

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS À BASE DE  
NIÓBIO PARA OXIDAÇÃO DO TIOANISOL**

Guilherme Carletti de Aguiar

OURO PRETO, MG

2022



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
Universidade Federal de Ouro Preto  
Instituto de Ciências Exatas e Biológicas  
Programa de Pós-Graduação em Química



---

## DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS À BASE DE NIÓBIO PARA OXIDAÇÃO DO TIOANISOL

Autor: **Guilherme Carletti de Aguiar**

Orientador: **Adilson Candido da Silva**

Coorientador: **Humberto Vieira Fajardo**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Ouro Preto, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química

Área de concentração:  
**Química Inorgânica**

OURO PRETO, MG

2022

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

A282d Aguiar, Guilherme Carletti de.  
Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos a base de Nióbio para oxidação do Tioanisol. [manuscrito] / Guilherme Carletti de Aguiar. - 2022.

80 f.: il.: color., gráf., tab..

Orientador: Prof. Dr. Adilson Candido da Silva.

Coorientador: Prof. Dr. Humberto Vieira Fajardo.

Dissertação (Mestrado Acadêmico). Universidade Federal de Ouro Preto. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Química.

Área de Concentração: Química Inorgânica.

1. Catálise Heterogênea. 2. Oxidação de tioanisol. 3. Oxihidróxido de nióbio. 4. Grupo peroxo. I. Fajardo, Humberto Vieira. II. Silva, Adilson Candido da. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU 546

Bibliotecário(a) Responsável: Luciana De Oliveira - SIAPE: 1.937.800



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO  
REITORIA  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E BIOLÓGICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



**FOLHA DE APROVAÇÃO**

**Guilherme Carletti de Aguiar**

**Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos a base de nióbio para oxidação do tioanisol**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do título de mestre

Aprovada em 17 de fevereiro de 2022

**Membros da banca**

Dr. Adilson Candido da Silva - Orientador - Universidade Federal de Ouro Preto  
Dr. André Esteves Nogueira - Universidade Federal de Ouro Preto  
Dr. Luiz Carlos Alves de Oliveira - Universidade Federal de Minas Gerais

Adilson Candido da Silva, orientador do trabalho, aprovou a versão final e autorizou seu depósito no Repositório Institucional da UFOP em 31/03/2022



Documento assinado eletronicamente por **Adilson Candido da Silva, PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR**, em 31/03/2022, às 15:35, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [http://sei.ufop.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0303524** e o código CRC **82D5CCFA**.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus por me proporcionar tantas realizações em minha vida. Agradecer ao Pajé por estar ao meu lado em todos os momentos desta caminhada.

Aos meus pais por todo amor, esforço, dedicação e incentivo, pois nada disso teria acontecido.

A toda a minha família por estarem sempre ao meu lado me aconselhando, em especial a minha avó Lúcia, os tios Ney, Solange, Luiz, Rita e Maysa. Aos primos Thiago, Bárbara, Mariana e Arthur.

Aos meus amigos de São José do Rio Preto, em especial Victor, Victória, Leila, Paulo, Táta, Mariotti, Afonso e Joãozinho. E a todos os amigos que ganhei em Ouro Preto.

A todos os meus irmãos da República Trem de Doido por todo aprendizado, companheirismo, alegrias e por me aturarem todos estes anos.

A Ouro Preto que sempre levarei em meu coração.

Aos professores e alunos do Galpão, do Grupo de Catálise Ambiental (GCAMB) e aos amigos do mestrado e laboratório pelo suporte nesses anos, em especial ao Moisés.

Aos meus orientadores Adilson e Humberto, por todo apoio, conhecimento, sabedoria e orientação passadas a mim desde o começo deste trabalho.

Ao laboratório do Professor Dr. Robson Afonso, da Universidade Federal de Ouro Preto, em especial à Ananda, pelo conhecimento, auxílio e disponibilidade nas análises no cromatógrafo gasoso.

Ao departamento de química da Universidade Federal de Minas Gerais, em especial ao Professor Dr. Luiz Carlos Alves de Oliveira pela ajuda em boa parte deste projeto, disponibilizando seu laboratório. Aos pesquisadores Carlos Bruziquesi e José Balena pelo apoio durante todo este projeto.

Ao ensino público de qualidade da Universidade Federal de Ouro Preto, a Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação, aos professores e secretaria do Programa de Pós-Graduação em Química e ao Departamento de Química por todo o apoio, disponibilidade e orientações.

Obrigado.

## RESUMO

O estudo da oxidação do tioanisol é de grande importância, pois esse é modelo mais comum para se estudar oxidação de sulfetos orgânicos. Sua oxidação gera os grupos sulfóxido e sulfona, importantes precursores da indústria química, principalmente farmacêutica, pois são utilizados como blocos de construção de moléculas que possibilitarão a sintetização de uma ampla variedade de fármacos. Atualmente, a produção de ambos é realizada pelo método de oxidação aplicando diversos catalisadores (baixa atividade catalítica), tempos elevados e altas temperaturas. O que torna de enorme importância o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos, que apresentam boa atividade catalítica e seletividade para obtenção de sulfóxidos e sulfonas. Os compostos de nióbio são importantes materiais encontrados tanto em associação com o elemento tântalo na forma de pegmatita e que após um processamento o nióbio é obtido na forma de  $Nb_2O_5$ , quanto sintético. Esses compostos despertam interesse para a aplicação em catálise heterogênea devido às características como a estabilidade química, baixa toxicidade e, principalmente, grande número de sítios ativos, como os grupos ácidos superficiais (Lewis e Brønsted), que podem ser modificados para formar espécies oxidantes denominados grupos peroxo-nióbio. Dessa forma, por serem bons candidatos para aplicação na catálise heterogênea, propôs-se a desenvolver um catalisador à base de nióbio com propriedades ácidas superficiais interessantes, através da síntese do oxihidróxido de nióbio ( $NbO_2OH$ ), de modo a compará-lo com outro composto a base de nióbio, o óxido de nióbio hidratado ( $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ ) frente à reação de oxidação do tioanisol aos produtos metil fenil sulfóxido e metil fenil sulfona. Caracterizaram-se os materiais por adsorção/dessorção física de nitrogênio (BET), espectroscopia de infravermelho com piridina adsorvida (Py-FTIR) e difração de raios-X (DRX). Os resultados obtidos nas caracterizações mostraram a obtenção de um catalisador com propriedades texturais interessantes, com elevada acidez superficial tanto de Lewis quanto de Brønsted. Para ambos os materiais, avaliaram-se as taxas de conversão variando a massa de catalisador, o tempo de reação, teor de  $H_2O_2$ , temperatura reacional e natureza do solvente. O  $NbO_2OH$  apresentou conversões satisfatórias, sendo seu máximo de 92% em duas horas de reação, temperatura ambiente e utilizando  $H_2O_2$  como agente oxidante.

Palavras-chave: Catálise heterogênea; Oxidação de tioanisol; Oxihidróxido de nióbio; Grupo peroxo.

## ABSTRACT

The study of thioanisole oxidation is of great importance, as this is the most common model for studying the oxidation of organic sulfides. Its oxidation generates the sulfoxide and sulfone groups, important precursors of the chemical industry, mainly pharmaceutical, as they are used as building blocks of molecules that will enable the synthesis of a wide variety of drugs. Currently, the production of both is carried out by the oxidation method applying different catalysts (low catalytic activity), long times and high temperatures. This makes the development of heterogeneous catalysts extremely important, which have good catalytic activity and selectivity for obtaining sulfoxides and sulfones. Niobium compounds are important materials found both in association with the element tantalum in the form of pegmatite and which, after processing, niobium is obtained in the form of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , as well as synthetic. These compounds are of interest for application in heterogeneous catalysis due to characteristics such as chemical stability, low toxicity and, mainly, many active sites, such as surface acid groups (Lewis and Brønsted), which can be modified to form oxidant species called peroxy-niobium groups. Thus, as they are good candidates for application in heterogeneous catalysis, it was proposed to develop a niobium-based catalyst with interesting surface acidic properties, through the synthesis of niobium oxyhydroxide ( $\text{NbO}_2\text{OH}$ ), in order to compare it with another compound at niobium base, hydrated niobium oxide ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) against the oxidation reaction of thioanisole to the products methyl phenyl sulfoxide and methyl phenyl sulfone. The materials were characterized by physical nitrogen adsorption/desorption (BET), infrared spectroscopy with adsorbed pyridine (Py-FTIR) and X-ray diffraction (XRD). The results obtained from the characterizations showed the obtaining of a catalyst with interesting textural properties, with high surface acidity of both Lewis and Brønsted. For both materials, the conversion rates were evaluated by varying the catalyst mass, reaction time,  $\text{H}_2\text{O}_2$  content, reaction temperature and nature of the solvent.  $\text{NbO}_2\text{OH}$  showed satisfactory conversions, with a maximum of 92% in two hours of reaction, at room temperature and using  $\text{H}_2\text{O}_2$  as an oxidizing agent.

Keywords: Heterogeneous catalysis; Oxidation of thioanisole; Oxyhydroxide niobium; Peroxo group.

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1 - Natureza química e espécies a base de nióbio na catálise heterogênea (Adaptado de Ziolk, 2003). <sup>31</sup> .....   | 14 |
| Figura 2 - Simetria dos óxidos de nióbio (Adaptado de Jehng, 1990). <sup>44</sup> .....  | 15 |
| Figura 3 - Polimorfismo do Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Fases: TT e T – temperatura baixa; M ou B – temperatura média; H – temperatura alta) (Adaptado de Ko, 1990). <sup>46,47</sup> .....   | 17 |
| Figura 4 - Etapas envolvidas na oxidação de tioanisol.....   | 20 |
| Figura 5 - Formação superficial do grupo peroxo (Adaptado de Oliveira, 2012). <sup>75</sup> .....  | 26 |
| Figura 6 - Interação do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> com o Nb <sup>5+</sup> superficial. <sup>76</sup> .....  | 27 |
| Figura 7 – Representação esquemática simplificada da oxidação de um componente orgânico pelo grupo peroxo (Adaptado de Lima, 2020) <sup>50</sup> .....   | 28 |
| Figura 8 - Esquema da incorporação da porção hidrofóbica sobre o NbO <sub>2</sub> OH (Adaptado de Chagas, 2013). <sup>12</sup> .....   | 30 |
| Figura 9 - Condição de "reflexão" de Bragg. ....   | 31 |
| Figura 10 - Isoterma de nitrogênio para uma sílica mesoporosa (Adaptado de Vansant et. al., 1995). <sup>82</sup> .....   | 33 |
| Figura 11 (a) Modelos de isotermas de adsorção de N <sub>2</sub> e (b) Modelos de histereses. (Adaptado de FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987) <sup>83</sup> .....  | 36 |
| Figura 12 - Modos de vibração molecular. Os sinais X e • indicam movimentos para dentro e para fora do plano do desenho, respectivamente. ....   | 40 |
| Figura 13 - Identificação superficial dos sítios ácido de Lewis e Brønsted (Adaptado de Kumar, 2016). <sup>96</sup> .....  | 42 |
| Figura 14 - Padrões de DRX de S4 e HY-340 sem tratamento térmico prévio.....   | 54 |
| Figura 15 - Isotermas de Adsorção/Dessorção de N <sub>2</sub> .....  | 55 |
| Figura 16 - Distribuição do diâmetro e volume dos poros. ....  | 57 |
| Figura 17 - Espectro de Py-FTIR para S4 e HY-340. ....   | 58 |
| Figura 18 - Possibilidades de ligação da piridina com os sítios ácidos da superfície do catalisador.....   | 61 |
| Figura 19 - Curvas TG para HY-340 e S4.....  | 61 |
| Figura 20 (a) Conversão e Seletividade da reação de oxidação de tioanisol utilizando S4 e (b) Conversão e Seletividade da reação de oxidação de tioanisol utilizando HY-340. Condições: volume H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 0,1 mL, temperatura = 25 °C, tempo = 2 horas, solvente = acetonitrila. .... | 63 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 21 (a) Conversão e Seletividade da reação de oxidação de tioanisol utilizando S4 e (b) Conversão e Seletividade da reação de oxidação de tioanisol utilizando HY-340. Condições: volume H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 0,1 mL, solvente = acetonitrila, temperatura = 25 °C, massa catalisador = 10 mg. .... | 64 |
| Figura 22 (a) Cinética e Seletividade da reação de oxidação de tioanisol utilizando S4 e (b) Cinética e Seletividade da reação de oxidação de tioanisol utilizando HY-340 em relação ao volume de peróxido. Condições: solvente = acetonitrila, T = 25 °C, t = 2 horas, massa catalisador = 10 mg. ....              | 65 |
| Figura 23(a) Conversão e Seletividade da reação de oxidação de tioanisol utilizando S4 e (b) Conversão e Seletividade da reação de oxidação de tioanisol utilizando HY-340. Condições: volume H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 0,1 mL, massa catalisador = 10 mg, tempo = 30 minutos, solvente = acetonitrila. ....   | 66 |
| Figura 24 (a) Conversão e Seletividade da reação de oxidação de tioanisol utilizando S4 e (b) Conversão e Seletividade da reação de oxidação de tioanisol utilizando HY-340. Condições: volume H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 0,1 mL, temperatura = 25 °C, tempo = 30 minutos, massa de catalisador = 10 mg. ....   | 67 |
| Figura 25 - Solventes utilizados. ....   | 67 |
| Figura 26 - Esquerda: S4 com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; Direita: S4 com tioanisol. Esfera rosa: nióbio; esfera vermelha: oxigênio; esfera branca: hidrogênio; esfera preta: carbono; esfera amarela: enxofre. ....  | 68 |
| Figura 27 - Esquerda: HY-340 com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; Direita: HY-340 com tioanisol. Esfera rosa: nióbio; esfera vermelha: oxigênio; esfera branca: hidrogênio; esfera preta: carbono; esfera amarela: enxofre. ....  | 69 |
| Figura 28 - Curva de energia potencial (PEC) para S4 e HY-340 com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....   | 70 |
| Figura 29 - Curva de energia potencial (PEC) para S4 e HY-340 com tioanisol. ....  | 70 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1 - Algumas espécies de nióbio e suas aplicações. <sup>6,7</sup> .....           | 10 |
| Tabela 2 - Dados reportados na literatura para oxidação de tioanisol.....               | 20 |
| Tabela 3 - Densidade de sítios ácidos de Lewis e Brønsted presentes no S4 e HY-340..... | 60 |
| Tabela 4 - Teste de acidez via titulação ácido/base.....                                | 60 |

## SUMÁRIO

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 1     | INTRODUÇÃO .....   | 9  |
| 2     | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....  | 13 |
| 2.1   | Nióbio (Nb).....   | 13 |
| 2.2   | Aplicações Catalíticas de Oxihidróxido de Nióbio (NbO <sub>2</sub> OH).....                | 17 |
| 2.3   | Oxidação do Tioanisol .....  | 19 |
| 2.4   | Interação entre catalisador e peróxido de hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )..... | 23 |
| 3     | OBJETIVOS .....  | 29 |
| 3.1   | Objetivo .....   | 29 |
| 3.2   | Objetivos Específicos .....  | 29 |
| 4     | MATERIAIS E MÉTODOS .....  | 30 |
| 4.1   | Síntese do Catalisador.....  | 30 |
| 4.2   | Caracterizações Físico-Químicas dos Catalisadores .....                                    | 31 |
| 4.2.1 | Difração de Raios-X (DRX) .....  | 31 |
| 4.2.2 | Isotermas de Adsorção/Dessorção de N <sub>2</sub> (BET).....                               | 32 |
| 4.2.3 | Infravermelho com Piridina Adsorvida (Py-FTIR) .....                                       | 38 |
| 4.2.4 | Análise Termogravimétrica (TGA) .....  | 43 |
| 4.2.5 | Métodos Computacionais (Estudo Teórico) .....  | 45 |
| 4.3   | Testes Catalíticos .....   | 51 |
| 5     | RESULTADOS E DISCUSSÕES .....  | 54 |
| 5.1   | Caracterização dos Materiais .....   | 54 |
| 5.1.1 | Difração de Raios-X (DRX) .....  | 54 |
| 5.1.2 | Isotermas de Adsorção/Dessorção de N <sub>2</sub> (BET).....                               | 55 |
| 5.1.3 | Infravermelho com Piridina Adsorvida (Py-FTIR) .....                                       | 57 |
| 5.1.4 | Análise Termogravimétrica (TGA) .....  | 61 |
| 5.2   | Testes Catalíticos .....   | 62 |

|                                  |    |
|----------------------------------|----|
| 5.3 Métodos Computacionais ..... | 68 |
| 6 CONCLUSÃO .....                | 71 |
| REFERÊNCIAS .....                | 72 |

## 1 INTRODUÇÃO

O catalisador é uma substância química, que adicionada em pequenas quantidades, acelera uma reação química sem ser consumido. A catálise é de vital importância para a indústria química, sendo que mais de 80% dos produtos químicos industriais passam, em pelo menos uma etapa de sua fabricação, por um processo catalítico.<sup>1</sup>

A catálise divide-se, basicamente, em dois ramos: a homogênea e a heterogênea. As pesquisas realizadas em ambas as linhas oferecem caminhos alternativos com possibilidade de se aprimorar processos estabelecidos ou desenvolver novos processos. Na catálise homogênea tanto o catalisador quanto o reagente se encontram em uma mesma fase, geralmente, líquidos. As grandes vantagens são a total disponibilidade dos sítios ativos do catalisador e a alta seletividade que esses materiais podem alcançar. Entretanto, este sistema apresenta algumas desvantagens, como a dificuldade de separação do catalisador do meio reacional e consequentemente impossibilitando a regeneração do catalisador para futuras reações. Essa dificuldade de recuperação do catalisador torna os processos inviáveis de serem aplicados, devido ao valor dos materiais empregados e, principalmente, à geração de mais resíduos.<sup>2</sup>

Para contornar tais problemas gerados pela catálise homogênea, diversos estudos foram realizados para desenvolver materiais que pudessem estar em fases diferentes das do meio reacional. A catálise heterogênea utiliza os reagentes e catalisadores em fases distintas (catalisador sólido e substrato líquido ou gasoso) e a reação ocorre na *interface*. A utilização da catálise heterogênea é importante, pois gera reações mais limpas, menor produção de resíduos e subprodutos. Além disso, esses materiais minimizam os problemas associados aos catalisadores homogêneos, visto que estes são facilmente separados do meio reacional e, principalmente, permite o reuso do catalisador por várias vezes sem perda significativa da atividade catalítica, podendo tornar o processo economicamente atrativo e ambientalmente amigável.<sup>3</sup>

A catálise heterogênea pode ser muito complexa, pois exige um amplo conhecimento do processo de síntese do catalisador, das propriedades físicas e químicas dos catalisadores e dos mecanismos de reação de conversão do substrato ao produto de interesse.<sup>4</sup> Catalisadores heterogêneos típicos são o metal, metais suportados em sólidos de alta área superficial, óxidos metálicos, zeólitas, argilas, haletos metálicos, catalisadores dopados com outros elementos, entre outros.

Diante do grande potencial de exploração que o Brasil apresenta em relação ao nióbio (Nb), diversas aplicações e estudos vêm sendo realizados ao redor deste elemento. Somente

em território nacional, as minas de nióbio representam 98% das reservas mundiais, sendo que o nosso país é responsável por cerca de 97% da produção mundial.<sup>5</sup>

No decorrer dos anos, houve um aumento na demanda por produção de compostos de nióbio, devido à ampla variedade de utilização desse material. Os setores que mais empregam compostos de nióbio são a construção civil, naval, aeroespacial, energética, eletrônica, médica, dentre outros segmentos. As principais aplicações são o uso em ligas, incluindo aço inoxidável. Com isso, os projetos estão desenvolvendo aços e ligas mais leves e com elevada resistência mecânica, filmes finos, implantes médicos, ligas de alumínio e titânio, ligas de cobre e supercondutores, capacitores cerâmicos e eletrolíticos, entre outros.<sup>6</sup> A Tabela 1 apresenta diversas espécies de nióbio, suas propriedades e suas principais aplicações.

Tabela 1 - Algumas espécies de nióbio e suas aplicações.<sup>6,7</sup>

| <b>Espécies de Nióbio</b>                    | <b>Atributos e Benefícios Técnicos</b>   | <b>Aplicações</b>  |
|--|--|--|
| <b>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>           | Alto índice de refração;<br>Alta constante dielétrica;<br>Aumenta a transmissão de luz;<br>Fase ativa em reações catalíticas (suporte ou suportado). | Fabricação de niobato de lítio para filtros de ondas acústicas de superfície;<br>Lentes de câmera;<br>Revestimento em vidro para telas de computador;<br>Capacitores cerâmicos;<br>Produção seletiva de moléculas de interesse comercial através da oxidação parcial ou total. |
| <b>NbC</b>                                   | Deformação em alta temperatura, controle do crescimento do grão.   | Composições de ferramentas de corte.   |
| <b>Nióbio metálico</b>                       | Resistência à corrosão.  | Equipamentos de processamento químico.   |
| <b>Liga ferro-nióbio</b>                     | Aditivo para aço de baixa liga de alta resistência e aço inoxidável.   | Redução de peso, aumento da resistência e dureza devido ao refino de grãos.  |
| <b>Ligas titânio-nióbio e estanho-nióbio</b> | Resistência elétrica muito baixa do fio de liga em baixas temperaturas.  | Bobinas magnéticas supercondutoras em imagens de ressonância magnética (RMN).  |

Além das aplicações supracitadas, os compostos de nióbio despertam interesse na catálise heterogênea. Dentre as propriedades que os tornam interessante estão a estabilidade química, grande número de sítios ativos, presença de sítios ácidos superficiais, efeitos promotores e de suporte para outros metais, aumentando a atividade catalítica e estabilidades destes materiais.<sup>8</sup> Portanto, por esses motivos, entende-se que a escolha dos compostos a base de nióbio leva a uma tentativa de usá-los para fins catalíticos.<sup>7</sup> Os compostos de nióbio são usados, na grande maioria, como catalisadores ácidos devido às suas características

superficiais pré-existent, como o caso da presença dos sítios ácidos de Lewis e Brønsted,<sup>9</sup> ou por propriedades produzidas por pré-tratamento, por exemplo, o tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que gerará sítios ativos denominados grupos peroxo-nióbio.<sup>10</sup>

A utilização de peróxido de hidrogênio, tanto na forma de reagente quanto no pré-tratamento, visa à formação de um sistema altamente reativo capaz de realizar diversas reações na catálise heterogênea, incluindo as reações de oxidação. Dependendo da natureza da superfície do catalisador, várias espécies reativas de oxigênio podem ser geradas no contato com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, por exemplo, os grupos peroxo, superoxo e hidroxila.<sup>11</sup> A formação dessas espécies melhora as propriedades oxidativas de catalisadores à base de nióbio, pois as espécies ativas de oxigênio formadas promoverão oxidações de diferentes substratos tanto inorgânicos quanto orgânicos.<sup>12</sup>

Vários catalisadores a base de nióbio vêm sendo utilizados, entre eles estão o óxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), oxihidróxido de nióbio (NbO<sub>2</sub>OH) e o HY-340 (óxido de nióbio hidratado comercial– Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.H<sub>2</sub>O). Diversos compostos de nióbio vêm sendo estudados em diferentes reações, como desidratação de álcool, desidrogenação oxidativa,<sup>13</sup> oxidação,<sup>12</sup> entre outras.

A oxidação de sulfetos a sulfóxidos e sulfonas tem sido extensivamente estudada devido à importância destes intermediários como blocos de construção na síntese orgânica de moléculas biologicamente ativas, principalmente nas indústrias: farmacêutica, perfumaria e agroquímica.<sup>14,15</sup> Até o momento, muitos catalisadores a base de metal foram estudados para a oxidação de sulfeto, como Mo, W, Fe, Ti e V, na presença de um oxidante adequado.<sup>16–20</sup> Entretanto, a oxidação de sulfeto a sulfóxido e sulfona exige um longo tempo de reação (24 h)<sup>21–23</sup> a elevadas temperaturas e um prolongado tratamento com o uso de materiais tóxicos, como sais de metais pesados homogêneos, como, por exemplo H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>ReO<sub>3</sub><sup>24</sup> e catalisadores homogêneos sofisticados. Os sistemas acima mencionados possuem algumas desvantagens problemáticas que não podem ser negligenciadas quando se consideram os benefícios ambientais e econômicos. Portanto, a partir desses benefícios, o uso de peróxido de hidrogênio como oxidante é essencial, ao contrário de outros oxidantes produtores de resíduos tóxicos clássicos.<sup>25</sup> Esta escolha deve-se à segurança na operação e armazenamento, possuir baixo custo, a quantidade de oxigênio ser altamente eficaz e pelo fato de gerar apenas água como subproduto.<sup>26</sup>

Visto que, sem um catalisador de metal, a oxidação de sulfeto com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante requer altas temperaturas e/ou longo tempo de reação. Logo, a otimização de catalisadores e/ou sistemas de reação permite obter a oxidação de sulfeto em condições de reações favoráveis.<sup>27</sup> Portanto, a busca atual por produtos e processos ecologicamente corretos

(“química verde”) exige o desenvolvimento de métodos de oxidação que empregam oxidantes limpos, como peróxido de hidrogênio, e um catalisador heterogêneo acessível, altamente eficiente, seletivo, robusto e de boa reciclabilidade como são os compostos a base de nióbio.<sup>28,29</sup>

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Nióbio (Nb)

Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM – Sumário Mineral Brasileiro, 2017), o Brasil é o detentor das maiores reservas mundiais de nióbio (~98%), seguido pelo Canadá e Austrália. O Brasil é também o principal produtor de nióbio, com participação de 93,7% no mercado deste metal, tendo o estado de Minas Gerais (cidade de Araxá) a maior capacidade de produção de minério de pirocloro (ROM)  $[(\text{Na,Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH,F})]$ , 8,7 Mt/ano, seguido pelo estado de Goiás (cidade de Catalão), 5,9 Mt/ano. Com esta alta porcentagem da produção de nióbio, o Brasil torna-se autossuficiente para atender as demandas do mercado interno. A produção nestes dois principais estados produtores foi da ordem de 80.669 toneladas de nióbio contido no concentrado  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 68.414 t da liga ferro-nióbio e 3.095 t de óxido de nióbio.

O nióbio não está presente na natureza na forma livre, mas com o elemento tântalo na forma de pegmatita, uma associação de columbita-tantalita ou pirocloro mineral.<sup>6</sup> Esse conjunto deve passar por um processamento para se obter o óxido de nióbio. Um segundo é realizado exclusivamente pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), em que é extraído diretamente de sua mina de pirocloro.<sup>30</sup>

Considerando a natureza química dos materiais, os catalisadores contendo nióbio podem ser classificados conforme a Figura 1. Não há dúvida de que o maior grupo de catalisadores se baseia em óxidos de nióbio. Nesse grupo, a ampla variação de possibilidades de ligação do nióbio, de estrutura possíveis e combinação com outros óxidos são amplamente descritas na literatura. Como resultado dessas diferentes possibilidades de estruturas, os compostos de nióbio apresentam características únicas para muitas reações catalíticas diferentes.<sup>31</sup>

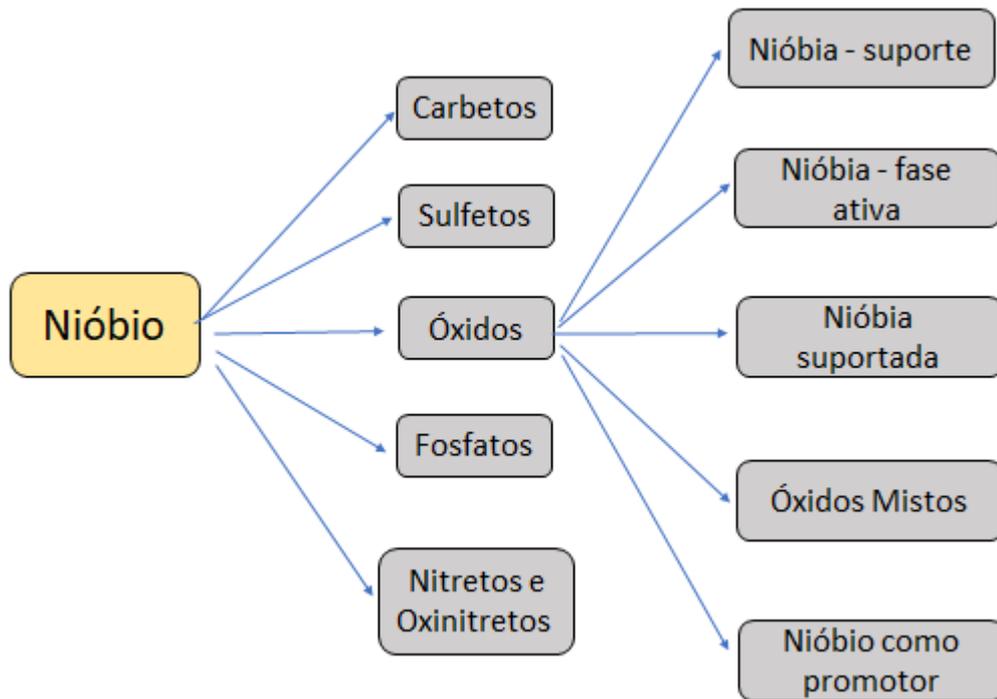


Figura 1 - Natureza química e espécies a base de nióbio na catálise heterogênea (Adaptado de Ziolk, 2003).<sup>31</sup>

O óxido de nióbio hidratado ou ácido nióbico, ou nióbia ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) é amplamente utilizado em diversas áreas, inclusive na catálise heterogênea. Isso se deve às suas características peculiares, por exemplo, a presença de sítios ácidos superficiais, o que leva a um aumento na alta atividade catalítica em diversas reações, como desidratação de glicerol,<sup>32</sup> alquilação de Friedel-Crafts,<sup>33</sup> esterificação de ácidos graxos.<sup>34</sup> Sua elevada acidez é uma de suas principais características devido à presença de sítios ácidos de Lewis (referente aos cátions superficiais coordenados e não saturados de  $\text{Nb}^{5+}$  que atuam como aceptores de elétrons) e de Brønsted (comumente associados as hidroxilas superficiais que atuam como doadores de prótons) em sua superfície.<sup>35,36</sup> A acidez para tais compostos é  $H_0 = -5.6 \sim -8.2$ , onde  $H_0$  é o índice de acidez de Hammet. A forma hidratada do óxido de nióbio apresenta o maior índice de acidez dentre os compostos de nióbio, o que equivale a 70% da força ácida do ácido sulfúrico.<sup>37</sup> A função de acidez de Hammet é um índice que avalia a acidez de soluções muito concentradas de ácidos fortes, pois nessas condições, a tradicional equação de Henderson-Hasselbalch é inválida por conta das variações dos coeficientes de atividade. Utiliza-se em áreas como a química orgânica para o estudo de reações catalisadas por ácidos, porque algumas dessas reações usam ácidos em concentrações muito altas.<sup>38,39</sup>

O oxihidróxido de nióbio ( $\text{NbO}_2\text{OH}$ ) possui propriedades físicas e químicas importantes, tornando-o promissor para ser usado na catálise. É obtido da hidrólise de um complexo de nióbio solúvel em água gerando um precipitado branco. É um material que apresenta estrutura amorfa e que após um processo de tratamento térmico a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , o óxido de nióbio começa apresentar cristalinidade em sua estrutura.

Tem-se conhecimento que a propriedade ácida dos compostos de nióbio é responsável pela alta atividade catalítica em diversas reações e que essa acidez está relacionada à presença de poliedros distorcidos de  $\text{NbO}_6$ ,  $\text{NbO}_7$  e  $\text{NbO}_8$ .<sup>40</sup> Esses materiais apresentam uma estrutura de  $\text{NbO}_6$  coordenada de forma octaédrica com algumas distorções em diferentes extensões, dependendo das formas que os poliedros são compartilhados pelos vértices ou pelas arestas e por conterem ligações  $\text{Nb}=\text{O}$  se associam diretamente à presença de sítios ácidos de Lewis fortes.<sup>41,42</sup> O óxido de nióbio, principalmente, possui uma estrutura extremamente complexa e apresenta um extenso polimorfismo. Quando esses compostos são incorporados em suportes que apresentam basicidade superficial, eles apresentarão apenas sítios  $\text{NbO}_6$ .<sup>43</sup> Entretanto, os que apresentam acidez superficial, como as zeólitas, existirão tanto  $\text{NbO}_6$  ligeiramente distorcidas quanto as espécies  $\text{NbO}_7$  e  $\text{NbO}_8$  (Figura 2), as quais possuem apenas ligações  $\text{Nb}-\text{O}$ , que estão associadas a sítios ácidos de Brønsted.<sup>44</sup>

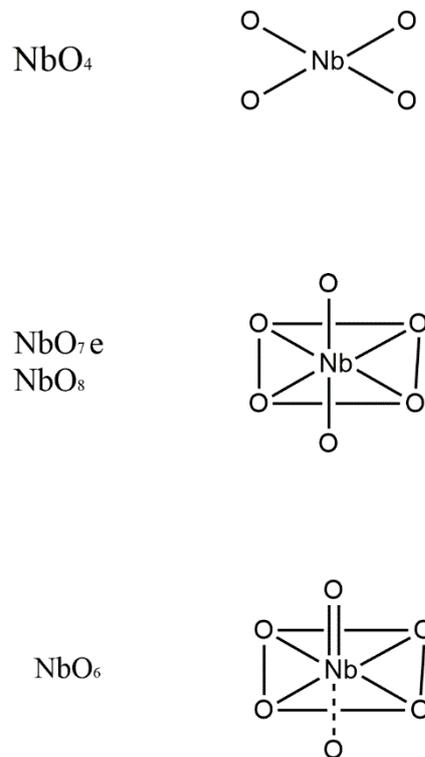


Figura 2 - Simetria dos óxidos de nióbio (Adaptado de Jehng, 1990).<sup>44</sup>

Tem-se conhecimento que o óxido de nióbio hidratado possui superficialmente tanto sítios ácidos de Lewis, que se elevam com o aumento das temperaturas de pré-tratamento até 500°C e então diminuem em temperaturas superiores, quanto sítios ácidos de Brønsted, mais abundantes por volta de 100°C e diminuem em temperaturas mais altas.<sup>35</sup> Essas variações de acidez estão relacionadas totalmente com as mudanças de fases, isto é, os polimorfismos decorrentes da sua complexa estrutura sofre cristalização conforme a variação da sua temperatura de calcinação. Os compostos de nióbio formam um sistema complexo que consiste em várias fases polimórficas, podendo adotar diferentes estruturas.<sup>45</sup> O comportamento da cristalização desses materiais, no entanto, é influenciado pelos materiais de partida usados, impurezas que podem estar presentes e quaisquer interações com outros componentes. Portanto, essas interações afetam as propriedades físicas (mobilidade) e químicas (redutibilidade, acidez) de sistemas catalíticos de compostos contendo nióbio (óxido e oxihidróxido de nióbio, por exemplo).<sup>46</sup> Visto que a temperatura de transição de uma estrutura para outra depende de alguns fatores, a escala de temperatura deve ser tomada como indicativa e não absoluta.

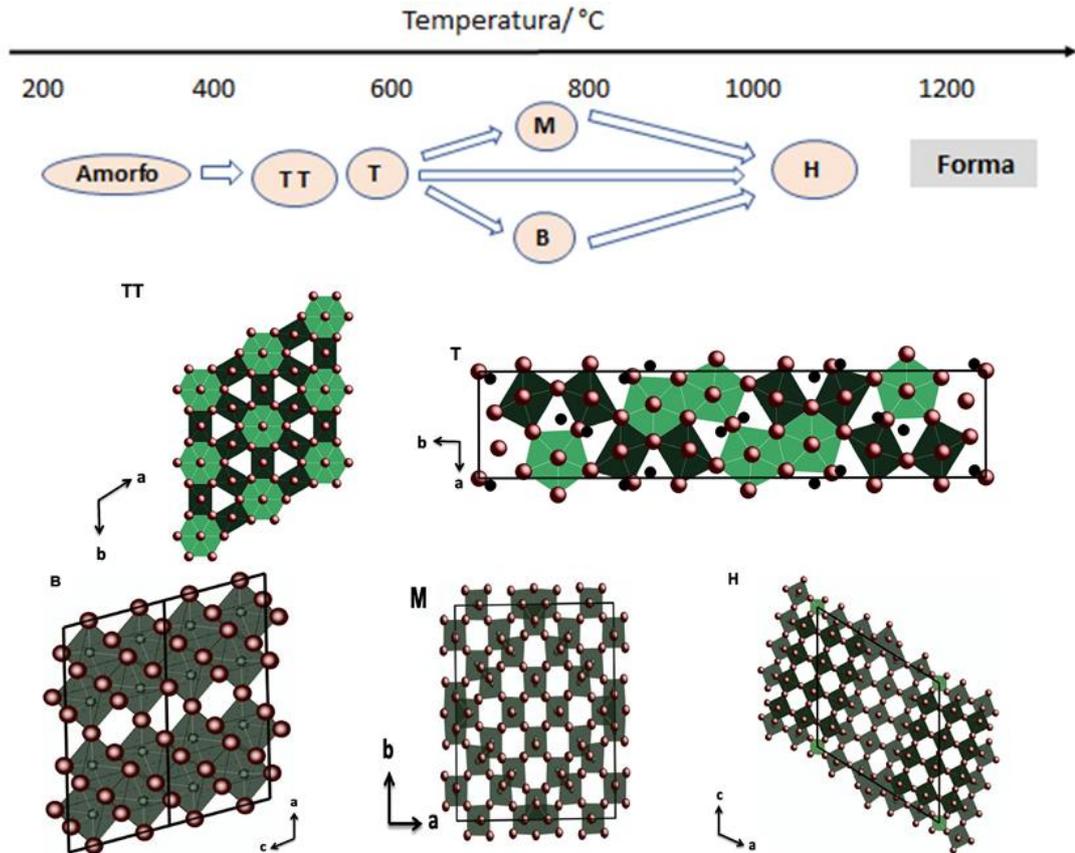


Figura 3 - Polimorfismo do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Fases: TT e T – temperatura baixa; M ou B – temperatura média; H – temperatura alta) (Adaptado de Ko, 1990).<sup>46,47</sup>

Na Figura 3 estão apresentadas as possíveis morfologias para o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Nota-se que o óxido de nióbio amorfo começa a cristalizar em torno de  $500^\circ\text{C}$ , apresentando a formação das fases T (ortorrômbico) ou TT (pseudo-hexagonal). Por volta de  $800^\circ\text{C}$ , as fases M (tetragonal) ou B (monoclínica) são predominantes. Por fim, acima de  $1000^\circ\text{C}$ , forma-se a fase H (monoclínico).<sup>46</sup> As transições polimórficas acontecem irreversivelmente e em temperaturas que ainda não são bem definidas.<sup>42</sup>

## 2.2 Aplicações Catalíticas de Oxihidróxido de Nióbio ( $\text{NbO}_2\text{OH}$ )

A catálise ácida é de longe a área mais importante da catálise sendo utilizada por indústrias em todos os setores de fabricação de produtos químicos. Uma grande variedade de reações industriais de fase líquida depende do uso de ácidos inorgânicos ou minerais, enquanto muitos desses processos são catalíticos, alguns requerem quantidades estequiométricas de ácidos. Algumas das principais reações neste contexto são alquilações de Friedel-Crafts, acilações e sulfonilações, halogenações aromáticas, nitrações, isomerizações e

oligomerizações. Essas reações são geralmente catalisadas por ácidos minerais tradicionais como  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HF}$  e por ácidos de Lewis como  $\text{AlCl}_3$  e  $\text{BF}_3$ . Esses reagentes são altamente tóxicos, corrosivos e perigosos no manuseio. Os volumes de resíduos gerados nos processos são geralmente várias vezes maiores do que os volumes dos produtos. Paralelamente, tais resíduos levam a problemas de separação, visto que os reagentes e os produtos estão na mesma fase. O custo da separação e da eliminação desses resíduos excede o custo das matérias-primas. Portanto, a utilização destes ácidos tradicionais são indesejáveis ambientalmente,<sup>3</sup> indo em direção oposta aos conceitos prescritos pela química verde.

O interesse por catalisadores ácidos a base de nióbio vem crescendo consideravelmente nos últimos anos, devido as suas propriedades específicas como, boa estabilidade química, propriedades ácidas, como a presença de sítios ácido de Lewis e Brønsted que o torna aplicável em diferentes reações catalíticas. Quando utilizado como suporte, as espécies, como o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , interagem muito bem com óxidos e metais de transição devido à deficiência de elétrons em seus orbitais d incompletos.<sup>48</sup>

Oliveira *et. al.*, 2014 modificaram o oxihidróxido de nióbio,  $\text{NbO}_2\text{OH}$ , com o surfactante CTAB (brometo de cetiltrimetilamônio) para aplicação do mesmo na dessulfurização oxidativa, através da oxidação do dibenzotiofeno. O material foi tratado com peróxido de hidrogênio para gerar espécies peroxo (espécies doadoras de oxigênio) sobre a superfície do catalisador. Além disso, este material foi convertido em uma família de catalisadores sólidos que podem estabilizar emulsões de água/óleo e catalisar reações na *interface* líquido/líquido ancorando à superfície do catalisador um surfactante. Os resultados demonstraram que o dibenzotiofeno foi removido com eficiência, oxidando-se na sua sulfona correspondente em 90 minutos de reação a 25 °C.<sup>49</sup>

Lima *et. al.*, 2018 utilizaram diferentes concentrações de oxihidróxido de nióbio amorfo suportado em oxihidróxido de ferro ( $\delta\text{-FeOOH}$ ) para realizar a conversão da anilina para azoxibenzeno. Tal produto é estudado, pois é um material de alto valor agregado que exhibe uma ampla gama e aplicações na indústria. A adição do  $\text{NbO}_2\text{OH}$  alterou ativamente as propriedades químicas e texturais do  $\delta\text{-FeOOH}$ , conseqüentemente, melhorando o desempenho catalítico do novo material. O catalisador com 10% em peso de nióbio foi o mais eficiente, apresentando 100% de conversão na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , acetonitrila como solvente, 24 horas de reação e temperatura ambiente. Atingiu por volta de 80% de seletividade ao azoxibenzeno quando utilizado propanol como solvente.<sup>50</sup>

Souza *et. al.*, 2015 sintetizaram oxihidróxido de nióbio na presença de CTAB (brometo de cetiltrimetilamônio) para gerar hidrofobicidade parcial ao material. Esses

catalisadores anfífilos foram utilizados para a reação de acetalização de glicerol residual da produção de biodiesel. A geração de hidrofobicidade parcial dos oxihidróxido de nióbio melhorou a atividade catalítica, diminuindo a interação entre as moléculas de água e os sítios ácidos do catalisador. Foi obtida uma conversão de glicerol residual de 73% com 1 hora de reação, 70 °C e acetona/glicerol, e uma seletividade a solketal de 95%. Tal produto pode atuar como aditivos para aumentar o nível de octanagem da gasolina.<sup>51</sup>

Granato *et. al.*, 2020 realizaram oxidação de benzilamina, sendo um importante precursor comum em síntese orgânica. Eles utilizaram Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em uma série de óxidos mistos como suporte. Os resultados indicaram boa conversão utilizando peróxido de hidrogênio e metanol como solvente com 72 horas de reação sob luz ultravioleta e temperatura ambiente. Obtiveram 89% de conversão com 51% de seletividade para seu produto de oxidação. Quando se aumenta a temperatura de reação para 50 °C, mantendo-se as demais condições, alcançou-se melhores resultados de conversão e seletividade, 97% e 72%, respectivamente.<sup>52</sup>

### 2.3 Oxidação do Tioanisol

A oxidação de sulfetos vem sendo estudada durante os anos devido à sua grande importância na síntese orgânica, pois esta reação produz grupos sulfóxidos e sulfonas, os quais posteriormente serão utilizados como importantes blocos de construção na indústria química. O tioanisol (sulfeto de metil fenil) é uma substância encontrada em comidas de animais, no café, como aromatizantes em assados, carne, temperos e como aditivo alimentar.<sup>53</sup> O tioanisol é o substrato modelo mais comum para se estudar a oxidação de sulfetos orgânicos.<sup>15</sup> O interesse pelos sulfóxidos reside no fato de atuarem como intermediários em sínteses orgânicas e pela sua presença em compostos biologicamente ativos. As sulfonas representam um importante grupo de compostos devido as suas propriedades e reatividade. Assim como os sulfóxidos, as sulfonas também são intermediários sintéticos valiosos na construção de várias moléculas de importância química e biológica.<sup>54</sup>

A Figura 4 mostra as etapas envolvidas na oxidação do tioanisol, com o metil fenil sulfóxido o primeiro produto da oxidação e o metil fenil sulfona o segundo produto. Normalmente, há uma seletividade razoavelmente boa para a oxidação à sulfóxido, visto que o sulfeto apresenta uma maior nucleofilicidade do que o sulfóxido e reage mais rapidamente com o reagente/catalisador eletrofílico.<sup>55</sup>

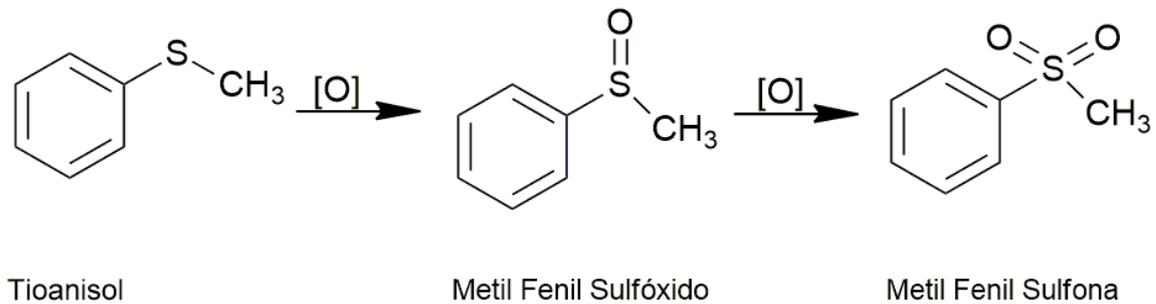


Figura 4 - Etapas envolvidas na oxidação de tioanisol.

A Tabela 2 mostra a variedade de catalisadores empregados, as diversas condições reacionais utilizadas na reação de oxidação do tioanisol e suas respectivas taxas de conversão e seletividade.

Tabela 2 - Dados reportados na literatura para oxidação de tioanisol.

| Catalisador   | Conversão (%) | Seletividade Sulfóxido (%) | Seletividade Sulfona (%) | Solvente   | T (°C) | t (h) | Ref. |
|---|---------------|----------------------------|--------------------------|--|--------|-------|------|
| V/TiO <sub>2</sub>  | 85            | 99                         | 1                        | CH <sub>3</sub> CN                               | 25     | 6     | 56   |
| H <sub>5</sub> PV <sub>2</sub> Mo <sub>10</sub> O <sub>40</sub> | 82            | 77                         | 23                       | PEG  | 115    | 16    | 57   |
| CH <sub>3</sub> ReO <sub>3</sub>                                | 99            | 97                         | 3                        | EtOH   | 25     | 1     | 58   |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @Si-APFSB-MoO <sub>2</sub>       | 99            | 95                         | 5                        | -  | 55     | 0,08  | 59   |
| Q <sub>3</sub> Mn <sup>III</sup>                                | 76            | 82                         | 18                       | H <sub>2</sub> O/C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O | 10     | 2     | 60   |
| CoAl-1@MIL (Cr)   | 46            | 70                         | 30                       | CH <sub>3</sub> CN                               | 70     | 0,17  | 61   |
| Ni-POM  | 63            | 22                         | 78                       | CH <sub>3</sub> CN                               | 25     | 1     | 62   |
| V@CN  | 96            | 97                         | 3                        | CH <sub>3</sub> CN                               | 40     | 8     | 63   |
| KTa <sub>0,8</sub> Ti <sub>0,2</sub> O <sub>3</sub>             | 93            | 9                          | 91                       | CH <sub>3</sub> CN                               | 60     | 4     | 64   |
| Si-V10-2  | 86            | 95                         | 5                        | Acetona  | 25     | 0,33  | 65   |

Tem-se conhecimento de várias condições reacionais que podem ser encontradas na literatura visando melhores, utilizando materiais ambientalmente amigáveis, ou seja, que sigam os princípios da química verde.

Maleki *et. al.*, 2014 utilizaram brometo de sílica como um promotor heterogêneo e peróxido de hidrogênio como oxidante. Os resultados mostraram que o brometo de sílica é um promotor adequado e eficiente para a oxidação de sulfetos a sulfóxidos e sulfonas. Alcançaram um rendimento de conversão a sulfóxido de 98% em 5 minutos utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, acetonitrila como solvente e temperatura ambiente. Os excelentes rendimentos, as condições heterogêneas e a simplicidade fazem uma alternativa prática deste procedimento.<sup>54</sup>

Bezaatpour *et. al.*, 2017 estudaram nanocatalisadores à base de complexos de molibdênio ancorados em nanopartículas de magnetita. As condições são interessantes, pois eles não utilizaram solvente na reação, o que se adequa ao conceito de química verde. O nanocatalisador foi eficaz para a oxidação seletiva de tioanisol com uma conversão maior que 99% em 5 minutos de reação e 55 °C e 95% de seletividade para metil fenil sulfóxido. Entretanto, quando foi utilizada uma série de solventes, as taxas de conversão caíram drasticamente. O nanocatalisador por estar ancorado na magnetita, que possui magnetismo, é facilmente recuperado usando um campo magnético externo.<sup>59</sup>

Al-Maksoud; Daniele; Sorokin, 2008 mostraram uma alternativa verde em comparação com a tradicional oxidação de sulfetos em sulfonas. Utilizaram peróxido de hidrogênio e catalisadores de TiO<sub>2</sub> heterogêneo para efetuar a oxidação de tioanisol. Todos os catalisadores a de TiO<sub>2</sub> forneceram um bom rendimento para a formação de sulfona, mas os melhores resultados foram os obtidos quando se utilizaram TiO<sub>2</sub>-400 (catalisador calcinado à 400 °C). Ao utilizar o sistema TiO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, acetonitrila, 80 °C atingiram conversão completa do tioanisol e um rendimento de 96% em 3 horas de reação. O uso de peróxido de hidrogênio e catalisador de titânia nanocristalino heterogêneo é uma alternativa verde para a oxidação tradicional, proporcionando alto rendimento de sulfonas em uma única etapa.<sup>28</sup>

Cruz *et. al.*, 2019 estudaram a oxidação seletiva do tioanisol usando como catalisador um complexo de titânio imobilizado em nanopartículas de sílica mesoporosas. A reação foi realizada utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante, etanol como solvente, temperatura ambiente e diferentes massas do catalisador. Observaram que todos os catalisadores apresentaram reações rápidas e quantitativas com excelente seletividade para sulfóxido após 5 minutos de reação. Utilizando quantidades equimolares de oxidante e substrato, alguns catalisadores mostraram total conversão do tioanisol no tempo de 5 minutos. A quantidade de oxidante influenciou na seletividade para o sulfóxido. A seletividade diminuiu quando a quantidade de oxidante foi aumentada. Aumentando a quantidade do catalisador, aumentou-se também a atividade catalítica.<sup>66</sup>

Moussa *et. al.*, 2006 prepararam catalisadores do sistema VO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> e VO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pelo método sol-gel para estudar a oxidação catalítica do tioanisol em sulfóxido e sulfona, utilizando TBHP e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidantes e diclorometano e metanol como solventes. Verificaram que a atividade catalítica e a seletividade da reação dependiam da natureza do suporte (SiO<sub>2</sub> ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), do modo de secagem (xerogel ou aerogel), da maneira da calcinação dos catalisadores, e das espécies de vanádio-peróxido formadas. Os testes catalíticos mostraram que o sistema VO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> xerogéis são mais ativos e seletivos com a conversão do

tioanisol em 98% e a razão sulfóxido/sulfona de 97/3, em 6 horas de reação e temperatura ambiente. No entanto,  $\text{VO}_x/\text{SiO}_2$  aerogéis são muito ativos, mas menos seletivos que os xerogéis. Esta alta atividade se deve ao vanádio lixiviado na solução. Os catalisadores  $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  foram menos ativos e menos seletivos que os catalisadores  $\text{VO}_x/\text{SiO}_2$ . A baixa atividade desses catalisadores pode ser explicada pela presença de espécies polimerizadas não reativas na superfície de vanádio. Os diferentes oxidantes utilizados,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e TBPH indicaram que o vanádio é instável em relação à lixiviação, em especial com o  $\text{H}_2\text{O}_2$ .<sup>67</sup>

Prech *et. al.*, 2016 analisaram a oxidação do tioanisol, utilizando catalisadores de titanossilicatos lamelares. Esses materiais combinam as vantagens das zeólitas cristalinas e das peneiras moleculares mesoporosas devido aos sítios ativos acessíveis localizados na superfície externa de suas camadas. A seletividade da oxidação de tioanisol a metil fenil sulfóxido é impulsionada pelas restrições de difusão no catalisador. Quanto mais baixas forem as restrições de difusão, maior será a seletividade. Uma seletividade de metil fenil sulfóxido de 95% e 40% de conversão foi alcançado com o titanossilicato lamelar após 30 minutos, utilizando acetonitrila como solvente, peróxido de hidrogênio e 30 °C.<sup>15</sup>

Zhang *et. al.*, 2019 desenvolveram catalisadores baseado em óxido de nióbio amorfo suportados em carvão ativado através do método de impregnação. O tioanisol foi convertido a metil fenil sulfóxido e metil fenil sulfonas com alta conversão e seletividade à temperatura ambiente. Quando usaram 10% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  amorfo no carvão ativado obtiveram 99.7% de conversão, 92% e 8% de seletividade para sulfóxido e sulfona, respectivamente, utilizando água como solvente,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 35 °C e 120 minutos. O excelente desempenho catalítico foi devido ao  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  altamente disperso sobre o carvão ativado.<sup>68</sup>

Yang *et. al.*, 2009 estudaram complexos a base de molibdatos como catalisadores para oxidação de sulfeto para sulfóxido, analisando a influência de diferentes solventes, da temperatura, razão substrato/catalisador. Tais compostos possuem altas taxas de conversão e seletividade, atingindo 96% de conversão e 91% de seletividade para sulfóxido, quando utilizaram  $\text{H}_2\text{O}_2$ , acetonitrila a 25 °C por 10 minutos. Os catalisadores de molibdato apresentaram alta atividade catalítica em uma alta proporção de substrato para catalisador (até 10000:1).<sup>69</sup>

Kirihara *et. al.*, 2010 fez um estudo utilizando carbetos de tântalo e carbetos de nióbio com três tamanhos de partícula para oxidação de sulfetos com peróxido de hidrogênio. A princípio utilizou metanol como solvente e em temperatura ambiente. Foram obtidos os melhores resultados com o carbetos de tântalo quando se utilizou o menor tamanho de partícula ( $\phi = 2 \mu\text{m}$ ) em uma hora e meia de reação. Obtiveram 100% de conversão, 99% e

1% de seletividade para sulfóxido e sulfona, respectivamente. Quando variaram o solvente, o metanol obteve os melhores resultados, sendo que em 15 minutos alcançou-se 100% de conversão e 96% e 4% de seletividade. Ao se utilizar acetonitrila obtiveram-se 100% de conversão, 95% e 5% de seletividade, entretanto esses resultados foram adquiridos em cerca de 25 minutos. Ao variar o teor de peróxido de hidrogênio, concluíram que quando se utiliza uma maior quantidade de  $H_2O_2$  obtém-se 100% de conversão, 96% e 4% de seletividade em um tempo pequeno menor, cerca de 15 minutos.<sup>70</sup>

Realizaram os mesmos estudos também com o carbeto de nióbio. Constataram novamente, que quando se utiliza materiais com menores tamanho de partícula alcança-se melhores atividades catalíticas. Para o NbC ( $\phi = 5 \mu m$ ) obtiveram 100% de conversão e 100% de seletividade para sulfona em 2 horas e meia. O solvente etanol foi o melhor para a reação obtendo 100% de conversão e 100% de seletividade para sulfona em uma hora e 15 minutos. Quando utilizaram acetonitrila, obtiveram 100% de conversão e 100% de seletividade para sulfona, entretanto estes resultados foram obtidos em um menor tempo, cerca de uma hora e meia.

#### **2.4 Interação entre catalisador e peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ )**

São reportados na literatura diversos oxidantes para promover as reações de oxidação, dentre eles, destacam-se: ácido peracético, t-butil hidroperóxido, oxigênio molecular e peróxido de hidrogênio. Este último, na maioria das vezes é preferido, pelo fato de ser um agente oxidante poderoso, seguro e ecológico. Na sua decomposição,  $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$ , são gerados como produtos, água e oxigênio.<sup>11</sup>

Sob condições suaves e em fase líquida, o  $H_2O_2$  pode reagir com uma ampla gama de substratos orgânicos e inorgânicos. A interação entre a superfície do metal utilizado como catalisador e o peróxido de hidrogênio irá ser determinante no tipo de cisão que a ligação O-O sofrerá, podendo ser homolítica ou heterolítica. Na cisão homolítica, ocorre a formação de radicais livres, onde as espécies ativas do metal contidas no catalisador ocasionam uma quebra uniforme da ligação O-O, gerando radicais livres, como, por exemplo o radical hidroxil ( $\cdot OH$ ), intermediários nos processos de oxidação subsequentes. Já na cisão heterolítica, há a formação das espécies oxometal e peroxometal como sítios ativos. Em muitas situações, as vias homolítica e heterolítica podem fornecer os mesmos produtos, portanto os resultados devem ser interpretados com grande cautela.<sup>71,72</sup>

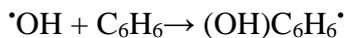
As vias heterolíticas, que formam a espécie peroxometal, por exemplo, são favorecidas quando o metal no seu estado de oxidação mais elevado é um ácido de Lewis e um oxidante fraco. A efetivação da catálise se deve ao caráter ácido de Lewis do íon metálico e seu estado de oxidação não mudará durante o ciclo catalítico. Oxidantes fortes favorecem as vias de formação das espécies oxometais e/ou a decomposição homolítica do RO<sub>2</sub>H.<sup>71</sup>

Vários metais exibem propriedades distintas de transferência de elétrons, as quais melhoram o seu desempenho na ativação do peróxido de hidrogênio. O metal ferro é o mais comum destes, gerando através da interação com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> espécies radicalares hidroxil altamente reativas. Na reação conhecida como Reação Fenton, onde um catalisador de ferro está em contato com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ocorre uma mudança no estado de oxidação dos cátions de ferro promovida após a interação com o peróxido de hidrogênio. As reações 1 e 2 apresentam as etapas desse processo.<sup>11</sup>

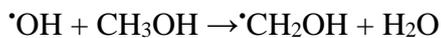


As taxas de conversão catalíticas conduzidas pela reação Fenton são geralmente limitadas pela taxa de formação de radical hidroxila. Há algumas categorias para classificar as reações químicas que acontecem em meio aquoso com os radicais hidroxil:

(I) Adição: o radical hidroxil é inserido em um composto insaturado, alifático ou aromático, formando como produto um radical livre. Por exemplo,



(II) Abstração de hidrogênio: são formados um radical livre orgânico e água. Por exemplo,



(III) Interação entre radicais: um radical hidroxil reage com outro radical hidroxil ou radical diferente para recombinar ou formar um produto estável. Por exemplo,



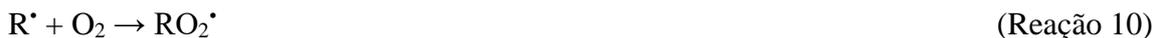
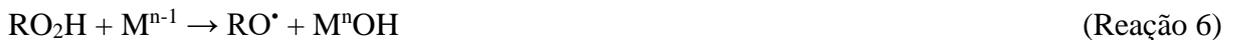
Radicais hidroxil podem ser gerados de outra maneira através da interação direta de um hidroxil-metal (M-OH) com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Jorda *et. al.*, 1998 utilizaram óxido de titânio como catalisador para estudar a epoxidação do cicloexeno utilizando como oxidante o peróxido de hidrogênio. Propuseram o seguinte esquema de interação entre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e a superfície do

catalisador (Reações 3, 4 e 5). Os radicais hidroxila gerados foram considerados ativos na oxidação do cicloexeno a epóxido e hidroperóxido de cicloexenila.<sup>73</sup>



Embora os radicais hidroxil pertençam às espécies químicas mais reativas, existem trabalhos que destacam as espécies oxometal e peroxometal como intermediários ativos nos processos oxidativos realizados em fase líquida. Um desses trabalhos é o desenvolvido por Sheldon, Arends e Lempers (1998), em que propuseram três mecanismos para a oxidação em fase líquida. O primeiro mecanismo mostra a clivagem homolítica da ligação O-O formando espécies radicalares (Reações 6, 7, 8, 9, 10 e 11). Os segundo e terceiro mecanismos mostram a formação das espécies oxometal e peroxometal (Reações 12 e 13).

#### Via Homolítica – Formação de Radicais



#### Via Heterolítica

##### Formação do Peroxometal



##### Formação do Oxometal



As interações específicas, que ocorrem entre o peróxido de hidrogênio e a superfície do catalisador, determinarão as espécies reativas de oxigênio geradas, suas transformações posteriores e as reações subsequentes com as moléculas oxidadas. Após o contato do  $\text{H}_2\text{O}_2$  com o catalisador, várias espécies oxidativas podem ser geradas durante as cisões, por exemplo,  $\text{OH}^-$ ,  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{O}_2^{2-}$ .<sup>74</sup>

Para entender a formação de espécies peroxo é importante considerar a adsorção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na superfície do oxihidróxido de nióbio. A alta capacidade do  $\text{Nb}^{5+}$  de formar espécies peroxo em contato com o peróxido de hidrogênio depende diretamente do nível de hidroxilação da superfície, ou seja, quanto maior for a quantidade de hidroxilas superficial maior será a capacidade de o catalisador formar grupos peroxo (Figura 5). Paralelamente, quanto maior a densidade de sítios ácidos de Brønsted ( $\text{Nb} - \text{OH}$ ), maior será a probabilidade de formação de grupos peroxo.<sup>11</sup>

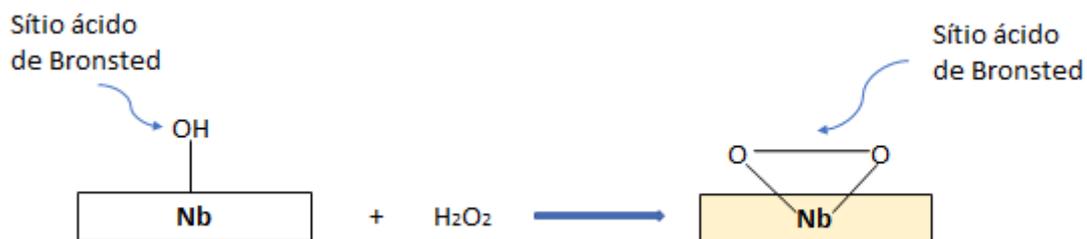


Figura 5 - Formação superficial do grupo peroxo (Adaptado de Oliveira, 2012).<sup>75</sup>

Um possível mecanismo para a formação do grupo peroxo é proposto na Figura 6. Neste modelo, a hidroxila superficial é substituída e abstrai um próton do peróxido de hidrogênio que se liga ao  $\text{Nb}^{5+}$ , levando à formação de água livre e da espécie hidroperoxo. Na próxima, o próton do grupo hidroperoxo migra para um oxigênio vizinho, formando o peroxo aberto. Por fim, há o fechamento do anel formando a espécie peroxo.<sup>76</sup>

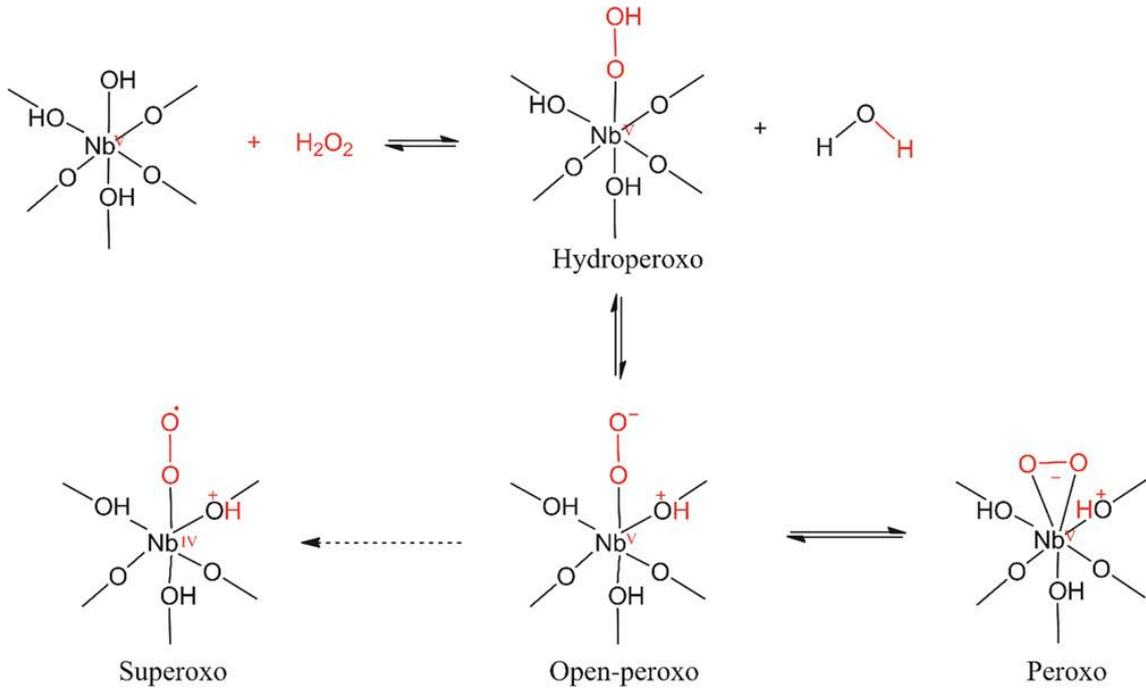


Figura 6 - Interação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  com o  $\text{Nb}^{5+}$  superficial.<sup>76</sup>

Nos últimos anos, complexos peroxo e hidropoxo formados com diferentes metais de transição incluindo  $\text{W}^{6+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  e  $\text{Nb}^{5+}$  têm chamado atenção devido a sua excelente atividade catalítica em oxidações de diversos substratos orgânicos e inorgânicos como sulfetos, dióxido de enxofre, alquenos, álcoois, hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos e fosfinas, pois estes complexos apresentam a capacidade de liberar oxigênio na forma ativa. Esses complexos podem ser utilizados como oxidantes estequiométricos ou como catalisadores na presença de agente oxidante, como  $\text{H}_2\text{O}_2$ , usados para regenerar *in situ* as espécies peroxo.<sup>77</sup>

A Figura 7 apresenta um esquema simplificado da modificação superficial na oxidação de um composto orgânico pelo grupo peroxo-nióbio e sua posterior regeneração.

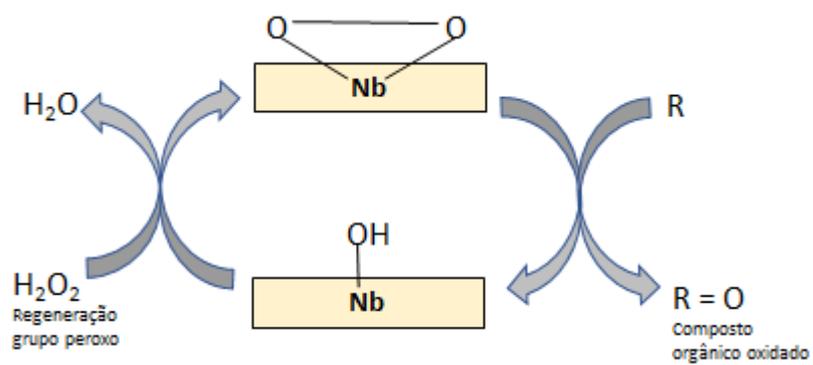


Figura 7 – Representação esquemática simplificada da oxidação de um componente orgânico pelo grupo peroxo (Adaptado de Lima, 2020)<sup>50</sup>.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo

O presente trabalho visa desenvolver catalisadores heterogêneos a base de nióbio ( $\text{NbO}_2\text{OH}$ ) para promover a conversão de tioanisol em metil fenil sulfóxido e metil fenil sulfona, via oxidação.

#### 3.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar catalisadores à base de nióbio, caracterizá-los e avaliá-los na reação de oxidação de tioanisol nos produtos de interesse.
- Comparar as taxas de conversão e seletividade dos catalisadores preparados com aquelas apresentadas pelo óxido de nióbio comercial ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ );
- Avaliar a influência de parâmetros reacionais, como tempo, temperatura, massa de catalisador, natureza do solvente e quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no comportamento catalítico;
- Avaliar a estabilidade e reuso dos catalisadores.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Síntese do Catalisador

A síntese do oxihidróxido de nióbio (S4) foi realizada de acordo com uma modificação do procedimento descrito por Gabriel *et. al.*<sup>78</sup>. Inicialmente preparou-se uma mistura (% v/v) que consistia em 1-Butanol (16%), 1-hexanol (45%) e água Mili-Q (15%). Por fim, adicionou-se lentamente surfactante CTAB (24%). Todo esse sistema foi mantido sob agitação constante a 60 °C. Após 30 a 40 minutos, a solução se torna totalmente límpida com a solubilização total do CTAB. Em seguida, pesou-se rapidamente 14 g de  $\text{NbCl}_5$  e adicionou-se à solução obtida inicialmente, tornando-a branca. Então, adicionou-se 100 mL de água Mili-Q, levando a formação de duas fases (a porção sobrenadante era translúcida e amarelada e a porção inferior branco leitosa). Em seguida, desligou-se o aquecimento para ser adicionado hidróxido de amônio (30%) no intuito de neutralizar a mistura até alcançar pH 7,5. Enquanto o pH ia aumentando, notou-se o processo de floculação de partículas. Reiniciou-se o aquecimento e adicionou-se água Mili-Q até atingir 1000 mL. Após 6 horas em agitação a 65-75 °C observou-se a separação de fases, sendo que a inferior não apresentava coloração e a superior era branco-leitoso. Em seguida, a fase sólida (porção inferior) e líquida (porção superior) foram separadas por filtração a vácuo em funil de Büchner e o sólido (catalisador) foi lavado com excesso de água Mili-Q e seco em uma estufa a 80°C por 2 dias. O óxido de nióbio hidratado (HY-340) foi cedido pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração). A Figura 8 apresenta um esquema da incorporação da porção hidrofóbica (surfactante – CTAB) sobre a superfície do catalisador.

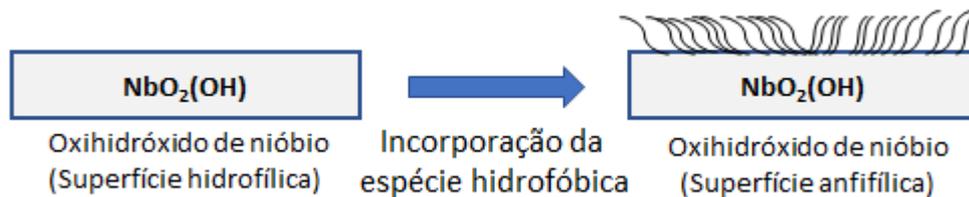


Figura 8 - Esquema da incorporação da porção hidrofóbica sobre o  $\text{NbO}_2\text{OH}$  (Adaptado de Chagas, 2013).<sup>12</sup>

## 4.2 Caracterizações Físico-Químicas dos Catalisadores

### 4.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

#### 4.2.1.1 Fundamentos Teóricos

Dentre as diversas técnicas de caracterização de catalisadores, a difração de raios-X é a mais recomendada na identificação de estruturas e fases cristalinas presentes nos materiais analisados. A difração de raios-X baseia-se na reflexão de ondas eletromagnéticas incidentes por planos de átomos de uma estrutura cristalina como rede de difração tridimensional. Ao incidir um feixe de raios-X (Figura 9), segundo um ângulo  $\theta$  (ângulo de incidência), os diferentes planos ou camadas de átomos dos cristais refletem parte da radiação, sendo o ângulo de reflexão igual ao ângulo de incidência. Esse fenômeno acontece segundo a Lei de Bragg (Equação 1), a qual estabelece uma relação entre o ângulo de difração, a distância interplanar e o comprimento de onda da radiação.

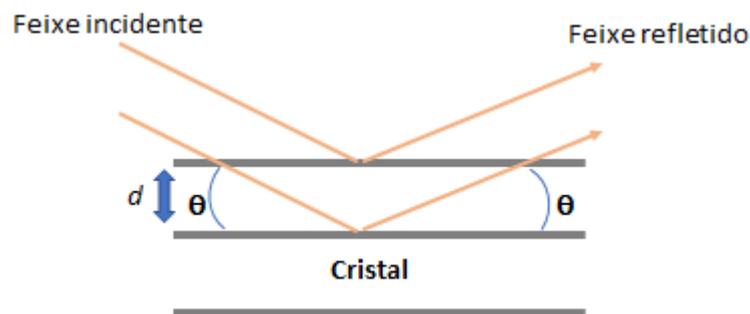


Figura 9 - Condição de "reflexão" de Bragg.

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

(Equação 1)

onde:

$n$  = múltiplo inteiro do comprimento de onda;

$\lambda$  = comprimento de onda dos raios-X incidentes;

$d$  = distância entre planos;

$\theta$  = ângulo de difração.

A técnica de difração de raios-X para a caracterização de fases apresenta algumas vantagens, as quais se podem destacar a rapidez do método, a simplicidade, a confiabilidade dos resultados obtidos, pois os picos no difratograma gerado são característicos para cada fase cristalina, a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas.<sup>79</sup>

#### **4.2.1.2 Equipamentos**

A estrutura dos catalisadores foi analisada em um difratômetro da marca Siemens, modelo D5000. Os difratogramas de raios-X foram registrados aplicando-se  $2\theta$  no intervalo de 20 a 70° e uma etapa de 0.02°, com uma taxa de varredura de 2.0° min<sup>-1</sup>, com radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ ).

### **4.2.2 Isotermas de Adsorção/Dessorção de N<sub>2</sub> (BET)**

#### **4.2.2.1 Fundamentos Teóricos**

As propriedades superficiais são de extrema importância para diversas áreas, por exemplo, na catálise, nas quais determinam a atividade e seletividade catalítica. As áreas específicas com o formato dos poros e suas dimensões se destacam como características fundamentais, pois controlam os fenômenos difusionais de adsorção dos reagentes, dessorção dos produtos formados e podem governar a seletividade em uma reação catalítica.

Um método tradicionalmente utilizado para realizar a medição da área específica de partículas sólidas é o desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (método BET). Essa técnica possibilita a construção de isotermas de adsorção e dessorção gasosa, das quais se extraem informações como: área superficial, volume de poros, morfologia e distribuição do tamanho de poros.<sup>80</sup> A adsorção gasosa, geralmente utilizando nitrogênio líquido a uma temperatura de -196 °C, é rotineiramente utilizada na catálise heterogênea para caracterizar, segundo a IUPAC, materiais microporosos (poros com diâmetro que não excedam 2 nm), mesoporosos (poros com diâmetro entre 2 e 50 nm) e macroporosos (poros com diâmetro maior do que 50 nm).<sup>81</sup>

As isotermas envolvem a quantidade de gás adsorvido,  $X_a$ , num adsorvente (sólido) medido como uma função da pressão parcial de equilíbrio,  $P$ , à temperatura constante. A pressão,  $P$ , é relacionada preferencialmente à  $P_0$ , à pressão de vapor de saturação do

adsorbato. A quantidade de gás adsorvido é expressa como seu volume nas condições padrões de temperatura e pressão (0 °C e 1 atm) enquanto a pressão é expressa como uma pressão relativa,  $P/P_0$ , sendo a pressão do gás,  $P$ , dividido pela pressão de vapor do adsorbato,  $P_0$ . As medidas são feitas a temperatura nas quais o gás, à pressão atmosférica, está no estado líquido sendo que para o nitrogênio esta temperatura é 77 K.<sup>82</sup> A Figura 10 mostra um exemplo de isoterma de nitrogênio para uma sílica mesoporosa. Nela estão representadas as principais áreas de uma isoterma: formação de monocamada, multicamada e condensação capilar.

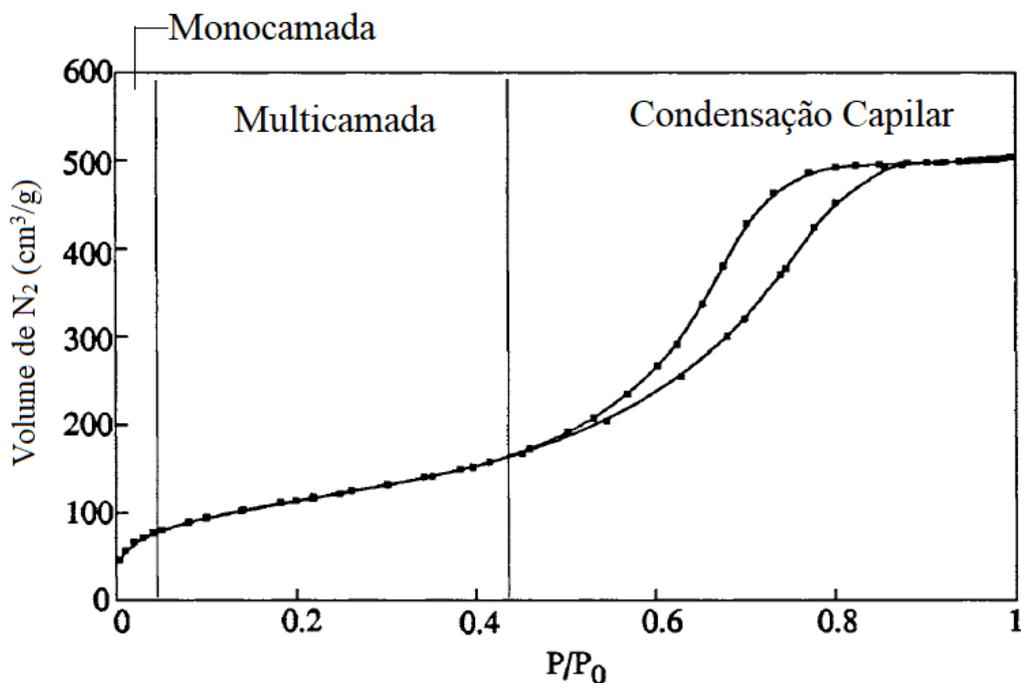


Figura 10 - Isoterma de nitrogênio para uma sílica mesoporosa (Adaptado de Vansant et. al., 1995).<sup>82</sup>

As isotermas de adsorção dividem-se em seis tipos básicos, segundo a classificação da IUPAC, apresentados posteriormente na Figura 11a. As isotermas do tipo I são características de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas. Ela mostra um rápido aumento de gás adsorvido à medida que se aumenta a pressão até certo patamar. A quantidade adsorvida tende para um valor limite quando a pressão relativa tende a 1. Essa isoterma representa também a adsorção química, caso onde o valor limite corresponde a formação de uma monocamada molecular adsorvida. Como o processo de adsorção coincide com o processo de dessorção, esta isoterma é considerada reversível.

Isotermas do tipo II são características de adsorventes não porosos ou macroporosos. Ela tende para valores elevados quando a pressão relativa tende a 1. Se o primeiro ponto de

inflexão da isoterma é bem nítido, pode-se obter no início da parte quase linear a capacidade da monocamada (pela extrapolação deste valor na ordenada), isto é, a quantidade de adsorbato necessária para cobrir a superfície com uma monocamada completa. Neste ponto começa a formação da multicamada.

Isotermas do tipo III não são comuns, mas originam-se sob condições nas quais as moléculas de gás têm maior afinidade umas pelas outras do que pela superfície do adsorvente. Analisar a área específica e a porosidade, nessas condições, não tem nenhum sentido.

Isotermas do tipo IV são obtidas com adsorventes mesoporosos (diâmetro médio de 20 a 500 Å). Esta isoterma, na maioria das vezes, exibe uma proeminente região onde a pressão relativa varia pouco e o volume adsorvido aumenta bruscamente. Associado com o processo secundário de condensação capilar está o *loop* de histerese, que traz como resultado o preenchimento completo dos mesoporos em pressão relativa menor que 1 ( $P/P_0 < 1$ ). Nos casos mais simples, a parte inicial da curva segue o mesmo perfil que aquele do tipo II. Quando o primeiro ponto de inflexão está bem definido, é possível obter a capacidade da monocamada.

Isotermas do tipo V são incomuns e podem aparecer com certos adsorventes porosos. Elas estão relacionadas às isotermas do tipo III onde a interação adsorvente/adsorbato é fraca, mas o preenchimento dos poros também ocorre, levando o valor limite de adsorção para altos valores de  $P/P_0$ .

Isotermas do tipo VI representam a adsorção gradual da multicamada e estão associadas à adsorção sobre superfície não porosas uniformes. Estas isotermas são uma variante do tipo II. A altura do degrau representa a formação de uma monocamada completa e para casos mais simples permanece constante para duas ou três camadas adsorvidas.<sup>83,84,85</sup>

O fenômeno de adsorção é explicado pela teoria da condensação capilar que está usualmente associado com a condensação capilar em mesoporos e aparece na faixa de adsorção em multicamadas. Histerese significa que a curva de dessorção não coincide com a curva de adsorção. Adsorção em monocamada sobre a parede do poro em baixas pressões ocorre no ramo de adsorção da isoterma. Adsorção em multicamadas, e, eventualmente a condensação do adsorbato ocorrem com o aumento da pressão. A geometria da *interface* é assumida diferir daquela da adsorção, durante a dessorção, porque a pressão  $P$  durante a evaporação do menisco, dada pela equação de Kelvin, difere da pressão de saturação de vapor  $P_0$ . A classificação da IUPAC para isotermas de adsorção engloba quatro histerese, designadas como H1, H2, H3 e H4.<sup>86</sup> Estes tipos são ilustrados na Figura 11b.

A histerese do tipo H1 é caracterizada por dois ramos da isoterma quase verticais e paralelos durante uma extensa faixa de valores de pressão relativa. Normalmente está associada a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme ordenadas regularmente. Disso resulta uma distribuição estreita dos tamanhos dos poros. Sendo assim, é aceitável usar um modelo de capilares cilíndricos para o cálculo da distribuição de poros.

A histerese do tipo H2, o ramo de dessorção é praticamente vertical. Muitos adsorventes porosos originam esta histerese, a que corresponde uma distribuição de tamanhos e formas de poros. Geralmente associa-se esta histerese aos diferentes mecanismos de condensação e evaporação em poros com um gargalo estreito e corpo largo, ou seja, poros em forma de tinteiro.

A histerese do tipo H3 caracteriza-se por dois ramos da isoterma assintótica em relação à vertical  $p/p_0 = 1$ . Está associada a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fendas. No cálculo da distribuição de tamanhos de poros pode-se usar um modelo de fendas entre placas paralelas.

A histerese do tipo H4 apresenta os dois ramos da isoterma quase horizontais e paralelos durante uma extensa faixa de valores de pressão relativa. Esse tipo também está associado a poros estreitos em fenda e sua forma como isoterma do tipo 1 é sugestiva de microporos.<sup>83</sup>

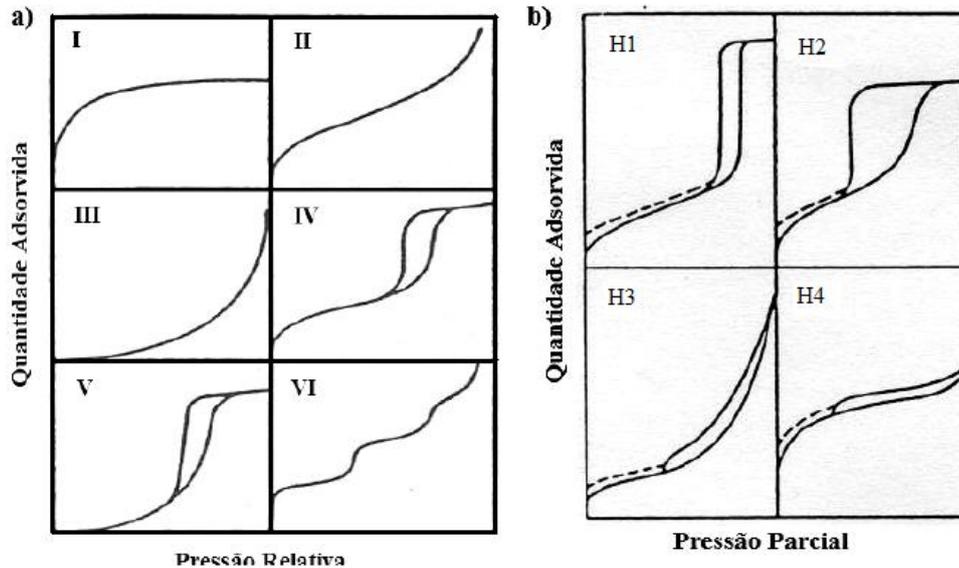


Figura 11 (a) Modelos de isotermas de adsorção de  $N_2$  e (b) Modelos de histereses. (Adaptado de FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987)<sup>83</sup>

Foram feitas numerosas tentativas no sentido de desenvolver expressões matemáticas a partir os mecanismos de adsorção propostos que se adaptassem às diferentes isotermas experimentais. O modelo que melhor determina o volume de gás adsorvido em função da pressão relativa é o método desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller (BET).<sup>84</sup> As seguintes considerações foram feitas para se obter uma isoterma o mais simples possível:

- As condições de adsorção das demais camadas acima da primeira são iguais;
- Em todas as camadas, exceto a primeira, a energia de adsorção é igual à energia de condensação;
- Quando  $P = P_0$ , a multicamada tem espessura infinita.

Brunauer, Emmet e Teller<sup>80</sup> realizaram estas considerações e foram hábeis ao simplificar o somatório das quantidades adsorvidas em todas as camadas e chegar a sua primeira e mais útil forma de equação:

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

onde:  $V$  é o volume de gás adsorvido à pressão  $P$ ;  $P_0$  é a pressão de vapor do adsorvato líquido ( $N_2$ ), em que se determina a isoterma  $V_m$  é o volume de  $N_2$  (CNTP) adsorvido

correspondente a uma monocamada e C está exponencialmente relacionado à entalpia (calor) de adsorção da primeira camada adsorvida sendo dada pela equação 3:

$$C = e^{\frac{(E_1 - E_2)}{RT}} \quad \text{(Equação 3)}$$

onde:  $E_1$  é o calor de adsorção da primeira camada adsorvida,  $E_2$  é o calor de liquefação do gás adsorvente, R a constante universal dos gases e T a temperatura em Kelvin.<sup>87</sup>

Através do método BET, a adsorção de nitrogênio pode ser relacionada à área superficial. A área específica,  $S_{BET}$  ( $m^2 \cdot g^{-1}$ ), de um sólido poroso é tomada pela quantidade de adsorbato que pode ser acomodada em uma única camada molecular completamente preenchida – monocamada – na superfície da unidade de massa (1 g) do sólido.<sup>80</sup> A área específica  $S_{BET}$ , área de 1 g, pode ser calculada pela seguinte equação:

$$S_{BET} = V_m a_m N \quad \text{(Equação 4)}$$

onde:  $V_m$  é a quantidade de gás adsorvido quando a monocamada é completa ( $mol \cdot m^{-2}$ ),  $a_m$  é a área média ocupada por uma molécula de adsorbato na monocamada completa ( $0.162 \text{ nm}^2$  por molécula de  $N_2$ ) e N é o constante de Avogadro ( $6,02 \times 10^{23} \text{ moléculas} \cdot mol^{-1}$ ).<sup>80,85</sup>

As medidas de diâmetro e de volume de poros, por adsorção de nitrogênio, são feitas na faixa de pressão relativa correspondente ao ciclo de histereses, que aparecem nas curvas de adsorção/dessorção para sólidos porosos, e correspondem respectivamente à condensação e à evaporação de adsorbato líquido nos poros. Inúmeros métodos foram propostos para se obter diâmetro e volume de poros, porém o descrito por Barret, Joyer e Halenda (BJH) é o mais geral, pois considera as diferentes formas geométricas de poros, podendo ser aplicado tanto às isotermas de adsorção como às de dessorção.<sup>80</sup>

O método utiliza a equação de Kelvin (Equação 5) relacionando o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido com o decréscimo da pressão. No modelo BJH basta que o decréscimo da pressão se inicie do ponto onde os poros sejam considerados totalmente preenchidos, normalmente com a pressão relativa ( $P/P_0$ ) igual a 0,95 ou com uma pressão igual a 95% da pressão de saturação. Cada decréscimo de pressão relaciona-se ao volume do poro com o diâmetro e, a partir de vários pontos, obtém-se um gráfico de volume de poro em relação ao diâmetro de poro, caracterizado por apresentar a distribuição de tamanhos de poro.<sup>88</sup>

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\left(\frac{2\gamma M_v \cos\theta}{RT r_m}\right) \quad (\text{Equação 5})$$

onde:

P = pressão crítica de condensação;

$\gamma$  = tensão superficial do líquido;

$M_v$  = volume molar do adsorvato;

$\theta$  = ângulo de contato entre o sólido e a fase condensada;

R = constante universal dos gases;

T = temperatura em kelvin;

$r_m$  = raio de curvatura médio do menisco do líquido.

#### 4.2.2.2 Equipamentos

As informações a respeito da área específica e volume de poros das amostras de catalisadores foram realizados em um equipamento da marca Quantachrome, modelo Autosorb IQ2, empregando-se a técnica de adsorção física de nitrogênio a -196 °C. Tratou-se as amostras *in situ* sob aquecimento a vácuo na temperatura de 200 °C por 12 horas, com a finalidade de retirar água e os gases adsorvidos na superfície e nos poros dos catalisadores (processo de desgaseificação). Na análise, é adicionada uma quantidade de N<sub>2</sub> gasoso no tubo, onde está contida a amostra resfriada à temperatura do nitrogênio líquido e a pressões atmosféricas relativas (P/P<sub>0</sub>) entre 0,05 e 0,35. A partir das isotermas geradas, calculou-se os parâmetros como área específica (S<sub>BET</sub>) dos catalisadores e distribuição de tamanho e volume de poros conforme o método BJH (Barret-Joyner e Halenda).<sup>89</sup>

#### 4.2.3 Infravermelho com Piridina Adsorvida (Py-FTIR)

##### 4.2.3.1 Fundamentos Teóricos

A espectroscopia no infravermelho ou espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR – sigla em inglês) possui uma ampla gama de aplicações, desde a análise e identificação de pequenas moléculas ou complexos moleculares à análise de células ou tecidos e também na elucidação de estruturas moleculares desconhecidas. A

espectroscopia no infravermelho detecta as vibrações moleculares, sendo assim, os grupos funcionais presentes na molécula podem ser associados a bandas de absorção infravermelha características, que correspondem as vibrações fundamentais dos grupos funcionais. Embora os espectros de infravermelho sejam característicos da molécula na totalidade, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem em frequências semelhantes, independentemente da estrutura da molécula. Essa técnica se baseia na interação da radiação infravermelha com a matéria e decorre através do acoplamento do campo elétrico oscilante da vibração molecular e o da radiação incidente. Essa interação irá depender das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações, da superfície de energia potencial da molécula, da geometria dos átomos e do acoplamento vibrônico. Se uma molécula receber luz com “exatamente” a mesma energia de uma dessas vibrações, então a luz será absorvida desde que sejam atendidas determinadas condições. A faixa de radiação de maior interesse se encontra na região de 4000 a  $400\text{ cm}^{-1}$ .<sup>90,91</sup>

A absorção de radiação infravermelha envolve transições vibracionais/rotacionais. Para uma espécie molecular absorver radiação infravermelha, é preciso que ela possa sofrer uma variação no momento dipolar como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional. As moléculas poliatômicas originam espectros infravermelhos complexos, em virtude das numerosas vibrações que podem ocorrer em uma molécula com vários átomos e ligações. Os modos vibracionais dividem-se em:

- Vibrações de estiramento ou axial, onde os átomos se movimentam ao longo do eixo de ligação;
- Vibrações de flexão ou deformação, que envolvem movimento de átomos fora do eixo de ligação.

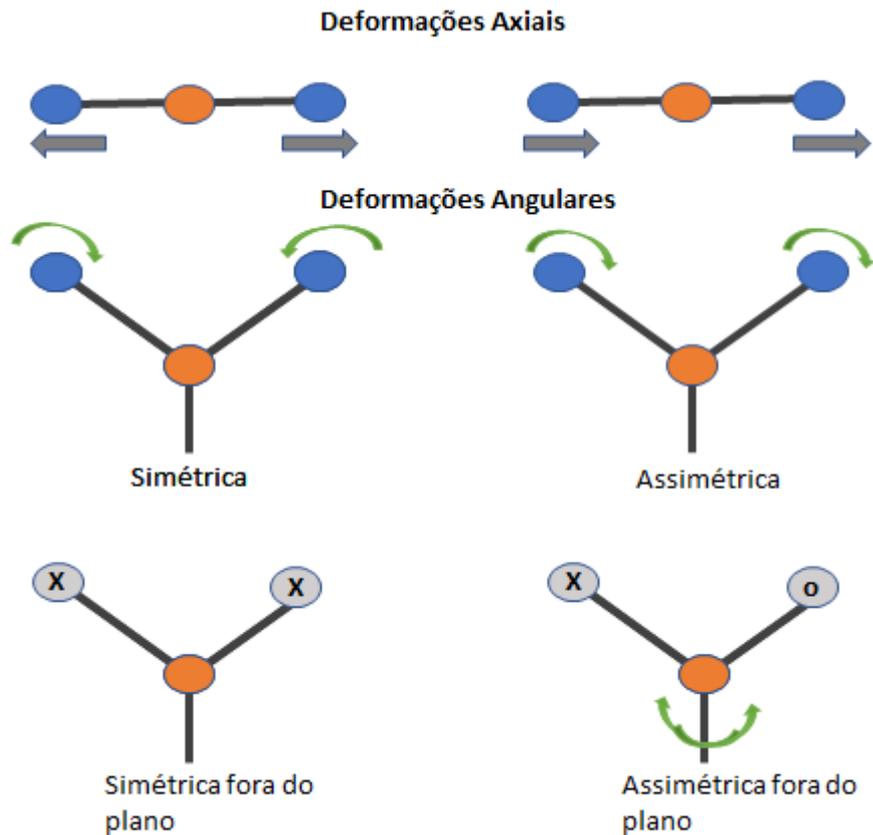


Figura 12 - Modos de vibração molecular. Os sinais X e • indicam movimentos para dentro e para fora do plano do desenho, respectivamente.

No estiramento simétrico, os dois átomos se afastam e se aproximam a iguais distâncias do átomo central, sem alteração do ângulo de valência; não há variação no momento dipolar e a vibração é infravermelho-inativa. No estiramento assimétrico, um átomo se aproxima do centro enquanto o outro se distancia; há variação do momento dipolar e as vibrações são efetivamente observadas (Figura 12). A flexão no plano é uma vibração onde a unidade estrutural oscila de um lado para o outro no plano de simetria da molécula. A flexão fora de plano é uma vibração onde a unidade estrutural oscila de um lado para o outro em um plano perpendicular ao plano de simetria da molécula. Na deformação no plano, os dois átomos ligados a um átomo central se aproximam e se afastam um do outro com alteração do ângulo de valência. Na deformação fora do plano, a unidade estrutural gira de um lado para o outro em torno da ligação que a une ao resto da molécula.

Através do acoplamento da espectroscopia no infravermelho à quimissorção da molécula de piridina é possível avaliar a natureza (tipo e força) da acidez superficial em sólidos porosos, ou seja, essa técnica pode distinguir os sítios ácidos de Lewis e Brønsted, que quimissorvem a piridina molecular e protonada, respectivamente.<sup>92</sup> Apesar de a piridina ser

menos básica que a amônia, ainda é uma base forte e pode interagir com sítios de diferentes forças ácidas. Além disso, em sistemas não fortemente básicos, a piridina adsorvida não se submete a reações superficiais, pelo menos até temperaturas relativamente altas. A piridina oferece uma melhor titulação da acidez superficial entre todas as bases fortes.<sup>93</sup> Os sítios ácidos de Brønsted em óxidos metálicos são geralmente associados a grupos hidroxila, que atuam como doadores de prótons, enquanto os sítios ácidos de Lewis se referem a centros deficientes em átomos de oxigênio e atuam como aceptores de pares eletrônicos.<sup>94</sup> A interação da piridina com os sítios ácidos de Brønsted e/ou de Lewis gera espécies com frequências de vibração características, correlacionadas aos sítios. Pode ser feita a quantificação destas espécies pela área das bandas formadas nos espectros, conforme a lei de Lambert-Beer.<sup>95</sup>

A piridina pode interagir com a superfície de um sistema óxido de três formas:

- (i) Um par de elétrons não compartilhado pode se ligar ao H do grupo OH superficial fracamente ácido, produzindo uma fraca perturbação na molécula adsorvida; esta interação é representada por [Py-H];
- (ii) Se a acidez de Brønsted do grupo OH superficial for suficientemente alta, um próton pode ser extraído para formar uma espécie iônica piridínica (íon piridinium), representado por  $\text{PyH}^+$  ou Py-B;
- (iii) O par não compartilhado do nitrogênio pode interagir por doação de carga  $\sigma$  para o centro catiônico superficial insaturado coordenativamente, atuando como sítios ácidos de Lewis simbolicamente [Py-L].<sup>93</sup>

Um esquema em que mostra as possibilidades de interação da piridina com os sítios ácidos da superfície do catalisador está ilustrado na Figura 13.

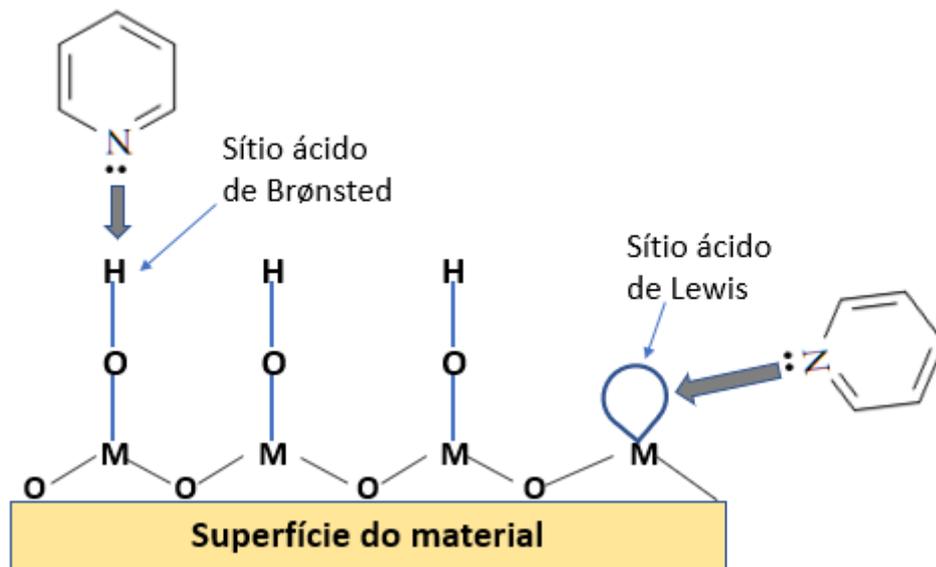


Figura 13 - Identificação superficial dos sítios ácido de Lewis e Brønsted (Adaptado de Kumar, 2016).<sup>96</sup>

#### 4.2.3.2 Equipamentos

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com adsorção de piridina (Py-FTIR) foi utilizada para identificar quantitativa e qualitativamente os sítios ácidos (Lewis e Brønsted) dos catalisadores. Antes da análise, 10 mg de cada material foram pesados em pequenos copos, os quais foram colocados em um tubo de quartzo dentro de um forno tubular sob fluxo constante de  $N_2$  a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas, para ser realizada a limpeza da superfície dos catalisadores. A etapa seguinte, foi a quimissorção da piridina, onde os sítios ácidos são saturados pela molécula de piridina no forno a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  sob fluxo contínuo por mais 2 horas. Após a adsorção, elevou-se a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  a temperatura do forno, sob fluxo de  $N_2$ , por 1 hora para a remoção da eventual piridina fisissorvida. Para a aquisição dos dados espectrais, confeccionou-se comprimidos dos materiais com piridina adsorvida em sítios ácidos pelo espectrômetro de infravermelho Digilab Excalibur, série FTS 300. Em termos práticos, esses discos foram feitos misturando 10 mg dos materiais com 80 mg de KBr, prensando sob vácuo a  $6\text{ t.cm}^{-2}$  por 3 minutos. Os espectros foram registrados na região de  $1600\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$  e 64 varreduras.

Paralelamente, realizou-se a medida de acidez através da quantificação dos sítios ácidos presentes nos catalisadores através de titulação ácido/base. Utilizou-se uma massa de 0,05 g de catalisador submetida à agitação constante em temperatura ambiente com 20 mL de NaOH ( $0,01\text{ mol.L}^{-1}$ ) por 24 horas. Após isso, separou-se o sólido por centrifugação e titulou-

se, em triplicata, o sobrenadante com HCl (0,05 mol.L<sup>-1</sup>), usando fenolftaleína como indicador. A quantidade de matéria de sítios ácidos é calculada por:

$$NSA = [(nNaOH - nHCl) \times N_A] \div m_{cat} \quad (\text{Equação 6})$$

onde: NSA: número de sítios ácidos (sítios H<sup>+</sup>/g);

nNaOH: quantidade inicial de NaOH adicionada (mols);

nHCl: quantidade de HCl consumida (mols);

N<sub>A</sub>: constante de Avogadro;

m<sub>cat</sub>: massa de catalisador (g).

#### 4.2.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

##### 4.2.4.1 Fundamentos Teóricos

A definição aceita de Análise Térmica, como dada por Mackenzie<sup>97</sup> e a confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC) é: “um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida como função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura”.<sup>98,99</sup> Essa definição implica que uma técnica térmica para que possa ser considerada como termoanalítica, três critérios devem ser satisfeitos:

- (I) Uma propriedade física tem que ser medida;
- (II) A medida deve ser expressa (direta ou indiretamente) como função da temperatura;
- (III) A medida tem que ser feita sob um programa controlado de temperatura.<sup>100</sup>

A calorimetria e o método mais simples de análise térmica diferencial contribuem para o estudo das transformações internas de uma amostra, ou reações de uma amostra com o exterior e transferências de massa associadas à liberação ou absorção de energia. A análise termogravimétrica (TGA), sendo um processo de pesagem, é específica para reações com transferência de massa (ganho ou perda de peso) de um material em função da atmosfera e da temperatura. Ela é amplamente utilizada para caracterizar transformações de fases em sólidos. A maioria dos fenômenos físicos, químicos ou físico-químicos entre eles evaporação, sublimação, decomposição, mudanças estruturais são caracterizadas por variações nas massas

das amostras reativas quando são submetidas a vários ambientes, sejam eles fixos ou variáveis, como temperatura, atmosfera, vácuo, campo magnético, pressão e irradiação. Uma pesagem registrada, contínua e precisa pode acompanhar as mudanças em uma substância nessas condições ambientais, que também são registradas continuamente. Como o principal parâmetro é muitas vezes a temperatura, daí o nome comum de termogravimetria. O instrumento de medição é, portanto, um dispositivo de pesagem. Deve-se lembrar que mudanças na massa da amostra implicam perda ou absorção de matéria pela amostra. Ao pesá-la, assume-se que ela pode ser conectada ao dispositivo de pesagem. O método só funciona bem se a amostra estiver em formato compacto. Geralmente é um sólido ou um pó, às vezes um líquido colocado em um cadinho aberto ou mesmo fixado em uma fase sólida.<sup>101</sup> Na prática, a amostra pode ser:

- a) Um líquido ou um sólido homogêneo (soluções sólidas);
- b) Fases adsorvidas na superfície de um sólido ou um líquido em poros;
- c) Fases sólidas distintas em sólido granular (metais);
- d) Camadas sobre uma superfície (filmes de óxido);
- e) Líquidos heterogêneos (emulsões).

Nos sistemas termoanalíticos desenvolvidos no decorrer dos anos, a amostra é colocada em um ambiente cuja temperatura é controlada por um dispositivo programador e suas alterações são monitoradas através de um transdutor adequado que produz um sinal elétrico de saída análogo à transformação ocorrida. Este sinal de saída após a amplificação adequada é aplicado a um instrumento de leitura. A amostra a ser analisada é inserida em uma termobalança que permitirá a pesagem contínua em função da temperatura, ou seja, a medida em que ela é aquecida ou resfriada. A partir da variação de massa (em geral, perda, mais raramente ganho de massa) em função da temperatura, é possível construir curvas que permitirá tirar conclusões sobre a estabilidade térmica da amostra, sobre a composição e estabilidade dos compostos intermediários e sobre a composição de resíduo.<sup>100</sup>

A gama de aplicação da análise termogravimétrica é extremamente ampla. Entre as aplicações possíveis, algumas das mais notáveis são as seguintes:

- a) Estudo da decomposição térmica de substâncias orgânicas, inorgânicas e dos mais variados tipos de materiais como: minerais, minérios, carvão, petróleo, madeira, polímeros, alimentos, materiais explosivos, etc;

- b) Estudos sobre corrosão de metais em atmosferas controladas, em faixas muito amplas de temperatura;
- c) Estudos sobre a velocidade de destilação e evaporação de líquidos, e de sublimação de sólidos.

#### 4.2.4.2 Equipamentos

Realizaram-se as medidas para a análise térmica dos materiais em uma termobalança Shimadzu-TGA50H utilizando ar sintético como atmosfera com vazão de 100 mL.min<sup>-1</sup>. Operou-se a partir da temperatura ambiente até 700 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>.

#### 4.2.5 Métodos Computacionais (Estudo Teórico)

Desde o século passado, os físicos notaram que a mecânica clássica não descreve corretamente o comportamento de partículas muito pequenas, como elétrons e núcleos de átomos e moléculas. O comportamento de tais partículas é descrito por uma série de leis denominadas pela mecânica quântica. O desenvolvimento da mecânica quântica teve início em 1900 com o estudo de Planck sobre a radiação de cavidade. Surge, em 1927, o princípio da incerteza, que substitui o conceito de estado físico da Mecânica Clássica, dado pela posição e velocidade de cada partícula. Foi postulado na mecânica quântica, que um estado do sistema pode ser completamente descrito por uma função de onda, sendo uma solução da equação de Schrödinger. Como o operador Hamiltoniano não relativístico atômico possui um termo de interação elétron-elétron, não existe solução para a equação de Schrödinger para sistemas com mais de duas partículas, então, vários métodos aproximativos têm sido desenvolvidos, destacando-se os métodos variacional e perturbativo.<sup>102</sup>

Atualmente, uma das grandes virtudes da química teórica é a de atuar como ferramenta de apoio na análise e interpretação de dados experimentais, por informações que muitas vezes não são possíveis de serem obtidas diretamente dos experimentos, ou na previsão de propriedades diversas. Basicamente ela é compreendida em quântica (métodos *ab initio*, semi-empírico, funcional de densidade, entre outros) e clássica (mecânica dinâmica – determinística e Monte Carlo – estocástico, entre outros), e tem-se tornado bastante popular nas últimas décadas.<sup>103</sup> Em 1929, Paul A. Dirac (laureado com o Prêmio Nobel de Física em 1933, com Erwin Schrödinger) emitiu a seguinte opinião<sup>104</sup>:

“As leis necessárias para uma teoria matemática englobando grande parte dos fenômenos físicos e toda a química são agora completamente conhecidas. A dificuldade para a aplicação destas leis é que elas se apoiam em equações matemáticas muito complicadas para serem solúveis”.

Com estas considerações, Dirac pensou ter uma tradução simples para a química: informações completas sobre o comportamento de sistemas moleculares podem ser obtidas resolvendo-se a equação de Schrödinger correspondente e acoplando os resultados obtidos com modelos formulados com o auxílio da mecânica estatística. Portanto, a procura por metodologias adequadas para resolver a equação de Schrödinger tem sido um tema central para a química teórica por diversos anos.<sup>105</sup> Tentativas de resolver a equação para sistemas multieletrônicos levaram à proposição do Modelo das Partículas Independentes, que introduzia simplificações que permitiam o tratamento matemático para estes sistemas.<sup>105</sup>

Posteriormente, Douglas Rayner Hartree (1928) propôs o método do campo autoconsciente (SCF – *Self-Consistent Field*), que determinava a função de onda total de um sistema eletrônico através de um procedimento iterativo, de modo a obter soluções de sistemas atômicos considerando que cada elétron se move sob a influência do núcleo e do campo médio criado pelos demais elétrons. Entretanto, esta função de onda total de Hartree não é antissimétrica em relação à troca de dois elétrons quaisquer e não considerava, explicitamente, o *spin* eletrônico. Essas correções foram introduzidas por Fock (1930) e independentemente por Slater (1930). Esse método onde se obtém uma solução aproximada para a equação de Schrödinger, ou seja, um produto antissimétrico de função de um elétron ou orbitais, é conhecido como método Hartree-Fock, HF.<sup>106,107</sup> Em cálculos atômicos, as equações Hartree-Fock (HF) podem ser resolvidas numericamente, enquanto para moléculas poliatômicas mostrou ser computacionalmente inadequado, devido às equações muito complexas, mesmo com algumas simplificações utilizadas.<sup>108</sup>

Desde a construção dos primeiros computadores, a comunidade científica compreende a potencialidade deste recurso para o processamento de informações. Utilizando os avanços obtidos até as décadas de 60 e 70, grupos de pesquisadores desenvolveram programas computacionais para efetuar cálculos atômicos e moleculares com o método de Hartree-Fock. As funções tipo Slater (STFs – *Slater-Type Functions*) foram utilizadas com o sucesso em cálculos atômicos.<sup>109</sup> Boys (1950) propôs o uso de funções tipo Gaussianas (GTFs – *Gaussian-Type Functions*) em cálculos moleculares, para facilitar a resolução de integrais envolvendo mais de um núcleo. A precisão dos resultados de cálculos atômicos e moleculares depende do conjunto de base utilizado. Com a evolução dos computadores, conjuntos de

bases Gaussianas (GBSs – *Gaussian Basis Sets*) cada vez maiores e/ou mais precisos foram surgindo para aplicação em cálculos *ab initio* atômicos e moleculares.<sup>102</sup>

O pesquisador John A. Pople vislumbrou que a sinergia entre facilidades computacionais e programas eficientes desempenharia um papel importante no desenvolvimento da pesquisa química. Iniciou-se então um trabalho meticuloso e consistente para construir o suporte necessário para que a química quântica produzisse resultados. Pople e colaboradores desenvolveram um programa computacional CNDO (*Complete Neglect of Differential Overlap*), no que consistia na utilização de um método semi-empírico, em que parte das operações com as funções base foram substituídas por parâmetros ajustados para a reprodução de dados experimentais. Entretanto, as simplificações introduzidas nesse programa conduziram também a falhas reconhecidas.<sup>110</sup> A análise dessas deficiências indicou a necessidade do desenvolvimento de metodologias *ab initio*, que em latim significa “desde o início”, ou seja, onde o problema seja tratado sem recorrência a dados experimentais prévios, somente baseado em princípios fundamentais.

Os métodos *ab initio* desenvolvidos durante os anos (HFR - Hartree-Fock-Roothan, CI - *Configuration Interaction* (Interação de Configuração), MBPT - *Many Body Perturbation Theory* (Teoria de Perturbação de Muitos Corpos)) partem da aproximação HF, onde as equações HF são resolvidas para obter *spin*-orbitais que são usados para construir funções de estado.<sup>102</sup> Os desafios técnicos para o desenvolvimento de metodologias *ab initio* são diversos: para resolver as equações para uma molécula, as matrizes resultantes possuem, em geral, de  $10^5$  a  $10^9$  elementos, sendo que cada um destes elementos de matriz pode ser o resultado numérico para uma integral em um espaço de seis dimensões.<sup>105</sup>

Pople percebe também que a utilidade de métodos computacionais para a pesquisa química está condicionada à capacidade destes produzirem informações sobre propriedades moleculares. Gradativamente, desenvolveram-se métodos para extrair da função de onda informações úteis para a compreensão do comportamento de átomos e moléculas. A partir do reconhecimento que uma geometria de equilíbrio corresponde a um ponto de mínimo na superfície de energia do sistema, algoritmos sofisticados são desenvolvidos para a determinação precisa destes pontos de mínimo. Assim, a química quântica torna-se capaz de fornecer informações confiáveis sobre geometria molecular. Um exemplo desta capacidade são as constantes de força necessárias para a reprodução de espectros vibracionais que estão relacionados com derivadas de segunda ordem da superfície de potencial. Para resolver tais derivadas, diferentes algoritmos são desenvolvidos para calculá-las, possibilitando que a teoria produza informações valiosas para a interpretação de espectros no infravermelho. Em

seguida, desenvolveram-se algoritmos que permitiam localizar e caracterizar estados de transição em transformações químicas.<sup>111</sup> Com estas facilidades implementadas, Pople e colaboradores distribuíram para a comunidade acadêmica o programa computacional Gaussian-70, o qual foi amplamente utilizado para calcular propriedades moleculares, produzindo resultados em boa concordância, qualitativa e quantitativa, com dados experimentais.<sup>105</sup>

Para um sistema de muitos elétrons com certo grau de aproximação, é possível transformá-lo num problema tratável como se faz na teoria de Hartree-Fock (HF), que transforma o problema de  $N$  corpos em  $N$  problemas de um corpo. A função de onda total, que depende das coordenadas dos  $N$  elétrons é o objeto fundamental. Existe, no entanto, outra maneira de resolver o problema, onde o objeto fundamental é a densidade eletrônica total. Ou seja, a equação de Schrödinger de  $N$  elétrons com a função de onda com  $3N$  variáveis (não considerando o *spin*) pode ser escrita como uma equação da densidade eletrônica com somente três variáveis.<sup>112</sup>

Uma proposta alternativa para a implementação de métodos de química quântica no estudo de propriedades de estrutura eletrônica de átomos e moléculas surgiu com a proposta de Hohenberg e Kohn, em 1964 através da publicação do trabalho “*Inhomogeneous Electron Gas*”.<sup>113</sup> Esses autores demonstram que, para um sistema quântico de muitos corpos, a densidade eletrônica tem um papel central: a densidade eletrônica exata do estado fundamental de uma molécula determina, de forma unívoca, todas as propriedades do estado fundamental desta molécula. Em um trabalho posterior, “*Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*”, Kohn e Sham, em 1965, deduziram as equações necessárias para calcular a densidade eletrônica utilizando procedimentos baseados no método variacional, através da substituição de um problema de muitos corpos por um sistema auxiliar de partículas independentes.<sup>114</sup> Esta metodologia recebeu a denominação de Teoria do Funcional de Densidade (TFD) e é o método mais usado atualmente para cálculos de estrutura eletrônica. Cabe ressaltar que a viabilidade da TFD depende do conhecimento do funcional (expressão matemática onde a variável independente é uma função) que expressa a energia total do sistema em função da densidade eletrônica. Entretanto, tal tarefa não é simples, pois não existe um formalismo exato que auxilie a construção deste funcional.<sup>105</sup> Por esse trabalho, Walter Kohn foi agraciado com o prêmio Nobel de Química em 1998, com John A. Pople pelo desenvolvimento de métodos computacionais em química quântica.

Desde a sua proposição, a aplicação da TFD tem sido muito utilizada para estudar átomos, moléculas e sólidos, pois tem se mostrado eficiente para o cálculo de propriedades

eletrônicas e estruturas do estado fundamental.<sup>115,112</sup> Cálculos do funcional de densidade, geralmente, são realizados com custo operacional menor que cálculos HF, além disso, eles incluem efeitos de correlação eletrônica. O tempo computacional para cálculos TFD é proporcional a  $N^3$  ou  $N^4$ , onde  $N$  é o número de funções de base, enquanto para cálculos HF a proporção é com  $N^4$  e para cálculos pós-HF os tempos são ainda maiores.<sup>102</sup> O grande impacto da Teoria do Funcional de Densidade na química quântica está relacionado com o fato desta teoria produzir resultados superiores aos obtidos com o método de Hartree-Fock, a um custo muito menor. Destaca-se também a evolução de conceitos e metodologias para extrair da TFD grandezas úteis para a interpretação de propriedades moleculares.<sup>116</sup> Estas novas facilidades computacionais, apoiadas por uma fundamentação teórica consistente, incentiva a utilização da TFD na investigação de propriedades eletrônicas de sistemas poliatômicos. Exemplos incluem o estudo do sítio ativo de enzimas, reações em superfície, propriedades de catalisadores, propriedades eletrônicas de sólidos, polímeros, etc.<sup>115-119</sup>.

Nos últimos anos, a busca por funcionais mais precisos continuou e, tanto na química quanto na física, vários funcionais além do GGA surgiram (aproximação conhecida como expansão generalizada em gradientes, para expressar o funcional em termos do gradiente da densidade de carga total) e vários avanços consideráveis foram alcançados na proposição de funcionais para a utilização de TFD no cálculo de propriedades moleculares.<sup>115-117</sup> Entre os avanços, talvez o mais popular na química quântica seja o B3LYP. Este método é resultado do trabalho de Becke (B3) e Lee, Yang e Parr (LYP) cujo funcional conhecido como B3LYP tem proporcionado bons resultados para cálculos de química quântica.<sup>118,120-122</sup>

Este método é uma combinação do LYP GGA para correlação<sup>118</sup> com o B3 funcional híbrido de três parâmetros de Becke para *exchange* (troca).<sup>123</sup> Funcionais híbridos comuns, como o B3, misturam uma fração do *exchange* de Hartree-Fock no funcional de *exchange* do TFD (outras misturas também são possíveis). De maneira mais geral, é uma classe de aproximações do funcional de troca-correlação de energia na teoria do funcional de densidade que incorpora uma parte da troca exata da teoria Hartree-Fock (HF) com o resto da energia de troca-correlação de outras fontes (*ab initio* ou empírica). A utilização de funcionais híbridos para construir aproximações funcionais de densidade foi introduzido por Axel Becke em 1993.<sup>122</sup> O procedimento para a construção de um funcional híbrido é feito partindo de dados experimentais em sistemas moleculares bem conhecidos e, portanto, contem parâmetros ajustáveis, constituindo uma forma semi-empírica de tratar o problema.<sup>112</sup> Formalmente, isso pode ser considerado uma desvantagem, mas na prática B3 provou ser o funcional de troca mais bem-sucedido para aplicações químicas, em particular quando combinado com o

funcional LYP GGA para Ec (Energia de correlação).<sup>124</sup> Por fim, a hibridização fornece um esquema simples para melhorar o cálculo de muitas propriedades moleculares, como energias de atomização, comprimentos de ligação e frequência de vibração, que tendem a ser mal descritas com funcionais simples *ab initio*.<sup>125</sup>

A função de onda eletrônica de uma molécula poliatômica depende de vários parâmetros, por exemplo, distâncias de ligação, ângulos de ligação e ângulos diédricos de rotação sobre ligações simples (esses ângulos definem a conformação molecular). Um tratamento teórico completo de uma molécula poliatômica envolve o cálculo da função de onda eletrônica para uma faixa de cada um desses parâmetros. As distâncias de ligação de equilíbrio, ângulos de ligação e ângulos diédricos são então encontrados como os valores que minimizam a energia eletrônica, incluindo principalmente a repulsão nuclear. As quatro principais abordagens para calcular as propriedades moleculares são os métodos *ab initio*, os métodos semi-empíricos, o método do funcional de densidade e o método da mecânica molecular.<sup>108</sup>

O primeiro passo para fazer com que a teoria imite mais de perto o experimento é considerar não apenas uma estrutura para uma dada fórmula química, mas todas as estruturas possíveis. Ou seja, caracteriza-se totalmente a superfície de uma determinada fórmula química através da sua energia potencial (*Potential Energy Superfície* - PES). A geometria de equilíbrio de uma molécula corresponde ao arranjo nuclear que minimiza  $U$ , a energia eletrônica molecular que inclui a repulsão internuclear. A geometria de uma molécula não linear com  $N$  núcleos é definida por  $3N-6$  coordenadas nucleares independentes  $q_1, q_2, \dots, q_{3N-6}$ , e sua energia eletrônica  $U$  é uma função dessas coordenadas. O número 6 é subtraído do número total de coordenadas nucleares porque os três graus de liberdade translacionais e três rotacionais deixam  $U$  inalterado. A função  $U$  fornece o que é chamado superfície de energia potencial para a molécula, assim chamada porque  $U$  é a energia potencial na equação de Schrödinger e para o movimento nuclear. Para encontrar  $U$ , deve-se resolver a equação eletrônica de Schrödinger em muitas configurações nucleares, o que é uma tarefa formidável para uma molécula grande.<sup>108,126</sup>

O PES é uma hipersuperfície definida pela energia potencial de uma coleção de átomos (molécula) sobre todos os arranjos atômicos possíveis, em função das posições de seus núcleos. Essa energia de um sistema de dois átomos depende da distância entre eles. Em grandes distâncias, a energia é zero, o que significa nenhuma interação. Em distâncias de vários diâmetros atômicos, as forças de atração dominam, enquanto em aproximações muito próximas à força é repulsiva, fazendo com que a energia suba. Os gráficos que ilustram essa

relação são bastante úteis na definição de certas propriedades de uma ligação química. O cálculo de  $U$  em um arranjo particular dos núcleos é chamado cálculo de ponto único, visto que fornece  $U$  ponto no PES molecular.<sup>108,126</sup>

Pontos particularmente interessantes em PESs incluem mínimos locais, que correspondem a estruturas moleculares ideais, e pontos de sela (isto é, pontos caracterizados por não ter inclinação em qualquer direção, curvatura para baixo para uma única coordenada e curvatura para cima para todas as outras coordenadas). O cálculo simples determina que os pontos de sela sejam as barreiras de energia mais baixas nos caminhos que conectam os mínimos e podem estar relacionados ao conceito químico de um estado de transição. Assim, um PES completo fornece, para uma dada coleção de átomos, informações possíveis e todas as vias de isomerização que as interconectam.<sup>126</sup>

#### 4.2.5.1 Equipamentos

Para os métodos computacionais, inicialmente as estruturas foram construídas no programa GaussView 5.0. A otimização e cálculos de ponto único foram realizados no *software* Gaussian 09<sup>127</sup> com o funcional B3LYP e funções de base 6-31g para todos os átomos.

### 4.3 Testes Catalíticos

Realizaram-se as reações envolvendo a oxidação do tioanisol em fase líquida em um reator (tubo de ensaio com tampa) de 10 mL sob agitação magnética. As condições reacionais foram às seguintes: (i) 2,5 – 10 mg de catalisador; (ii) 4,8 mL dos solventes metanol (Synth PA-ACS), clorofórmio (Synth PA-ACS) e acetonitrila (Synth PA-ACS); (iii) 0,1 mL do reagente tioanisol (Sigma-Aldrich, 99%); (iv) 0,05 – 0,2 mL de  $H_2O_2$  (Synth PA 29% v/v) totalizando 5,0 mL do meio reacional. Realizou-se um estudo cinético com diferentes tempos de reação: 15 minutos, 30 minutos, 1, 2 e 3 horas. Após o fim da reação, o catalisador sólido e a fase líquida foram separados por centrifugação por 5 minutos, a 3000 rpm. Pipetou-se 0,1 mL do sobrenadante e diluiu-se em acetonitrila em um balão volumétrico de 5 mL para que a alíquota fosse analisada em um GC-MS.

Utilizou-se o cromatógrafo gasoso Agilent 789B acoplado a um espectrômetro de massas Agilent 5977B MSD. As corridas foram realizadas numa coluna HP-innowax (fase: polietilenoglicol) com as seguintes dimensões: 30 m de comprimento, 0,250 mm de diâmetro

interno e 0,15  $\mu\text{m}$  de espessura do filme. Em cada análise, foram injetados 1,0  $\mu\text{L}$  de amostra com uma razão de *split* 1:50 em um injetor com temperatura de 270  $^{\circ}\text{C}$  e com fluxo de He a 2 mL/minuto como gás de arraste. Inicialmente a coluna cromatográfica estava a 40  $^{\circ}\text{C}$  e terminava a análise em 250  $^{\circ}\text{C}$ , utilizando uma rampa de aquecimento de 20  $^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ . O detector (espectrômetro de massas) ficou a temperatura constante de 150  $^{\circ}\text{C}$  e efetuou-se a análise no modo *scan*, varrendo de 20 até 300 m/z.

O sinal gerado pelo CG-MS foi transformado em valores de conversão e seletividade a partir de curvas de calibração previamente construídas com alíquotas de concentrações conhecidas de tioanisol, metil fenil sulfóxido e metil fenil sulfona. Atividade e seletividade dos catalisadores foram tratadas, quantitativamente, tendo como base as áreas dos picos dos cromatogramas obtidos. Os cálculos de conversão (C) e seletividade (S) foram realizados mediante as seguintes equações, respectivamente:

$$C(\%) = \frac{n_i - n_f}{n_i} \quad (\text{Equação 7})$$

$$S(\%) = \frac{c_n}{\sum c_n} \times 100 \quad (\text{Equação 8})$$

onde  $n_i$  e  $n_f$  são os números de mols inicial e final de tioanisol, respectivamente,  $c_n$  é a conversão em determinado produto e  $\sum c_n$  é o somatório das conversões dos produtos identificados.

Posteriormente, de modo a analisar a atuação do oxidante, avaliou-se a participação no meio racional, ou seja, o quanto os valores de conversão de tioanisol em função do tempo alterava conforme se adicionava metade (0,05 mL) de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou o dobro (0,2 mL) do que foi utilizado no estudo cinético anteriormente. A metodologia é bem similar com a descrita acima, entretanto alteraram-se os volumes de acetonitrila. Quando se utilizou 0,05 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , adicionou-se 4,85 mL de acetonitrila e para 0,2 mL adicionou-se 4,7 mL. Paralelamente, realizaram-se ensaios variando mais três parâmetros na oxidação do tioanisol, para avaliar a influência do solvente, da quantidade de catalisador e a temperatura da reação. Seguiram-se com as mesmas condições reacionais utilizadas nos primeiros ensaios da elaboração da cinética de reação. Para a avaliação do efeito do solvente utilizou-se metanol e clorofórmio para comparar com a acetonitrila em um tempo de reação de 30 minutos. Para avaliar a quantidade de catalisador utilizou-se 2,5 e 5,0 mg para comparar com 10 mg em um

tempo de 2 horas. Por fim, para avaliara a temperatura utilizou-se 40 e 60 °C para comparar com 25 °C em um tempo de 30 minutos.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterização dos Materiais

A caracterização dos compostos de nióbio é muito importante para a discussão de seu comportamento catalítico, no que tange a explicação e previsão de sua atividade catalítica e seletividade em diversas reações.

#### 5.1.1 Difração de Raios-X (DRX)

Abaixo, na Figura 14, estão apresentados os difratogramas de raios-X para o S4 e o HY-340. Vale ressaltar que ambos os materiais não foram tratados termicamente em seu processo de síntese.

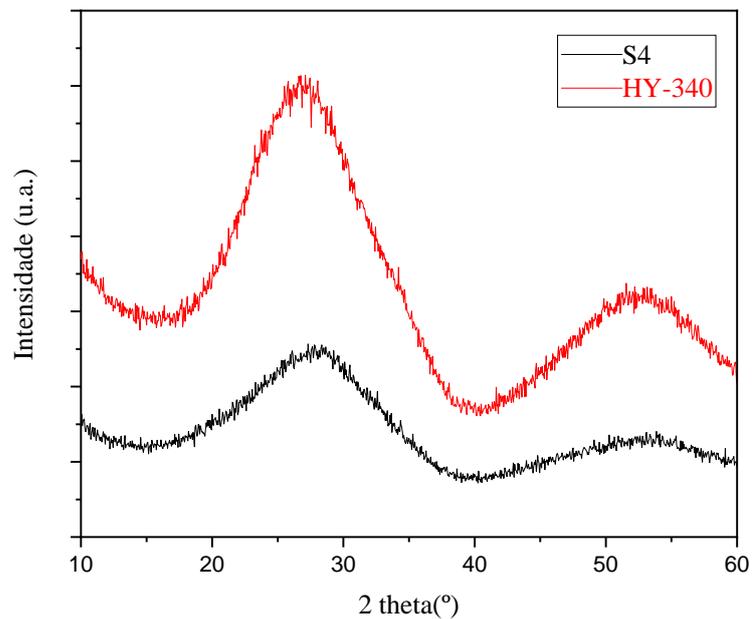


Figura 14 - Padrões de DRX de S4 e HY-340 sem tratamento térmico prévio.

Ambos os catalisadores apresentam picos alargados e de baixa intensidade e não apresentam picos de difração nas faixas de  $2\theta$  de  $15-40^\circ$  e  $40-60^\circ$ , indicando a natureza amorfa das amostras, como é esperado em uma síntese que não promove posteriormente um tratamento térmico.<sup>78</sup>

Esta característica estrutural é bem interessante neste caso, pois pode ser uma das propriedades responsáveis pela atividade catalítica, bem como por uma alta área específica, mesmo sendo classificadas como materiais amorfos ou de baixa cristalinidade.

### 5.1.2 Isotermas de Adsorção/Dessorção de N<sub>2</sub> (BET)

O método de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> permite obter informações valiosas sobre os catalisadores, como área específica, além de apresentar informações sobre porosidade dos materiais como distribuição do diâmetro de poro e volume de poros.

As isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> para os materiais são mostradas na Figura 15. As áreas específicas determinadas por método BET para as amostras S4 e HY-340 foram de 198 e 169 m<sup>2</sup>/g, respectivamente. A utilização de NbCl<sub>5</sub> no processo de síntese do material sintetizado (S4), leva a formação de um material com propriedades interessantes, como por exemplo, uma alta área superficial.<sup>128</sup> Com a utilização do surfactante (CTAB) formou-se micelas no meio reacional que colaboraram para a formação do material S4 e possibilitou a obtenção de uma estrutura mesoporosa.

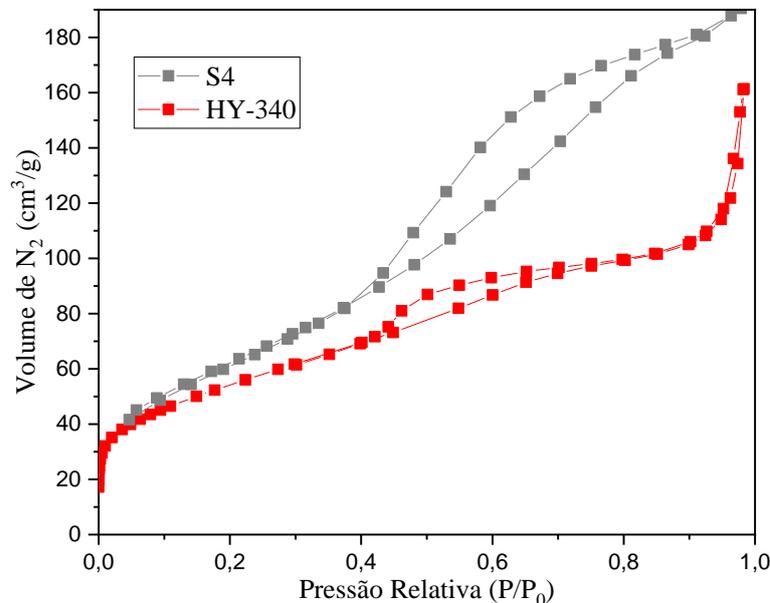


Figura 15 - Isotermas de Adsorção/Dessorção de N<sub>2</sub>.

Ambas as amostras apresentaram, de acordo com a classificação da IUPAC (Figura 11a), isotermas do tipo IV (Figura 15), características de materiais mesoporosos (diâmetro médio de poros de 20 a 500 Å), comumente encontrado em compostos de nióbio amorfo.<sup>129,51</sup> Ambas as isotermas apresentam um processo secundário de condensação capilar onde está situado um *loop* de histerese. A presença deste significa que a curva de dessorção não coincide com a curva de adsorção. O material sintetizado S4 possui histerese do tipo H3, que está associado a poros em fenda. O HY-340 possui histerese do tipo H4, que está associado a poros estreitos em fenda.

A distribuição do diâmetro médio e volume dos poros para ambos os materiais estão apresentados na Figura 16. O material S4 apresentou um comportamento monomodal, com distribuição de poros na faixa de 16 a 40 Å, ou seja, em sua maioria poros mais estreitos, com alto volume. Isto justifica sua área superficial. O catalisador HY-340 apresentou o mesmo comportamento, poros na faixa de 30 a 66 Å, entretanto tendo uma diminuição no volume dos poros. Os picos de ambos os materiais, 18 Å para o S4 e 36 Å para o HY-340, estão concentrados predominantemente na região de mesoporos, o que corrobora com a informação obtida pelas isotermas de adsorção/dessorção. Esta propriedade, de diâmetro médio de poros maiores, é interessante devido a fácil difusão dos reagentes para os sítios ativos.

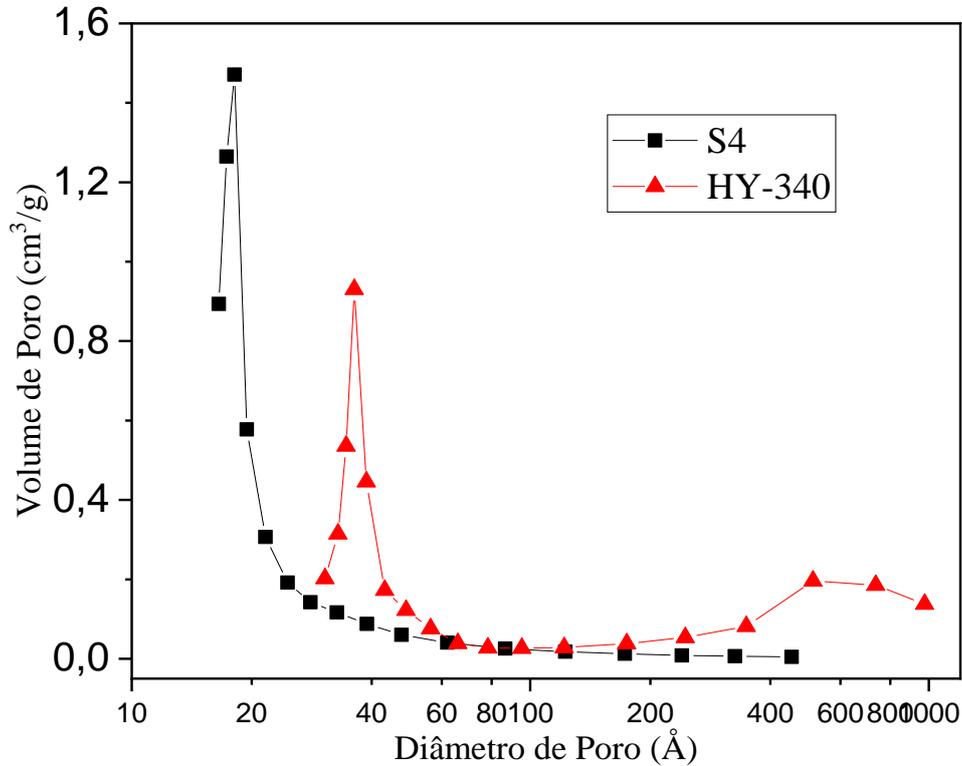


Figura 16 - Distribuição do diâmetro e volume dos poros.

A partir dos resultados obtidos pelo método BJH, foi possível calcular o volume de poros para ambos os materiais, sendo  $0,31 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  para o S4 e  $0,18 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  para o HY-340.

### 5.1.3 Infravermelho com Piridina Adsorvida (Py-FTIR)

Utilizou-se adsorção de piridina acoplada à espectroscopia no infravermelho para identificar os sítios ácidos de Lewis e Brønsted na superfície dos catalisadores. Esta avaliação é de grande interesse, pois é possível correlacionar estrutura e acidez com a atividade catalítica dos compostos a base de nióbio. Na Figura 17 apresentam-se os espectros de infravermelho com piridina adsorvida.

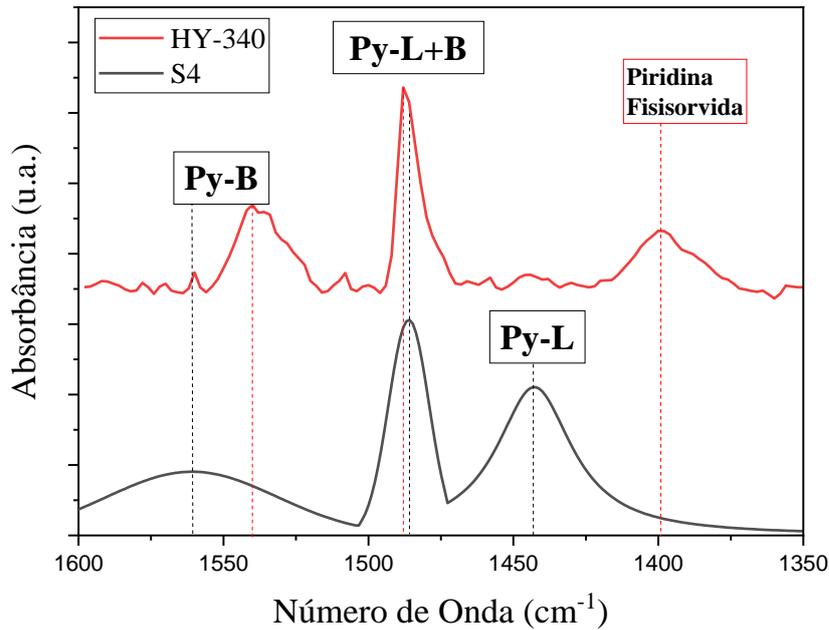


Figura 17 - Espectro de Py-FTIR para S4 e HY-340.

Durante a análise de acidez foram monitoradas a região de cinco bandas. As primeiras em  $1540\text{-}1545\text{ cm}^{-1}$  e  $1636\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao modo vibracional do íon piridinium ( $\text{Py-H}^+$ , sítio ácido de Brønsted Py-B). As outras duas bandas, em  $1440\text{-}1445\text{ cm}^{-1}$  e em  $1600\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$ , que correspondem ao modo vibracional da piridina coordenada aos sítios ácidos de Lewis (Py-L). Por fim, a banda em  $1488\text{-}1490\text{ cm}^{-1}$  é atribuída tanto a piridina protonada quanto a piridina coordenada (Py-L+B).<sup>34,78,95,126,127</sup>

O catalisador comercial (HY-340) apresentou a banda correspondente ao sítio ácido de Brønsted (Py-B),  $1540\text{ cm}^{-1}$ , sendo comumente relacionados aos grupos hidroxilas superficiais que atuam como doadores de prótons para a formação do íon piridinium ( $\text{Py-H}^+$ ). A banda em  $1489\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao modo vibracional de piridina protonada e coordenada (Py-L+B). Apresenta uma banda em  $1400\text{ cm}^{-1}$ , referente a piridina fisissorvida, que é uma adsorção física através de forças de Van der Waals entre a superfície do catalisador e a piridina. A banda característica ao sítio ácido de Lewis não está presente no espectro do HY-340, pois a quantidade é muito baixa e está provavelmente associada ao erro da medida do equipamento. Devido a este valor tão baixo, não foi possível observar nesta análise o sítio ácido de Lewis, apesar de que compostos a base de nióbio apresentam tais sítios.

O oxihidróxido de nióbio sintetizado (S4) apresentou uma banda referente aos sítios ácidos de Brønsted (Py-B),  $1559\text{ cm}^{-1}$ . Apresentou também a banda do modo vibracional da

piridina protonada e coordenada (Py-L+B), 1486 cm<sup>-1</sup>. Por fim, foi possível observar a banda característica dos sítios ácidos de Lewis (Py-L), 1442 cm<sup>-1</sup>. Os sítios ácidos de Lewis se referem aos cátions superficiais coordenados e não saturados de Nb<sup>5+</sup>.<sup>132</sup>

A partir dos espectros de infravermelho com piridina adsorvida, pode-se observar que na região que corresponde aos sítios ácidos de Lewis há um aumento no valor de absorbância para o catalisador sintetizado S4, conseqüentemente aumentando-se a acidez deste material. Entretanto, para um composto de nióbio apresentar sítios ácidos de Lewis, ele tem que passar por um processo de calcinação durante ou após sua síntese.<sup>133</sup> A presença desta banda característica no espectro do S4, pode ser provável à utilização do surfactante, que atua expulsando moléculas de água aderidas na superfície, devido ao CTAB ser um material hidrofóbico, portanto haverá a formação de sítios ácido de Lewis.

Para a quantificação dos sítios ácidos, utilizam-se as áreas das bandas 1540 e 1450 cm<sup>-1</sup> que característica dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis respectivamente. Através das equações 9 e 10 possibilitou-se calcular a densidade de sítios ácidos de Lewis e Brønsted, a partir do valor de concentração de piridina.<sup>134</sup>

$$C(\text{piridina sobre sítios Brønsted}) = \frac{\pi}{\text{IMEC}_B} \cdot \frac{r^2}{m} \cdot A_{1540} \quad (\text{Equação 9})$$

$$C(\text{piridina sobre sítios Lewis}) = \frac{\pi}{\text{IMEC}_A} \cdot \frac{r^2}{m} \cdot A_{1450} \quad (\text{Equação 10})$$

onde:

C: concentração em mmol/g catalisador;

A<sub>1450</sub> e A<sub>1540</sub>: áreas integradas das bandas 1450 e 1540 cm<sup>-1</sup>;

IMEC<sub>B</sub> e IMEC<sub>L</sub>: coeficiente de extinção molar de integração (cm/μmol);

r: raio da pastilha da amostra do catalisador (cm);

m: massa da pastilha da amostra do catalisador (g).

Os resultados das concentrações de piridina adsorvida na superfície dos catalisadores S4 e HY-340 são normalizados em função da área específica e apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Densidade de sítios ácidos de Lewis e Brønsted presentes no S4 e HY-340.

| <b>Amostra</b> | <b>Brønsted (mmol/m<sup>2</sup>)</b> | <b>Lewis (mmol/m<sup>2</sup>)</b> |
|----------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| <b>S4</b>      | $1,066 \cdot 10^{-3}$                | $1,43 \cdot 10^{-3}$              |
| <b>HY-340</b>  | $7,63 \cdot 10^{-4}$                 | -                                 |

A Tabela 4 apresenta valores referentes a quantidade de sítios ácidos dos catalisadores S4 e HY-340 por grama de material, obtidos a partir do método de titulação ácido/base.<sup>135</sup>

Tabela 4 - Teste de acidez via titulação ácido/base.

| <b>Catalisadores</b>                         | <b>S4</b>              | <b>HY-340</b>         |
|--|------------------------|-----------------------|
| <b>Volume de HCl (mL)</b>                    | 0.2                    | 0.4                   |
| <b>n° de sítios ácidos (H<sup>+</sup>/g)</b> | $173,41 \cdot 10^{19}$ | $163,4 \cdot 10^{19}$ |

Os resultados apresentados na Tabela 3 confirmam que o material sintetizado possui maior acidez que o composto comercial. O S4 possui uma maior densidade de sítios ácidos tanto de Lewis quanto de Brønsted do que o HY-340. A partir destes resultados é possível extrair a informação de que quanto maior for a densidade de sítios ácidos de Brønsted, maior será o grau de hidroxilação superficial do material sintetizado S4. Os dados da Tabela 4 mostram que o S4 apresenta uma quantidade de sítios ácidos por grama de material maior do que o HY-340. Esses resultados auxiliam no entendimento de que o catalisador S4 possui uma maior acidez do que o HY-340.

Carniti et. al.<sup>136</sup> avaliaram a reação de desidratação da frutose catalisada por catalisadores de nióbio e descobriram que a atividade catalítica superior do fosfato de nióbio em comparação ao ácido nióbico está relacionada ao seu maior número de sítios de superfície, mantendo as características do ácido mesmo em solventes altamente polares e próticos.

O esquema abaixo mostra as possibilidades de ligação da piridina com os sítios ácidos da superfície do catalisador (Figura 18). Caso não haja a hidroxila que esteja ligada ao centro metálico, maior é a possibilidade da piridina se coordenar a superfície do material, conseqüentemente, aumenta-se a densidade de sítios ácidos de Lewis. Se o caso for o contrário, maior quantidade de hidroxilas, maior será a quantidade de hidrogênios ácidos, isto é, maior a capacidade de doação de prótons, portanto maior será a formação da espécie iônica piridínica (Py-H<sup>+</sup>).

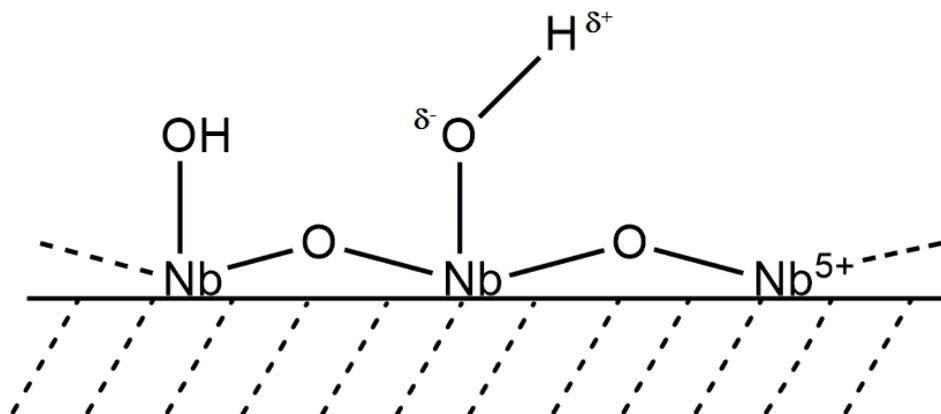


Figura 18 - Possibilidades de ligação da piridina com os sítios ácidos da superfície do catalisador.

#### 5.1.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

Com a finalidade de estudar o comportamento de ambos os materiais ao serem aquecidos, realizou-se a análise termogravimétrica do S4 e HY-340. Os resultados são apresentados na Figura 19.

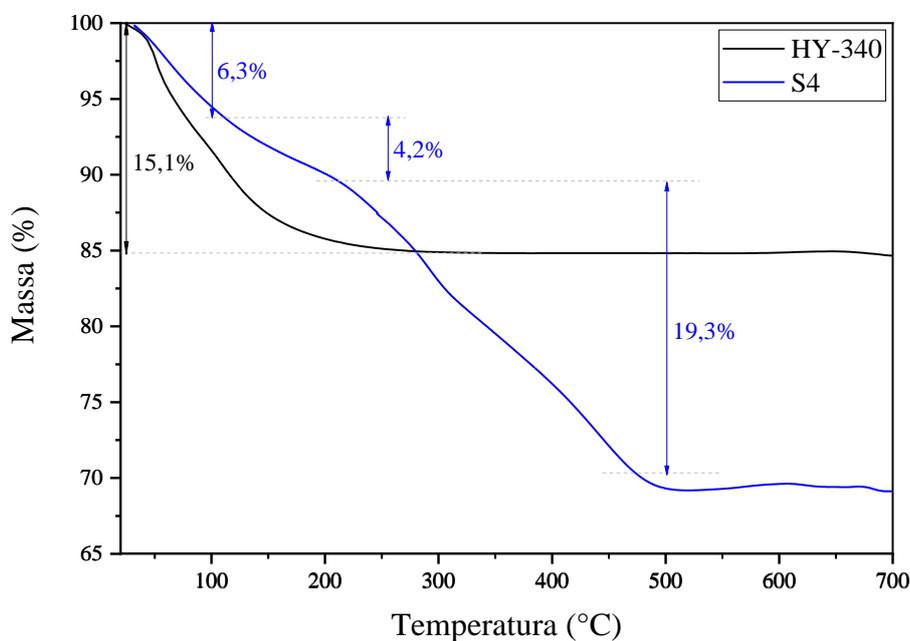


Figura 19 - Curvas TG para HY-340 e S4.

A curva de termogravimetria para o óxido de nióbio hidratado foi semelhante ao apresentado por Lebarbier, Houlla e Onfroy (2012). O HY-340 apresentou uma perda de

massa de 15,1% até por volta de 250 °C atribuída à perda de água adsorvida e da sua estrutura ( $\text{Nb}_2\text{OH}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ).<sup>137</sup> Até o final da análise, a 700 °C, não houve alteração no peso para esse catalisador. Ao se analisar o catalisador sintetizado, observou-se uma perda de massa relacionada à desidratação e desidroxilação da superfície e da estrutura interna (10,5%) por volta de 200 °C. Observou-se uma perda de massa de 19,3% relacionada à decomposição do surfactante da superfície do catalisador.<sup>12,51</sup>

## 5.2 Testes Catalíticos

Após a síntese do material (S4), seu potencial catalítico foi avaliado frente à reação de oxidação do tioanisol em fase líquida, usando o  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante. Para fins comparativos, foi avaliado também o comportamento catalítico de outro composto à base de nióbio, disponível comercialmente (HY-340). Nos ensaios prévios conduzidos na ausência de catalisador (branco), sob as mesmas condições dos testes catalíticos realizados, não houve nenhuma conversão apreciável do tioanisol.

A Figura 20 mostra a conversão do tioanisol em função da massa utilizada dos catalisadores. Os resultados mostram que ao se aumentar a massa de ambos os catalisadores a conversão do tioanisol também aumenta. Portanto, maior a probabilidade de formar espécies peroxo-nióbio, conseqüentemente maior será a quantidade de espécies ativas para realizar a oxidação. Em massas muito baixas (2,5 mg), o S4 apresenta uma relativa boa conversão, alcançando 40%. O catalisador S4 apresentou atividade catalítica superior em relação ao HY-340, sendo, portanto, mais ativo. Ao se utilizar 10 mg do catalisador S4, alcançou cerca de 92% de conversão de tioanisol, enquanto o HY-340 alcançou 76%. A seletividade segue numa relação direta com o aumento de massa, pois quanto maior é a quantidade de massa, maior a conversão de tioanisol em metil fenil sulfóxido, portanto, maior é a probabilidade de ocorrer uma oxidação avançada a metil fenil sulfona. Por conta dos resultados de conversão, fixou-se a massa em 10 mg para os testes catalíticos seguintes.

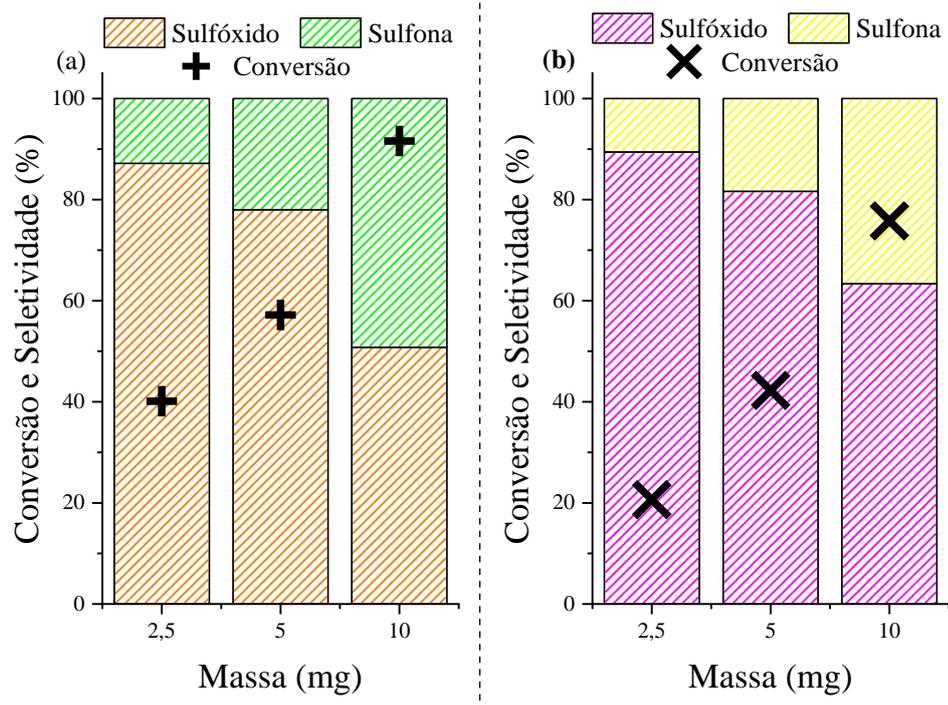


Figura 20 (a) Conversão e Seletividade da reação de oxidação de tioanisol utilizando S4 e (b) Conversão e Seletividade da reação de oxidação de tioanisol utilizando HY-340. Condições: volume  $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,1 \text{ mL}$ , temperatura =  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , tempo = 2 horas, solvente = acetonitrila.

A Figura 21 apresenta as taxas de conversão de tioanisol para ambos os catalisadores, ao longo do tempo de reação. O catalisador sintetizado S4 se mostrou sempre mais ativo, comparativamente ao comercial (HY-340). Nota-se que em 15 minutos de reação, o catalisador HY-340 praticamente não apresenta atividade, pois leva, provavelmente, essa quantidade de tempo para ser ativado e formar as espécies peroxo-nióbio, ao passo que S4 alcança 40% de conversão do tioanisol. O catalisador S4 apresenta o seu máximo de conversão de 92%, em 2 horas de reação, enquanto o HY-340 atinge 76%. Isso provavelmente se deve, em parte, a adição de surfactante (CTAB) na síntese, pois este gera mesoporosidade no material e aumenta a área superficial, consequentemente aumentando-se os sítios ativos do catalisador. Além disso, por se tratar de um material amorfo, o catalisador S4 apresenta estruturas superficiais (Nb-O – hidroxilas isoladas) que favorecem o contato com o peróxido de hidrogênio, sendo assim, apresenta-se uma capacidade mais elevada de formar espécies peroxo-metal intermediárias  $[\text{Nb}(\text{O})_2]$ , que darão origem as espécies reativas de oxigênio, superoxo ( $\text{O}_2^-$ ), peroxo ( $\text{O}_2^{2-}$ ) e hidroxila, devido a uma interação mais favorável.<sup>74,11</sup> Esta característica associada à acidez dos materiais torna possível justificar a maior atividade catalítica apresentada pelo material sintetizado. Quanto maior for a densidade de sítios ácidos de Brønsted, maior o teor de grupos hidroxila livres presentes na superfície deste catalisador,

que comparativamente ao catalisador HY-340 não se encontram tão prontamente disponíveis. Visto que os grupos peroxo podem substituir os grupos ácidos na superfície, a partir dos dados apresentados na Tabela 3, pode-se especular que o nível de hidroxilação superior da superfície do catalisador S4 leva a um acréscimo da concentração superficial dessas espécies peroxo, o que pode favorecer a capacidade de conversão do tioanisol sobre este material.

Ambos os catalisadores são bastante seletivos para a conversão de tioanisol em metil fenil sulfóxido já nos primeiros tempos registrados (Figura 21). Com o passar do tempo de reação, a seletividade a sulfona aumenta. Isso se deve ao período de contato entre o metil fenil sulfóxido e as espécies oxidantes presentes no meio reacional, tornando possível a oxidação avançada a metil fenil sulfona. O S4 apresenta uma diminuição maior de seletividade de sulfóxido do que o HY-340, mostrando-se um catalisador mais seletivo à sulfona, principalmente nos tempos de reação mais longos.

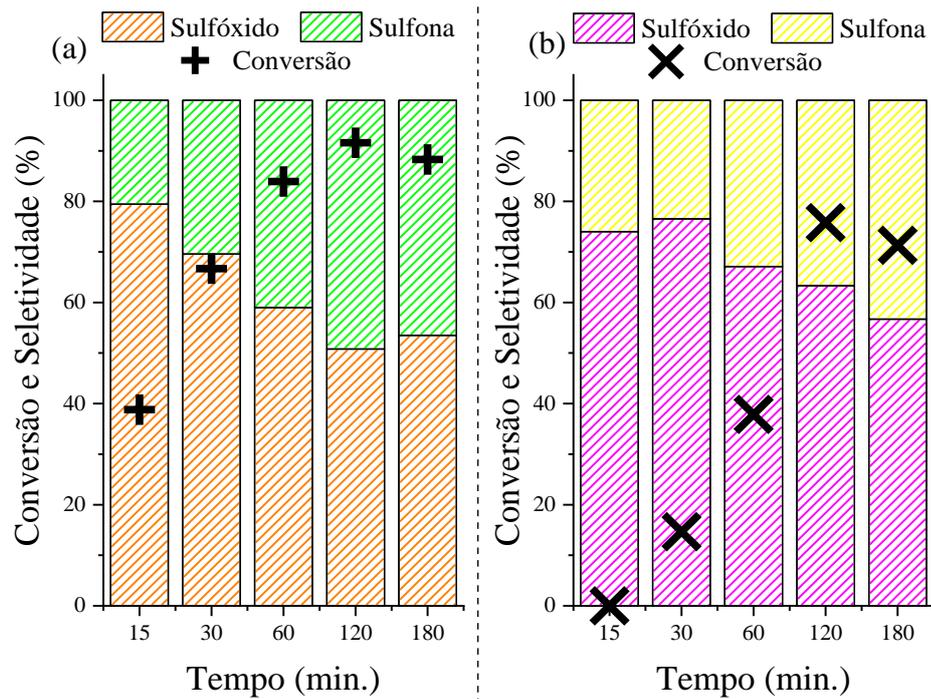


Figura 21 (a) Conversão e Seletividade da reação de oxidação de tioanisol utilizando S4 e (b) Conversão e Seletividade da reação de oxidação de tioanisol utilizando HY-340. Condições: volume  $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,1 \text{ mL}$ , solvente = acetonitrila, temperatura =  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , massa catalisador =  $10 \text{ mg}$ .

Para analisar a atuação do oxidante na conversão de tioanisol, utilizou-se o tempo de 2 horas, pois há a máxima conversão de tioanisol para ambos catalisadores. A Figura 22 apresenta as conversões e seletividade para S4 e HY-340.

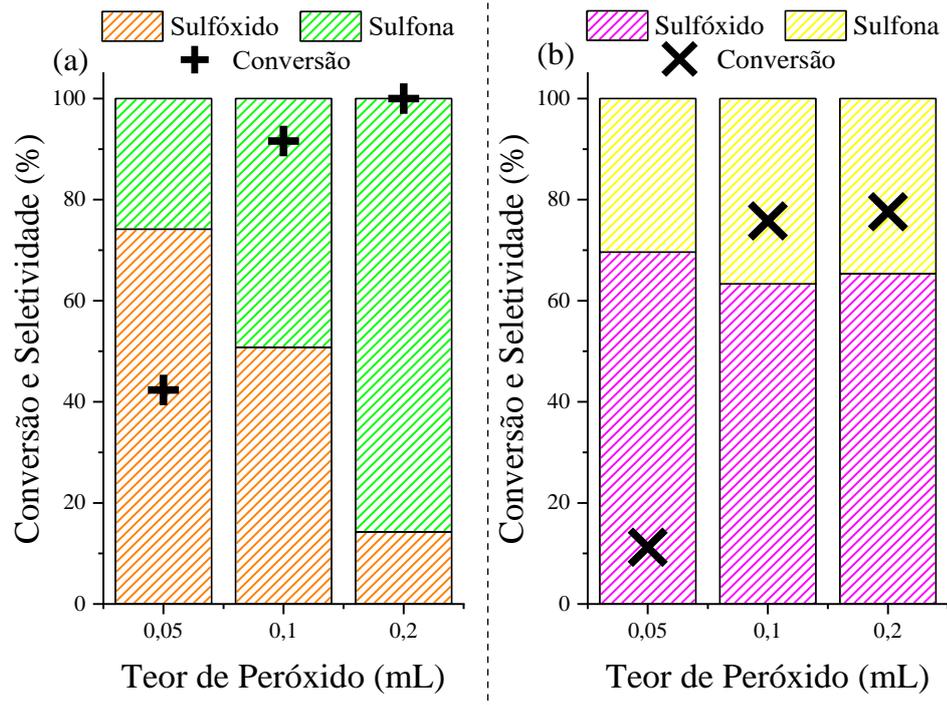


Figura 22(a) Cinética e Seletividade da reação de oxidação de tioanisol utilizando S4 e (b) Cinética e Seletividade da reação de oxidação de tioanisol utilizando HY-340 em relação ao volume de peróxido. Condições: solvente = acetonitrila, T = 25 °C, t = 2 horas, massa catalisador = 10 mg.

Ambos os catalisadores (Figura 22a) apresentam uma diminuição na taxa de conversão quando se adiciona metade do volume (0,05 mL) de  $H_2O_2$ , 42% para o S4 e 11% para o HY-340. Quando se dobra o volume (0,2 mL), a conversão do S4 chega a 100%. Portanto, quando se aumenta o volume de peróxido de hidrogênio, há uma propensão no aumento da conversão de tioanisol. Isso se deve ao fato no aumento de espécies oxidantes ativas disponíveis para realizar a reação catalítica. É possível visualizar uma maior seletividade para sulfóxido quando se utiliza uma menor quantidade de  $H_2O_2$ , por volta de 74%, mas é totalmente o oposto quando se utiliza um maior volume de oxidante, 85% de seletividade para a sulfona. Isto não é possível visualizar no HY-340 (Figura 22b), pois a variação na seletividade em relação à variação de peróxido é muito pequena. Esse resultado indica que o catalisador S4, devido a suas propriedades, possui uma maior capacidade de oxidação, levando a formação do produto de oxidação avançada na presença de quantidades maiores de agente oxidante.

Foi avaliada a influência da temperatura reacional no comportamento dos catalisadores, Figura 23. Observa-se que a conversão do tioanisol e a seletividade para metil fenil sulfona aumentaram com a temperatura, sobre o catalisador HY-340, alcançando a maior conversão (60%) a 60°C. Mesmo assim, é inferior ao valor alcançado pelo S4 de 70%. Curiosamente, por outro lado, para o catalisador S4, o aumento da temperatura não teve

impacto no comportamento catalítico. Atividade catalítica e seletividade praticamente permaneceram inalteradas. Provavelmente, isso se deve a interação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  com a superfície deste catalisador ser bastante efetiva já em temperaturas mais baixas.

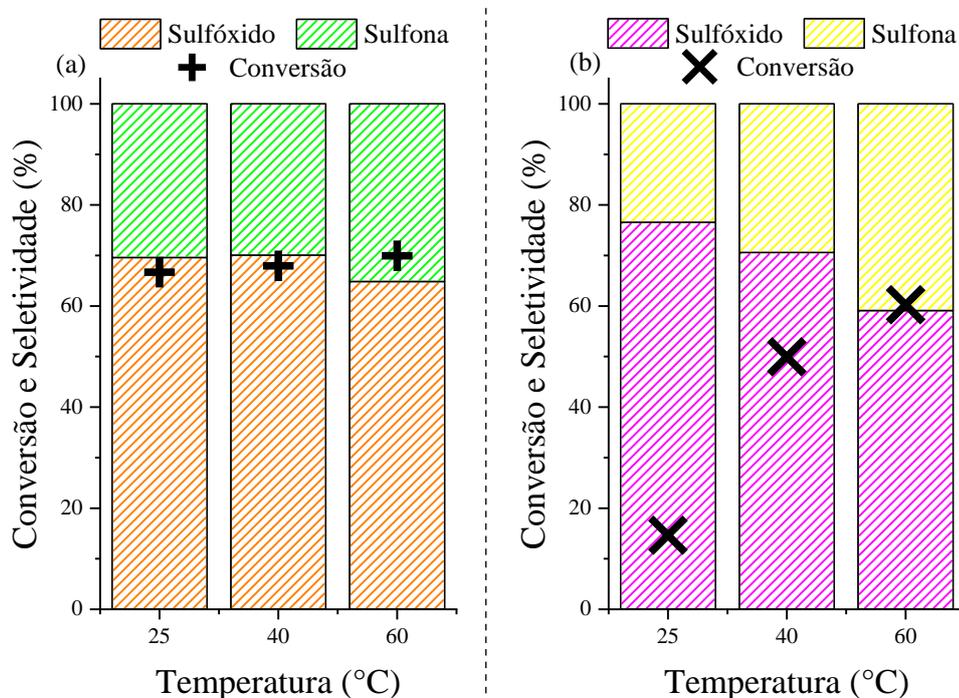


Figura 23(a) Conversão e Seletividade da reação de oxidação de tioanisol utilizando S4 e (b) Conversão e Seletividade da reação de oxidação de tioanisol utilizando HY-340. Condições: volume  $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,1$  mL, massa catalisador = 10 mg, tempo = 30 minutos, solvente = acetonitrila.

Finalmente, a influência do solvente nos comportamentos catalíticos foi investigada. A Figura 24 apresenta as taxas de conversão de tioanisol e seletividade para ambos os catalisadores variando o solvente. Observa-se que a natureza do solvente atua diretamente tanto na conversão do tioanisol quanto na seletividade aos produtos reacionais. Quanto maior a polaridade do solvente, maior a taxa de conversão do substrato. Entretanto, quanto à seletividade, não se observou uma relação direta entre a natureza do solvente e a tendência para formação de um determinado produto.

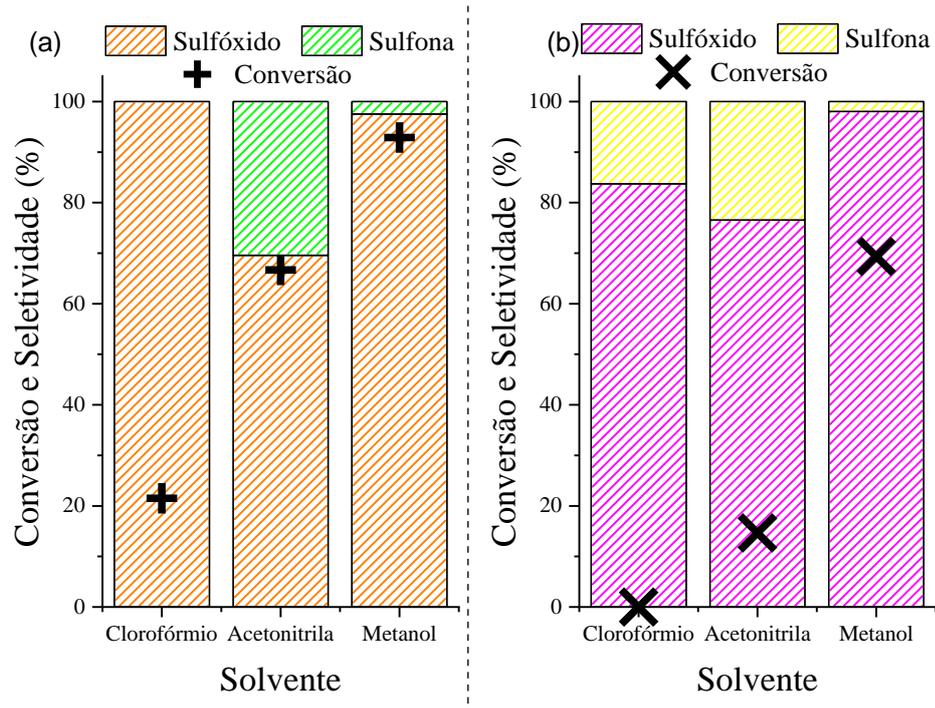


Figura 24 (a) Conversão e Seletividade da reação de oxidação de tioanisol utilizando S4 e (b) Conversão e Seletividade da reação de oxidação de tioanisol utilizando HY-340. Condições: volume  $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,1 \text{ mL}$ , temperatura =  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , tempo = 30 minutos, massa de catalisador = 10 mg.

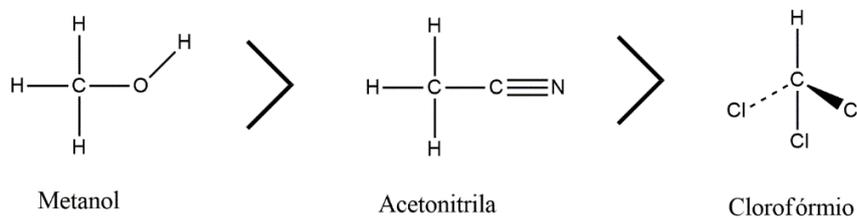


Figura 25 - Solventes utilizados.

De acordo a Figura 25, a polaridade diminui da esquerda para a direita, ou seja, a molécula mais polar é a do metanol, depois acetonitrila e finalmente clorofórmio. Metanol é um solvente polar prótico, pois possui átomos de hidrogênio ligados a elementos eletronegativos (-O-H) e são, portanto, doadores de prótons. Quando se utilizou desse solvente ambos os catalisadores alcançaram seus melhores resultados, 93% para o S4 e 69% para o HY-340. A acetonitrila é um solvente polar aprótico, por possuir consideráveis momentos de dipolo, entretanto essa molécula não atua como doadora de ligações de hidrogênio, devido as suas ligações C-H não serem suficientemente polarizadas. O clorofórmio é considerado um solvente apolar aprótico por possuir um baixo momento dipolar e a incapacidade de atuar como doador de ligação de hidrogênio.<sup>138</sup> Resultados anteriores indicaram que a conversão de tioanisol aumenta com a polaridade do solvente e que solventes

práticos podem favorecer altas conversões.<sup>139</sup> Entretanto, não utilizou-se do metanol, pois este apresenta uma alta toxicidade, portanto utilizou-se a acetonitrila para realizar todos os ensaios catalíticos.

### 5.3 Métodos Computacionais

Para verificar se as superfícies dos sólidos S4 e HY-340 podem atuar como um catalisador para reações químicas com  $H_2O_2$  e tioanisol realizaram-se cálculos de ponto único para o desenvolvimento das curvas de energia potencial (PEC) entre a superfície do catalisador e peróxido de hidrogênio, bem como tioanisol. As estruturas desses cenários estudados são demonstradas nas Figura 26 e Figura 27.

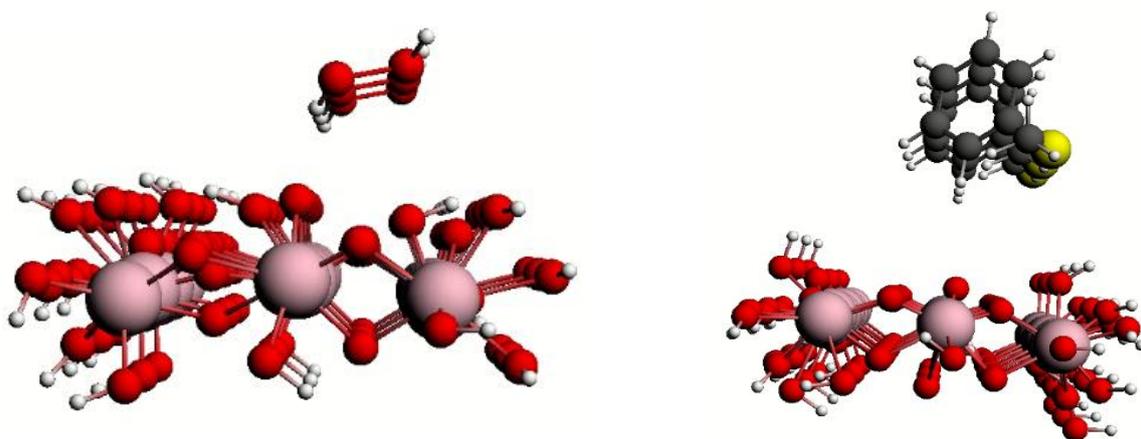


Figura 26 - Esquerda: S4 com  $H_2O_2$ ; Direita: S4 com tioanisol. Esfera rosa: nióbio; esfera vermelha: oxigênio; esfera branca: hidrogênio; esfera preta: carbono; esfera amarela: enxofre.

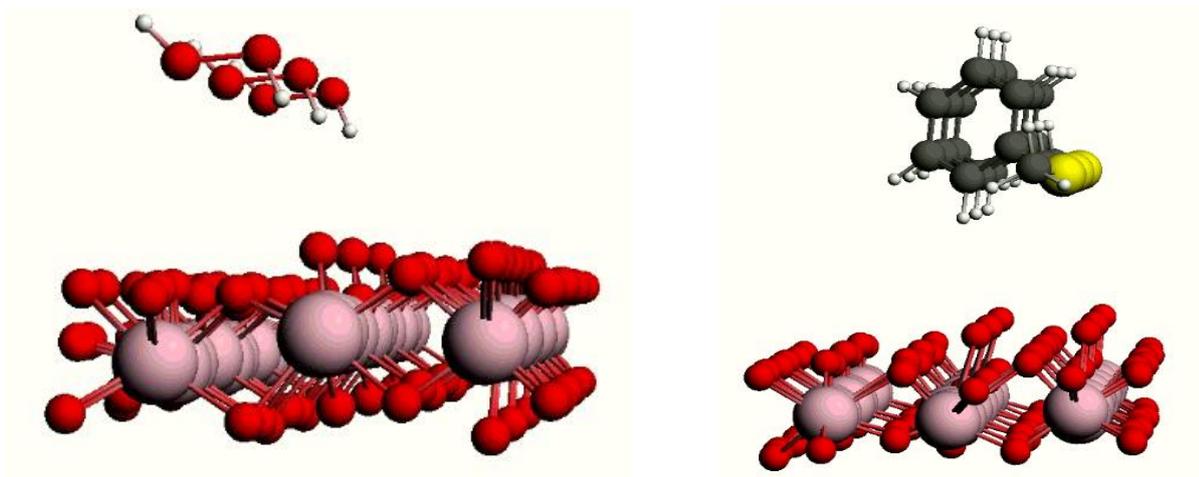


Figura 27 - Esquerda: HY-340 com  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; Direita: HY-340 com tioanisol. Esfera rosa: nióbio; esfera vermelha: oxigênio; esfera branca: hidrogênio; esfera preta: carbono; esfera amarela: enxofre.

As Figura 28 e Figura 29 mostram a curva de energia potencial (PEC) dos compostos. Analisando os resultados para a molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Figura 28), para o catalisador HY-340, observa-se que a adsorção ocorre entre as superfícies. Quando ambas as estruturas estão muito próximas, a energia do sistema aumenta devido à repulsão entre elas, no entanto, quando eles são removidos, o sistema encontra um mínimo de energia e permanece quase inalterado. Para o catalisador S4, o processo de adsorção entre superfícies ocorre, no entanto, a uma distância de 2 Å, um estado de transição é formado. Esse estado de transição ocorre devido à forte interação entre o grupo OH da molécula de peróxido de hidrogênio e o átomo de oxigênio do catalisador. Nessa linha, é importante mencionar que ocorre uma reação química na molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Para o tioanisol (Figura 29), observa-se que pode ocorrer uma adsorção com ambas as superfícies S4 e HY-340. Em S4, quando as moléculas estão separadas, 3 e 3.5 Å, isto é, possui pouca atração entre as moléculas, assim, a força de repulsão é maior e a energia do sistema sobe novamente. Na superfície do HY-340, ocorre uma repulsão entre as superfícies a uma distância de 3 Å. Após essa distância, observa-se que a energia cai novamente a uma distância de 3.5 Å.

Em geral, o catalisador S4 interage melhor com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e tioanisol, em comparação ao catalisador HY-340, isso porque o S4 tem mais grupos OH superficiais e interage mais fortemente, por ligações de hidrogênio, com moléculas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e tioanisol.

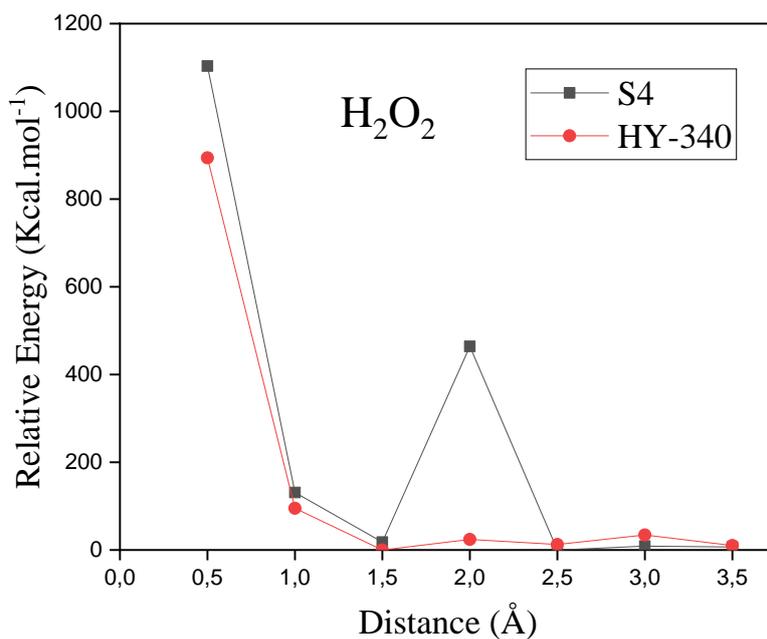


Figura 28 - Curva de energia potencial (PEC) para S4 e HY-340 com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

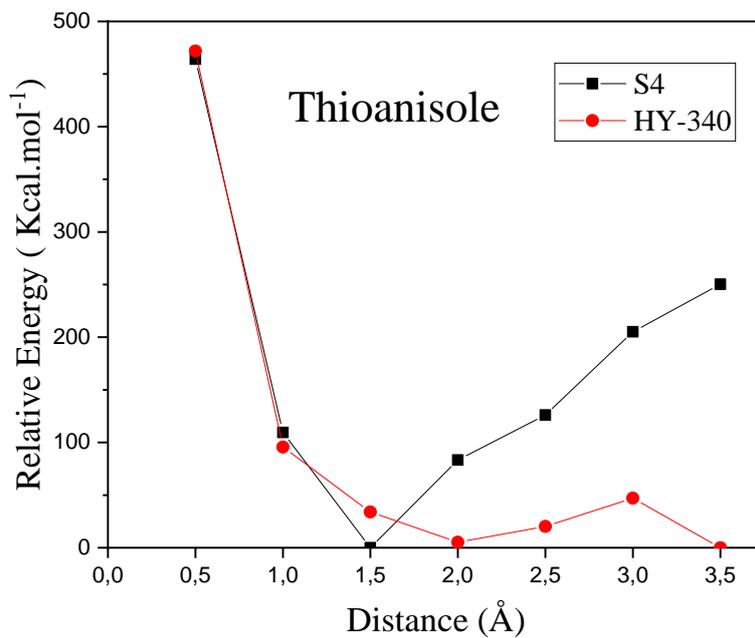


Figura 29 - Curva de energia potencial (PEC) para S4 e HY-340 com tioanisol.

## 6 CONCLUSÃO

A metodologia de síntese adotada propiciou a obtenção de um material com propriedades superficiais interessantes, como uma maior área específica, porosidade mais elevadas e maior acidez superficial, comparativamente ao material comercial. Tais propriedades levaram a um comportamento catalítico superior por parte do material. A partir dos resultados obtidos nas caracterizações, nos testes catalíticos, a partir dos cálculos computacionais foi possível depreender que tendo um material mais amorfo, com maior área específica e um maior grau de acidez em sua superfície, maior será, portanto, a capacidade de interagir com a espécie oxidante. Se há um contato mais efetivo com o peróxido de hidrogênio, maior será a quantidade de espécies intermediárias peroxo nióbio formadas, ou seja, mais espécies reativas estarão disponíveis para promover a oxidação do tioanisol, portanto maior será a atividade catalítica.

O material sintetizado (S4) atingiu pronunciadas taxas de conversão do tioanisol em tempos curtos, por exemplo, 92% em 2 horas de reação. A seletividade para sulfóxido é maior quando se utiliza menores tempos e volume de  $H_2O_2$ . Logo, se a necessidade por sulfóxido for a escolhida, opta-se por utilizar menores tempos e menores volumes de peróxido de hidrogênio. Caso haja preferência para formação da sulfona, produto da oxidação avançada é mais indicado aumentar o tempo e aumentar o teor de  $H_2O_2$ . Portanto, o óxido de nióbio sintetizado (S4) mostra-se um excelente catalisador heterogêneo.

## REFERÊNCIAS

1. Bernardo-Gusmão K, Pergher SBC, Dos Santos EN. Um panorama da Catálise no Brasil nos últimos 40 anos. *Quim Nova*. 2017;40(6):650-655. doi:10.21577/0100-4042.20170083
2. Leeuwen PWNM van (Piet WNM. *Homogeneous Catalysis : Understanding the Art*. (línea) E (Servicio en, ed.). Kluwer Academic Publishers; 2004.
3. Gupta P, Paul S. Solid acids: Green alternatives for acid catalysis. *Catal Today*. 2014;236(PART B):153-170. doi:10.1016/j.cattod.2014.04.010
4. Malins K, Kampars V, Brinks J, Neibolte I, Murnieks R. Synthesis of activated carbon based heterogenous acid catalyst for biodiesel preparation. *Appl Catal B Environ*. 2015;176-177:553-558. doi:10.1016/j.apcatb.2015.04.043
5. Recuero JC. Sumário Mineral 2017. *Dep Nac Produção Miner*. 2019;37:201. [https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumariomineral\\_2017](https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumariomineral_2017)
6. Alves AR, Dos Reis Coutinho A. The evolution of the niobium production in Brazil. *Mater Res*. 2015;18(1):106-112. doi:10.1590/1516-1439.276414
7. Bruziquesi C, Balena J, Pereira M, Silva A, Oliveira L. Nióbio: Um Elemento Químico Estratégico Para O Brasil. *Quim Nova*. 2019;42(10):1184-1188. doi:10.21577/0100-4042.20170442
8. Tanabe K, Okazaki S. Various reactions catalyzed by niobium compounds and materials. *Appl Catal A, Gen*. 1995;133(2):191-218. doi:10.1016/0926-860X(95)00205-7
9. Tanabe K. Niobic acid as an unusual acidic solid material. *Mater Chem Phys*. 1987;17(1-2):217-225. doi:10.1016/0254-0584(87)90057-5
10. Silva AC, Cepera RM, Pereira MC, Lima DQ, Fabris JD, Oliveira LCA. Heterogeneous catalyst based on peroxo-niobium complexes immobilized over iron oxide for organic oxidation in water. *Appl Catal B Environ*. 2011;107(3-4):237-244. doi:10.1016/j.apcatb.2011.07.017
11. Ziolk M, Sobczak I, Decyk P, Sobańska K, Pietrzyk P, Sojka Z. Search for reactive intermediates in catalytic oxidation with hydrogen peroxide over amorphous niobium(V) and tantalum(V) oxides. *Appl Catal B Environ*. 2015;164:288-296. doi:10.1016/j.apcatb.2014.09.024
12. Chagas P, Oliveira HS, Mambrini R, Le Hyaric M, De Almeida M V., Oliveira LCA. A novel hydrofobic niobium oxyhydroxide as catalyst: Selective cyclohexene oxidation to epoxide. *Appl Catal A Gen*. 2013;454:88-92. doi:10.1016/j.apcata.2013.01.007
13. Ross JRH, Smits RHH, Seshan K. The use of niobia in oxidation catalysis. *Catal Today*. 1993;16(3-4):503-511. doi:10.1016/0920-5861(93)80091-E
14. Punniyamurthy T, Velusamy S, Iqbal J. Recent advances in transition metal catalyzed oxidation of organic substrates with molecular oxygen. *Chem Rev*. 2005;105(6):2329-2363. doi:10.1021/cr050523v
15. Přech J, Morris RE, Čejka J. Selective oxidation of bulky organic sulphides over

- layered titanasilicate catalysts. *Catal Sci Technol.* 2016;6(8):2775-2786. doi:10.1039/c5cy02083b
16. Fazaeli R, Aliyan H, Ahmadi MA, Hashemian S. Host (aluminum incorporated mesocellulose silica foam (Al-MCF))-guest (tungsten polyoxometalate) nanocomposite material: An efficient and reusable catalyst for selective oxidation of sulfides to sulfoxides and sulfones. *Catal Commun.* 2012;29:48-52. doi:10.1016/j.catcom.2012.09.018
  17. Bayat A, Shakourian-Fard M, Hashemi MM. Selective oxidation of sulfides to sulfoxides by a molybdate-based catalyst using 30% hydrogen peroxide. *Catal Commun.* 2014;52:16-21. doi:10.1016/j.catcom.2014.03.026
  18. Rajabi F, Naserian S, Primo A, Luque R. Efficient and highly selective aqueous oxidation of sulfides to sulfoxides at room temperature catalysed by supported iron oxide nanoparticles on SBA-15. *Adv Synth Catal.* 2011;353(11-12):2060-2066. doi:10.1002/adsc.201100149
  19. Wang Q, Ma W, Tong Q, et al. Graphene Oxide Foam Supported Titanium(IV): Recoverable Heterogeneous Catalyst for Efficient, Selective Oxidation of Arylalkyl Sulfides to Sulfoxides under Mild Conditions. *Sci Rep.* 2017;7(1). doi:10.1038/s41598-017-07590-1
  20. Fang L, Xu Q, Qi Y, et al. Fe/Fe<sub>3</sub>C@N-doped porous carbon microspindles templated from a metal-organic framework as highly selective and stable catalysts for the catalytic oxidation of sulfides to sulfoxides. *Mol Catal.* 2020;486:110863. doi:10.1016/j.mcat.2020.110863
  21. Ravikumar KS, Bégué JP, Bonnet-Delpon D. A selective conversion of sulfide to sulfoxide in hexafluoro-2-propanol. *Tetrahedron Lett.* 1998;39(20):3141-3144. doi:10.1016/S0040-4039(98)00498-5
  22. Ayala V, Corma A, Iglesias M, Sánchez F. Mesoporous MCM41-heterogenised (salen)Mn and Cu complexes as effective catalysts for oxidation of sulfides to sulfoxides Isolation of a stable supported Mn(V)=O complex, responsible of the catalytic activity. *J Mol Catal A Chem.* 2004;221(1-2):201-208. doi:10.1016/j.molcata.2004.07.010
  23. Karimi B, Ghoreishi-Nezhad M, Clark JH. Selective oxidation of sulfides to sulfoxides using 30% hydrogen peroxide catalyzed with a recoverable silica-based tungstate interphase catalyst. *Org Lett.* 2005;7(4):625-628. doi:10.1021/ol047635d
  24. Sato K, Hyodo M, Aoki M, Zheng XQ, Noyori R. Oxidation of sulfides to sulfoxides and sulfones with 30% hydrogen peroxide under organic solvent- and halogen-free conditions. *Tetrahedron.* 2001;57(13):2469-2476. doi:10.1016/S0040-4020(01)00068-0
  25. Zhao W, Yang C, Cheng Z, Zhang Z. A reusable catalytic system for sulfide oxidation and epoxidation of allylic alcohols in water catalyzed by poly(dimethyl diallyl) ammonium/polyoxometalate. In: *Green Chemistry*. Vol 18. The Royal Society of Chemistry; 2016:995-998. doi:10.1039/c5gc02527c
  26. Leal Marchena C, Saux C, Dinamarca R, Pecchi G, Pierella L. Alkaline niobates ANbO<sub>3</sub> (A = Li, Na, K) as heterogeneous catalysts for dipropyl sulfide oxidation. *RSC Adv.* 2016;6(104):102015-102022. doi:10.1039/c6ra21749d

27. Frenzel RA, Romanelli GP, Pizzio LR. Novel catalyst based on mono- and di-vanadium substituted Keggin polyoxometalate incorporated in poly(acrylic acid-co-acrylamide) polymer for the oxidation of sulfides. *Mol Catal.* 2018;457:8-16. doi:10.1016/j.mcat.2018.07.016
28. Al-Maksoud W, Daniele S, Sorokin AB. Practical oxidation of sulfides to sulfones by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalysed by titanium catalyst. *Green Chem.* 2008;10(4):447-451. doi:10.1039/b717696a
29. Doherty S, Knight JG, Carroll MA, et al. Efficient and selective hydrogen peroxide-mediated oxidation of sulfides in batch and segmented and continuous flow using a peroxometalate-based polymer immobilised ionic liquid phase catalyst. *Green Chem.* 2015;17(3):1559-1571. doi:10.1039/c4gc01770f
30. Silva JB, Rodrigues JAJ. Síntese, caracterização e avaliação de nióbo como catalisador ácido em reação modelo. *Inst Nac Pesqui Espac.* Published online 2008.
31. Ziolk M. Niobium-containing catalysts - The state of the art. *Catal Today.* 2003;78(1-4 SPEC.):47-64. doi:10.1016/S0920-5861(02)00340-1
32. Liu R, Wang T, Liu C, Jin Y. Highly selective and stable CsPW/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts for dehydration of glycerol to acrolein. *Cuihua Xuebao/Chinese J Catal.* 2013;34(12):2174-2182. doi:10.1016/s1872-2067(12)60666-4
33. Yamashita K, Hirano M, Okumura K, Niwa M. Activity and acidity of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub> in the Friedel-Crafts alkylation. *Catal Today.* 2006;118(3-4 SPEC. ISS.):385-391. doi:10.1016/j.cattod.2006.07.025
34. Bassan IAL, Nascimento DR, San Gil RAS, et al. Esterification of fatty acids with alcohols over niobium phosphate. *Fuel Process Technol.* 2013;106:619-624. doi:10.1016/j.fuproc.2012.09.054
35. Iizuka T, Ogasawara K, Tanabe K. Acidic and Catalytic Properties of Niobium Pentaoxide. *Bull Chem Soc Jpn.* 1983;56(10):2927-2931. doi:10.1246/bcsj.56.2927
36. Ushikubo T, Iizuka T, Hattori H, Tanabe K. Preparation of highly acidic hydrated niobium oxide. *Catal Today.* 1993;16(3-4):291-295. doi:10.1016/0920-5861(93)80068-C
37. Tanabe K. Application of niobium oxides as catalysts. *Catal Today.* 1990;8(1):1-11. doi:10.1016/0920-5861(90)87003-L
38. Hammett LP, Deyrup AJ. A series of simple basic indicators. I. The acidity functions of mixtures of sulfuric and perchloric acids with water. *J Am Chem Soc.* 1932;54(7):2721-2739. doi:10.1021/ja01346a015
39. Russell CA, Roberts GK. Chemical history : reviews of the recent literature. Published online 2005. <http://www.books24x7.com/marc.asp?bookid=14422>
40. Leite ER, Vila C, Bettini J, Longo E. Synthesis of niobia nanocrystals with controlled morphology. *J Phys Chem B.* 2006;110(37):18088-18090. doi:10.1021/jp0642544
41. Maurer SM, Ko EI. Structural and acidic characterization of niobia aerogels. *J Catal.* 1992;135(1):125-134. doi:10.1016/0021-9517(92)90274-L
42. Nowak I, Ziolk M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. *Chem Rev.* 1999;99(12):3603-3624.

doi:10.1021/cr9800208

43. Ladera R, Finocchio E, Rojas S, Fierro JLG, Ojeda M. Supported niobium catalysts for methanol dehydration to dimethyl ether: FTIR studies of acid properties. In: *Catalysis Today*. Vol 192. Elsevier; 2012:136-143. doi:10.1016/j.cattod.2012.01.025
44. Jehng JM, Wachs IE. The molecular structures and reactivity of supported niobium oxide catalysts. *Catal Today*. 1990;8(1):37-55. doi:10.1016/0920-5861(90)87006-O
45. Hidde J, Gugushev C, Klimm D. Thermal analysis and crystal growth of doped Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *J Cryst Growth*. 2019;509:60-65. doi:10.1016/j.jcrysgro.2018.12.035
46. Ko EI, Weissman JG. Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior. *Catal Today*. 1990;8(1):27-36. doi:10.1016/0920-5861(90)87005-N
47. Valencia-Balvín C, Pérez-Walton S, Dalpian GM, Osorio-Guillén JM. First-principles equation of state and phase stability of niobium pentoxide. *Comput Mater Sci*. 2014;81:133-140. doi:10.1016/j.commatsci.2013.07.032
48. Moreno EL, Rajagopal K. Challenges of catalysis acidity in solids. *Quim Nova*. 2009;32(2):538-542. doi:10.1590/s0100-40422009000200044
49. de Oliveira LCA, Costa NT, Pliego JR, Silva AC, de Souza PP, de O. Patrício PS. Amphiphilic niobium oxyhydroxide as a hybrid catalyst for sulfur removal from fuel in a biphasic system. *Appl Catal B Environ*. 2014;147:43-48. doi:10.1016/j.apcatb.2013.08.003
50. Lima ALD, Batalha DC, Fajardo H V., Rodrigues JL, Pereira MC, Silva AC. Room temperature selective conversion of aniline to azoxybenzene over an amorphous niobium oxyhydroxide supported on  $\delta$ -FeOOH. *Catal Today*. 2020;344:118-123. doi:10.1016/j.cattod.2018.10.035
51. Souza TE, Padula ID, Teodoro MMG, et al. Amphiphilic property of niobium oxyhydroxide for waste glycerol conversion to produce solketal. *Catal Today*. 2015;254:83-89. doi:10.1016/j.cattod.2014.12.027
52. Granato ÁS, de Carvalho GSG, Fonseca CG, Adrio J, Leitão AA, Amarante GW. On the mixed oxides-supported niobium catalyst towards benzylamine oxidation. *Catal Today*. 2021;381:118-125. doi:10.1016/j.cattod.2020.08.011
53. Thioanisole | C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>S - PubChem. Accessed October 17, 2020. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7520>
54. Maleki B, Hemmati S, Sedrpoushan A, Ashrafi SS, Veisi H. Selective synthesis of sulfoxides and sulfones from sulfides using silica bromide as the heterogeneous promoter and hydrogen peroxide as the terminal oxidant. *RSC Adv*. 2014;4(76):40505-40510. doi:10.1039/c4ra06132b
55. Bäckvall JE. Selective Oxidation of Amines and Sulfides. *Mod Oxid Methods*. 2005;(1):277-313. doi:10.1002/9783527632039.ch8
56. Negi SS, Sivaranjani K, Singh AP, Gopinath CS. Disordered mesoporous V/TiO<sub>2</sub> system for ambient oxidation of sulfides to sulfoxides. *Appl Catal A Gen*. 2013;452:132-138. doi:10.1016/j.apcata.2012.11.035
57. Haimov A, Neumann R. Polyethylene glycol as a non-ionic liquid solvent for polyoxometalate catalyzed aerobic oxidation. *Chem Commun*. 2002;2(8):876-877.

doi:10.1039/b200559j

58. Yamazaki S. Selective synthesis of sulfoxides and sulfones by methyltrioxorhenium-catalyzed oxidation of sulfides with hydrogen peroxide. *Bull Chem Soc Jpn.* 1996;69(10):2955-2959. doi:10.1246/bcsj.69.2955
59. Bezaatpour A, Askarizadeh E, Akbarpour S, Amiria M, Babaei B. Green oxidation of sulfides in solvent-free condition by reusable novel Mo(VI) complex anchored on magnetite as a high-efficiency nanocatalyst with eco-friendly aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Mol Catal.* 2017;436:199-209. doi:10.1016/j.mcat.2017.04.021
60. Xie F, Fu Z, Zhong S, et al. Thioanisole oxidation with hydrogen peroxide catalyzed by hexadentate 8-quinolinolato manganese(III) complexes. *J Mol Catal A Chem.* 2009;307(1-2):93-97. doi:10.1016/j.molcata.2009.03.031
61. Granadeiro CM, Karmaoui M, Correia E, et al. Cobalt aluminate nanoparticles supported on MIL-101 structure: Catalytic performance investigation. *RSC Adv.* 2015;5(6):4175-4183. doi:10.1039/c4ra10498f
62. Xu Q, Sun X, Hu F, et al. Two new sandwich-type polyoxomolybdates functionalized with diphosphonates: Efficient and selective oxidation of sulfides to sulfones. *Materials (Basel).* 2017;10(10). doi:10.3390/ma10101173
63. Qi Y, Xu Q, Tu G, Fu Y, Zhang F, Zhu W. Vanadium oxides anchored on nitrogen-incorporated carbon: An efficient heterogeneous catalyst for the selective oxidation of sulfide to sulfoxide. *Catal Commun.* 2020;145:106101. doi:10.1016/j.catcom.2020.106101
64. Leal Marchena C, Pecchi G, Pierella L. Titanium substituted potassium tantalates (K<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> x= 1.0, 0.8, 0.6, 0.5): Catalysts for the methyl phenyl sulfide oxidation. *Mol Catal.* 2020;482:110685. doi:10.1016/j.mcat.2019.110685
65. Gregori F, Nobili I, Bigi F, Maggi R, Predieri G, Sartori G. Selective oxidation of sulfides to sulfoxides and sulfones using 30% aqueous hydrogen peroxide and silica-vanadia catalyst. *J Mol Catal A Chem.* 2008;286(1-2):124-127. doi:10.1016/j.molcata.2008.02.004
66. Cruz P, Fajardo M, Del Hierro I, Pérez Y. Selective oxidation of thioanisole by titanium complexes immobilized on mesoporous silica nanoparticles: Elucidating the environment of titanium(IV) species. *Catal Sci Technol.* 2019;9(3):620-633. doi:10.1039/c8cy01929k
67. Moussa N, Fraile JM, Ghorbel A, Mayoral JA. Catalytic oxidation of thioanisole Ph-S-CH<sub>3</sub> over VO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> and VO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by sol-gel method. *J Mol Catal A Chem.* 2006;255(1-2):62-68. doi:10.1016/j.molcata.2006.04.010
68. Zhang J, Jiang T, Mai Y, Wang X, Chen J, Liao B. Selective catalytic oxidation of sulfides to sulfoxides or sulfones over amorphous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/AC catalysts in aqueous phase at room temperature. *Catal Commun.* 2019;127:10-14. doi:10.1016/j.catcom.2019.04.013
69. Yang C, Jin Q, Zhang H, et al. Tetra-(tetraalkylammonium)octamolybdate catalysts for selective oxidation of sulfides to sulfoxides with hydrogen peroxide. *Green Chem.* 2009;11(9):1401-1405. doi:10.1039/b912521n
70. Kirihara M, Itou A, Noguchi T, Yamamoto J. Tantalum carbide or niobium carbide

- catalyzed oxidation of sulfides with hydrogen peroxide: Highly efficient and chemoselective syntheses of sulfoxides and sulfones. *Synlett*. 2010;(10):1557-1561. doi:10.1055/s-0029-1219947
71. Sheldon RA, Arends IWCE, Lempers HEB. Liquid phase oxidation at metal ions and complexes in constrained environments. *Catal Today*. 1998;41(4):387-407. doi:10.1016/S0920-5861(98)00027-3
  72. Ziolk M. Catalytic liquid-phase oxidation in heterogeneous system as green chemistry goal - Advantages and disadvantages of MCM-41 used as catalyst. *Catal Today*. 2004;90(1-2):145-150. doi:10.1016/j.cattod.2004.04.020
  73. Jorda E, Tuel A, Teissier R, Kervennal J. Synthesis, characterization, and activity in the epoxidation of cyclohexene with aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> of catalysts prepared by reaction of TiF<sub>4</sub> with silica. *J Catal*. 1998;175(1):93-107. doi:10.1006/jcat.1998.1982
  74. Ziolk M, Sobczak I, Decyk P, Wolski L. The ability of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> to generate active oxygen in contact with hydrogen peroxide. *Catal Commun*. 2013;37:85-91. doi:10.1016/j.catcom.2013.03.032
  75. Oliveira LCA, Portilho MF, Silva AC, Taroco HA, Souza PP. Modified niobia as a bifunctional catalyst for simultaneous dehydration and oxidation of glycerol. *Appl Catal B Environ*. 2012;117-118:29-35. doi:10.1016/j.apcatb.2011.12.043
  76. Silva CM, Silva PL, Pliego JR. Hydroperoxo on the Niobium Oxyhydroxide Surface as the Active Species in the Catalyzed Oxidation of Organic Sulfide by Hydrogen Peroxide. *J Phys Chem C*. 2020;124(17):9369-9375. doi:10.1021/acs.jpcc.0c01159
  77. Bayot D, Devillers M. Peroxo complexes of niobium(V) and tantalum(V). *Coord Chem Rev*. 2006;250(19-20):2610-2626. doi:10.1016/j.ccr.2006.04.011
  78. Gabriel JB, Oliveira V, Souza TE De, et al. New Approach to Dehydration of Xylose to 2-Furfuraldehyde Using a Mesoporous Niobium-Based Catalyst. *ACS Omega*. Published online 2020. doi:10.1021/acsomega.0c01547
  79. Albers APF, Melchiades FG, Machado R, Baldo JB, Boschi AO. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. *Cerâmica*. 2002;48(305):34-37. doi:10.1590/s0366-69132002000100008
  80. Gregg SJ, Sing KSW. Adsorption, surface area and porosity. Published online 1982.
  81. Flory PJ. *Principles of Polymer Chemistry*. NY: Cornell University Press; 1953. doi:10.1093/jaoac/49.4.744
  82. VANSANT EF, van der VOORT, P. VRANKEN KC. *Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface*. Elsevier Science; 1995.
  83. Figueiredo JL, Ribeiro F. *Catálise Heterogênea*. Fundação Calouste Gulbenkian; 1987.
  84. Oscik J. *Adsorption*. Wiley; 1982.
  85. Sing KSW. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Provisional). *Pure Appl Chem*. 1982;54(11):2201-2218. doi:10.1351/pac198254112201
  86. Webb PA, Orr C. *Analytical Methods in Fine Particle Technology*. Norcross, Ga. : Micromeritics Instrument Corp.; 1997.

87. Santilli C V., Pulcinelli SH. Análise da textura de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases. *Cerâmica*. 1993;39(259):11-16.
88. Teixeira VG, Coutinho FMB, Gomes AS. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Quim Nova*. 2001;24(6):808-818. doi:10.1590/s0100-40422001000600019
89. Rouquerol J, Llewellyn P, Sing K. Adsorption by Clays, Pillared Clays, Zeolites and Aluminophosphates. In: *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications: Second Edition*. ; 2013:467-527. doi:10.1016/B978-0-08-097035-6.00012-7
90. Berthomieu C, Hienerwadel R. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. *Photosynth Res*. 2009;101(2-3):157-170. doi:10.1007/s11120-009-9439-x
91. FORATO LA, BERNARDES FILHO R, OSIRO D, BICUDO T de C, COLNAGO LA. A Espectroscopia na região do Infravermelho e algumas aplicações. 2010;(51):1-16. Accessed July 7, 2021. www.cnpdia.embrapa.br
92. Wachs IE, Chen Y, Jehng JM, Briand LE, Tanaka T. Molecular structure and reactivity of the Group V metal oxides. In: *Catalysis Today*. Vol 78. Elsevier; 2003:13-24. doi:10.1016/S0920-5861(02)00337-1
93. Morterra C, Magnacca G. A case study: Surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species. *Catal Today*. 1996;27(3-4):497-532. doi:10.1016/0920-5861(95)00163-8
94. Tamura M, Shimizu K, Satsuma A. Comprehensive IR study on acid/base properties of metal oxides. *Appl Catal A Gen*. 2012;433-434:135-145. doi:https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.05.008
95. Farneth WE, Gorte RJ. Methods for Characterizing Zeolite Acidity. *Chem Rev*. 1995;95(3):615-635. doi:10.1021/cr00035a007
96. Kumar VV, Naresh G, Sudhakar M, et al. An investigation on the influence of support type for Ni catalysed vapour phase hydrogenation of aqueous levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone. *RSC Adv*. 2016;6(12):9872-9879. doi:10.1039/c5ra24199e
97. Mackenzie RC. Nomenclature in thermal analysis, part IV. *Thermochim Acta*. 1979;28(1):1-6. doi:10.1016/0040-6031(79)87001-X
98. Ionashiro M, Giolito I. Nomenclatura, padrões e apresentação de resultados em análise térmica. *Cerâmica*. 1980;26(121):17-24.
99. Darn PD. *Thermoanalytical Methods of Investigation*. Academic Press Inc.; 1965.
100. Ionashiro M. *Giolito: Fundamentos de Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial*. First. (Giz, ed.); 2004.
101. Imelik B, Vedrine JC. *Catalyst Characterization: Physical Techniques for Solid Materials*. (Imelik B, Vedrine JC, eds.). Springer US; 1994.
102. Arruda PM. *Algumas Considerações Sobre Conjuntos de Bases Para Cálculos de Propriedades Elétricas*. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Espírito Santo; 2009.
103. Morgon NH. Computação em Química Teórica: Informações Técnicas. *Quim Nova*.

- 2001;24(5):676-682.
104. Segre E. *Dos Raios X Aos Quarks*. (Universidade de Brasília, ed.); 1980.
  105. Luiz Carlos Gomide Freitas. Premio Nobel de Química de 1998: Walter Kohn e John Pople. *Química N*. 1999;22(2):293.
  106. Hartree DR. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field Part I Theory and Methods. *Math Proc Cambridge Philos Soc*. 1928;24(1):89-110. doi:10.1017/S0305004100011919
  107. Fock V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Phys*. 1930;61(1-2):126-148. doi:10.1007/BF01340294
  108. Levine IN. *Quantum Chemistry Pearson Advanced Chemistry Series*.; 2014.
  109. Clementi E, Roetti C. Roothaan-Hartree-Fock atomic wavefunctions. Basis functions and their coefficients for ground and certain excited states of neutral and ionized atoms,  $Z \leq 54$ . *At Data Nucl Data Tables*. 1974;14(3-4):177-478. doi:10.1016/S0092-640X(74)80016-1
  110. Pople JA, Santry DP, Segal GA. Approximate Self-Consistent Molecular Orbital Theory. I. Invariant Procedures. *J Chem Phys*. 1965;43(10):S129-S135. doi:10.1063/1.1701475
  111. Hehre WJ, Radom L, Schleyer P von R, Pople JA. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. John Wiley & Sons, Ltd; 1986.
  112. Vianna JDM, Fazzio A, Canuto S. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*.; 2004.
  113. Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Phys Rev*. 1964;136(3B):B864. doi:10.1103/PhysRev.136.B864
  114. Kohn W, Sham LJ. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys Rev*. 1965;140(4A):A1133. doi:10.1103/PhysRev.140.A1133
  115. Labanowski JK, Andzelm JW, eds. *Density Functional Methods in Chemistry*. Springer; 1991.
  116. Parr RG, Weitao Y. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press; 1989. doi:10.1093/oso/9780195092769.001.0001
  117. Morgon NH, Custodio R. Teoria do Funcional de Densidade. *Quim Nova*. 1995;18(1):44-55.
  118. Lee C, Yang W, Parr RG. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys Rev B*. 1988;37(2):785-789. doi:10.1103/PhysRevB.37.785
  119. Wesolowski T, Warshel A. Ab initio free energy perturbation calculations of solvation free energy using the frozen density functional approach. *J Phys Chem*. 1994;98(20):5183-5187. doi:10.1021/j100071a003
  120. Becke AD. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys Rev A*. 1988;38(6):3098-3100. doi:10.1103/PhysRevA.38.3098
  121. Perdew JP, Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas

- correlation energy. *Phys Rev B*. 1992;45(23):13244-13249. doi:10.1103/PhysRevB.45.13244
122. Becke AD. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *J Chem Phys*. 1993;98(2):1372-1377. doi:10.1063/1.464304
  123. Becke AD. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J Chem Phys*. 1993;98(7):5648-5652. doi:10.1063/1.464913
  124. Capelle K. A bird's-eye view of density-functional theory. *Brazilian J Phys*. 2006;36(4 A):1318-1341. doi:10.1590/s0103-97332006000700035
  125. Perdew JP, Ernzerhof M, Burke K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *J Chem Phys*. 1996;105(22):9982-9985. doi:10.1063/1.472933
  126. Cramer CJ. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. Second. Wiley; 2002. doi:10.1021/ci010445m
  127. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, et al. Handbook of Gaussian. *Gaussian, Inc.* Published online 2004.
  128. Souza TE, Portilho MF, Souza PMTG, Souza PP, Oliveira LCA. Modified niobium oxyhydroxide catalyst: An acetalization reaction to produce bio-additives for sustainable use of waste glycerol. *ChemCatChem*. 2014;6(10):2961-2969. doi:10.1002/cctc.201402322
  129. Souza TE, Portilho MF, Souza PMTG, Souza PP, Oliveira LCA. Modified niobium oxyhydroxide catalyst: An acetalization reaction to produce bio-additives for sustainable use of waste glycerol. *ChemCatChem*. 2014;6(10):2961-2969. doi:10.1002/cctc.201402322
  130. Padovan D, Al-Nayili A, Hammond C. Bifunctional Lewis and Brønsted acidic zeolites permit the continuous production of bio-renewable furanic ethers. *Green Chem*. 2017;19(12):2846-2854. doi:10.1039/C7GC00160F
  131. do Prado NT, Oliveira LCA. Nanostructured niobium oxide synthesized by a new route using hydrothermal treatment: High efficiency in oxidation reactions. *Appl Catal B Environ*. 2017;205:481-488. doi:10.1016/j.apcatb.2016.12.067
  132. Kreissl HT, Li MMJ, Peng YK, et al. Structural Studies of Bulk to Nanosize Niobium Oxides with Correlation to Their Acidity. *J Am Chem Soc*. 2017;139(36):12670-12680. doi:10.1021/jacs.7b06856
  133. Silva Â, Wilson K, Lee AF, et al. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SBA-15 catalyzed propanoic acid esterification. *Appl Catal B Environ*. 2017;205:498-504. doi:10.1016/j.apcatb.2016.12.066
  134. Emeis CA. Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts. *J Catal*. 1993;141(2):347-354. doi:10.1006/jcat.1993.1145
  135. Batalha DC, Luz SC, Taylor JG, et al. Application of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AlNbO<sub>4</sub> in the oxidation of aniline to azoxybenzene. *Chem Pap*. 2020;74(2):543-553. doi:10.1007/s11696-019-00897-5
  136. Carniti P, Gervasini A, Biella S, Auroux A. Intrinsic and effective acidity study of

- niobic acid and niobium phosphate by a multitechnique approach. *Chem Mater.* 2005;17(24):6128-6136. doi:10.1021/cm0512070
137. Lebarbier V, Houalla M, Onfroy T. New insights into the development of Brønsted acidity of niobic acid. *Catal Today.* 2012;192(1):123-129. doi:10.1016/J.CATTOD.2012.02.061
  138. Reichardt C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry.* 3<sup>o</sup>. WILEY-VCH; 2003.
  139. Rosado TF, Teixeira MP, Moraes LC, et al. Synergistic effect between CeO<sub>2</sub> nanowires and gold NPs over the activity and selectivity in the oxidation of thioanisole. *Appl Catal A Gen.* 2021;613:118010. doi:10.1016/j.apcata.2021.118010