preparado a temperatura ambiente, o catalisador MOF-74 como é chamado, de morfologia nano cristalina, foi investigado na oxidação aeróbica do ciclohexeno sem a necessidade de qualquer emprego de solvente (FLORES et al., 2022). Parâmetros como (i) mudança na ordem de adição de metais e (ii) tempo demandado para síntese foram considerados. Baseado nos comportamentos redox de metais como Mn, Co e Cu, o catalisador foi efetivo na oxidação aeróbica do ciclohexeno a 2-ciclohexen-1-ona (35% de conversão).

Outra matriz organometálica, $Ni_3(OABDC)_2(bipy)_3(H_2O)_6]_n(CH_3OH)_n(H_2O)_{4,5n}$, foi sintetizado pelo método hidrotérmico com a coordenação do ácido 3,5-dicarboxiacético e o ligante 4,4'-bipy com nitrato de níquel (II) (XIE et al., 2021). Em seu estudo catalítico, o ciclohexeno foi convertido (84 %) a ciclohexen-1-ona (seletividade próxima a 73 %). Um catalisador de propriedades bifuncionais foi preparado pela adição de ácido sulfônico (MIL-101-SO₃H). Íons Cr³⁺ e grupo sulfônico, sítios ativos desse MOF, promovem a oxidação do 3-hidroxi-peroxi-ciclohexeno (peroxo) e 2-ciclohexen-1-ona (SUN; GAO, 2020).

2.3. APLICAÇÕES DO NIÓBIO NA CATÁLISE E EM OUTROS CAMPOS DE ESTUDO

Recentemente há um esforço por parte da comunidade científica para explorar as diversas propriedades que o nióbio e seus compostos possuem. Na maioria das vezes utilizado na indústria metalúrgica, esse interessante elemento é encontrado no território nacional sob a forma de pirocloro e está presente entre 0,03-0,05 % em ligas metálicas. Seu principal uso é na metalurgia, por conferir leveza aos diferentes tipos de aço; possuir maior temperatura de resistência à oxidação, além de garantir maior maleabilidade às diversas ligas. Pequenas

quantidades de nióbio também são encontradas em componentes eletrônicos, como os niobatos cerâmicos, usados em capacitores. Curiosamente suas aplicações aparecem ainda na medicina, em materiais bioativos e também na fabricação de lentes, conferindo propriedades como alto índice de refração e constante dielétrica (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016; SATYA PRASAD; BALIGIDAD; GOKHALE, 2017). Ligas de nióbio também apresentam boa biocompatibilidade, estando presentes em instrumentos cirúrgicos.

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é um semicondutor do tipo n que possui valor de band gap entre 3,1 a 4,0 eV e apresenta ácidos de Brønsted e Lewis ($H_0 = -5,6$) (NOWAK; ZIOLEK, 1999). O Nb_2O_5 se apresenta com uma estrutura cristalina formada por octaedros de NbO_6 , podendo ser distorcido em variados graus. Existem várias fases encontradas em diferentes estruturas para os poliedros, como a hepta-coordenada (NbO_7) e octa-coordenada (NbO_8), todas elas ilustradas na Figura 1.

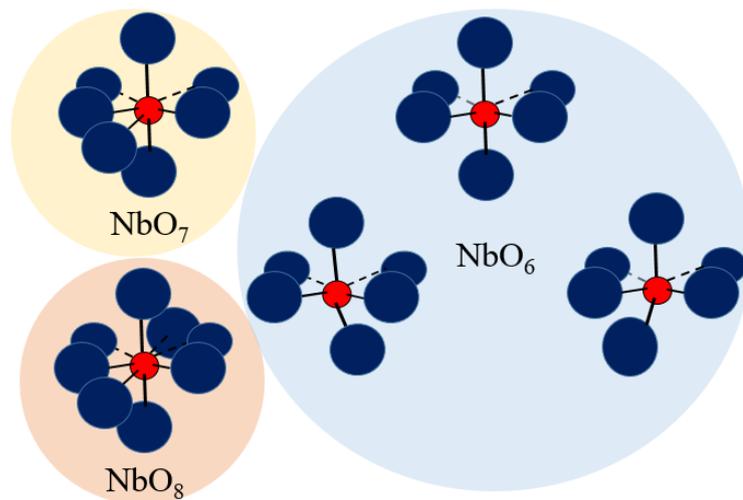


Figura 1. Estruturas presentes em Nb_2O_5 . Adaptado de (NOWAK; ZIOLEK, 1999)

É sabido que o Nb_2O_5 tem um particular polimorfismo (Figura 2). Por exemplo, a depender da temperatura, o pentóxido de nióbio possui três fases cristalográficas: T, M e H, todas inicialmente descritas por Brauer (BRAUER, 1941). Variações da fase T foram descobertas em 1955 e chamadas de TT, formada em temperaturas inferiores à fase T. Difractogramas de raios x permitiram inferir que as fases TT (pseudohexagonal) e T (ortorrômbica) possuem estruturas semelhantes, por possuírem planos de reflexão comum para ambas. Dito de outro modo, TT está presente em T., todavia, outros estudos mostram que a fase

TT é uma mera fase metaestável da T, porém de menor cristalinidade. A Figura 2 sumariza a descrição do polimorfismo do óxido de nióbio (V).

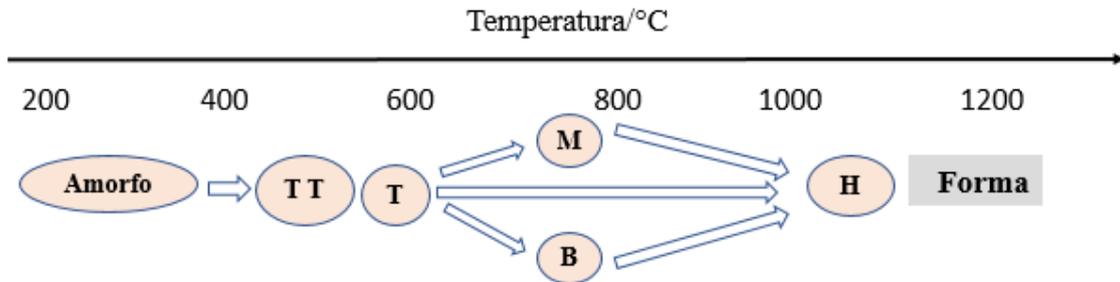


Figura 2. Esquema representativo do polimorfismo do Nb_2O_5 , adaptado de (NOWAK; ZIOLEK, 1999).

Mas, dentre essas estruturas exibidas referentes ao Nb_2O_5 cristalino, o material amorfo denominado de ácido nióbico foi o precursor deste trabalho; em virtude de sua alta acidez e um potencial para oxidar diversas moléculas orgânicas. A nióbia, como é comercialmente chamada, origina os outros materiais descritos nesse trabalho.

O pentóxido de nióbio hidratado, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, é amorfo, de aspecto branco, e sua composição varia a depender do conteúdo de água existente (SEN; SAHA; CHATTERJEE, 1981); que também depende do método de preparação e secagem. Existe um razoável número de publicações acerca da decomposição térmica da nióbia e os produtos dela gerados. Em uma delas (SEN; SAHA, 1982) afirma que esse óxido hidratado consiste do isopoliácido de nióbio de composição $\text{H}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}$. Quando aquecido, esse material perde água e forma hidratos, e em 1200 °C ocorre uma perda de oxigênio. Os esquemas a seguir mostram essa modificação composicional ao ser continuamente aquecido.

peróxido de hidrogênio reage com a superfície da nióbia hidratada. Em outras palavras, a nióbia sofre um tratamento oxidativo com H_2O_2 para consequente geração de peroxo niobatos, $(\text{Nb}(\text{O}_2)_4)^-$. Antes branco, o catalisador agora passa a ter uma distinta coloração amarela. Facilmente observável em um espectro UV-vis, essa espécie é responsável por promover a reação de oxidação do glicerol a ácido glicólico (ZIOLEK et al., 2015a).

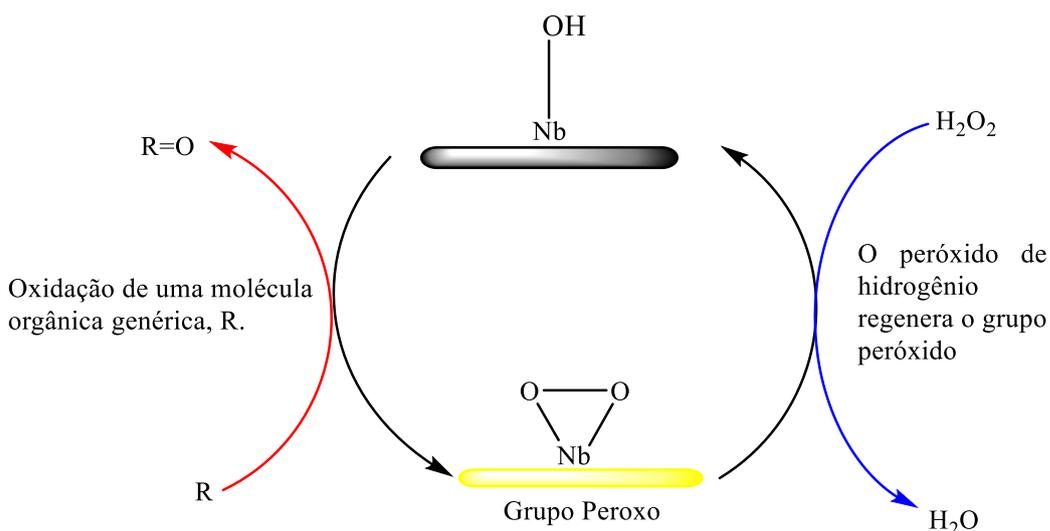
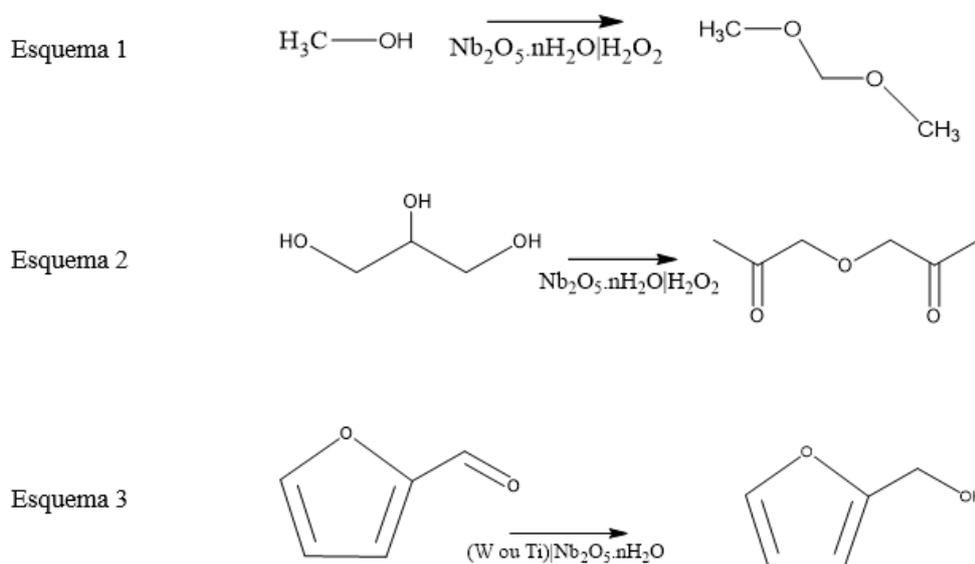


Figura 3. Esquema representando a geração de espécies peroxo na superfície da nióbia e a oxidação de uma molécula orgânica hipotética (R) pelo consumo destas mesmas espécies peroxo. Adaptado de (SILVA et al., 2011).

Da oxidação de corantes a subprodutos da produção do biodiesel, a nióbia tem sido estudada como catalisador em diversos processos de oxidação, seja empregando o peróxido de hidrogênio ou oxigênio como oxidante (CARVALHO et al., 2009). Uma inserção de 10 % (m/m) de Nb a $\delta\text{-FeOOH}$ resultou em catalisadores eficientes para a reação de oxidação de anilina em produtos como azobenzeno (próximo a 80 % de seletividade) (LIMA et al., 2020). Uma nióbia sintética (esquema 1), modificada com H_2O_2 , foi estudada na síntese do dimetoximetano (DMM) em fase líquida (56 % de conversão e ~100 % de seletividade) partindo do metanol (PRADO et al., 2010). Esse óxido apresenta simultaneamente propriedades ácidas e grupos oxidantes devido à presença de ácido de Brønsted e grupos peroxo. Essa bifuncionalidade do catalisador levou à reação de desidratação/oxidação do metanol a dimetoximetano. A mesma propriedade ácida/oxidante pôde ser aplicada na reação de condensação do glicerol a éter (esquema 2). Além disso, essa modificação da nióbia através do

tratamento oxidativo resultou na formação de moléculas maiores, como o triglicerol (OLIVEIRA et al., 2012). O ácido nióbio (comercialmente conhecido como HY-340) é ainda estudado como suporte para nanopartículas de Ag a fim de hidrogenar o furfural (JOUVE et al., 2019). O estudo mostra que a adição de dopantes (W^{6+} e Ti^{4+}) na estrutura do Nb_2O_5 resulta em modificações na acidez da superfície, influenciando diretamente na seletividade da reação. W-nióbia dopada proporciona um aumento na acidez do tipo de Lewis do suporte, favorável à formação de éteres (esquema 3). Já a Ti-nióbia dopada diminui a acidez de Lewis mas aumenta a seletividade para um outro produto, o álcool furfurílico.



De modo geral, muitos são os exemplos de óxidos de nióbio e outros materiais em diversos estudos concernentes à catálise e às ciências dos materiais. Por exemplo, pentóxido de nióbio tem sido empregado na síntese de α -aminofosfonatos, conhecidos pelas suas atividades antifúngicas antivirais, antibacterianas e anti-inflamatórias, por meio da reação-multicomponente envolvendo aldeídos, aminas e trimetil fosfato a temperatura ambiente com rendimentos satisfatórios, podendo ser lavado e reutilizado novamente na transformação (SAHANI et al., 2021). Nanopartículas de óxido de nióbio com morfologia de espelhos, em formatos de agulhas foram preparadas utilizando a técnica de spray pirólise (FUCHIGAMI; KAKIMOTO, 2017). Tal arranjo é composto por dois componentes: esfera de óxido de nióbio hidratado e nano bastões de pentóxido de nióbio. A sua síntese é obtida por um tratamento hidrotérmico do oxalato de nióbio em solução a 200 °C por 2 h, alcançando um tamanho de partícula entre 80 a 300 nm e com 5-10 nm de nano bastões na superfície. Nanopartículas de

óxido de nióbio foram estudadas catalisador ácido e também como fotocatalisador devido à sua morfologia diferenciada e estrutura de duas camadas.

Na química orgânica, o penta cloreto de nióbio (NbCl_5) é o principal composto utilizado como catalisador em reações catalíticas de síntese. NbCl_5 é geralmente empregado como ácido de Lewis em diferentes reações como Friedel-Crafts, oxidação de álcoois, Diels-Alder, abertura de anel epóxido, adição nucleofílica n entre outras (BRUZIQUESI et al., 2019). Geralmente preparado por reação de inter esterificação do glicerol com metanol ou etanol em meio básico, a produção do biodiesel resulta em indesejáveis graus de saponificação. Como alternativa, ácidos minerais são usados como catalisadores homogêneos. Não obstante, o uso desses reagentes promove a corrosão de equipamentos (geralmente aço AISI 304) além de requerer condições cautelosas de trabalho. Como superação a essas limitações, a calcinação do ácido nióbico HY-340, o $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e oxalato amoniacal de nióbio ($\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_x] \cdot n\text{H}_2\text{O}$) foram empregados na síntese de biodiesel partindo de óleo de girassol, canola, milho etc. A modificação do ácido nióbico com ácido sulfúrico, ou mesmo pelo ácido p-tolueno sulfônico, resultou em uma conversão acima de 80% do metanol a dimetoximetano para 300 min de reação usado a 1% (p/v) do catalisador e 10 % (p/v) de peróxido de hidrogênio a temperatura ambiente (CATALYSTS; PENTACHLORIDE, 2021).

No campo de estudos sobre o armazenamento de hidrogênio, catalisadores de nióbio têm se mostrado promissores no tocante à adsorção/dessorção de H_2 . Utilizando a técnica de síntese denominada de *spray pyrolysis* em diferentes temperaturas, houve a formação de partículas esféricas homogêneas como os mais variados graus de cristalinidade e mesclados com magnésio. Surpreendentemente, óxido de nióbio (V) amorfo é mais facilmente convertido ao seu estado reduzido, sendo mais ativo cataliticamente para as reações (GI et al., 2020).

Outro catalisador comercial muito importante é o fosfato de nióbio. A estrutura do fosfato de nióbio (Figura 4) apresenta lamelas onde são formadas por camadas de octaedros $[\text{NbO}_6]$ conectados pelo plano equatorial por tetraedros $[\text{PO}_4]$. Entre as camadas lamelares existe uma neutralidade entre as cargas, o que permite a inserção de moléculas de água por meio de interações de hidrogênio. Essa inserção proporciona um substancial aumento no tamanho e volume de poros (REGUERA et al., 2004).

As propriedades texturais e ácidas, compostas por sítios de Lewis e Brønsted, em sua superfície são propriedades importantes em reações envolvendo isomerização como o 1-butenol, a desidratação de 2-butanol e bem como a polimerização do propileno (MARTINS; SCHITINE; CASTRO, 1989). Vários são os trabalhos que ilustram a aplicação do fosfato de nióbio em

reações catalíticas que demandam acidez. Seja disponível comercialmente ou de forma sintética utilizando surfactantes, fosfatos de nióbio mesoporosos apresentam propriedades ácidas interessantes para conversões de açúcares provenientes da biomassa. Wang e colaboradores prepararam vários catalisadores de fosfato de nióbio utilizando o Brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) como template. O resultado foi a conversão da frutose em 5-hidroxiacetilfurfural, uma reação de desidratação ocorrida em ambiente aquoso (ZHANG et al., 2012).

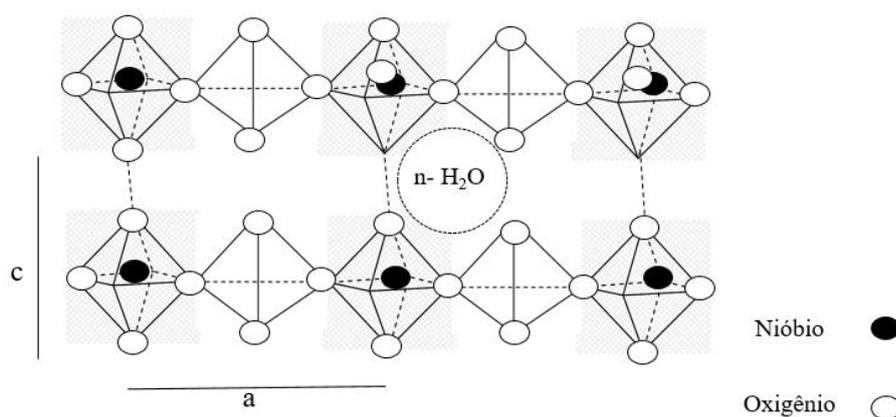


Figura 4. Estrutura do NbP.nH₂O no plano ac. (NOWAK; ZIOLEK, 1999)

2.4. O NIÓBIO APLICADO A OXIDAÇÃO DE CICLOHEXENO

Zeólitas, conhecidas como peneiras moleculares, são materiais cristalinos microporosos e possuem propriedades interessantes como acidez (ou basicidade superficial) e capacidade de troca iônica. Formada por uma rede tridimensional de tetraedros interligados, as zeólitas são aluminossilicatos de estrutura aberta, e grande parte das vezes contém metais alcalinos e alcalino-terrosos participando como contra íons. Entre os trabalhos encontrados a respeito da oxidação do ciclohexeno envolvendo nióbio, a maioria está relacionada à inserção do metal às estruturas. A propriedade marcante das zeólitas micro porosas é a sua acidez; e, por isso, é comum encontrar trabalhos em que o produto principal da oxidação seja o epóxido (LI; VALLA; GARCIA-MARTINEZ, 2014).

Peneiras moleculares mesoporosas contendo nióbio foram testadas na oxidação do ciclohexeno. Preparado por métodos convencionais de síntese de zeólitas, NbSBA-15 apresentou um rendimento para epóxido de 40 %. A atividade ao ciclohexeno é explicada pelos autores pela diferença entre os diâmetros de poro (NOWAK, 2004). Peneiras moleculares

contendo nióbio (Nb-MCM-41) foram preparadas usando ácido heptafluoronióbio como fonte de Nb entre 0 a 6 % (m/m). Caracterizações convencionais de catalisadores mostraram uma diminuição da mesofase com o aumento do conteúdo molar do heteroátomo na mistura reacional. Além disso, os autores explanaram que os átomos de Nb contidos em Nb-MCM-41 podem ser incorporados na matriz de sílica, possivelmente em uma coordenação tetraédrica formando, paralelamente, espécies de óxido de nióbio dispersos na superfície. Quanto à resposta catalítica, catalisadores Nb-MCM-41 em diferentes percentuais de Nb foram testados na oxidação do ciclohexeno em fase líquida (acetonitrila como solvente e H₂O₂ como oxidante). Terminada a reação, constatou-se a formação de epóxidos, sendo 4 % de Nb tido como o melhor resultado (GOMES; CARDOSO, 2005). Ao adicionar Nb, uma zeólita foi preparada ao suprimir a hidrólise do etóxido de nióbio.

Com diâmetros de poro variando de 400 a 500 nm, e razão Si/Nb de 28, aliados ao elevado valor de área específica (434 m²/g), essas propriedades foram decisivas na resposta catalítica de oxidação do ciclohexeno em fase líquida, atingindo 28,6% de conversão e 64,5 % de seletividade para o óxido de ciclohexeno (epóxido) em tempo reacional de 4 h (CHEN; WANG; ZHANG, 2020). Em outro trabalho, zeólitas são modificadas (MCM-22 e MCM-56) por inchamento e pilarização com niobiosilicato, obtidos por diferentes métodos cujas principais diferenças são temperatura, concentração de base utilizada e teor de água nos materiais (WOJTASZEK-GURDAK; ZIELINSKA; ZIOLEK, 2019). Ambas zeólitas modificadas apresentaram diferentes valores de microporos, diferentes teores de nióbio (maior teor encontrado para MCM-56) e uma certa similaridade de força ácida entre eles. Na oxidação em fase líquida do ciclohexeno, ambas foram cataliticamente ativas, com seletividade para epóxido próximo a 70 % (30 % de conversão e 6 horas de reação).

Diferentes niobiosilicatos foram testados nas reações de oxidação com H₂O₂ adotando diferentes substratos: (i) ciclohexeno; (ii) sulfato de metil fenil e (iii) geraniol. De modo geral, a performance dos niobiosilicatos foram responsivas ao tipo de matriz, fonte adotada e a localização do nióbio. Em especial, o material NbSBA-15 atingiu uma conversão de 30 % para o ciclohexeno e 70 % de seletividade para o epóxido (FELICZAK-GUZYK; WAWRZYŃCZAK; NOWAK, 2015).

A maneira como o nióbio se comporta em suportes, sejam cristalinos ou amorfos durante as reações de oxidação, foi o estudo feito por Ziolk e colaboradores. Vários materiais (NbMCM-41, NbSBA-3, NbSBA-15 e NbY) foram utilizados como catalisadores em várias reações de oxidação (metanol, glicerol e ciclohexeno). Como em outros trabalhos já reportados,

ao adicionar H_2O_2 em material amorfo onde estão presentes diferentes espécies de Nb (ZIOLEK et al., 2015a), ocorre uma melhor resposta à catálise. Espécies de Nb interagem com peróxido de hidrogênio levando a formação de radicais $\text{O}=\text{Nb}(\text{V})\text{O}_2$. O mesmo comportamento não foi observado para catalisadores que possuem certa grau de ordenamento, mesmo tendo Nb em sua constituição (ZIOLEK et al., 2011).

Uma investigação a respeito da aplicação de nióbio sem o emprego de peneiras moleculares foi realizado por Chagas e colaboradores (CHAGAS et al., 2013b). Óxido hidróxido de nióbio teve sua superfície modificada com o surfactante CTAB (Brometo de cetiltrimetilamônio) detentora de características hidrofóbicas; o que resultou na conversão do ciclohexeno a epóxido (óxido de ciclohexeno), com seletividade próxima a 60 % e conversão de 65 % (CHAGAS et al., 2013a). Segundo os autores, espécies de oxigênio reativas foram geradas após tratamento com H_2O_2 . Portanto, a ancoragem da superfície do catalisador promove uma melhora nas reações de oxidação de hidrocarbonetos.

3. MATERIAIS E METODOLOGIA

3.2. MODIFICAÇÃO DO ÓXIDO DE NIÓBIO COMERCIAL

O pentóxido de nióbio hidratado (AmNbO) e fosfato de nióbio (também hidratado, AmNbP), foram gentilmente cedidos pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). Ambos foram inicialmente tratados com peróxido de hidrogênio para a geração de espécies mais reativas e superficialmente localizadas nos catalisadores a base de nióbio. Na literatura há diversos trabalhos mostrando estas espécies (grupos peroxo, por exemplo) e suas importantes aplicações no âmbito catalítico (ZIOLEK et al., 2013a). Neste trabalho, para o óxido de nióbio amorfo em especial, houve a formação de um material inédito, denominado de L-AmNbO.

L-AmNbO foi sintetizado pelo método de lixiviação utilizando o peróxido de hidrogênio (50 % V/V, Synth). Inicialmente, o tratamento se dá para 5 g de nióbia (nome comercial do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n \text{H}_2\text{O}$); 100 mL de água deionizada; e 8 mL de H_2O_2 (50 % V/V, Synth)) sob constante agitação por aproximadamente 10 min (Figura 5). O sobrenadante é mantido em repouso durante 10 dias para então ser naturalmente gelificado.

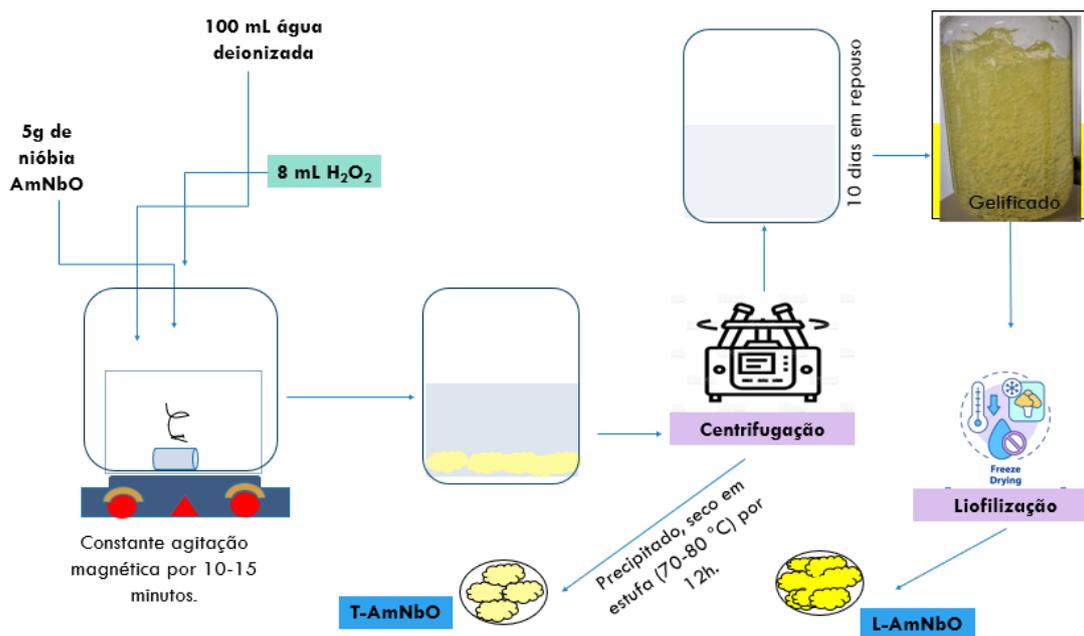


Figura 5. Fluxograma de preparo dos catalisadores partindo da nióbia bruta (ácido nióbio).

A próxima etapa da corresponde a liofilização utilizando o equipamento Freezone-Labconco durante 48 h. Um segundo material é também obtido: o sólido precipitado, resultante do tratamento com H₂O₂ (50 % V/V, Synth), coletado por centrifugação, seco em estufa por 12 h (80 °C), e chamado de T-AmNbO. Este último material em particular já fora estudado em diversas reações catalíticas envolvendo oxidação conforme reportado nas referências (CARDOSO et al., 2012a; OLIVEIRA et al., 2017; ZIOLEK et al., 2013a).

Ao final, utilizamos três materiais: AmNbO, óxido de nióbio hidratado, disponível comercialmente; (CBMM), T-AmNbO, óxido de nióbio tratado com H₂O₂ 50 % V/V, o precipitado; e o L-AmNbO, material inédito obtido após as etapas de gelificação e liofilização, respectivamente. Esses materiais foram estudados em reações catalíticas de oxidação das moléculas vermelho do congo (azo corante comumente encontrado em contaminantes de efluentes têxteis) e o hidrocarboneto ciclohexeno. A Figura 6 exhibe os catalisadores obtidos pelo método de lixiviação, com destaque para o gel de nióbio formado.



Figura 6. Imagem dos catalisadores preparados: AmNbO (Nióbia bruta), T-AmNbO (Nióbia tratada com H₂O₂ 50 % V/V), cluster de nióbio formado (nanogel) e o composto de nióbio liofilizado (L-AmNbO).

3.3. SÍNTESE DOS CATALISADORES A BASE DE NIÓBIO MODIFICADOS COM Fe, Co e Mn

Esta seção trata da síntese de materiais inéditos a partir do mesmo precursor, o L-AmNbO. Foram sintetizados três novos materiais: (i) Fe-AmNbO, (ii) Co-AmNbO e (iii) Mn-AmNbO. Esses novos materiais foram caracterizados eletrônica e estruturalmente a fim de compreender a mudança causada na inserção desses metais de transição. Nos estudos catalíticos adotou-se a oxidação do contaminante Vermelho do Congo e do hidrocarboneto ciclohexeno. Quanto aos testes catalíticos, houve uma expressiva remoção do contaminante Vermelho do Congo. Nas reações de oxidação do ciclohexeno em fase líquida se obteve 70% de conversão para o Fe-AmNbO já em 6 h de reação.

Inicialmente foram adicionados 150 mL de L-AmNbO. Em seguida, foram gotejados lentamente as soluções contendo os cátions, até a formação de um gel consistente (Figura 7). Os géis foram deixados em repouso por 30 minutos, a temperatura ambiente, e posteriormente foram secos a 50 °C por 48 h. Toda água residual foi retirada de cada béquer após esse período e os géis, parcialmente secos, foram transferidos para placas de Petri, e mantidas na estufa por mais 48 h. Durante a etapa de secagem, houve mudanças na coloração dos géis conforme mostrado abaixo.

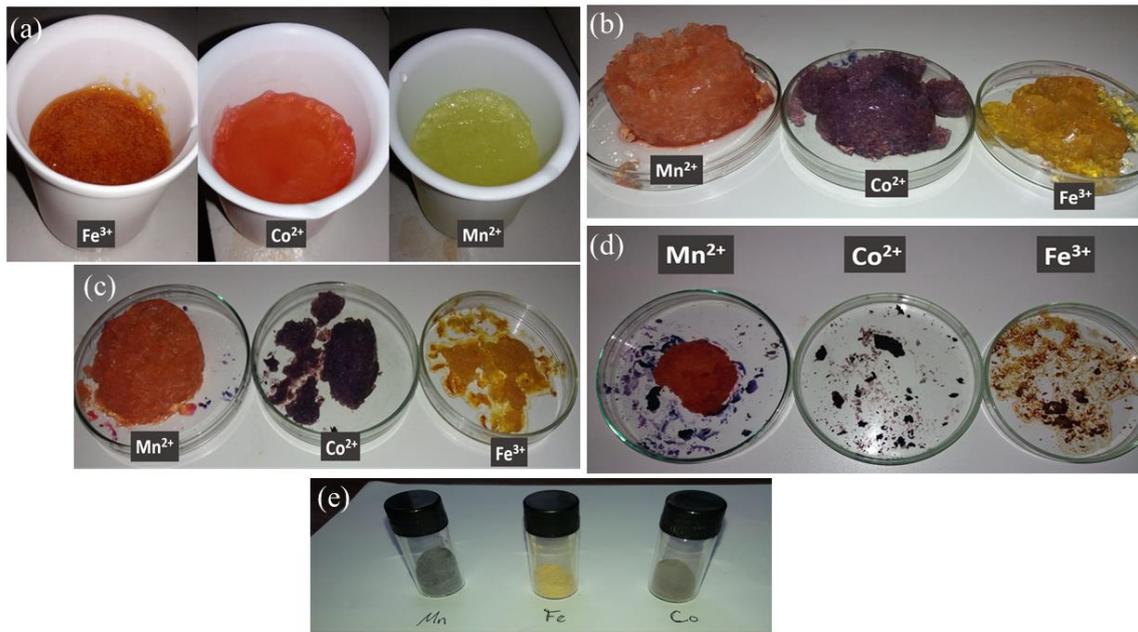


Figura 7. Coloração dos géis em função do tempo: (a) após 30 minutos de repouso, (b) 48h a 50 °C, seco em estufa, (c) após 24 horas em secagem na placa de Petri, (d) após 48 horas em secagem na placa de Petri (e) após macerado.

3.4. MODIFICAÇÃO DOS CATALISADORES A BASE DE FOSFATO DE NIÓBIO

Com relação ao fosfato de nióbio hidratado (AmNbP), o mesmo procedimento de tratamento usando H_2O_2 foi adotado. Uma massa de 5 g de fosfato de nióbio foi dispersa em 100 mL de água deionizada e, em seguida, adicionou-se 8 mL de H_2O_2 (50 % V/V). A mistura, por fim, foi mantida sob agitação por 10 min. Um precipitado amarelo obtido ao término de 12 h de repouso foi separado por centrifugação e seco em estufa durante 12 h (80 °C). Este material foi denominado de T-AmNbP. Neste capítulo, dois catalisadores, AmNbP e T-AmNbP foram estudados na descoloração do vermelho do Congo em solução aquosa e em reações de acetalização do furfuraldeído.

3.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

TÉCNICA DE DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

A técnica de difração de raios-X avalia uma eventual mudança estrutural ocorrida devido ao tratamento com peróxido de hidrogênio. Difractogramas foram coletados no equipamento XRD-7000 tendo como fonte o CuK_{α} (1,5406 Å) a uma faixa angular de (2 θ) de 10 ° a 60 ° e passo de 1°/min (com voltagens e amperagens de 30 KV e 30 mA, respectivamente).

MICROSCOPIAS ELETRÔNICAS

Alterações morfológicas dos materiais foram investigadas pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL JSM 6360 LV sob 5 KV de voltagem aplicada para aceleração. Micrografias de transmissão (MET, Microscopia Eletrônica de Transmissão) foram coletadas pelo equipamento TECNAI G2-20 Super Twin FEI 200 KV.

MEDIDAS DE FISISSORÇÃO DE N₂ LÍQUIDO

Propriedades texturais foram obtidas por meio da técnica de fisissorção de N₂ líquido pelo Quantachrome Autosorb IQ2. Anteriormente às análises, amostras foram desgaseificadas a 120 °C por 12 h sob vácuo (10⁻⁴ KPa).

ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA

Espectros de reflectância difusa foram registrados pelo espectrofotômetro UV-vis SHIMADZU UV-2600 na faixa espectral de 200 até 700 nm. Foi aplicada a função matemática de Kubelka-Munk e o BaSO₄ foi utilizado como padrão.

ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN

Nos espectros Raman (Bruker Senterra a uma energia de excitação de 633 nm e 2 mW de potência), para a aquisição dos dados espectrais, uma lente objetiva com aumento de 50X e abertura de 50 nm foi usada, e o espectro foi obtido em média 10 varreduras.

ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Outra espectroscopia utilizada foi a de absorção na região do infravermelho para a molécula de piridina adsorvida quimicamente (*Pyridine adsorption with fourier transform infrared spectroscopy-FTIR*) (TEIXEIRA; NATALINO; DA SILVA, 2020). Esta técnica consiste na identificação da natureza dos sítios ácidos, além de identificar eventuais desaparecimentos desses sítios quando os catalisadores são submetidos ao tratamento com peróxido de hidrogênio, levando a uma provável diminuição da acidez do tipo Brønsted em detrimento à formação de grupos peroxo (identificados por outras técnicas espectroscópicas como de espalhamento Raman já supracitado acima).

Em uma típica análise, 10 mg de catalisador foram pesados em porta- amostra e colocado em um tubo de quartzo dentro de um forno tubular. Em seguida, a temperatura foi elevada para 120 °C (a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min) e mantida por 2 horas sob constante fluxo de N₂. Nitrogênio é comumente utilizado como componente de arraste. Finalizada a etapa de desgaseificação, a temperatura é reduzida para 50 °C e um constante fluxo

de piridina é mantido na amostra por 2 horas durante a etapa de quimissorção. Terminada essa adsorção química, a temperatura do forno tubular é novamente ajustada para 120 °C (sob fluxo constante de N₂) a fim de remover prováveis quantidades de piridina então fisicamente adsorvidas. Esta etapa de remoção perdurou por 1 hora. As pastilhas em formato de disco foram preparadas misturando 10 mg de catalisador com 80 mg de KBr. Espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados no equipamento Spectrum PerkinElmer RXI a uma faixa de espectral de 1700-1400 cm⁻¹ (resolução de 2 cm⁻¹ e 64 varreduras).

ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRON EXCITADOS POR RAIOS-X

Análises de Espectroscopia de fotoelétron excitados por raios-X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) foram realizadas utilizando o Amicus Spectrometer (Kratos Analytical, UK) e AlK_α como fonte de excitação operado a 240 W (120 KV e 20 mA). Antes das análises, as amostras foram desgaseificadas sob vácuo por 12 horas. As regiões de alta resolução foram registradas a uma etapa de 0,05 eV de energia. O sinal do C1s a 284,6 eV para o contaminante de carbono foi adotado para a calibração do instrumento. Já os espectros foram registrados usando o software Vision da Kratos Analytical.

RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

Medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica foram registradas em temperatura ambiente em um espectrômetro comercial X-band MiniScope (Magnettech). O fator-g foi obtido por meio do padrão de calibração de ZnO dopado com Mn²⁺ enquanto as concentrações das espécies radiculares de peróxido foram quantificadas por dupla integração dos espectros e comparados com um padrão de sulfato de vanadila (VOSO₄). A simulação foi realizada utilizando o Software EPR-NMR.

MEDIDAS DE POTENCIAL ZETA

Para determinação da carga superficial dos materiais, medidas de Potencial Zeta foram investigadas. Inicialmente, uma solução de KCl (10 mM) foi prontamente preparada. Volumes de 25 mL da solução teve o pH ajustado na faixa de 3 até 9. Neste volume foi adicionado 25

mg da amostra, na qual se manteve sob constante agitação em um Shaker orbital a 150 rpm por 24 h. A cada seis horas, o pH de cada solução foi aferido e corrigido em seu valor inicial, respectivamente. O ponto isoelétrico foi determinado pelo equipamento Zeta Plus, Brookhaven Inc., pela medida do potencial Zeta em função do pH.

MEDIDAS DE DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA

A magnitude dos sítios ácidos foi medida utilizando a técnica de dessorção de amônia a temperatura programada (NH₃-TPD). Inicialmente, 0,2 g de cada catalisador foi inserido em um tubo de quartzo em formato de U e submetido a um fluxo de He (vazão de 40 mL/min) a 120°C durante 1 h. Este procedimento é ordinariamente adotado visando remover qualquer quantidade de água adsorvida. Em continuação, um fluxo de amônia (40 mL/min) é passado através da amostra por cerca de 10 min, causando, assim, a quimissorção por meio de uma reação ácido-base. Por último, novamente, um fluxo de He é passado através da amostra visando a remoção de qualquer quantidade de amônia adsorvida fisicamente. Um analisador de quimissorção modelo CHEMBET-3000 com detector de analisador de quimissorção TPR/TPD (QUANTACHROME INSTRUMENT) acoplado com um detector TCD foram utilizados para esta análise sob aquecimento de 200 a 900 °C (10 °C/min) registrando a quantidade de NH₃ adsorvida quimicamente.

3.6. ESTUDOS DE OXIDAÇÃO DO VERMELHO DO CONGO

O ácido nióbio, comercialmente conhecido como HY-340, tem sido usado em várias reações em razão de sua acidez, sendo um eficiente catalisador para desidrogenação do álcool, oxidação, esterificação, fotocatalise entre outros (NOWAK; ZIOLEK, 1999). Este óxido amorfo com propriedades texturais mesoporosa possui sítios catalíticos diferentes, a depender de seu grau de hidratação (grupos OH), reage com peróxido de hidrogênio para formar espécies reativas de oxigênio como radicais hidroxil ($\bullet\text{OH}$), superóxido ($\text{O}_2\bullet^-$), peroxo (O-O) altamente reativas na oxidação de compostos orgânicos (NOGUEIRA et al., 2009). Ao tratar esse sólido branco com peróxido de hidrogênio, ocorre a formação de espécies denominadas de peroxo, responsáveis pela sua alteração de cor para amarelo (ZIOLEK et al., 2015b). Por exemplo, estudos utilizando este material foram realizados na conversão da glicerina e compostos petroquímicos (OLIVEIRA et al., 2017). Portanto, grupos peroxo, localizados na superfície do

catalisador, influenciam positivamente na atividade catalítica devido à sua química de coordenação e seu potencial doador de oxigênio em substratos orgânicos em meio aquoso, agindo como oxidantes estequiométricos ou catalisadores na presença de peróxido de hidrogênio (CARDOSO et al., 2012a; MANIATAKOU et al., 2008).

Nesta seção foram testados catalisadores AmNbO (nióbia bruta, sem nenhum tratamento), T-AmNbO (nióbia tratada com peróxido de hidrogênio e precipitada) e L-AmNbO (nióbia tratada com peróxido de hidrogênio, gelificada e liofilizada), Fe-AmNbO, Co-AmNbO e Mn-AmNbO para oxidação do ciclohexeno em utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante.

Testes de oxidação foram realizados a temperatura ambiente utilizando de 25 mL de uma solução contendo o azo corante VC (50 mg. L⁻¹) em presença de 200 µL de H₂O₂ 50% V/V. As curvas de cinética de descoloração do corante VC foram monitoradas via espectroscopia de UV-Vis (Shimadzu UV-2600) em 498 nm. Os produtos originados da oxidação do contaminante VC foram identificados, em modo negativo, pela técnica de espectrometria de massa com ionização por electrospray com o auxílio do equipamento Q-TOF (Micromass, Manchester, UK). As condições gerais da análise foram as seguintes: (i) temperatura da fonte de 275 °C, (ii) voltagem capilar de 3,8 kV e (iii) voltagem do cone de 40 V. Uma microsiringa foi usada para introdução da amostra a uma taxa de fluxo de 15 µL por minuto. A amostra foi bombeada através de um capilar de sílica fundida não-revestido. A oxidação do vermelho do congo foi monitorada pela espectroscopia de absorção UV-vis acoplado com espectrômetro de massa por ionização por electrospray (ESI-MS). O cálculo de descoloração do contaminante pode ser entendido pela equação abaixo.

Equação 1

$$\%_{descoloração} = \left(\frac{A_i - A_t}{A_i} \right) \times 100\%$$

Onde A_i = Absorbância da solução padrão de vermelho do congo (a 25 mg.L⁻¹); A_t = Absorbância da solução de vermelho do congo em determinado tempo reacional.

3.7. ESTUDOS DE OXIDAÇÃO: CICLOHEXENO

Para reações de oxidação do ciclohexeno, 50 mg de catalisador foi colocado em 5 mL de acetonitrila. Em seguida, foram adicionados 100 µL de ciclohexeno, e, depois, 200 µL de H₂O₂ (50 % V/V). As reações foram feitas a temperatura ambiente e a 75 °C. No estudo cinético, os produtos oriundos da oxidação do ciclohexeno foram identificados via cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), utilizando a coluna HP-5 MS (30m x 0,250 mm x 0,25 µm). Em cada ponto correspondente ao tempo reacional, foram calculadas as áreas dos picos referentes ao ciclohexeno para determinar a conversão (Equação 2). Uma solução padrão de ciclohexeno foi preparada, e o seu valor, correspondente à área, também foi registrado. Para determinação da seletividade de cada produto (Equação 3), áreas foram calculadas, determinando, assim, a área total de produtos. O cálculo da seletividade corresponde à área de determinada molécula sobre a área total de produtos formados.

Equação 2:

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{A_{\text{ciclohexeno reagido em } t}}{A_{\text{ciclohexeno padrão}}}$$

Equação 3:

$$\text{Seletividade (\%)}_{,A} = \frac{A_{\text{produto A}}}{A_{t \text{ de produtos}}}$$

Onde:

A , ciclohexeno reagido em t : Área do ciclohexeno reagido em um dado tempo t ;

A , ciclohexeno padrão se refere à área do ciclohexeno da solução padrão, em tempo $t=0$;

A , produto A corresponde à integral de uma dada molécula, resultando no valor de sua área;

A_t correspondente à totalização das áreas de todos os produtos formados após a oxidação do ciclohexeno.

3.7.1. TESTE DE REUSO DA REAÇÃO DO CICLOHEXENO

Para o catalisador que apresentou o melhor desempenho, foram realizados testes de reuso a fim de avaliar a sua estabilidade e reusabilidade. Precedendo as reações, o catalisador foi separado por centrifugação, lavado com álcool isopropílico e seco em estufa por 48 h a 70 °C. E, mais uma vez, o material, agora seco, foi submetido ao ensaio de oxidação do hidrocarboneto, avaliando os índices de conversão e seletividade para cada produto.

4. RESULTADOS

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os difratogramas dos catalisadores são mostrados na Figura 8a e não revelaram qualquer mudança estrutural a longo alcance nos materiais após o tratamento com H_2O_2 , apresentando, portanto, um perfil amorfo. O fenômeno de interação da luz com a matéria nos fornece importantes informações estruturais dos catalisadores, como por exemplo, transições eletrônicas (GESESSE et al., 2020). A espectroscopia de UV-vis é uma ferramenta para avaliar a interação do oxidante peróxido de hidrogênio com os catalisadores (Figura 8b). Houve um expressivo aumento no sinal de absorbância em comprimentos de onda superiores a 350 nm para aqueles materiais tratados com peróxido de hidrogênio, o que sugere que novas espécies de oxigênio são formadas em tais materiais a base de nióbio, especialmente em se tratando do L-AmNbO, que possui um expressivo sinal de absorbância, mesmo na porção visível do espectro eletromagnético, conferindo sua inerente coloração amarela. Em suma, as bandas observadas na Figura 8b são atribuídas ao processo de transferência de carga do tipo metal ligante ($M \rightarrow L$), que comumente são observados para metais de transição de alto número de oxidação e de configuração eletrônica d^0 (STANZANI, 2009).

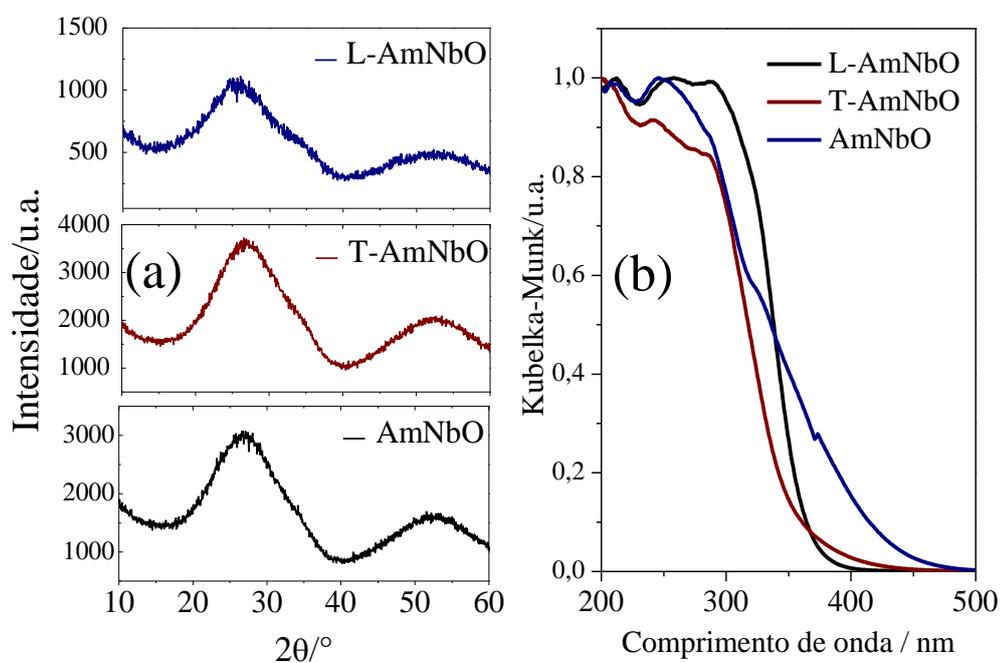


Figura 8. (a) Difratogramas para as amostras AmNbO, T-AmNbO e L-AmNbO. (b) Espectros de UV-Vis para os materiais AmNbO, T-AmNbO e L-AmNbO.

A Figura 9 mostra o espectro de absorção UV-Vis para todos os materiais, incluindo o L-AmNbO. Conforme visto na Figura 9, todos os materiais absorvem na região do visível no espectro eletromagnético (400-700 nm), inclusive o sólido obtido da formação espontânea de gel (AmNbO). No entanto, a maior absorção observada dentre a faixa de radiação em estudo foi o Fe-AmNbO.

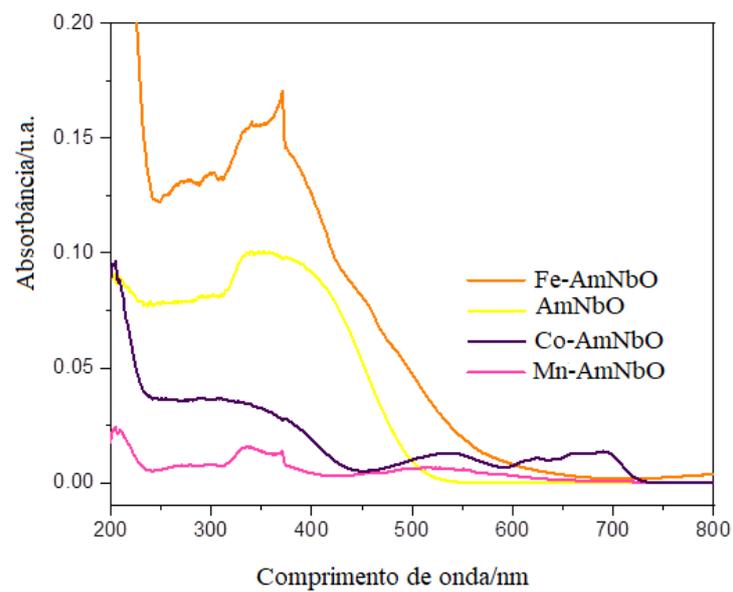


Figura 9. Espectro de absorção UV-vis para os materiais Fe-AmNbO, AmNbO, Co-AmNbO e Mn-AmNbO.

Os difratogramas dos catalisadores Fe-AmNbO, Co-AmNbO e Mn-AmNbO são mostrados na Figura 10. De modo geral, nenhuma fase foi identificada, o que os caracteriza como de natureza amorfa.

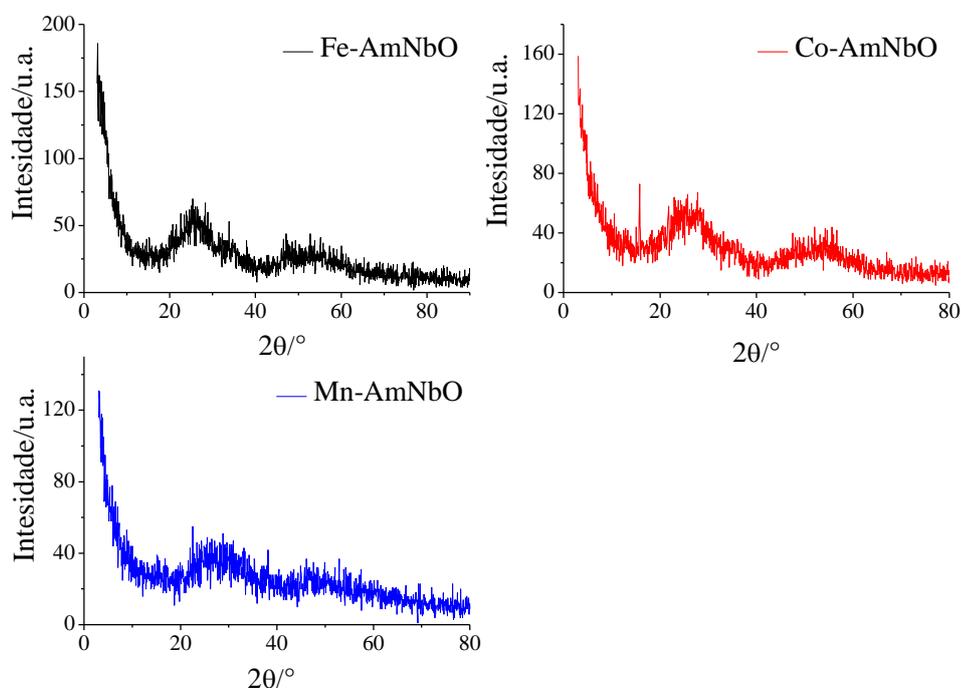


Figura 10. Difratogramas para os catalisadores Fe-AmNbO, Co-AmNbO e Mn-AmNbO.

Padrões de raios X mostrados na Figura 11, compreendendo os ângulos 2θ entre 10 e 70 ° exibem um perfil amorfo, perfil semelhante à da nióbia bruta e tratada. Sendo assim, para estas amostras nenhuma fase é encontrada, sugerindo que o tratamento com peróxido de hidrogênio não altera a natureza estrutural dos materiais. Outros trabalhos confirmam a sua natureza amorfa (ZHANG et al., 2012).

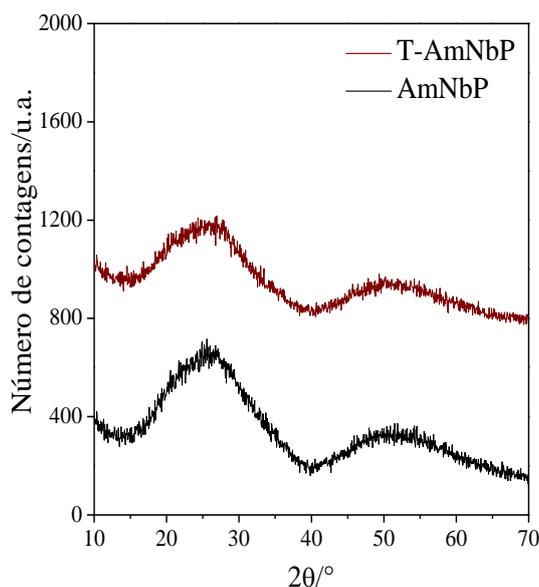


Figura 11. Difratogramas do fosfato de nióbio bruto (AmNbP) e tratado com H₂O₂ 50% V/V (T-AmNbP).

Nas propriedades texturais (representadas nas Figura 12 e Tabela 1), a curva que se refere a AmNbO apresentou um perfil mesoporoso do tipo IV (IUPAC), segundo a classificação IUPAC (CYCHOSZ et al., 2017), que permite o emprego do método BET e BJH para determinação de área e distribuição do tamanho de poros, respectivamente (ROUQUEROL et al., 2014). Em contraste, as isotermas de adsorção de N₂ para os catalisadores T-AmNbO e L-AmNbO mostraram um comportamento não-poroso. Tal perfil é característico de sólidos contendo partículas agregadas em formato de folhas (NASERI; KHOSHNAVAZI, 2018). As áreas específicas pela equação BET e distribuição no tamanho de poros segundo BJH estão mostrados na Tabela 1. O menor valor de área específica (próximo de 4 m².g⁻¹) se refere a amostra L-AmNbO. Maiores valores são encontrados para AmNbO e T-AmNbO, sendo 195 e 83 m².g⁻¹, respectivamente. Seus tamanhos de poros de 36,2 (AmNbO); 35,9 (T-AmNbO) e 32,3 Å (L-AmNbO). Sendo assim, quando previamente tratados com H₂O₂ ocorre uma mudança textural, acarretando, também, na alteração dos valores de área específica (MORENO-CASTILLA et al., 1995). Como pode ser visto, a drástica diminuição do valor da área específica para a amostra L-AmNbO, em comparação aos catalisadores AmNbO e T-AmNbO, se deve à substancial aglomeração das partículas ocasionadas pelo tratamento com peróxido de hidrogênio.

Tabela 1. Área específica BET, tamanho médio do poro, volume médio do poro para AmNbO, T-AmNbO e L-AmNbO.

Material	Área específica, BET/m ² .g ⁻¹	Tamanho do poro /Å	Volume do poro /cm ³ .g ⁻¹
AmNbO	195	36,16	0,196
T-AmNbO	83	35,99	0,014
L-AmNbO	4	32,28	0,007

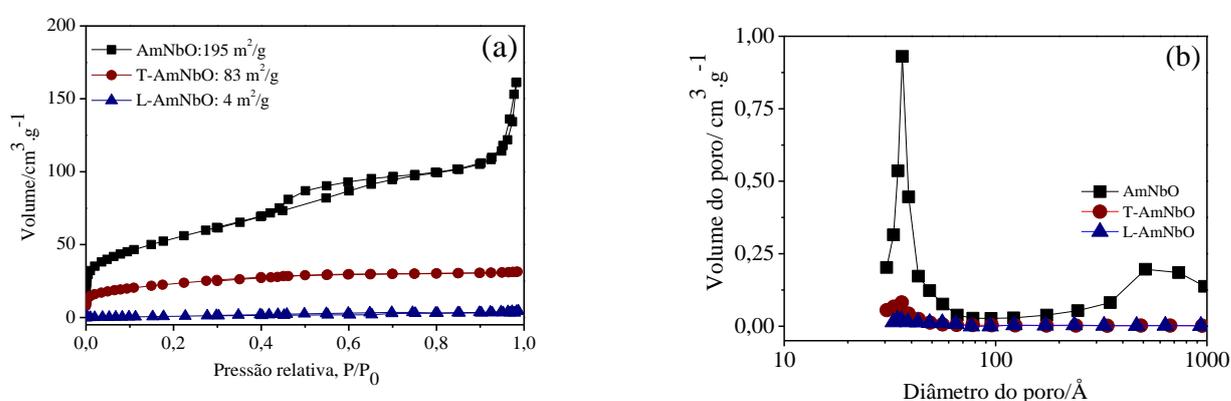


Figura 12. (a) Isothermas de adsorção/dessorção e (b) curvas de distribuição de diâmetros de poros para AmNbO, T-AmNbO e L-AmNbO.

A despeito da redução na área específica do material após o tratamento com peróxido de hidrogênio, há uma mudança na distribuição do diâmetro de poros, o que se confirma pelo método BJH. Tal variação no valor de área específica e distribuição de poros é inclusive relatada em outros estudos para outros materiais, como por exemplo, no tratamento do carvão ativado com HNO₃, H₂O₂ e persulfato de amônio, (NH₄)₂S₂O₈ (MORENO-CASTILLA et al., 1995). Por exemplo, o tratamento oxidativo com HNO₃ reduz a área específica e afeta a micro porosidade do carvão ativado, além da inserção de grupos nitratos na superfície do sólido, detectado pela técnica de espectroscopia de vibração no infravermelho. Em outro trabalho, o tratamento com peróxido de hidrogênio diminui a área específica (cerca de 30 %) do *Carbon Black*, sugerindo que o referido tratamento modifica a superfície do carbono. Em suma,

espécies oxidantes podem penetrar nos poros do material causando obstrução e reduzindo a área específica (CARMO; LINARDI; POCO, 2008).

As propriedades relativas à textura e à distribuição do tamanho de poros para os materiais AmNbP e T-AmNbP, obtidos pela Teoria de Densidade Funcional (*DFT Theory*), estão mostradas na Figura 13.a e 13.b. A isoterma referente ao material AmNbP pode ser classificada como sendo do tipo IV (a), apresentando poros de tamanho meso (20-50 nm). Além disso, a isoterma de T-AmNbP pode ser classificada como tipo-IV, um perfil recorrente para mesoporoso e que apresentam histerese do tipo-H2 (ROUQUEROL et al., 2013). Um outro método foi adotado para determinar a distribuição do diâmetro de poro, sendo que o convencionalmente empregado, o BJH, não proporcionou uma distribuição tão bem definida. Para este método (DFT), a distribuição do diâmetro de poro do material AmNbP exibiu um perfil largo, sugestivamente indicando um perfil de mesoporoso não homogeneamente distribuído. Sendo assim, o tratamento com peróxido de hidrogênio não resulta em poros uniformemente distribuídos, e isso pode ser visto na Figura 13b.

Os diâmetros médios de poros para esses dois materiais estão entre 124,4 e 122,2 Å, respectivamente. Além disso, uma drástica redução da área específica obtida pelo método BET é observado para os materiais AmNbP e T-AmNbP, de 121 m².⁻¹ para 16 m².g⁻¹, podendo ser atribuído à aglomeração causada pelo prévio tratamento com peróxido de hidrogênio (DE OLIVEIRA et al., 2014). Com isso, os valores de área específica, volume de poro e diâmetro de poro diminuem para o material T-AmNbP em concordância com os difratogramas (GARCÍA-SANCHO et al., 2013). A estrutura do fosfato de nióbio apresenta lamelas onde são formadas por camadas de octaedros [NbO₆] conectados pelo plano equatorial por tetraedros [PO₄]. Entre as camadas lamelares existe uma neutralidade entre as cargas, o que permite a inserção de moléculas de água por meio de interações de hidrogênio. Essa inserção proporciona um substancial aumento no tamanho e volume de poros (REGUERA et al., 2004)b.

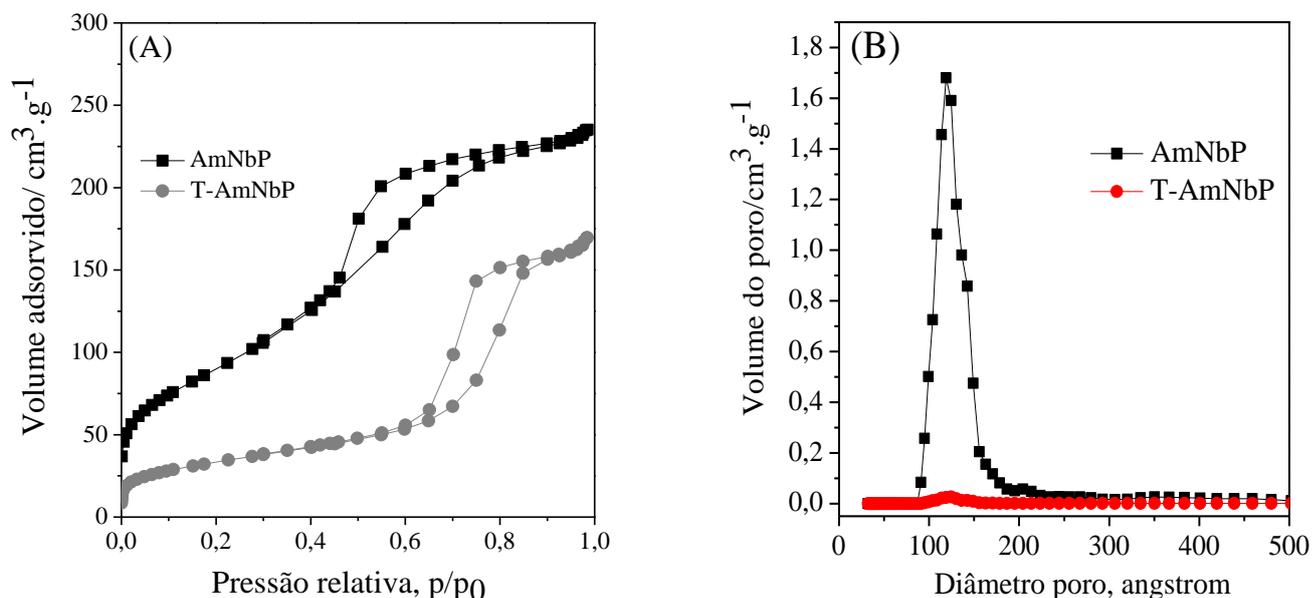


Figura 13. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K, valores de área específica calculados pelo método BET (A) e distribuição do diâmetro tamanho de poros determinado pelo método DFT para AmNbP e T-AmNbP (B).

A Figura 14 revela os resultados obtidos pela análise de espectroscopia de absorção na região do infravermelho utilizando piridina como molécula sonda de prova. O quociente referente às intensidades dos sítios de Brönsted e Lewis (B/L) foi calculado pela razão das intensidades das bandas de absorção em 1545 cm⁻¹ e 1604 cm⁻¹ (DA SILVA et al., 2020), e os valores encontrados foram 0,341; 0,274 e 0,286 (números adimensionais) para AmNbO, T-AmNbO e L-AmNbO, respectivamente, ou seja, houve uma diminuição na acidez do tipo Brönsted. O óxido de nióbio amorfo possui majoritariamente sítios ácidos de Brönsted. Lebarbier e colaboradores estudaram a perda da acidez do ácido nióbio em virtude das diferentes temperaturas de calcinação. Este processamento térmico leva a perdas de sítios ácidos de Brönsted em específico, além de diminuir os valores de área específica, resultando em um expressivo aumento da cristalinidade (LEBARBIER; HOUALLA; ONFROY, 2012).

O mesmo grupo também investigou a reação de desidratação do propan-2-ol constatando um gradual abaixamento nos valores de conversão quando o óxido de nióbio amorfo calcinado em altas temperaturas fora adotado como catalisador (LEBARBIER; HOUALLA; ONFROY, 2012). Além disso, essa mesma perda de sítios ácidos pode também ocorrer quando o ácido nióbio reage com o peróxido de hidrogênio. A Figura 14 exibe o

espectro de absorção do infravermelho utilizando a molécula de prova, a piridina, para identificação de sítios ácidos, seja de Lewis ou Brönsted. Como visto na Figura 14, a razão B/L decresce, ou seja, há uma diminuição nos sítios ácidos do tipo Brönsted. Mas em contrapartida, há um aumento na população de grupos peroxo na superfície do catalisador. Portanto, há uma inversão entre um catalisador com um caráter mais ácido e um menor potencial de oxidação, promovida exclusivamente por grupos peroxo. Os resultados Raman que serão mostrados a seguir corroboram com esse resultado.

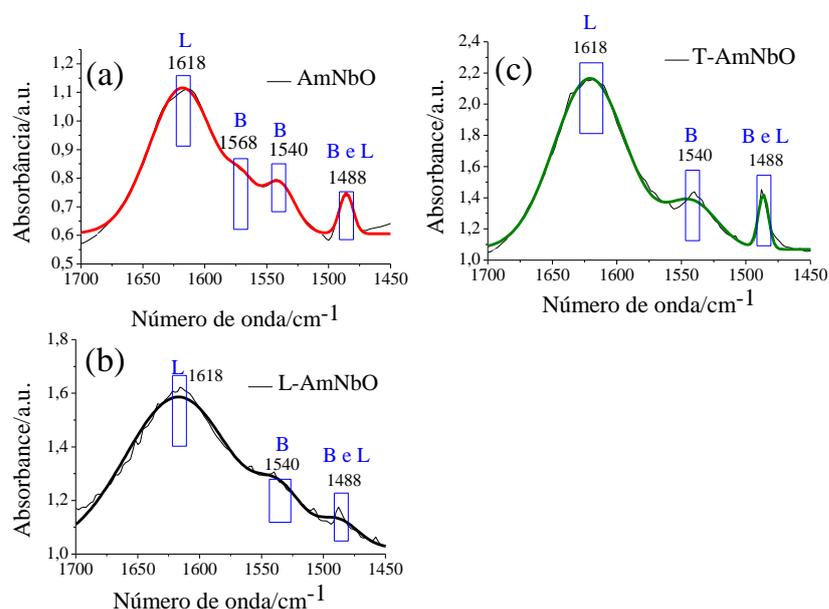


Figura 14. Espectros de absorção na região do infravermelho para piridina quimissorvida sobre os sítios ácidos do tipo Brönsted e Lewis apresentados para todos os materiais (AmNbO, T-AmNbO e L-AmNbO).

A Figura 15 se refere à espectroscopia de absorção do infravermelho para o fosfato de nióbio puro e tratado com peróxido. A banda em 620 cm^{-1} é referente ao estiramento Nb-O. Devido ao tratamento, é encontrado a vibração do NbPO em 1025 cm^{-1} relacionado ao íon fosfato, característica de estiramento assimétrico de forte intensidade (ZHANG et al., 2012). A região entre $1610\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$ é devido à presença de água na superfície do material. Vê-se uma banda de intensidade forte em 630 cm^{-1} correspondente ao estiramento Nb-O. O tratamento oxidativo com peróxido de hidrogênio para o AmNbP teve a formação da espécie peroxo, na região próxima a $860\text{-}870\text{ cm}^{-1}$, devido ao modo vibracional assimétrico de grupos peroxo. Após o tratamento com peróxido de hidrogênio, há

uma pequena diminuição na intensidade desta banda. Essa diferença pode estar relacionada à uma eventual perda de água acompanhada da formação do grupo peroxo em 860-870 cm^{-1} .

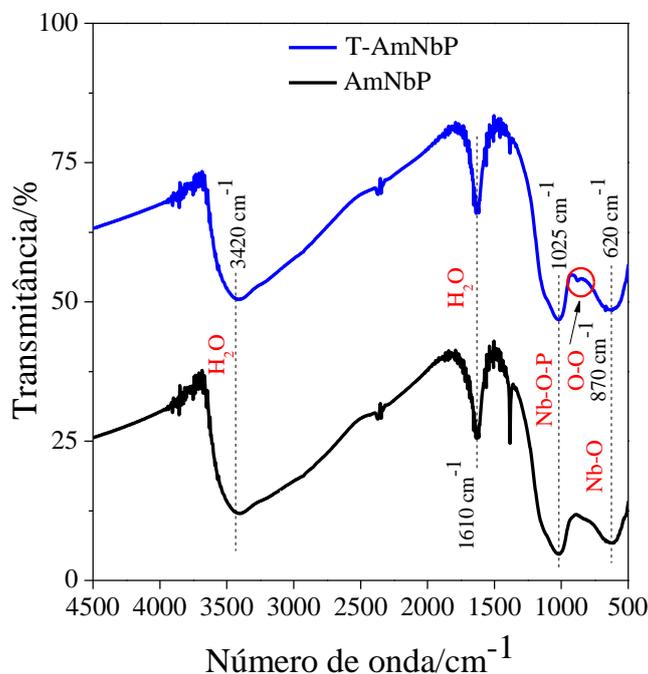


Figura 15. Espectro de infravermelho (IR-TF) para o fosfato de nióbio bruto (AmNbP) e após o tratamento com H_2O_2 50% V/V (T-AmNbP).

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho usando piridina como adsorbato é uma técnica comumente usada para analisar os sítios ácidos de Brønsted e Lewis localizados na superfície de um catalisador sólido ácido. As bandas de absorção próximas as 1545 e 1626 cm^{-1} indicam a adsorção da piridina nos sítios ácidos de Brønsted (TAMURA; SHIMIZU; SATSUMA, 2012; YANG et al., 2021). Enquanto que a intensidade das bandas próximas a 1610, 1598, 1578, e 1445 cm^{-1} indicam o efeito da ligação da piridina coordenadamente ligada aos sítios ácidos de Lewis (DEVASSY; HALLIGUDI, 2005; PADOVAN; AL-NAYILI; HAMMOND, 2017; ROBB; ZHANG; SMIRNIOTIS, 1998; SANTOS et al., 2019). Na Figura 16 é exibida o perfil de absorção na região do infravermelho de piridina quimissorvida para as amostras AmNbP e T-AmNbP.

A alteração nos sítios ácidos foi observada após o tratamento com H_2O_2 . Além disso, as bandas de absorção desaparecem em 1488 cm^{-1} , simultaneamente atribuídos aos sítios ácidos de Lewis e de Brønsted (DEVASSY; HALLIGUDI, 2005). Dessa forma, a redução de sítios

ácidos pode potencialmente causar uma mudança, por exemplo, nos produtos de reação de acetalização, uma vez que este tipo de reação é influenciada pelas propriedades ácidas dos catalisadores (BASSAN et al., 2013).

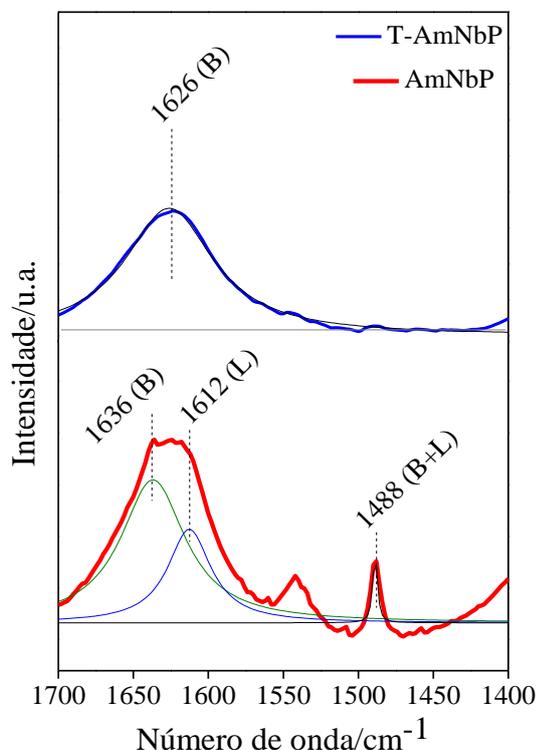


Figura 16. Espectro infravermelho dos catalisadores AmNbP e T-AmNbP após a quimissorção de piridina.

A força dos sítios ácidos bem como o número total desses sítios, que se refere a acidez total, pode ser determinada pela técnica de dessorção de amônia a temperatura programada. Tal técnica é baseada na quimissorção da amônia sobre a amostra em constante fluxo desse gás. Além disso, ao aumentar a temperatura em uma taxa fixa, o gás se desprende da superfície do catalisador e o seu sinal é detectado por um sensor do tipo TCD. Como a força dos sítios ácidos pode ser estimada com base na temperatura em que a amônia é dessorvida, entre 100-200 °C os sítios ácidos são classificados como de natureza fraca; entre 200-400 °C como moderado; e acima de 400 °C como fortes (YADAV; MURKUTE, 2004). Dentre os perfis exibidos na Figura 17, é notável que o AmNbP possui substancialmente maior acidez se comparado ao AmNbO, sendo o AmNbP detentor de sítios ácidos moderados devido as bandas entre 300 e 400 °C, e sítios ácidos de natureza forte, de 400 até 900 °C. Observando o AmNbP, há uma

presença de sítios ácidos fortes na faixa entre 500 e 800 °C, mas a intensidade da banda é nitidamente baixa.

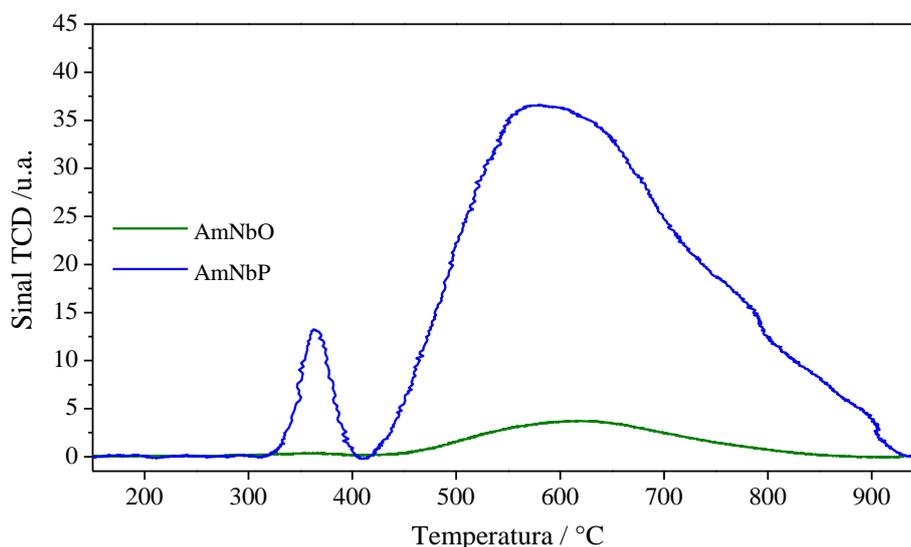


Figura 17. Perfil TPD-NH₃ dos catalisadores ácido nióbio (AmNbO) e fosfato de nióbio (AmNbP).

Mudanças morfológicas dos catalisadores foram investigadas por imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), apresentadas nas Figuras 18a, 18b e 18c. Como resultado da recente síntese adotada para o catalisador L-AmNbO, houve, em razão disso, uma maior exposição de grupos peroxo em detrimento de outros. De fato, o material L-AmNbO, obtido via processo de lixiviação, possui uma morfologia diferenciada dos demais. Este catalisador apresenta morfologia definida por placas, e as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (Figuras 18d, 18e e 18f) sugerem altos valores de densidade de nióbio na estrutura, levando, então, a um material com menor transparência ao feixe de elétrons (GONZALEZ; AFONSO; NASCENTE, 2017). Por esta razão, a maior densidade apresentada de Nb é a causa do aumento da quantidade de sítios catalíticos nas superfícies dessas placas sinteticamente geradas.

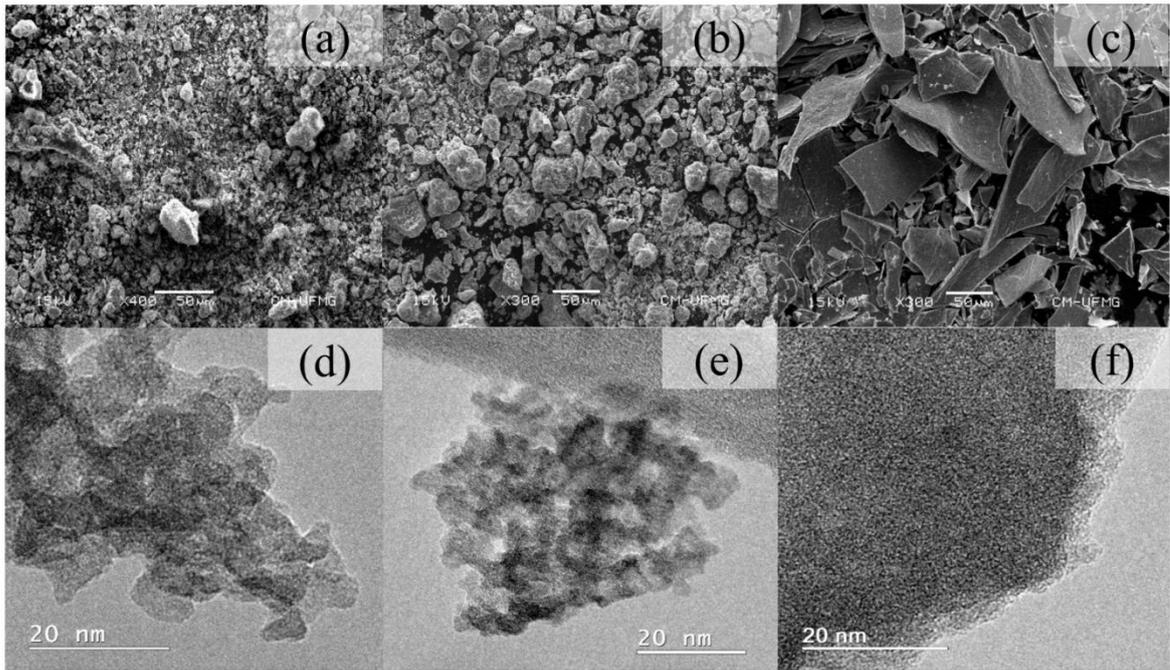


Figura 18. Imagens de micrografias eletrônicas de varredura (6a, 6b e 6c) e de transmissão (6d, 6e e 6f) para os catalisadores AmNbO, T-AmNbO e L-AmNbO, respectivamente.

A Figura 19 mostra as micrografias para os materiais Fe-AmNbO, Mn-AmNbO e Co-AmNbO. Não houve uma mudança significativa na morfologia ao ser adicionado um cátion metálico, seja Fe, Co ou Mn. Para o material AmNbO, a gelificação proporcionou uma mudança radical na morfologia, de agregados a placas.

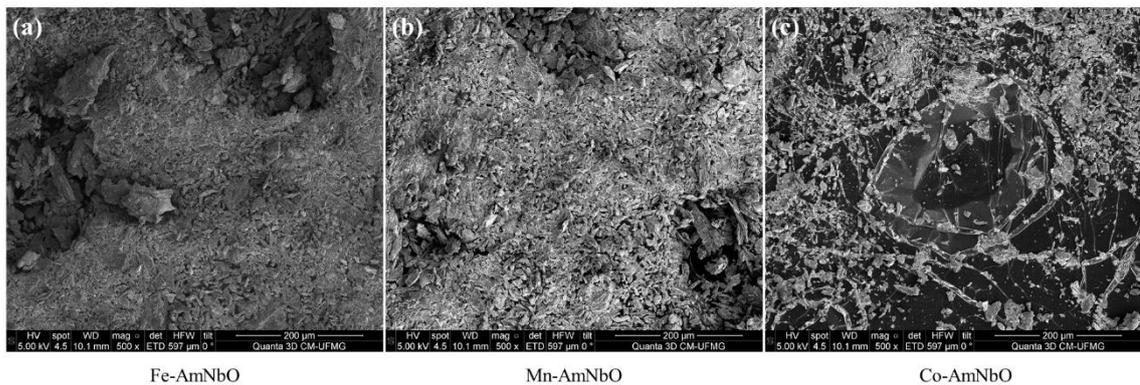


Figura 19. Micrografias eletrônica de varredura para os materiais Fe-AmNbO, Mn-AmNbO e Co-AmNbO.

A Figura 20 a seguir mostra as imagens de microscopia eletrônica de transmissão para os materiais Fe-AmNbO, Co-AmNbO e Mn-AmNbO. Nos dois últimos materiais nota-se um maior contraste nas imagens, mostrando, assim, maior densidade de átomos presentes em uma mesma escala. Além disso, em certas regiões são observadas um ordenamento atômico (em destaque de amarelo), corroborando com os dados mostrados na difratometria de raio-x, de que apresentou certo ordenamento atômico, haja visto a presença de planos de reflexão bem definidos. Portanto, o processo de gelificação pela adição de cátions promove uma mudança estrutural antes não prevista, com regiões com certo ordenamento atômico e nenhuma morfologia diferenciada em se comparando com diferentes os cátions metálicos. A Figura 20 mostra a difração de elétrons para os catalisadores. Na primeira imagem vê-se um perfil amorfo para o material Fe-AmNbO, composto por franjas. Já nas duas últimas imagens (Co-AmNbO e Mn-AmNbO), claramente é observada pontos de difração, refletindo na difração de elétrons em vários planos da amostra, o que representa uma certa cristalinidade para estes dois últimos materiais.

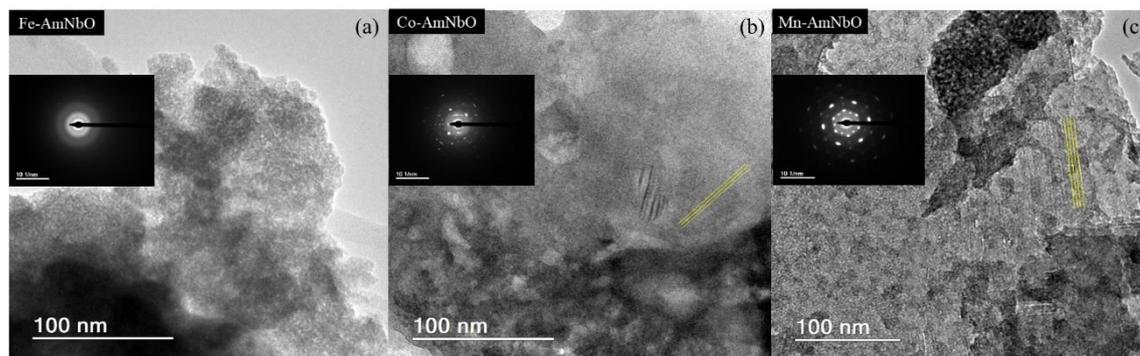


Figura 20. Micrografias eletrônica de transmissão para os materiais Fe-AmNbO, Mn-AmNbO e Co-AmNbO.

A morfologia dos compostos de nióbio não é alterada após o tratamento com peróxido de hidrogênio, vê-se na Figura 21. De fato, micrografias de varredura não exibem alterações em suas morfologias e as imagens corroboram com a informação obtida pela difratometria de raio-x (método do pó), mostrando um caráter amorfo com uma superfície irregular. Além disso, o tratamento com H_2O_2 condiciona um aumento do tamanho das partículas devido a maior

aglomeração. Esta aglomeração, que resulta no surgimento do tamanho de médio de partícula, possui uma forte influência sobre a área específica dos materiais, reduzindo consideravelmente (BULLARD; JIN; SNYDER, 2021).

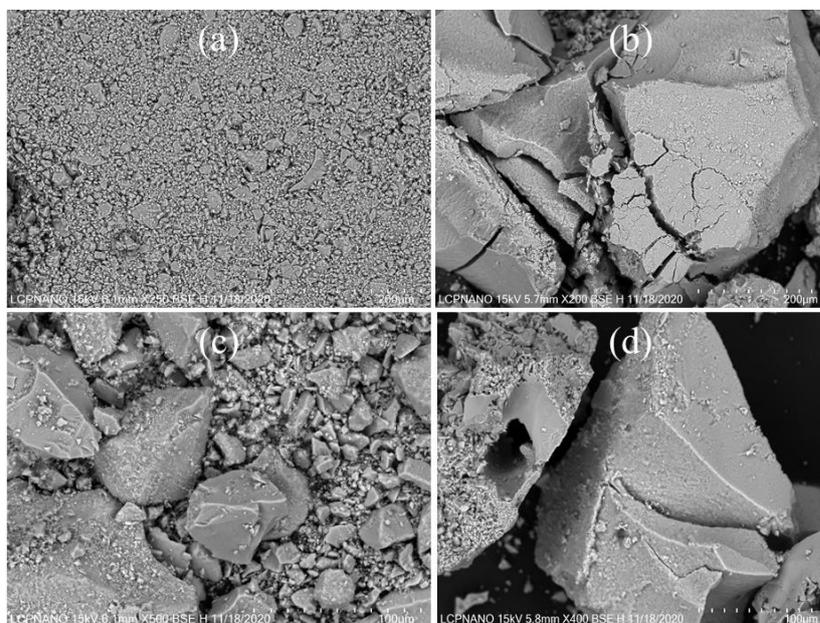


Figura 21. Micrografias eletrônicas de varredura de (a) AmNbO (escala de 200 μm); (b) T-AmNbO (escala de 200 μm); (c) AmNbP (escala de 100 μm); (d) T-AmNbP (escala de 100 μm).

Espectros Raman mostrados na Figura 22 exibem bandas entre 150-1200 cm^{-1} . Bandas na região de 640-650 cm^{-1} são atribuídas aos modos vibracionais de estiramento simétrico do octaedro NbO_6 levemente distorcido presente no precursor Nb_2O_5 (amorfo) (IKEYA; SENNA, 1988; NAKAJIMA et al., 2011; NOWAK; ZIOLEK, 1999). Já as bandas na região entre 200-300 cm^{-1} se referem aos modos vibracionais das ligações Nb-O-Nb, e a distorção do octaedro resulta em bandas entre 834 e 900 cm^{-1} , referindo às espécies de niobatos hidratados (JEHNG; WACHS, 1991). A banda energética próxima a 846 cm^{-1} para o material T-AmNb é devido às vibrações da ligação Nb-O na superfície na banda em 845 cm^{-1} , enquanto que o estiramento assimétrico do octaedro Nb-O-Nb leva a vibrações em 221 cm^{-1} e 651 cm^{-1} . A técnica de espectroscopia de espalhamento Raman mostrou-se uma ferramenta importante para a detecção de grupos peroxo, cujo sinal referente a tal grupo quimicamente ligado ao nióbio (Nb-O-OH) está compreendido entre as bandas 882 e 876 cm^{-1} para os catalisadores T-AmNbO e L-AmNbO, respectivamente.

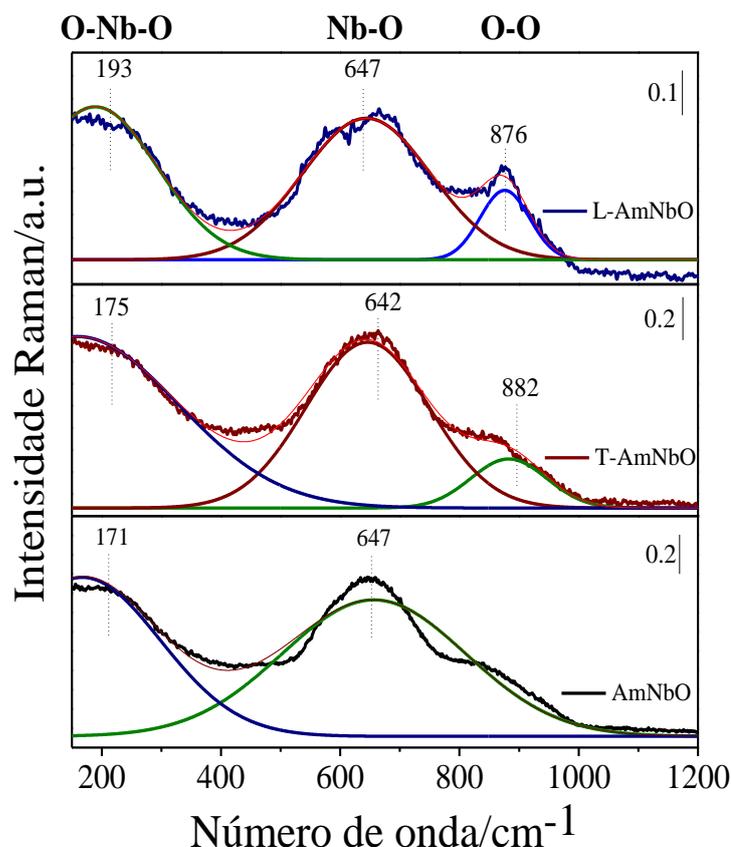


Figura 22. Gráfico de espectro Raman dos materiais AmNbO, T-AmNbO e L-AmNbO.

A espectroscopia de espalhamento Raman é uma técnica sensível a mudanças estruturais, que no presente caso, pode ser relacionada com o desordenamento das bandas do fosfato de nióbio e com o aumento da intensidade da banda, atribuída à distorção do grupo octaédrico NbO_6 (JEHNG; WACHS, 1990). Isto se deve à mudança espectral na estrutura simétrica do octaedro NbO_6 o até mesmo na ligação Nb-O.

A Figura 23 mostra os espectros Raman obtidos para os três catalisadores. Bandas próximas a região de 650 cm^{-1} podem ser atribuídas aos modos vibracionais de estiramento simétrico do octaedro NbO_6 levemente distorcido (NOWAK; ZIOLEK, 1999). Já a banda na região de 1110 cm^{-1} corresponde a ligação Co-O₂ devido a vibração $\nu(\text{O-O})$ (MACKIN; TSUBAKI; YU, 1983). Regiões próximas a 1300 cm^{-1} são atribuídas a fases de óxidos de ferro, podendo ser hematita ou maghemita (HANESCH, 2009). A possível presença de um óxido-hidróxido de ferro é detectada na região de 1390 cm^{-1} , em que a banda corresponde ao

estiramento assimétrico de grupos OH. Praticamente em todos os catalisadores está presente também a molécula de água, próximo de 1600 cm^{-1} (KIYOMI; RONIL; SANCHES, 2019).

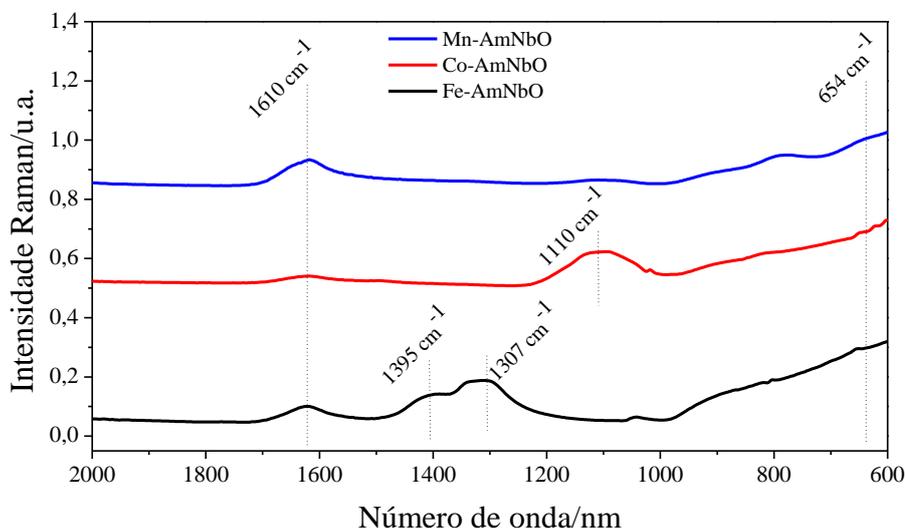


Figura 23. Gráfico de espalhamento Raman dos materiais Mn-AmNbO, Co-AmNbO e Fe-AmNbO.

Comparando os espectros Raman das amostras AmNbP e T-AmNbP, há um aumento na intensidade da banda de 590 cm^{-1} se comparado a 798 cm^{-1} . Este efeito é atribuído a um aumento no grau de desordem da lamela causada pela mudança no ambiente de coordenação do nióbio quando previamente tratado com peróxido de hidrogênio (DO PRADO et al., 2016). Uma outra banda, próxima 227 cm^{-1} , é atribuída ao modo de deformação angular da ligação Nb-O-Nb. Além disso, para esta região em específico, após o tratamento com peróxido de hidrogênio, houve um aumento na área da banda próxima a 225 cm^{-1} , sugerindo um aumento no número de distorções Nb-O-Nb. Desse modo, a mudança espectral observada reflete no grau de desordem entre as lamelas causada pela mudança no ambiente de coordenação do nióbio quando tratado com peróxido de hidrogênio. Em 1014 cm^{-1} se refere ao estiramento dos grupos tetraédricos PO_4 (STRANFORD; CONDRATE, 1988). Particularmente, um deslocamento desta banda (Figura 24) para menores valores de onda está intrinsicamente ligado à interação de moléculas de água com grupos PO_4 , localizado entre as lamelas (STRANFORD; CONDRATE, 1988).

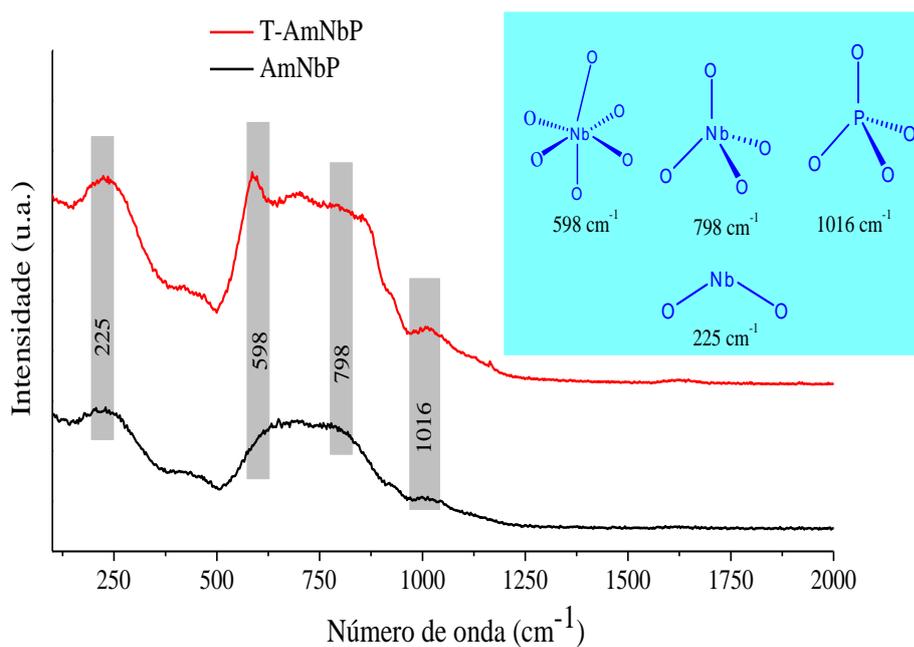


Figura 24. Perfil Raman para os catalisadores a base de fosfato de nióbio, AmNbP e T-AmNbP.

Espectros de XPS correspondentes aos orbitais Nb 3d e O1s estão mostrados, nessa ordem, nas Figuras 25a e 25b. Em todos, há uma região no orbital 3d com dois picos bem-resolvidos, cujas energias de ligação são de $209,7 \pm 0,2$ e $207,0 \pm 0,2$ eV, que são naturalmente, em ordem, associados aos níveis de orbitais atômicos Nb 3/2 e Nb 5/2 caracterizados por cátions Nb^{5+} presentes no óxido $\text{NbO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (AUFRAÏ et al., 2009; DU et al., 2018). Os picos referentes a O 1s foram deconvoluídos em outros picos de O^{2-} em $530,0 \pm 0,2$ eV atribuído ao oxigênio nas ligações Nb-O e grupos hidroxila em $531,2 \pm 0,2$ eV (DU et al., 2018).

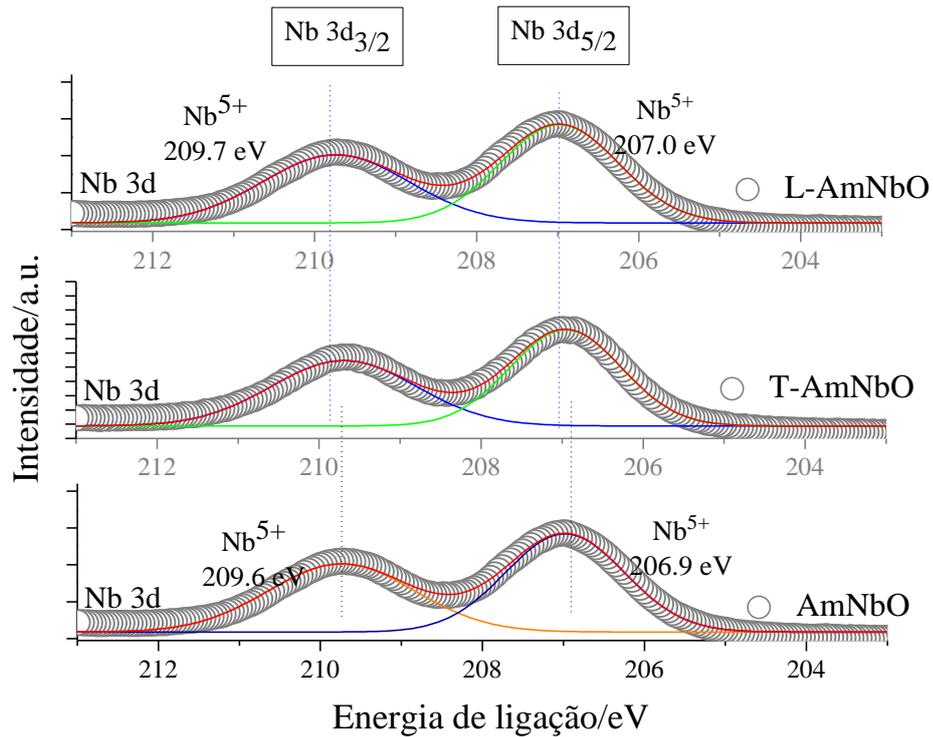


Figura 25. Espectros XPS de nível caroço para Nb 3d referente as amostras AmNbO, T-AmNbO e L-AmNbO.

O deslocamento gradual para maiores energias de ligação (de T-AmNbO para L-AmNbO) é relacionado à formação de grupos peroxo (Nb-O-OH) na substituição de grupos OH superficial dos catalisadores. Sendo assim, espectros de XPS apontam mudanças no ambiente químico como resultado da formação do gel durante o processo de síntese, reduzindo, de certa forma, a abundância de átomos de O ligado à rede Nb-O e aumentando os grupos hidroxil pertencentes às espécies peroxo, em concordância com os dados anteriormente apresentados na espectroscopia de espalhamento Raman (GYULAVÁRI et al., 2017). Calculando as áreas A1 e A2 (representadas na Figura 26b), observa-se que a amostra L-AmNbO possui uma quantidade de grupos peroxo 48% superior quando comparado a T-AmNbO. Espectros de XPS apresentados abaixo são, portanto, uma complementação dos espectros de espalhamento Raman; exibindo uma quantidade superior de espécies reativas na superfície (grupos peroxo), o que, em termos práticos, resulta na diferença de cor apresentada entre os materiais.

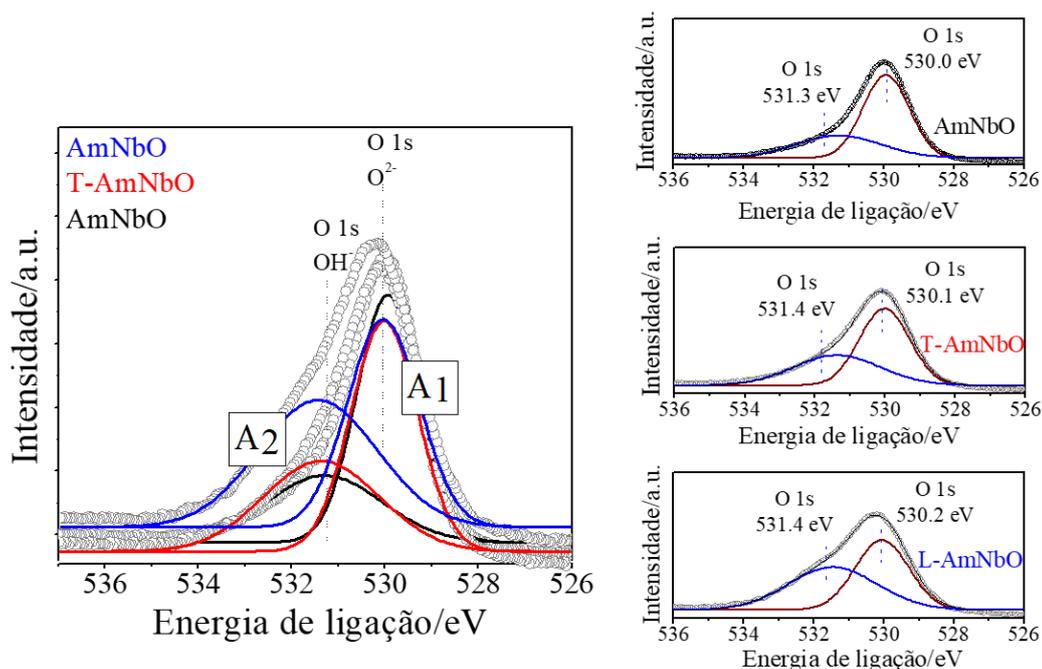


Figura 26. Espectros XPS de nível caroço para O 1s das amostras AmNbO, T-AmNbO and L-AmNbO.

Medidas de Ressonância Eletrônica Paramagnética (*Electron Paramagnetic Resonance-EPR*) dos catalisadores T-AmNbO e L-AmNbO foram registradas em presença de espécies paramagnéticas. Espectros EPR estão representados pela linha vermelha e preta, respectivamente, e são descritos por um sinal anisotrópico. Com base nas simulações dos espectros EPR (representada pela linha azul na Figura 27) os principais valores-g são determinados como g_{zz} : 2,049 (2), g_{yy} : 2,014(8) e g_{xx} = 2, 000 (2), valores esses típicos de radicais superóxido de nióbio.

Para se ter uma boa simulação do espectro EPR, assumiu-se uma interação hiperfina não-resolvida e anisotrópica. Esta hiperfina não-resolvida é devido à interação entre elétrons desemparelhados e spin nuclear $I = 9/2$ e ^{93}Nb de completa abundância natural. Os valores-g obtidos por meio da simulação corresponde aos valores da literatura referentes à espécie superóxido O_2^- radicalar ligado à superfície Nb^{+5} (SOBAŃSKA et al., 2015; ZIOLEK et al., 2013b). A concentração do radical O_2^- também foi quantificada juntamente com a técnica de determinação de área específica por meio das isotermas de adsorção/dessorção de N_2 . Em razão disso, foi possível obter a densidade de espécies superoxo na superfície. A densidade foi de 0,41 e 9,76 $\mu\text{mol/g.m}^2$ para as amostras T-AmNbO e L-AmNbO, respectivamente. A diferença notória nas concentrações dos radicais para as amostras T-AmNbO e L-AmNbO é explicada pela diferença estrutural entre elas.

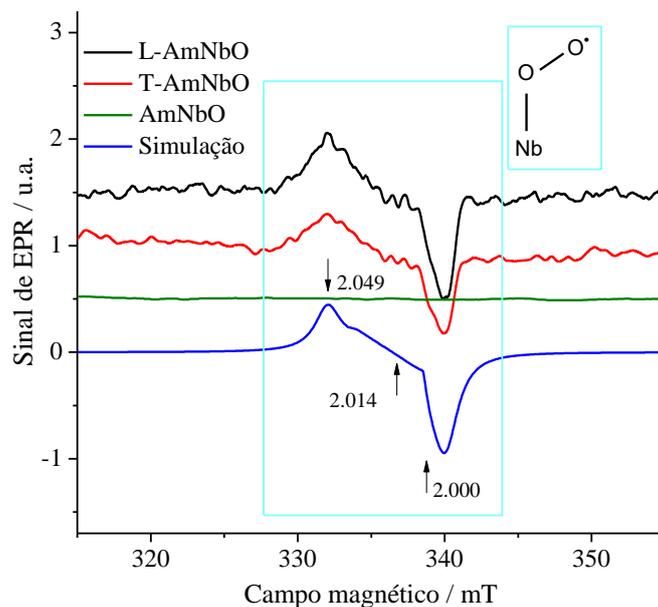


Figura 27. Espectros de EPR para AmNbO, T-AmNbO e L-AmNbO medidas a temperatura ambiente.

Nos resultados EPR, considera-se novamente uma interação hiperfina não-resolvida e anisotrópica. A concentração do radical O^{2-} também foi para o catalisador Mn-AmNbO com valor de $0,75 \mu\text{mol}$. Além disso, as espécies Fe (III) e Co foram também quantificadas com valores de $230 \mu\text{mol}$ e $324 \mu\text{mol}$, respectivamente. A Figura 28 descreve essa caracterização.

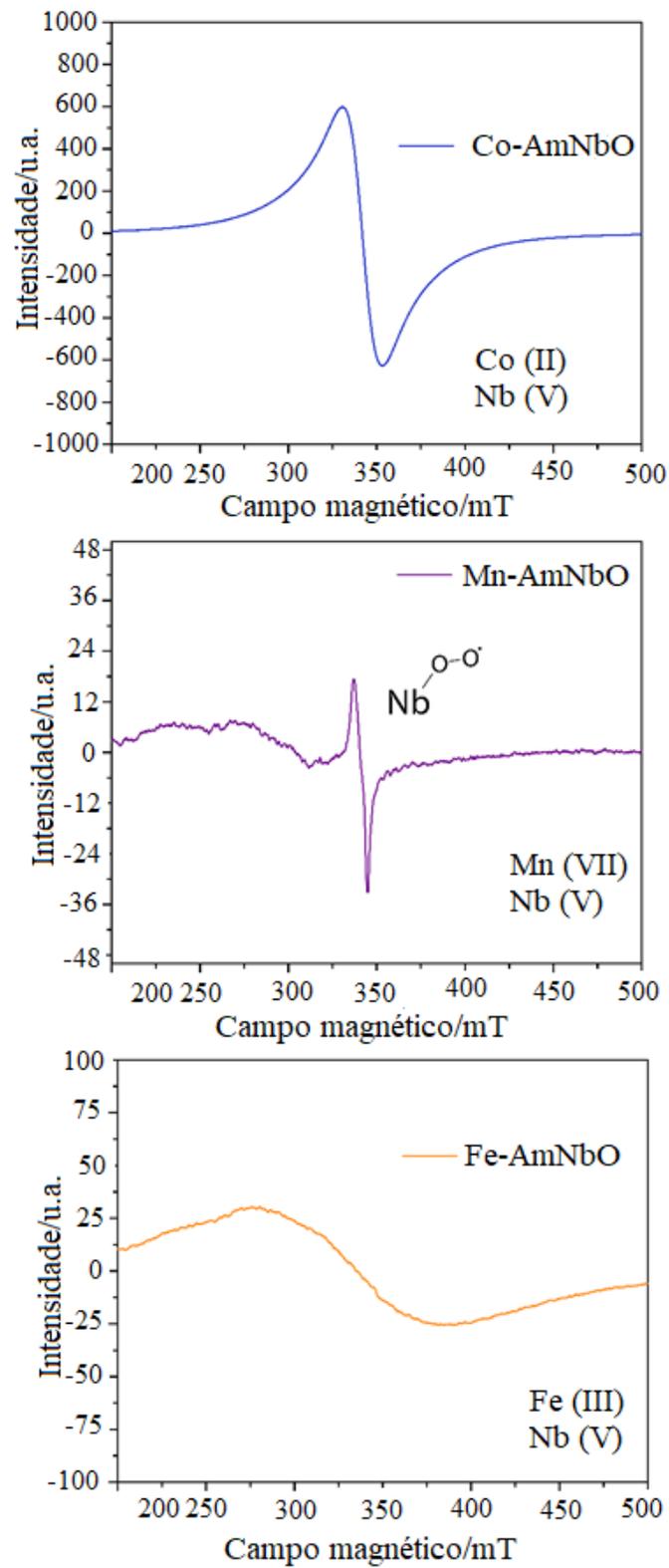


Figura 28. Espectro de EPR para os materiais Fe-AmNbO, Co-AmNbO e Mn-AmNbO.

Diagramas de mobilidade eletroforética em função do pH obtido para três amostras derivam de óxido de nióbio hidratado na presença da solução de KCl e estão representadas na Figura 29. Um ponto isoelétrico de 3,3 foi encontrado para a amostra AmNbO. O comportamento para as outras amostras são distintas. Em todas as faixas de pH os materiais T-AmNbO e L-AmNbO apresentaram carga superficial carregada negativamente sugerindo uma modificação na superfície causada pelo prévio tratamento com peróxido de hidrogênio.

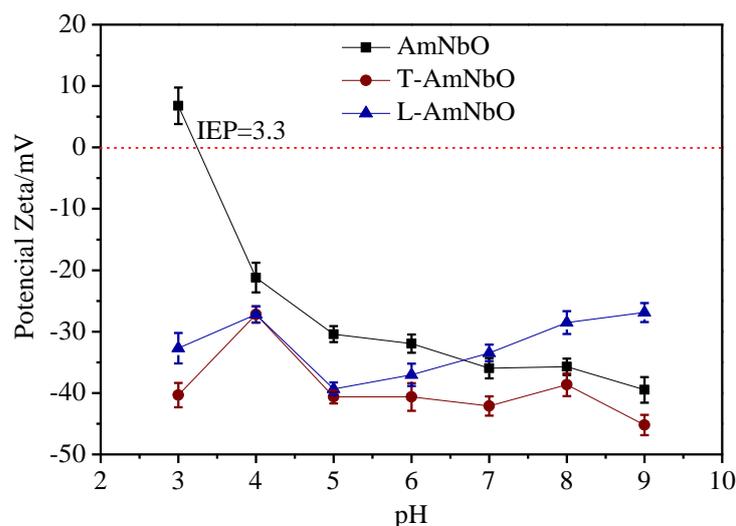


Figura 29. Potenciais Zeta dos coloides para AmNbO, T-AmNbO, e L-AmNbO em função do pH.

4.2. ESTUDOS DE OXIDAÇÃO

4.2.1. ESTUDO DE OXIDAÇÃO DO VERMELHO DO CONGO

Na Figura 30 é observada que, para os catalisadores AmNbO e T-AmNbO, a remoção ocorre até em 120 min, próximo a 20 % de descoloração e se mantendo em até 300 min. Em relação ao L-AmNbO há uma descoloração observada de 25 % em até 120 min. Porém é exibida um aumento notável da descoloração entre 120 min e 180 min (cerca de 65% de remoção), indicando que o tratamento com peróxido de hidrogênio, seguido do processo do processo de gelificação e depois liofilização, causa uma mudança morfológica no ácido nióbio, acompanhada da geração de grupos peroxo.

Os materiais L-AmNbO e AmNbO demonstraram comportamentos similares no teste de lixiviação, mostrando menor capacidade de descoloração. Os dados sugerem que a remoção do azo corante ocorre via catálise heterogênea, em contraste ao material T-AmNbO, que mesmo após a remoção do catalisador, a reação de descoloração tem se mantida, mesmo em valores pífios se comparado com a presença do catalisador sólido sob a forma de dispersão.

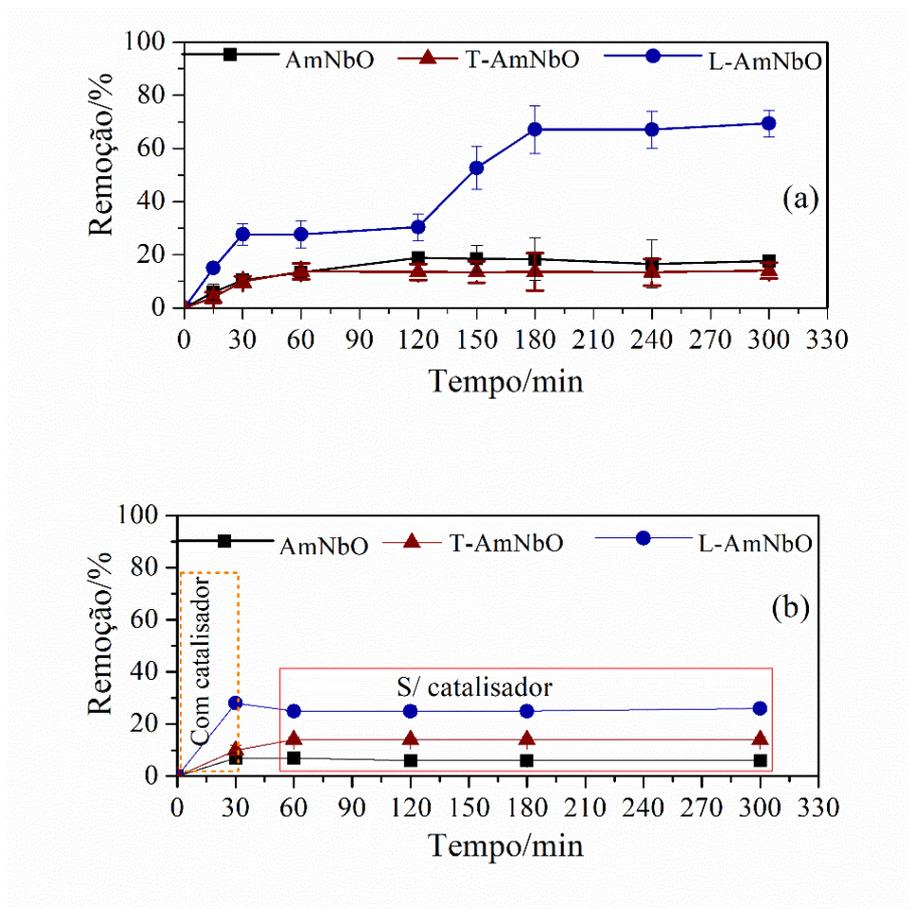


Figura 30. Curva de remoção versus tempo para os catalisadores AmNbO, T-AmNbO e L-AmNbO a temperatura ambiente, H_2O_2 50% V/V e 15 mg de cada catalisador. (b) Curva de teste de lixiviação passados 30 minutos.

A despeito da drástica redução da área específica, o material L-AmNbO apresentou uma resposta catalítica com certa razoabilidade, provavelmente devido a sua morfologia apresentada em micro folhas e a substancial presença de grupo peroxo em sua superfície, e como já conhecido em outros estudos, tais grupos peroxo são potencialmente doadores de oxigênio (CARDOSO et al., 2012b). Antes do estudo catalítico, experimentos de adsorção foram realizados para os materiais. Entretanto, nenhuma remoção considerável foi identificada. Para confirmar a efetiva oxidação do contaminante investigado, estudos de ESI-MS foram

conduzidos após 1h de reação. A Figura 31 mostra os intermediários gerados após uma hora de reação.

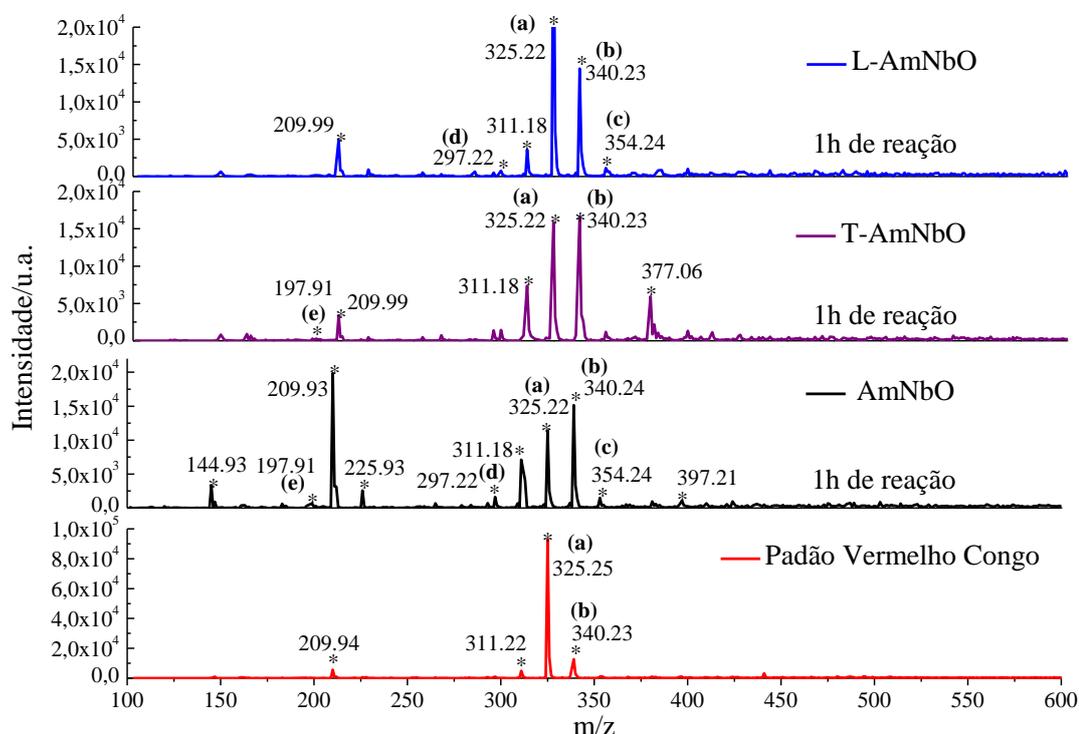


Figura 31. Espectro de massa da solução padrão de Vermelho do Congo (50 ppm), após a reação de 1h (AmNbO, T-AmNbO e L-AmNbO).

O grupo cromóforo (-N=N) é o responsável por atribuir caráter de cor aos azos corantes de modo geral (ASSES et al., 2018). Então, a clivagem de uma ligação -N-N- de (a) dá origem a (a*). Além disso, há etapas reacionais como dessulfonação (b), hidroxilação e desaminação levando a (c). Existem mecanismos típicos de descoloração do Vermelho do Congo (Figura 32). De outra maneira, a clivagem da C-C entre seu anel benzênico leva a (a*) e (d) após a nitrificação, respectivamente. Sucessivas reações levam ao (e) após sucessivas reações de desaminação, dessulfonação, e oxidação (SOLANO et al., 2015).

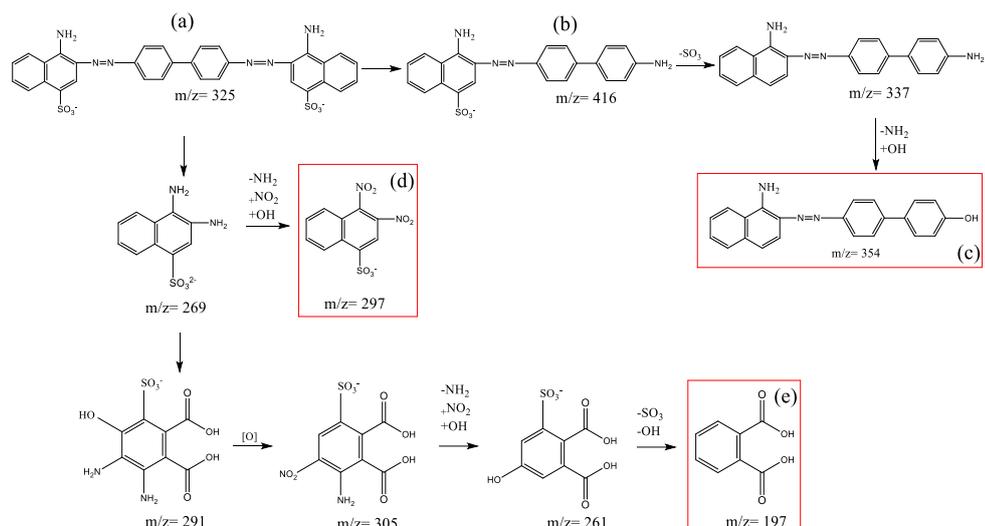


Figura 32. Proposta de sequência de reações para oxidação do Vermelho do Congo em meio aquoso utilizando catálise heterogênea.

Uma abordagem quantitativa sobre a performance catalítica dos diferentes materiais estudados na descoloração do Vermelho do Congo foi obtida calculando as constantes das taxas cinéticas das reações (Figura 33). Para isso, leva-se em consideração que todas as reações obedecem a uma cinética aparente de primeira ordem, como representada na seguinte equação:

Equação (4)

$$-\ln \frac{C_t}{C_0} = k_{app}$$

Os termos C_0 e C_t representam a concentração inicial de Vermelho Congo (50 mg/L) e a concentração naquele tempo “t”, respectivamente, e K_{app} é a constante de taxa cinética aparente (min^{-1}). A Tabela 2 abaixo sumariza estes valores de K_{app} . Em detalhes, o valor da primeira constante K_{app} para L-AmNbO é 2,7 vezes superior ao T-AmNbO e 1,7 vezes para AmNbO no intervalo de 2 h de reação. Passadas 2 horas, há uma outra constante K_{app} para L-AmNbO (representada por k_2), sendo de 9 e 10 vezes superiores às de T-AmNbO e AmNbO, respectivamente, indicando a razoabilidade de que um tratamento com peróxido de hidrogênio provoca mudanças morfológicas e um aumento de grupos peroxos reativos em sua superfície, fornecendo uma melhor resposta catalítica na oxidação de compostos orgânicos.

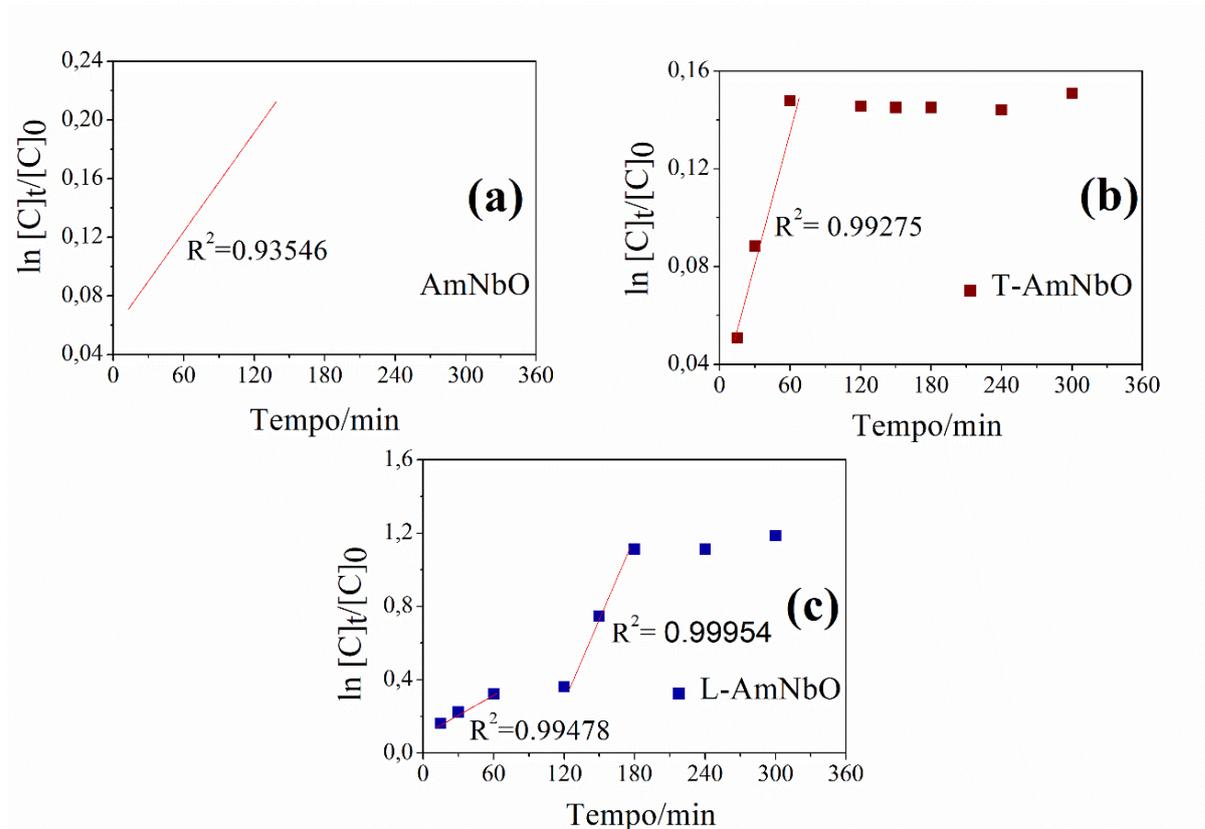


Figura 33. Curvas $\ln [c]_t/[c]_0$ versus tempo para (a) AmNbO, T-AmNbO e L-AmNbO.

Tabela 2. Constante aparente e R^2 para AmNbO, T-AmNbO e L-AmNbO.

Material	Const. aparente, $k_1 \times 10^{-3}$	$R^2,1$	Const. aparente, $k_2 \times 10^{-3}$	$R^2,2$
AmNbO	1.29	0.93546	—	—
T-AmNbO	2.13	0.99275	—	—
AmNbO	3.54	0.99478	12.52	0.99954

A Figura 34 mostra a decomposição do contaminante Vermelho do Congo (25 mg/L) em função do tempo. Todos os catalisadores apresentaram significativa remoção do azo corante em 30 minutos. Mas para o material Fe-AmNbO, houve um ligeiro aumento de remoção já nos tempos de 15 minutos, atingindo valores percentuais próximo a 80 % em detrimento dos demais, próximo a 60%. Essa mudança perceptível pode ser inferida com base na estrutura dos materiais. Uma vez que o catalisador Fe-AmNbO apresentou uma menor cristalinidade em comparação aos demais, pode-se assumir um efeito catalítico por parte deste sólido

(BRUZIQUESI et al., 2022). Sítios ativos, predominantemente grupos OH localizados em sua superfície (vide dados de absorção na região do infravermelho) interagem com o oxidante H_2O_2 mais favorável.

À medida que avançamos na cristalinidade do material, parte de sua área específica e sítios ativos também são significativamente atenuados, o que explica, razoavelmente, o fenômeno aqui observado. Outra hipótese levantada é a possível lixiviação do catalisador Fe-AmNbO, levando a íons Fe^{2+}/Fe^{3+} na solução, ocorrendo, assim, a reação tipo-Fenton (RAJ; JAISWAL, 2021). Este teste exploratório de catálise em fase homogênea foi testado para outra molécula, o hidrocarboneto ciclohexeno.

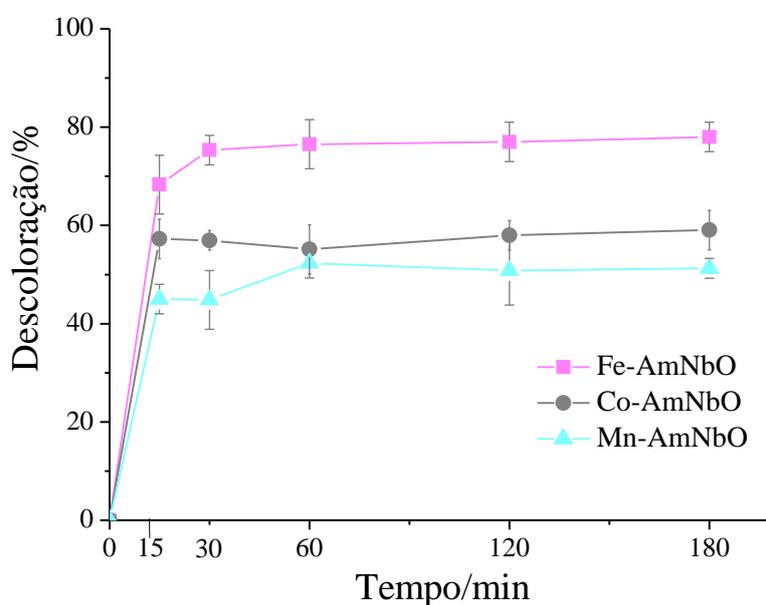


Figura 34. Cinética de descoloração do Vermelho do Congo (25 ppm) para os materiais Fe-AmNbO, Co-AmNbO e Mn-AmNbO.

4.2.2. ESTUDO DE OXIDAÇÃO DO CICLOHEXENO EM FASE LÍQUIDA

Após 12 h de reação, o material foi filtrado, lavado com álcool isopropílico e seco em estufa por 18 h a 70 °C. Foram adotadas as mesmas condições reacionais acima para o ensaio de reuso. Previamente, nenhuma conversão foi observada a 25 °C. Dentre os oxidantes utilizados (oxone, tercio butil hidroperóxido e peróxido de hidrogênio), o peróxido de hidrogênio foi o mais eficiente, sem considerar o efeito de qualquer catalisador de nióbio empregado na reação (Figura 35). Portanto, as reações de oxidação foram monitoradas em intervalos de tempo regulares. Após 6 h, utilizando os catalisadores AmNbO e T-AmNbO, foi alcançado um valor de conversão próximo a 30 %. Nas reações em que se adotou o L-AmNbO como catalisador, a conversão do ciclohexeno aumentou pifamente neste período. Contudo, em 12 horas de reação, os valores de conversão atingiram cerca de 90 %. Esta mudança drástica pode ser atribuída à reação de oxidação do tipo radicalar, identificado pelo produto ciclohex-2-enona por meio da oxidação alílica (BÜKER et al., 2020). Em 12 h de reação, o catalisador L-AmNbO apresentou melhor atividade catalítica quando comparado aos outros catalisadores, chegando a um valor de conversão próximo a 90%. Ainda se tratando deste período, 12 h, a conversão do ciclohexeno da reação para o L-AmNbO é consideravelmente superior, uma vez que a distribuição dos produtos obedece a um comportamento similar conforme exibido na Figura 36, com seletividade para o 1,2-ciclohexanodiol próximo a 50 %.

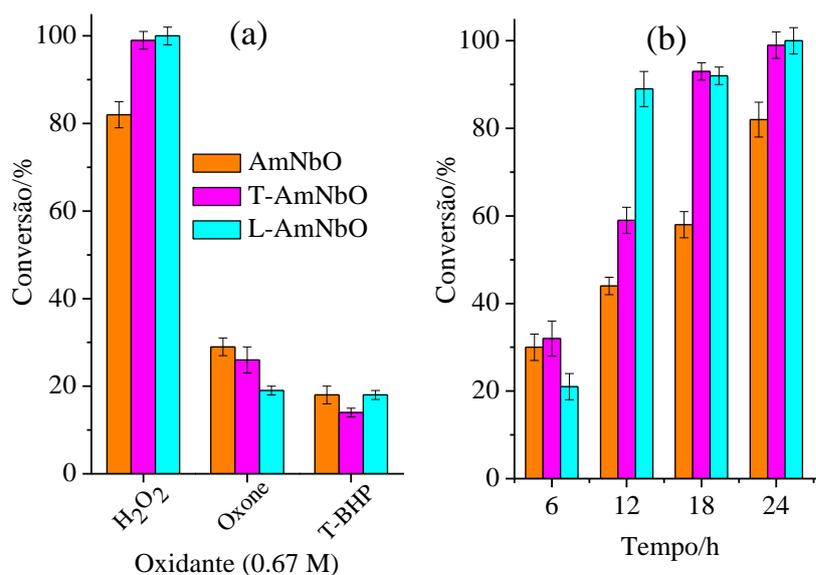


Figura 35. (a) Conversão do ciclohexeno na presença dos catalisadores de nióbio (AmNbO, T-AmNbO e L-AmNbO) após 24 horas de reação e utilizando diferentes oxidantes (H₂O₂,

KHSO₃ e T-BHP) a 0,67 mol. L⁻¹. (b) Conversão do ciclohexeno na presença do catalisador de nióbio (AmNbO, T-AmNbO e L-AmNbO) em diferentes tempos reacionais e usando peróxido de hidrogênio como oxidante ^a.

^a Condições reacionais: ciclohexeno (0.1 mL); oxidante (0.67 mol.L⁻¹); temperatura (70 °C); CH₃CN (5 mL).

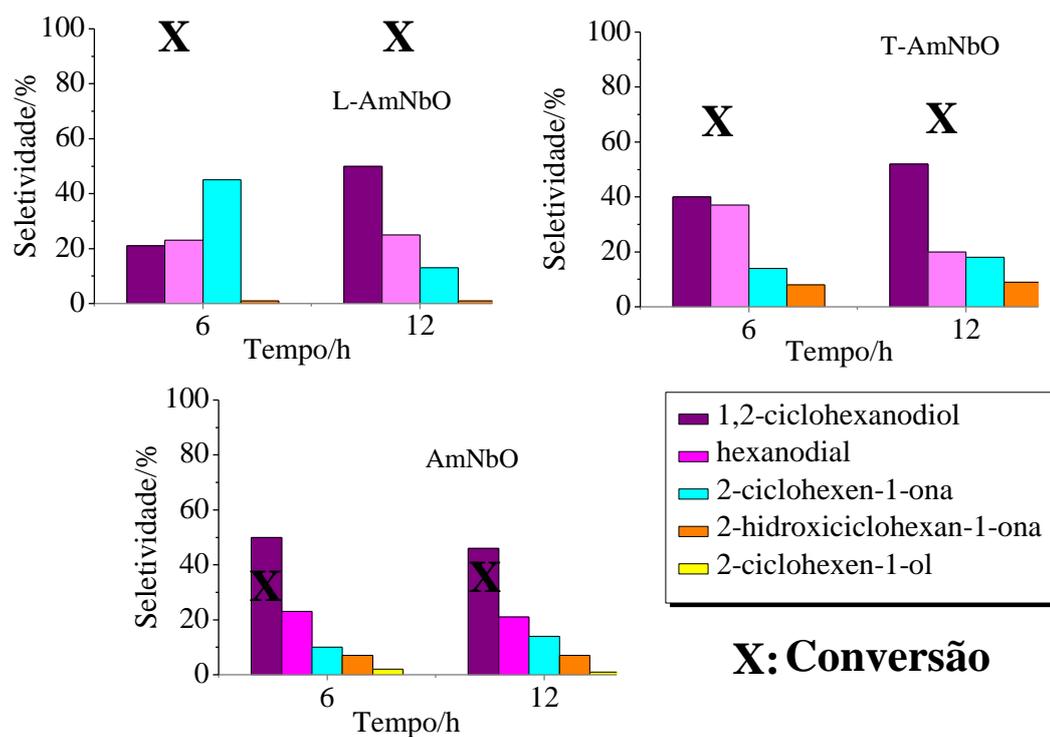


Figura 36. Valores de seletividade e conversão das reações de oxidação do ciclohexeno com peróxido de hidrogênio utilizando os catalisadores AmNbO, T-AmNbO e L-AmNbO em 12 horas de reação.

A tabela 3 exibe os parâmetros catalíticos para a reação em 12 h. Valores de conversão, seletividade, rendimento e taxa de reação superficial, TRS, (ou seja, o índice de conversão normalizado pelo valor de área específica) refletem a alta eficiência catalítica do catalisador liofilizado obtido pelo composto de nióbio gelificado.

Neste sentido, L-AmNbO apresentou valores TRS consideravelmente superiores aos demais materiais (Tabela 3), aproximadamente 70 vezes, que é justificado com base na morfologia microplacas, além de sua alta população de grupos peroxo presentes na superfície do catalisador, uma vez que não foi possível determinar, com precisão, o número de sítios ativos.

Tabela 3. Conversão, seletividade, rendimento e valores de conversão normalizados por área específica (CAES) referente a oxidação do ciclohexeno utilizando catalisadores de nióbio na presença de H₂O₂^a.

Entrada	(diol)	(diol)	(enona)	(enona)	(dial)	(dial)	TRS*, (10 ⁻⁴),
	S./%	R./ %	S., %	R./ %	S./%	R./ %	
AmNbO (12 h)	46	20	14	6	21	9	1.9
T-AmNbO (12h)	52	30	18	11	20	12	5.9
L-AmNbO (12h)	50	44	13	12	25	22	185.4

^a Condições reacionais: ciclohexeno (0.1 mL), acetonitrila (5 mL), catalisador (30 mg), H₂O₂ 50 % V/V (0.2 mL), temperatura (75 °C). TRS unidade*: mmol. g⁻¹.m⁻².h⁻¹.

Figura 37 (a) exibe a interação entre H_2O_2 e os grupos OH localizados na superfície, levando a formação do grupo peroxo mesmo após a reação de reuso, o que mostra a capacidade do peróxido de hidrogênio de regenerar grupos peroxo mesmo após a reação convencional de 12 h (OLIVEIRA et al., 2012). Figura 37 (b) exibe reações reuso no tempo de 12 h para o material L-AmNbO. Para se realizar o teste de reuso, após 12 h de reação utilizando o catalisador L-AmNbO, este foi separado por força centrífuga, filtrado e lavado com água deionizada por cinco vezes. Em seguida, o catalisador foi lavado com etanol absoluto (Synth, P.A), colocado em estufa a 70 °C durante 12 h. Após seco e macerado, o material foi pesado novamente e reagido com ciclohexeno, obedecendo as mesmas condições reacionais adotadas em todo o trabalho.

Na barra representada em cor amarela (sem H_2O_2), houve o consumo integral dos grupos peroxo do catalisador, atingindo um menor valor de conversão que os demais (quando utilizado peróxido de hidrogênio como oxidante). Na barra representada em cor rosa houve um decréscimo no valor de conversão, a despeito de L-AmNbO ainda apresentar grupos peroxo na superfície, como pode ser visto no espectro de absorção UV-vis (Figura 37.a).

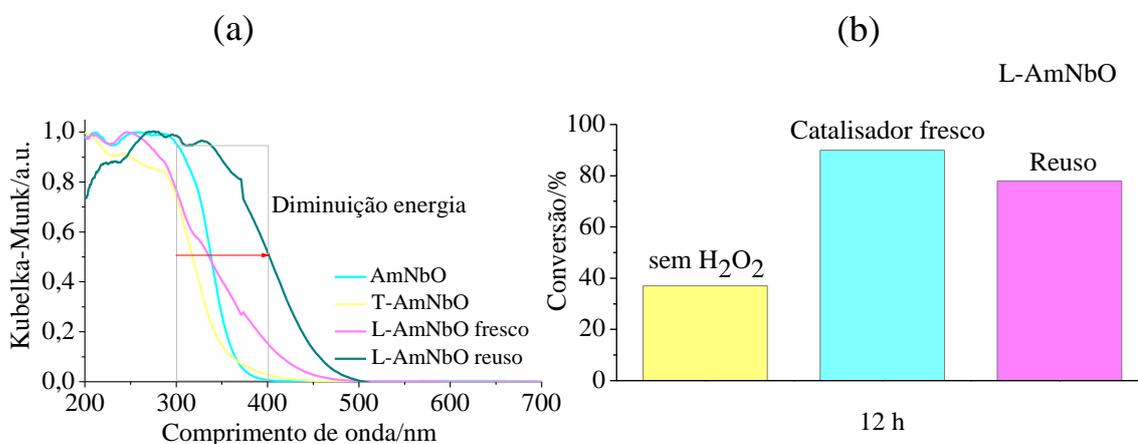


Figura 37. (a) Espectros de absorção UV-Vis para todos os catalisadores, incluindo o material de reuso. (b) Gráfico de oxidação do ciclohexeno sem oxidante (ciclo 1), catalisador fresco (ciclo 2) e teste de reuso (ciclo 3).

Condições reacionais: 100 mL de ciclohexeno, 5 mL of acetonitrila, 200 μ L of H_2O_2 (50%) and 30 mg de catalisador, realizado a 75 °C por 12 h.

A Figura 38 exibe o mecanismo de oxidação proposto para o catalisador L-AmNbO. As espécies Nb-O-O reagem com H₂O₂ levando ao radical peróxil (Esquema a Figura 38a). Os radicais peróxil reagem com o radical ciclohexenil, radical este formado pela abstração do H alílico, levando ao intermediário ciclohexeno hidroperóxido (reações 2 e reações 3), que é transformado em ciclohexeno-2-en-1-ol e ciclohex-2-en-1-ol como mostrado na equação (4). Finalmente, o radical ciclohexenil se auto recombina levando ao 2-ciclohexen-1-il (<2% seletividade). Na Figura 38b, o ciclohexeno é oxidado por intermédio dos grupos peroxo levando a formação do epóxido do ciclohexeno, e após sofrida hidrólise e oxidação, os produtos C, D e E são formados. (CUBILLOS et al., 2019; MAKSIMCHUK et al., 2019). Portanto, existe uma diferença entre a interação do peróxido com sítios ácidos de Brønsted na superfície do catalisador e a real ação deste oxidante na superfície. O catalisador L-AmNbO contém espécies reativas, bem como pode ser visto na distribuição dos produtos e seus valores de seletividade.

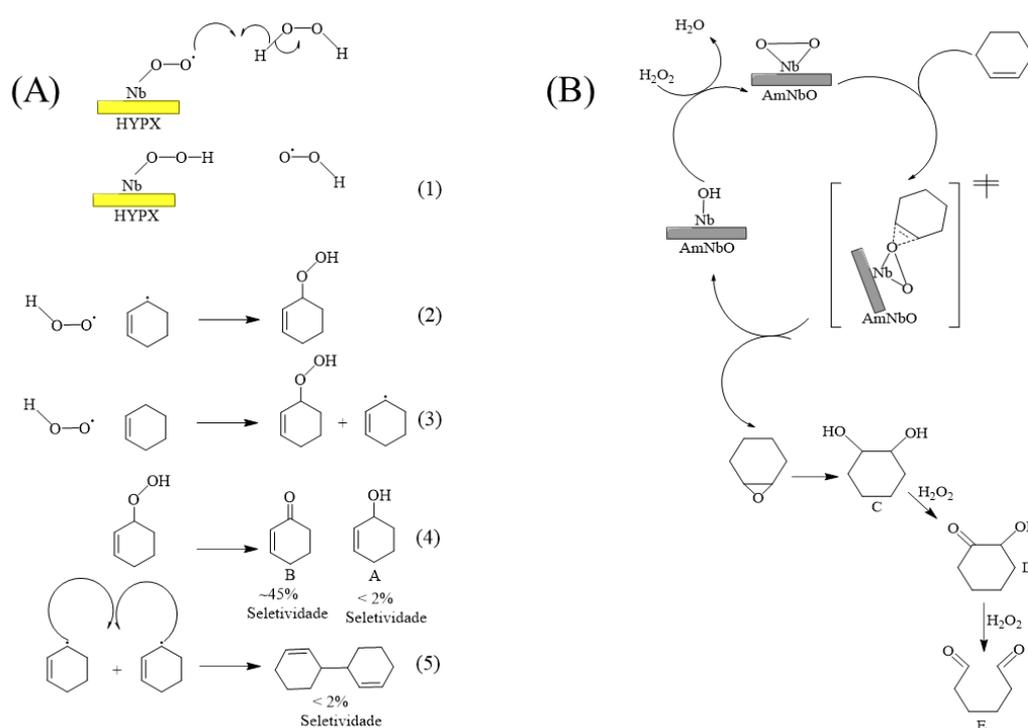


Figura 38. A) Mecanismo proposto para oxidação do ciclohexeno como H₂O₂ utilizando os catalisadores L-AmNbO e (B) AmNbO.

A Figura 39 mostra o desempenho dos catalisadores frente a oxidação do ciclohexeno em diferentes intervalos de tempo. Algumas notas são relevantes neste contexto. Primeiro, nenhuma conversão foi observada a uma temperatura reacional igual à ambiente. E segundo, sob a luz do conhecimento de que o oxidante peróxido de hidrogênio foi o mais eficaz na oxidação do ciclohexeno, adotou-se o H_2O_2 em todos os estudos sequenciais.

Na Figura 39(a) é observado a conversão do hidrocarboneto para todos os materiais, com inclusão do L-AmNbO. Em tempos superiores a 12 h houve um comportamento semelhante para os materiais Fe-AmNbO e L-AmNbO. Todavia, em 6 h de reação, vê-se a conversão do Fe-AmNbO superior à sua base (AmNbO). O motivo para esta diferença será arguido mais à frente. Sobre a distribuição dos produtos, o três catalisadores-alvo deste capítulo apresentaram perfis similares. Em especial para Fe-AmNbO e Co-AmNbO, produto 1,2-ciclohexanodiol é obtido via reação de epoxidação, onde a natureza ácida do catalisador (ou mesmo do meio reacional) é de suma importância (epoxidação, hidrólise, oxidação etc.).

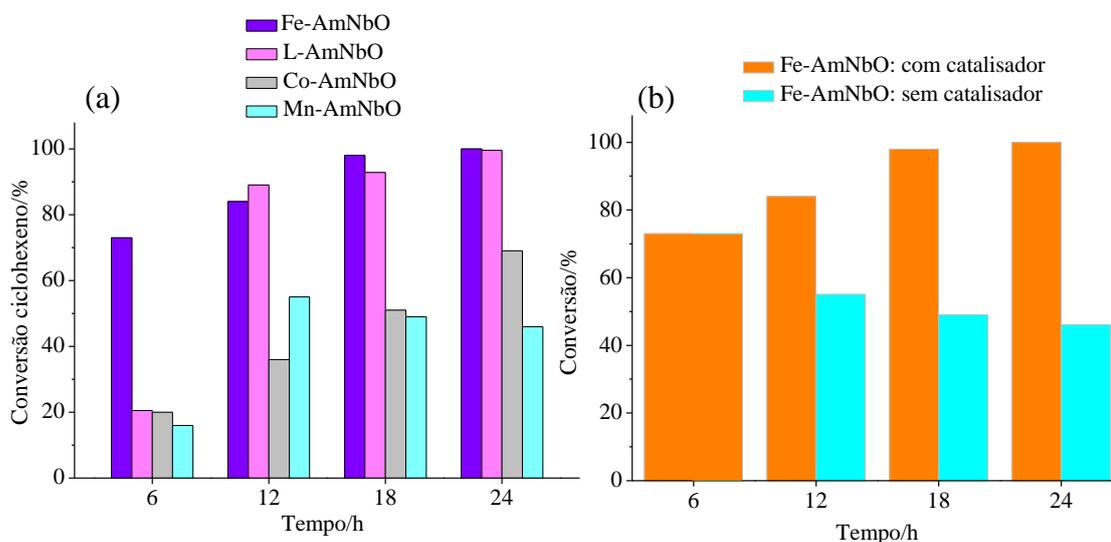


Figura 39. (a) Reação de conversão do ciclohexeno pelos catalisadores Fe-AmNbO, L-AmNbO, Co-AmNbO e Mn-AmNbO em diferentes tempos ^a. (b) Teste de lixiviação para o Fe-AmNbO.

^a Condições reacionais: ciclohexeno (0.1 mL); oxidante (0.67 M); temperatura (70 °C); CH_3CN (5 mL)

Entretanto, o perfil de distribuição de produtos para Mn-AmNbO se mostra totalmente uma via radicalar (oxidação alílica, hidrólise, oxidação/rearranjo). Por isso, a distribuição de produtos nos ajuda a identificar o caminho de oxidação favorável para cada material.

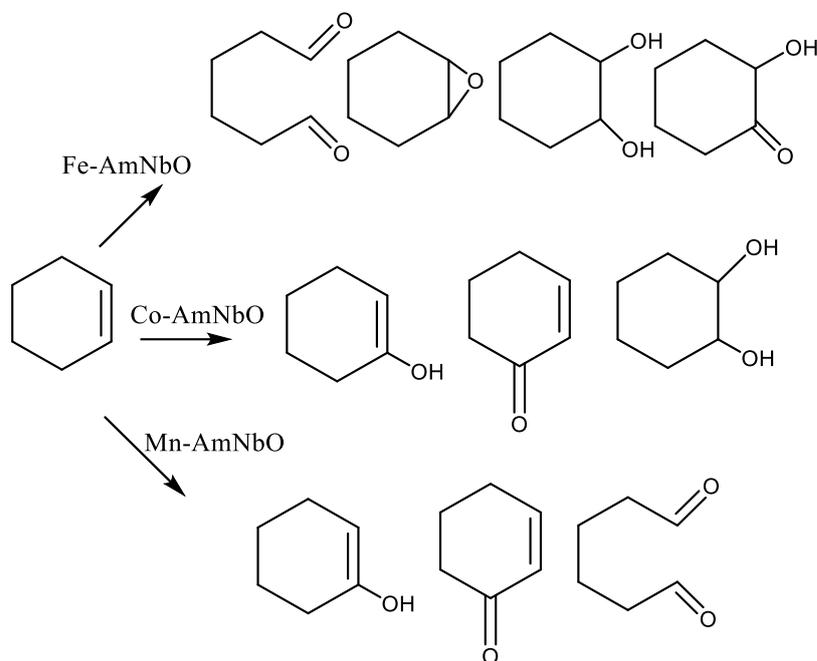


Figura 40. Propostas reacionais para os catalisadores Fe-AmNbO, Co-AmNbO e Mn-AmNbO.

Na Figura 41 é exibido um estudo sobre a reação de oxidação do ciclohexeno em fase heterogênea ocorrida para Fe-AmNbO. Duplicatas em tempos reacionais iguais foram registrados (obtendo valores de conversão muito próximos entre si). Não obstante, quando o catalisador Fe-AmNbO é separado do meio reacional (barra colorida na cor cyan), revelam valores de conversão mesmo na ausência do catalisador. Isto pode ser inferido como catálise homogênea, em razão de uma provável lixiviação dos átomos $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ do material Fe-AmNbO.

Dentre os catalisadores utilizados, e com base na distribuição de produtos, o Mn-AmNbO foi o responsável por reações de oxidação alílicas, por meio radicalar. Já Fe-AmNbO e Co-AmNbO houve os dois caminhos reacionais, em maior ou menor grau. De fato, os dados EPR exibidos acima mostrou que somente o Mn-AmNbO é capaz de gerar espécies peroxo (O-O) ligados ao Nb. Este dado certamente corrobora para os dados reacionais observados. A Figura 41 ilustra a distribuição de produtos para todos os catalisadores. Embora houve uma

lixiviação parcial dos catalisadores, estes potencialmente apresentam aplicações catalíticas de grande relevância, uma vez que os átomos de Fe, Co e Mn participam ativamente de reações catalíticas envolvendo oxidação de olefinas. Além disso, os materiais aqui estudados podem ser utilizados em reações de foto catálise, seja por radiação ultravioleta ou visível, conforme visto nos dados de reflectância difusa anteriormente.

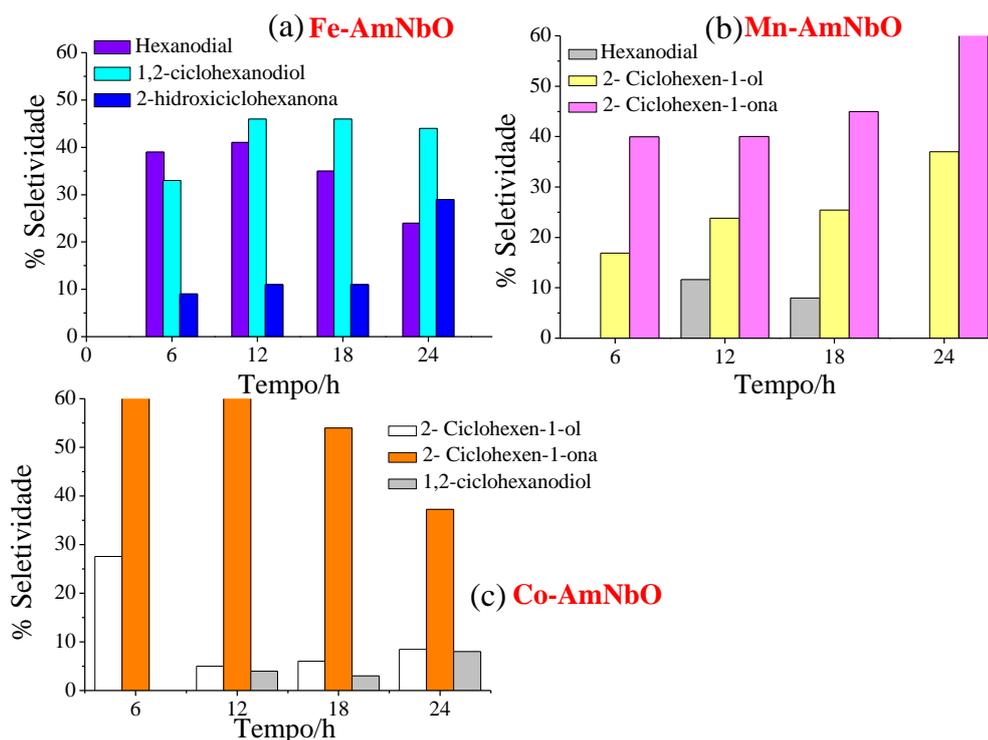


Figura 41. Distribuição de produtos de oxidação do ciclohexeno para os catalisadores Fe-AmNbO, Co-AmNbO e Mn-AmNbO ^a.

^a Condições reacionais: ciclohexeno (0.1 mL); oxidante (0.67 M); temperatura (70 °C); CH₃CN (5 mL)

Um comportamento similar também foi registrado nas reações de oxidação do ciclohexeno em fase líquida, atingindo 70% de conversão para o Fe-AmNbO já em 6 h de reação. Entretanto, o catalisador apresentou lixiviação (ou, possivelmente, partículas muito finas impossibilitaram serem separadas da reação), inviabilizando em parte seus ensaios catalíticos. Este capítulo mostra que as rotas de oxidação do ciclohexeno são modificadas quando adicionados diferentes cátions metálicos à matriz de nióbio gelificada; ora favorecendo reações do tipo epoxidação ou do tipo alílica.

4.2.3. APLICAÇÃO: REAÇÃO DE ACETALIZAÇÃO DO FURFURALDEÍDO

Como critério ilustrativo, a Figura 42 mostra a reação de acetalização do furfuraldeído utilizando os catalisadores AmNbO, T-AmNbO, AmNbP e T-AmNbP. Os testes catalíticos exploratórios foram realizados em fase líquida em um reator de vidro acoplado a um condensador de refluxo. Para a reação, 2,5 mmol de furfural foi dissolvido em álcool etílico (9,4 mL) sob agitação magnética, e aquecido até a temperatura da reação a pressão atmosférica constante. Tolueno (0,1 mL) foi adotado como padrão interno para determinação da curva de calibração. Em as reações foram adotados um tempo de 180 minutos, monitorados por cromatografia em fase gasosa cujas alíquotas foram coletadas em intervalos de tempos regulares para serem injetadas no equipamento Shimadzu GC-2010-plus acoplado com auto injetor AOC-20 i e detector do tipo ionizador de chama (FID).

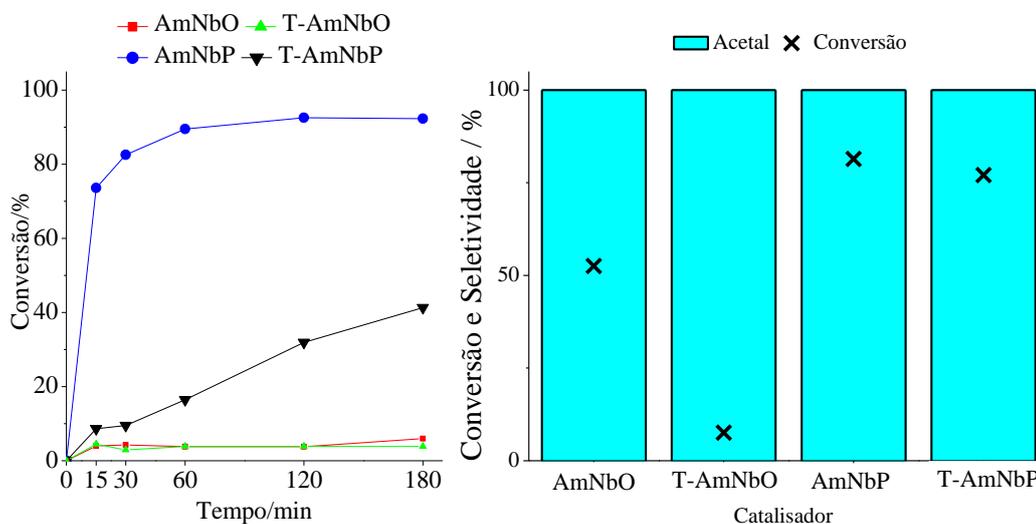


Figura 42. Reação de acetalização do furfuraldeído utilizando catalisadores comerciais virgens e tratados com H_2O_2 ^a.

a: Solvente metanol 232 mmol (9,37 mL), substrato furfural 2,5 mmol (207 μ L), 15 mg de cada catalisador utilizado (AmNbO, T-AmNbO, AmNbP e T-AmNbP), temperatura de 25 $^{\circ}$ C, sem adição de peróxido de hidrogênio e tempo reacional total de 180 min.

A despeito das reações serem realizadas na presença de catalisador, o comportamento depende da natureza do composto de nióbio. Sem considerar o tratamento ocorrido com peróxido de hidrogênio, a nióbia (ácido nióbico, AmNbO ou T-AmNbO), foi a que obteve o pior desempenho, chegando à quase inatividade catalítica. Em contrapartida, na presença do fosfato de nióbio, houve um satisfatório aumento na conversão da reação. O melhor desempenho se deu para o fosfato de nióbio, AmNbP, sem tratamento prévio com peróxido de hidrogênio, levando a 90 % de conversão antes da primeira hora de reação. O melhor resultado observado para o fosfato de nióbio pode ser explicado em virtude da sua mais alta acidez, sendo uma característica fundamental em reações de acetalização (SOUZA et al., 2015).

5. CONCLUSÕES

Foi apresentada uma rota inédita de se obter um catalisador nano estruturado partindo de um composto de nióbio gelificado. Foi preparado um material com perfil morfológico de microplacas e com um elevado número de sítios oxidantes do tipo peroxo. Diversas técnicas espectroscópicas como Ressonância eletrônica paramagnética (EPR), XPS (espectroscopia de foto emissão de elétrons) e Raman indicaram elevada população de grupos peroxo quimicamente alojados na superfície do catalisador, com valores de 0,41 e 9,76 $\mu\text{mol. g/m}^2$ para T-AmNbO e L-AmNbO, respectivamente. Um satisfatório dado de conversão do substrato ciclohexeno (em comparação aos outros materiais) foi alcançado para o L-AmNbO após 12 h de reação, cujo valor de conversão foi acima de 90%) e sua atividade catalítica foi determinada em termos de área específica.

O material L-AmNbO se mostrou 98 vezes mais eficiente em relação ao material bruto, o AmNbO. Em termos de seletividade, 45 % seletivo para o composto ciclohexen-2-ona em 6 h de reação; tendo sido comportamento atribuído à presença de grupos peroxo na superfície. Ao contrário, ocorre uma reação de epoxidação para o AmNbO, levando aos compostos dióis após sofrida a hidrólise. Quanto à descoloração do Vermelho do Congo houve uma remoção próximo a 70 % para L-AmNbO contra 20 de outros catalisadores, confirmados pelas constantes cinéticas determinadas para reação de primeira ordem. As constantes cinéticas para L-AmNbO apresentaram 9 e 10 vezes superiores aos demais matérias. O teste de reuso mostrou conversão próxima a 78 %, indicando que o L-AmNbO tem uma ação catalítica em reações envolvendo a oxidação de hidrocarbonetos com razoável estabilidade.

Um estudo subsequente foi realizando com o objetivo de inserir metais de transição a fim de avaliar o seu comportamento estrutural, eletrônico e catalítico. Os materiais Fe-AmNbO, Co-AmNbO e Mn-AmNbO foram testados na oxidação do ciclohexeno e do azo corante Vermelho do Congo, com significativas taxas de conversão para Fe-AmNbO. Todavia, analisando a distribuição de produtos, verificou-se, exclusivamente, a formação de produtos oriundos da oxidação alílica, ou seja, por via radicalar, somente para Mn-AmNbO. Isto se deve à presença de grupos peroxo (O-O) alojados na superfície do catalisador, enquanto a referida espécie não foi observada aos demais (Fe-AmNbO e Co-AmNbO). De modo geral, esses catalisadores são potencialmente aplicáveis como oxidação de hidrocarbonetos em fase líquida, além de serem passíveis de aplicação em reações fotocatalíticas.

Outro material comercial estudado nesse trabalho foi o fosfato de nióbio (AmNbP). Várias caracterizações estruturais, morfológicas e de medidas de acidez foram realizadas para o material bruto (AmNbP) e tratado com H_2O_2 (T-AmNbP).

O catalisador comercial fosfato de nióbio hidratado (AmNbP) foi submetido a um tratamento com H_2O_2 causando a redução dos sítios ácidos e a formação de espécies peroxo na superfície. A técnica de difratometria de raio-X não identificou nenhuma mudança estrutural após o tratamento com o oxidante. Medidas de fisissorção de N_2 revelaram significativa diminuição da área específica e diâmetro médio de poros. A força dos sítios ácidos e identificação destas espécies foram investigadas pela técnica de dessorção de amônia a temperatura programada (NH_3 -TPD) e espectroscopia de absorção na região do infravermelho com piridina quimissorvida, respectivamente. Grande parte dos sítios foram identificados como do tipo ácido de Brønsted, revelando maior caráter ácido se comparado ao óxido de nióbio amorfo. Espectroscopia Raman revelaram um certo grau de desordem entre as lamelas causada pela mudança no ambiente de coordenação do nióbio após o tratamento com peróxido de hidrogênio.

Este trabalho almeja contribuir para a síntese de novos catalisadores a base de nióbio partindo de fontes comerciais para oxidação/acetalização de moléculas industrialmente interessantes.

REFERÊNCIAS

ALHUMAIMESS, M. S. Metal–organic frameworks and their catalytic applications. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 24, n. 6, p. 461–473, 1 jun. 2020.

ASSES, N. et al. Congo Red Decolorization and Detoxification by *Aspergillus niger*: Removal Mechanisms and Dye Degradation Pathway. **BioMed Research International**, v. 2018, p. 3049686, 2018.

AUFRAY, M. et al. New synthesis of nanosized niobium oxides and lithium niobate particles and their characterization by XPS analysis. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, 2009.

BASSAN, I. A. L. et al. Esterification of fatty acids with alcohols over niobium phosphate. **Fuel Processing Technology**, 2013.

BATENI, H.; ABLE, C. Development of Heterogeneous Catalysts for Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether: A Review. **Catalysis in Industry**, v. 11, n. 1, p. 7–33, 2019.

BAYOT, D.; DEVILLERS, M. Peroxo complexes of niobium(V) and tantalum(V). **Coordination Chemistry Reviews**, v. 250, n. 19–20, p. 2610–2626, out. 2006.

BOHSTRÖM, Z.; RICO-LATTES, I.; HOLMBERG, K. Oxidation of cyclohexene into adipic acid in aqueous dispersions of mesoporous oxides with built-in catalytical sites. **Green Chemistry**, v. 12, n. 10, p. 1861, 2010.

BRAUER, G. Die Oxyde des Niobs. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, 1941.

BRUZIQUESI, C. et al. Nióbio: Um Elemento Químico Estratégico Para O Brasil. **Química Nova**, v. 42, n. 10, p. 1184–1188, 2019.

BRUZIQUESI, C. G. O. et al. Synthesis of a highly active Nb₂O₅ for 1,2-cyclohexanediol production. **Catalysis Communications**, v. 171, p. 106511, 1 nov. 2022.

BÜKER, J. et al. Selective cyclohexene oxidation with O₂, H₂O₂ and: Tert -butyl hydroperoxide over spray-flame synthesized LaCo_{1-x}FexO₃ nanoparticles. **Catalysis Science and Technology**, 2020.

BULLARD, J. W.; JIN, Q.; SNYDER, K. A. How do specific surface area and particle size distribution change when granular media dissolve? **Chemical Engineering Journal**, v. 406, p. 127098, 15 fev. 2021.

CARDOSO, F. P. et al. Effect of tungsten doping on catalytic properties of niobium oxide. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 4, p. 702–709, 2012a.

CARDOSO, F. P. et al. Effect of tungsten doping on catalytic properties of niobium oxide. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 4, p. 702–709, 2012b.

CARMO, M.; LINARDI, M.; POCO, J. G. R. H₂O₂ treated carbon black as electrocatalyst support for polymer electrolyte membrane fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2008.

CARVALHO, K. T. G. et al. Nióbia sintética modificada como catalisador na oxidação de corante orgânico: utilização de h₂o₂e o₂atmosférico como oxidantes. **Química Nova**, 2009.

CATALYSTS, N.; PENTACHLORIDE, B. Niobium Catalysts Beyond Pentachloride. v. 2, n. 6, p. 1391–1403, 2021.

CHAGAS, P. et al. A novel hydrofobic niobium oxyhydroxide as catalyst: Selective cyclohexene oxidation to epoxide. **Applied Catalysis A: General**, 2013a.

CHAGAS, P. et al. A novel hydrofobic niobium oxyhydroxide as catalyst: Selective cyclohexene oxidation to epoxide. **Applied Catalysis A: General**, v. 454, p. 88–92, 15 mar. 2013b.

CHEN, Y.; WANG, X.; ZHANG, L. Synthesis and catalytic activity of hierarchical NbS-1 zeolites for cyclohexene oxidation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 295, p. 109963, 15 mar. 2020.

CUBILLOS, J. et al. Oxidation of geraniol using niobia modified with hydrogen peroxide. **Revista Facultad de Ingeniería**, 2019.

CYCHOSZ, K. A. et al. **Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials** *Chemical Society Reviews*, 2017.

DA SILVA, F. P.; GONÇALVES, R. V.; ROSSI, L. M. Magnetically recoverable copper oxide catalysts for aerobic allylic oxidation of cyclohexene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 2017.

DA SILVA, M. J. et al. Sn(II)-Exchanged Keggin Silicotungstic Acid-Catalyzed Etherification of Glycerol and Ethylene Glycol with Alkyl Alcohols. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 2020.

DE OLIVEIRA, L. C. A. et al. Amphiphilic niobium oxyhydroxide as a hybrid catalyst for sulfur removal from fuel in a biphasic system. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 147, p. 43–48, 5 abr. 2014.

DEVASSY, B. M.; HALLIGUDI, S. B. Zirconia-supported heteropoly acids: Characterization and catalytic behavior in liquid-phase veratrole benzylation. **Journal of Catalysis**, 2005.

DIWAKAR, J. et al. Mesoporous titanium-aluminosilicate as an efficient catalyst for selective oxidation of cyclohexene at mild reaction conditions. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, 26 maio 2022.

DO PRADO, N. T. et al. Enhanced catalytic activity for fructose conversion on nanostructured niobium oxide after hydrothermal treatment: Effect of morphology and porous structure. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 422, p. 23–34, 2016.

DU, Y. et al. Nb₂O₅ nanowires in-situ grown on carbon fiber: A high-efficiency material for the photocatalytic reduction of Cr(VI). **Journal of Environmental Sciences (China)**, 2018.

ETIM, U. J. et al. Low-Temperature Heterogeneous Oxidation Catalysis and Molecular Oxygen Activation. **Catalysis Reviews**, v. 65, n. 2, p. 239–425, 3 abr. 2023.

FELICZAK-GUZIŁ, A.; WAWRZYŃCZAK, A.; NOWAK, I. Selective catalytic oxidations of cyclohexene, thioether and geraniol with hydrogen peroxide. Sensitivity to the structure of mesoporous niobosilicates. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 202, n. C, p. 80–89, 15 jan. 2015.

FELIPE, F. J. et al. Magnetic Fe/C catalysts from coconut husk to the cyclohexene oxidation to adipic acid. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104253, 1 out. 2020.

FLORES, J. G. et al. Room-temperature prepared bimetallic nanocrystalline MOF-74 as catalysts in the aerobic oxidation of cyclohexene. **Catalysis Today**, v. 394–396, p. 295–303, 1 jul. 2022.

FUCHIGAMI, T.; KAKIMOTO, K. Spiky niobium oxide nanoparticles through hydrothermal synthesis. **Journal of Materials Research**, v. 32, n. 17, p. 3326–3332, 2017.

GARCÍA-SANCHO, C. et al. Dehydration of xylose to furfural over MCM-41-supported niobium-oxide catalysts. **ChemSusChem**, 2013.

GEBREMICHAEL, A. W. et al. Effect of contrasting phosphorus levels on nitrous oxide and carbon dioxide emissions from temperate grassland soils. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 2602, 2022.

GESESSE, G. D. et al. On the analysis of diffuse reflectance measurements to estimate the optical properties of amorphous porous carbons and semiconductor/carbon catalysts. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 398, p. 112622, 1 jul. 2020.

GHOSH, S. et al. Selective oxidation of cyclohexene to adipic acid over silver supported tungsten oxide nanostructured catalysts. **Green Chemistry**, v. 16, n. 5, p. 2826–2834, 2014.

GI, H. et al. Effective Factor on Catalysis of Niobium Oxide for Magnesium. **ACS Omega**, v. 5, n. 34, p. 21906–21912, 21 ago. 2020.

GOMES, E. L.; CARDOSO, D. Synthesis of niobium molecular sieves with a new Nb source and catalytic oxidation of cyclohexene. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 156, p. 163–170, 1 jan. 2005.

GONZALEZ, E. D.; AFONSO, C. R. M.; NASCENTE, P. A. P. Influence of Nb content on the structure, morphology, nanostructure, and properties of titanium-niobium magnetron sputter deposited coatings for biomedical applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 326, p. 424–428, 15 out. 2017.

GYULAVÁRI, T. et al. Peroxo group enhanced nanorutile as visible light active photocatalyst. **Catalysis Today**, 2017.

HANESCH, M. Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies. **Geophysical Journal International**, v. 177, n. 3, p. 941–948, 2009.

IKEYA, T.; SENNA, M. Change in the structure of niobium pentoxide due to mechanical and thermal treatments. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 1988.

JEHNG, J. M.; WACHS, I. E. The molecular structures and reactivity of supported niobium oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 8, n. 1, p. 37–55, 1990.

JEHNG, J. M.; WACHS, I. E. Structural Chemistry and Raman Spectra of Niobium Oxides. **Chemistry of Materials**, v. 3, n. 1, 1991.

JOUVE, A. et al. Furfural hydrogenation on modified niobia. **Applied Sciences (Switzerland)**, 2019.

KIYOMI, L.; RONIL, F.; SANCHES, N. *Quim. Nova.*, v. 42, n. 9, p. 1112–1115, 2019.

KUTERASIŃSKI et al. Spectroscopic and microscopic studies of Co, Ce, and Pd containing gamma-alumina as catalysts for cyclohexene oxidation. **Journal of Molecular Structure**, v. 1261, p. 132880, 5 ago. 2022.

LAPISARDI, G. et al. A “one-pot” synthesis of adipic acid from cyclohexene under mild conditions with new bifunctional Ti-*Al*SBA mesostructured catalysts. **Catalysis Communications**, v. 5, n. 6, p. 277–281, 1 jun. 2004.

LEBARBIER, V.; HOUALLA, M.; ONFROY, T. **New insights into the development of Bronsted acidity of niobic acid.** *Catalysis Today. Anais...*2012

LI, K.; VALLA, J.; GARCIA-MARTINEZ, J. Realizing the Commercial Potential of Hierarchical Zeolites: New Opportunities in Catalytic Cracking. **ChemCatChem**, v. 6, n. 1, p. 46–66, jan. 2014.

LIMA, A. L. D. et al. Room temperature selective conversion of aniline to azoxybenzene over an amorphous niobium oxyhydroxide supported on δ -FeOOH. **Catalysis Today**, v. 344, p. 118–123, 15 mar. 2020.

LIU, G. et al. Combination of H₃PW₁₂O₄₀-TiO₂ catalysts for photo-thermal oxidation of cyclohexene to adipic acid by 30% H₂O₂. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105422, 1 ago. 2021a.

LIU, X. et al. Novel WO₃/SO₄²⁻-ZrO₂-TiO₂ double bridge coordination catalyst hfor oxidation of cyclohexene. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 300, p. 122239, 1 ago. 2021b.

MACKIN, H. C.; TSUBAKI, M.; YU, N. T. Resonance Raman Studies of Co—O₂ and O—O Stretching Vibrations in Oxy-Cobalt Hemes. **Biophysical Journal**, v. 41, n. 3, p. 349–357, 1983.

MAKSIMCHUK, N. V. et al. Why Does Nb(V) Show Higher Heterolytic Pathway Selectivity

Than Ti(IV) in Epoxidation with H₂O₂? Answers from Model Studies on Nb- And Ti-Substituted Lindqvist Tungstates. **ACS Catalysis**, 2019.

MANIATAKOU, A. et al. Synthesis, structural and DFT studies of a peroxo-niobate complex of the biological ligand 2-quinaldic acid. **Polyhedron**, 2008.

MARTINS, R. L.; SCHITINE, W. J.; CASTRO, F. R. Texture, surface acidic and catalytic properties of niobium phosphate. **Catalysis Today**, v. 5, n. 4, p. 483–491, 1 jun. 1989.

MORENO-CASTILLA, C. et al. Activated Carbon Surface Modifications by Nitric Acid, Hydrogen Peroxide, and Ammonium Peroxydisulfate Treatments. **Langmuir**, 1995.

NAKAJIMA, K. et al. Nb₂O₅·nH₂O as a heterogeneous catalyst with water-tolerant lewis acid sites. **Journal of the American Chemical Society**, 2011.

NAKAMURA MASAHISA, A. N. Allylic Oxidations in Natural Product Synthesis. **Synthesis**, v. 45, n. 11, p. 1421–1451, 2013.

NASERI, E.; KHOSHNAVAZI, R. Sandwich type polyoxometalates encapsulated into the mesoporous material: Synthesis, characterization and catalytic application in the selective oxidation of sulfides. **RSC Advances**, 2018.

NAVALON, S. et al. Carbocatalysis by Graphene-Based Materials. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 12, p. 6179–6212, 27 maio 2014.

NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P. F. **Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects** *Progress in Materials Science*, 2016.

NOGUEIRA, F. G. E. et al. Reactive adsorption of methylene blue on montmorillonite via an ESI-MS study. **Applied Clay Science**, v. 43, n. 2, p. 190–195, 2009.

NOWAK, I. Catalytic behavior of niobium-containing SBA-15 molecular sieves in the oxidation of cyclohexene. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 154, p. 2936–2944, 1 jan. 2004.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**, 1999.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Effect of texture and structure on the catalytic activity of mesoporous niobosilicates for the oxidation of cyclohexene. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 78, n. 2–3, p. 281–288, 1 mar. 2005.

NOYORI, R.; AOKI, M.; SATO, K. Green oxidation with aqueous hydrogen peroxide. **Chemical Communications**, n. 16, p. 1977, 2003.

OGIN, S. L.; BRØNDSTED, P.; ZANGENBERG, J. Composite materials: constituents, architecture, and generic damage. **Modeling Damage, Fatigue and Failure of Composite Materials**, p. 3–23, 1 jan. 2016.

OLIVEIRA, H. S. et al. Synthetic niobium oxyhydroxide as a bifunctional catalyst for

production of ethers and allyl alcohol from waste glycerol. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2017.

OLIVEIRA, L. C. A. et al. Modified niobia as a bifunctional catalyst for simultaneous dehydration and oxidation of glycerol. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2012.

PADOVAN, D.; AL-NAYILI, A.; HAMMOND, C. Bifunctional Lewis and Brønsted acidic zeolites permit the continuous production of bio-renewable furanic ethers. **Green Chemistry**, 2017.

PATTISSON, S. et al. Low temperature solvent-free allylic oxidation of cyclohexene using graphitic oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 357, p. 3–7, 1 nov. 2020.

PRADO, N. T. et al. **Modified niobia as a new catalyst for selective production of dimethoxymethane from methanol**. Energy and Fuels. **Anais...**2010

RAJ, S. I.; JAISWAL, A. Nanoscale transformation in CuS Fenton-like catalyst for highly selective and enhanced dye degradation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 410, p. 113158, 1 abr. 2021.

REGUERA, F. M. et al. The use of niobium based catalysts for liquid fuel production. **Materials Research**, 2004.

ROBB, G. M.; ZHANG, W.; SMIRNIOTIS, P. G. Acidity of dealuminated β -zeolites via coupled NH₃-stepwise temperature programmed desorption (STPD) and FT-IR spectroscopy. **Microporous and Mesoporous Materials**, 1998.

ROUQUEROL, F. et al. **Adsorption by Powders and Porous Solids**. [s.l: s.n.].

ROUQUEROL, J. et al. **Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications: Second Edition**. [s.l: s.n.].

SAHANI, A. et al. Niobium pentoxide, a recyclable heterogeneous solid surface catalyst for the synthesis of α -amino phosphonates. **Journal of Chemical Sciences**, v. 133, n. 1, p. 4, 2021.

SANTOS, K. M. A. et al. The Role of Brønsted and Water-Tolerant Lewis Acid Sites in the Cascade Aqueous-Phase Reaction of Triose to Lactic Acid. **ChemCatChem**, 2019.

SATO, K.; AOKI, M.; NOYORI, R. A “green” route to adipic acid: Direct oxidation of cyclohexenes with 30 percent hydrogen peroxide. **Science**, v. 281, n. 5383, p. 1646–1647, 1998.

SATO, K.; AOKI, M.; NOYORI, R. A “green” route to adipic acid: Direct oxidation of cyclohexenes with 30 percent hydrogen peroxide. **Chemtracts**, 1999.

SATYA PRASAD, V. V.; BALIGIDAD, R. G.; GOKHALE, A. A. Niobium and Other High Temperature Refractory Metals for Aerospace Applications. In: [s.l: s.n.]. p. 267–288.

SEN, B. K.; SAHA, A. V. On the nature and structure of “niobic acid” and its pyrolytic products: Part II: Correlation between the hydrates, the stoichiometric and the nonstoichiometric oxides of niobium(V). **Materials Research Bulletin**, 1982.

SEN, B. K.; SAHA, A. V.; CHATTERJEE, N. On the nature and structure of “niobic acid” and its pyrolytic products: 1H NMR, I.R., conductivity and Ion exchange studies. **Materials Research Bulletin**, 1981.

SHAIKH, T. et al. Selective oxidation of cyclohexene to adipic acid over CuNPs supported on PLA/TiO₂. **Catalysis Communications**, v. 168, p. 106460, 1 ago. 2022.

SILVA, A. C. et al. Applied Catalysis B: Environmental Heterogeneous catalyst based on peroxo-niobium complexes immobilized over iron oxide for organic oxidation in water. “**Applied Catalysis B, Environmental**”, v. 107, n. 3–4, p. 237–244, 2011.

SOBAŃSKA, K. et al. Diagnostic features of EPR spectra of superoxide intermediates on catalytic surfaces and molecular interpretation of their G and A tensors. **Topics in Catalysis**, 2015.

SOLANO, A. M. S. et al. Degradation of acidic aqueous solutions of the diazo dye Congo Red by photo-assisted electrochemical processes based on Fenton’s reaction chemistry. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2015.

SOUZA, T. E. et al. Amphiphilic property of niobium oxyhydroxide for waste glycerol conversion to produce solketal. **Catalysis Today**, 2015.

STANZANI, B. Síntese e estudo estrutural de polioxometalatos: propriedades e aplicações. **Aleph**, 2009.

STRANFORD, G. T.; CONDRATE, R. A. A raman spectral study of hydrated niobium phosphate (NbPO₅) phases. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 76, n. 2, p. 407–411, 1988.

SUN, W. J.; GAO, E. Q. Sulfonic-functionalized MIL-101 as bifunctional catalyst for cyclohexene oxidation. **Molecular Catalysis**, v. 482, p. 110746, 1 fev. 2020.

TAMURA, M.; SHIMIZU, K. I.; SATSUMA, A. Comprehensive IR study on acid/base properties of metal oxides. **Applied Catalysis A: General**, 2012.

TANABE, K.; OKAZAKI, S. **Various reactions catalyzed by niobium compounds and materials** **Applied Catalysis A, General**, 1995.

TANG, Z. et al. Expanded titanosilicate MWW-related materials synthesized from a boron-containing precursor as an efficient catalyst for cyclohexene oxidation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 327, p. 111437, 1 nov. 2021.

TEIXEIRA, M. G.; NATALINO, R.; DA SILVA, M. J. A kinetic study of heteropolyacid-catalyzed furfural acetalization with methanol at room temperature via ultraviolet spectroscopy. **Catalysis Today**, v. 344, n. May, p. 143–149, 2020.

VERDOLIVA, V.; SAVIANO, M.; DE LUCA, S. **Zeolites as Acid/Basic Solid Catalysts: Recent Synthetic Developments** **Catalysts**, 2019.

VYVER, S. VAN DE et al. Emerging catalytic processes for the production of adipic acid.

Catalysis Science & Technology, v. 3, n. 6, p. 1465, 2013.

WANG, L. et al. pH-controlled assembly of three-dimensional tungsten oxide hierarchical nanostructures for catalytic oxidation of cyclohexene to adipic acid. **CrystEngComm**, v. 18, n. 44, p. 8688–8695, 2016.

WOJTASZEK-GURDAK, A.; ZIELINSKA, M.; ZIOLEK, M. MWW layered zeolites modified with niobium species - Surface and catalytic properties. **Catalysis Today**, v. 325, p. 89–97, 15 mar. 2019.

WU, W. et al. Mechanistic Studies of the Oxidation of Cyclohexene to 2-Cyclohexen-1-one over ALD Prepared Titania Supported Vanadia. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 124, n. 22, p. 11844–11862, 21 maio 2020.

WU, Y. et al. Oxygen Molecule Activation on Single-Atom Catalysts with Cu, Ag, and Au: A Cluster Model Study. **Journal of Materials Science and Chemical Engineering**, v. 09, n. 04, p. 46–59, 9 abr. 2021.

XIE, Y. Q. et al. Synthesis, crystal structure of a novel metal–organic framework and its catalyzing properties on the selective oxidation of cyclohexene to cyclohexenone. **Inorganica Chimica Acta**, v. 525, p. 120494, 24 set. 2021.

YADAV, G. D.; MURKUTE, A. D. Preparation of the novel mesoporous solid acid catalyst UDCaT-4 via synergism of persulfated alumina and zirconia into hexagonal mesoporous silica for alkylation reactions. **Advanced Synthesis and Catalysis**, v. 346, n. 4, p. 389–394, 2004.

YAN, W. et al. **Recent Progress in Adipic Acid Synthesis Over Heterogeneous Catalysts** *Frontiers in Chemistry*, 2020.

YANG, Y. et al. In-situ construction and catalytic property of highly exposed Lewis acidity on hierarchical Zr-zeolite assisted by K⁺ cation. **Microporous and Mesoporous Materials**, p. 110898, 21 jan. 2021.

YIN, C. et al. Allylic Oxidation of Cyclohexene with Molecular Oxygen Using Cobalt Resinate as Catalyst. **Catalysis Letters**, v. 131, n. 3, p. 440–443, 2009.

ZHANG, R.; TANG, R. Expanded graphite supported copper catalyst for effective oxidation of cyclohexene with molecular oxygen under mild conditions. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 12, p. 5802–5810, 2016.

ZHANG, Y. et al. Mesoporous niobium phosphate: an excellent solid acid for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in water. **Catalysis Science & Technology**, v. 2, n. 12, p. 2485, 2012.

ZIOLEK, M. et al. Catalytic performance of niobium species in crystalline and amorphous solids—Gas and liquid phase oxidation. **Applied Catalysis A: General**, v. 391, n. 1–2, p. 194–204, 4 jan. 2011.

ZIOLEK, M. et al. The ability of Nb₂O₅ and Ta₂O₅ to generate active oxygen in contact with hydrogen peroxide. **Catalysis Communications**, v. 37, p. 85–91, 2013a.

ZIOLEK, M. et al. The ability of Nb₂O₅ and Ta₂O₅ to generate active oxygen in contact with hydrogen peroxide. **Catalysis Communications**, v. 37, p. 85–91, 2013b.

ZIOLEK, M. et al. Search for reactive intermediates in catalytic oxidation with hydrogen peroxide over amorphous niobium(V) and tantalum(V) oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 164, p. 288–296, 2015a.

ZIOLEK, M. et al. Search for reactive intermediates in catalytic oxidation with hydrogen peroxide over amorphous niobium(V) and tantalum(V) oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 164, p. 288–296, 2015b.

APÊNDICE – LISTA DE PUBLICAÇÕES

1. SIMPLÍCIO PEREIRA, MATHEUS HENRIQUE; DOS SANTOS, CLÁUDIO GOUVÊA ; DE LIMA, GERALDO MAGELA ; **OLIVEIRA BRUZIQUESI, CARLOS GIOVANI** ; DE ALVARENGA OLIVEIRA, VICTOR . Capture of CO₂ by vermiculite impregnated with CaO. Carbon Management, v. 13, p. 1-10, 2022.
2. ANDRADE, TATIANA S.; SÁ, BÁRBARA A.C. ; OLIVEIRA, ANDREIA T. ; **BRUZIQUESI, CARLOS G.O.** ; SALOMÃO, PEDRO E.A. ; RODRIGUEZ, MARIANDRY ; NOGUEIRA, FRANCISCO G.E. ; ALVES DE OLIVEIRA, LUIZ CARLOS ; PEREIRA, MÁRCIO C. . W:BiVO₄-WO₃-V₂O₅ heterostructures increase light absorption and charge transport in photoanodes for water splitting. JOURNAL OF ENVIRONMENTAL CHEMICAL ENGINEERING, v. 10, p. 107278-107278, 2022..
3. ALCAMAND, HIMAD; OLIVEIRA, HENRIQUE ; GABRIEL, JOSÉ ; **BRUZIQUESI, CARLOS** ; OLIVEIRA, LUIZ ; GONÇALVES, BRUNO ; VICTÓRIA, HENRIQUE ; KRAMBROCK, KLAUS ; HOUMARD, MANUEL ; NUNES, EDUARDO . Environmentally friendly synthesis of imine using LaMnO₃ as a catalyst under continuous flow conditions. MATERIALS LETTERS, v. 316, p. 132053-132053, 2022.
4. SILVA, MARCIO JOSÉ; ANDRADE DA SILVA, PEDRO HENRIQUE ; FERREIRA, SUKARNO OLAVO ; SILVA, RENE CHAGAS ; **BRUSIQUEZI, CARLOS GIOVANI OLIVEIRA** . How the Cobalt Position in the Keggin Anion Impacts the Activity of Tungstate Catalysts in the Furfural Acetalization with Alkyl Alcohols. ChemistrySelect, v. 7, p. 4174, 2022.
5. DIAS, ALEXA MAGALHÃES; DO NASCIMENTO CANHAS, ISABELA ; **BRUZIQUESI, CARLOS GIOVANI OLIVEIRA** ; SPEZIALI, MARCELO GOMES ; SINISTERRA, RUBÉN DARIO ; CORTÉS, MARIA ESPERANZA . Magnesium (Mg²⁺), Strontium (Sr²⁺), and Zinc (Zn²⁺) Co-substituted Bone Cements Based on Nano-hydroxyapatite/Monetite for Bone Regeneration. BIOLOGICAL TRACE ELEMENT RESEARCH, v. 200, p. XXXX-XXXX, 2022.
6. **BRUZIQUESI, CARLOS G. O.**; XAVIER, FARLON F. S. ; DA S. PACHECO, INGRID ; DO AMARAL, FÁBIO A. ; CANOBRE, SHEILA C. ; GONÇALVES, MATEUS A. ; RAMALHO, TEODORICO C. ; SAAVEDRA, LIZ M. ; GURGEL, LEANDRO V. A. ; SILVA, ADILSON C. . Removal of Sodium Diclofenac from Aqueous Medium Using

Layered Double Hydroxide: a Thermodynamic and Theoretical Approach. WATER AIR AND SOIL POLLUTION, v. 233, p. 363, 2022.

7. **BRUZIQUESI, CARLOS G.O.**; FILHO, JOSÉ B.G.; VICTORIA, HENRIQUE F.V. ; KRAMBROCK, KLAUS ; MANSUR, HERMAN S. ; MANSUR, ALEXANDRA A.P. ; CHAGAS, POLIANE ; SILVA, ADILSON C. ; OLIVEIRA, LUIZ C.A. . Synthesis of a highly active Nb₂O₅ for 1,2-cyclohexanediol production. CATALYSIS COMMUNICATIONS, v. 171, p. 106511-106517, 2022.

8. MAGALHÃES GOMES, GUSTAVO HENRIQUE; GABRIEL, JOSÉ BALENA ; **BRUZIQUESI, CARLOS GIOVANI OLIVEIRA** ; VICTORIA, HENRIQUE FERNANDES VIEIRA ; KRAMBROCK, KLAUS ; OLIVEIRA, LUIZ CARLOS ALVES DE ; MOHALLEM, NELCY DELLA SANTINA . Synergistic Dual Catalysis for the Photoinduced Conversion of Glycerol into Solketal Through Defect Engineered Tt-Nb₂o₅ Nanoparticles. SSRN Electronic Journals: The English & Commonwealth Law Abstracts Journal, v. 46, p. xxxxx-xxxxxx, 2022.

9. FILHO, JOSÉ B.G.; **BRUZIQUESI, CARLOS G.O.** ; RIOS, REGIANE D.F. ; CASTRO, ALEXANDRE A. ; VICTÓRIA, HENRIQUE F.V. ; KRAMBROCK, KLAUS ; MANSUR, ALEXANDRA A.P. ; MANSUR, HERMAN S. ; SINITERRA, RUBEN D. ; RAMALHO, TEODORICO C. ; PEREIRA, MÁRCIO C. ; OLIVEIRA, LUIZ C.A. . Selective visible-light-driven toxicity breakdown of nerve agent simulant methyl paraoxon over a photoactive nanofabric. APPLIED CATALYSIS B-ENVIRONMENTAL, v. 285, p. 119774, 2021.

10. FILHO, JOSÉ B.G.; RIOS, REGIANE D.F. ; **BRUZIQUESI, CARLOS G.O.** ; FERREIRA, DANIELE C. ; VICTÓRIA, HENRIQUE F.V. ; KRAMBROCK, KLAUS ; PEREIRA, MÁRCIO C. ; OLIVEIRA, LUIZ C.A. . A promising approach to transform levulinic acid into γ -valerolactone using niobic acid photocatalyst and the accumulated electron transfer technique. APPLIED CATALYSIS B-ENVIRONMENTAL, v. 285, p. 119814-119814, 2021.

11. DA SILVA, MÁRCIO JOSÉ; CHAVES, DIEGO MORAIS ; TEIXEIRA, MILENA GALDINO ; **OLIVEIRA BRUZIQUESI, CARLOS GIOVANI** . Esterification of levulinic acid over Sn(II) exchanged Keggin heteropolyacid salts: An efficient route to obtain bioaditives. Molecular Catalysis, v. 504, p. 111495, 2021.

12. BATALHA, DANIEL CARREIRA; MESQUITA BORGES, KELLEN CRISTINA ; GONÇALVES, ROSANA F. ; RODRIGUES, MURILLO H M ; GODINHO,

MARIO JÚNIOR ; FAJARDO, HUMBERTO VIEIRA ; **BRUZIQUESI, CARLOS** ; DA SILVA, MÁRCIO JOSÉ . Dysprosium-doped zinc tungstate nanospheres as highly efficient heterogeneous catalysts in green oxidation of terpenic alcohols with hydrogen peroxide. NEW JOURNAL OF CHEMISTRY, v. 9, p. <https://pubs.rs>, 2021.

13. JOSÉ DA SILVA, MÁRCIO; MORAIS CHAVES, DIEGO; OLAVO FERREIRA, SUKARNO ; CHAGAS DA SILVA, RENE ; BALENA GABRIEL FILHO, JOSE ; **GIOVANI OLIVEIRA BRUZIQUESI, CARLOS** ; AL-RABIAH, ABDULRAHMAN A. . Impacts of Sn(II) doping on the Keggin heteropolyacid-catalyzed etherification of glycerol with tert-butyl alcohol. CHEMICAL ENGINEERING SCIENCE, v. XX, p. 116913, 2021.

14. DA SILVA, MÁRCIO JOSÉ; LOPES, NEIDE PALOMA GONÇALVES ; **BRUZIQUESI, CARLOS GIOVANNI OLIVEIRA** . Furfural acetalization over Keggin heteropolyacid salts at room temperature: effect of cesium doping. Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis, v. XX, p. <https://link.sp>, 2021.

15. XAVIER GUILHERME, EDERSON PAULO; ZANPHORLIN, LETICIA MARIA ; SILVA DE SOUSA, AMANDA ; MIYAMOTO, RENAN YUJI ; **OLIVEIRA BRUZIQUESI, CARLOS GIOVANI**; APARECIDA DE CARVALHO MESQUITA, BRUNA MARA ; SOUSA SANTOS, SERGIO HENRIQUE ; AGUIAR DE OLIVEIRA, ELIZAMA ; COTA, JUNIO . Simultaneous saccharification isomerization and Co-fermentation - SSICF: A new process concept for second-generation ethanol biorefineries combining immobilized recombinant enzymes and non-GMO Saccharomyces. RENEWABLE ENERGY, v. 182, p. <https://www.sci-284>, 2021.

16. DA SILVA, MÁRCIO JOSÉ; CHAVES, DIEGO MORAIS; JÚLIO, ARMANDA APARECIDA ; RODRIGUES, FABIO AVILA ; **BRUZIQUESI, CARLOS GIOVANI OLIVEIRA** . Sn(II)-Exchanged Keggin Silicotungstic Acid-Catalyzed Etherification of Glycerol and Ethylene Glycol with Alkyl Alcohols. INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH, v. 59, p. 9858-9868, 2020.

17. **BRUZIQUESI, CARLOS**; BALENA, JOSE; PEREIRA, MÁRCIO; SILVA, ADILSON; OLIVEIRA, LUIZ. NIÓBIO: UM ELEMENTO QUÍMICO ESTRATÉGICO PARA O BRASIL. QUIMICA NOVA, v. 42, p. 1184-1188, 2019.

18. RODRIGUEZ, MARIANDRY; STOLZEMBURG, MATHEUS; **BRUZIQUESI, CARLOS**; DA SILVA, ADILSON CANDIDO; ABREU, CÍNTIA ; SIQUEIRA, KISLA ; OLIVEIRA, LUIZ CARLOS ; SANTOS-PIRES, MAIRA ; LACERDA, LIVIA C.T. ; RAMALHO, TEODORICO CASTRO ; DIAS, ANDERSON ;

PEREIRA, MARCIO CESAR . Electrocatalytic performance of different cobalt molybdate structures for the water oxidation in alkaline media. CRYSTENGCOMM, v. 2013, p. <http://www.rsc.>, 2018.

Patentes

OLIVEIRA, LUIZ C. A.; OLIVEIRA, LUIZ; OLIVEIRA, C. C. ; BELCHIOR, J. C. ; RODRIGUES, A. P. ; **BRUZIQUESI, C. G. O.**. MATERIAL HÍBRIDO NANOESTRUTURADO À BASE DE OLIGÔMEROS DE NIÓBIO, PROCESSO DE OBTENÇÃO E SEU USO COMO FUNGICIDA E BIOMARCADOR. 2021, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1320210199287, título: "MATERIAL HÍBRIDO NANOESTRUTURADO À BASE DE OLIGÔMEROS DE NIÓBIO, PROCESSO DE OBTENÇÃO E SEU USO COMO FUNGICIDA E BIOMARCADOR", Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 04/10/2021. Instituição (ões) financiadora (s): ODONTO TECH PESQUISA E INOVAÇÃO LTDA.