

**Universidade Federal de Ouro Preto**

Instituto de Ciências Exatas e Biológicas

Programa de Pós-Graduação em Química  
PPGQUIM

---

Dissertação

---

Otimização das condições reacionais do processo catalítico de oxidação seletiva da anilina a nitrosobenzeno empregando bastões de polioxoniobato contendo cobre

*Sulusmon César Luz*

Ouro Preto  
2022



**UFOP**



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

---



# OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS DO PROCESSO CATALÍTICO DE OXIDAÇÃO SELETIVA DA ANILINA A NITROSOBENZENO EMPREGANDO BASTÕES DE POLIOXONIÓBATO CONTENDO COBRE

Autor: **Sulusmon César Luz**

Orientador: **Prof. Dr. 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  
Fevereiro de 2022

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

L979o Luz, Sulusmon César.  
Otimização das condições reacionais do processo catalítico de oxidação seletiva da anilina a nitrosobenzeno empregando bastões de polioxoniobato contendo cobre. [manuscrito] / Sulusmon César Luz. - 2022.  
85 f.: il.: color., gráf., tab..

Orientador: 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. Polioxoniobatos. 2. Método Hidrotermal Assistido Por Micro-ondas. 3. Oxidação da Anilina. 4. Quimiometria. I. Fajardo, Humberto Vieira. II. Universidade Federal de Ouro Preto. III. Título.

CDU 546

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



## FOLHA DE APROVAÇÃO

**Sulusmon César Luz**

### **Otimização das condições reacionais do processo catalítico de oxidação seletiva da anilina a nitrosobenzeno empregando bastões de polioxoniobato contendo cobre**

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 24 de fevereiro de 2022

#### Membros da banca

Dr. Humberto Vieira Fajardo - Orientador - Universidade Federal de Ouro Preto  
Dr. Thenner Silva Rodrigues - Universidade Federal do Rio de Janeiro  
Dr.<sup>a</sup> Fabiana Aparecida Lobo - Universidade Federal de Ouro Preto

Humberto Vieira Fajardo, orientador do trabalho, aprovou a versão final e autorizou seu depósito no Repositório Institucional da UFOP em 17/08/2022



Documento assinado eletronicamente por **Humberto Vieira Fajardo, PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR**, em 18/08/2022, às 14:08, 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 **0382190** e o código CRC **79B3E049**.

## DEDICATÓRIA

*“Dedico este trabalho a Deus, que me presenteia todos os dias com a energia da vida, que me dá forças e coragem para atingir os meus objetivos. Dedico este trabalho a minha mãe, mulher guerreira, meu porto seguro, meu exemplo! De onde tirei e tiro todas as forças para vencer as etapas de minha vida”*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e aos Orixás pelos dons que me deram nesta existência que serviram na realização deste projeto.

Sou eternamente grato à minha mãe e primeiramente à Deus, por me proporcionar ter esse anjo na forma de Mãe em minha vida! Apesar da distância física que nos separa, com seu zelo, carinho e atenção, sempre esteve predisposta a ouvir minhas lamúrias e nos momentos mais difíceis desta caminhada, sempre se mostrou presente! Sou eternamente grato a você minha “*Mamusca*”!

Agradeço também aos meus familiares, meus tios, tias, primos, primas, aos meus avós maternos, aos meus irmãos, por toda assistência e apoio a mim prestado e por acreditar no meu potencial. Em especial a minha tia, madrinha Isabel César, meu exemplo de orgulho e superação! Aos meus tios Irineu César, Elizeu e Sandra, por sempre me socorrerem quando eu mais precisei!

A Ouro Preto, cidade encantadora e acolhedora! Na qual eu escolhi para passar esses 4 anos dessa etapa de minha vida durante a minha graduação e esses 2 anos de mestrado.

Ao meu orientador Professor Doutor Humberto Vieira Fajardo, da Universidade Federal de Ouro Preto, que desde minha iniciação científica até o mestrado, apesar de sua intensa rotina de sua vida acadêmica aceitou me orientar e contribuiu com suas valiosas experiências neste projeto.

Aos Mestres da Universidade Federal de Ouro Preto, prof. Dr. André Esteves Nogueira e prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Fabiana Aparecida Lobo; prof. Dr. Thenner Silva Rodrigues e ao Doutorando Felipe Anchieta, da Universidade Federal do Rio de Janeiro; ao prof. Dr. Jefferson Rodrigues de Souza da Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy Ribeiro, pelos ensinamentos e contribuições para o aprimoramento deste trabalho.

À Universidade Federal de Ouro Preto e ao Programa de Pós-Graduação em Química, pela oportunidade. A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos cedida para a realização do projeto.

Aos meus queridos e queridas, amigos de curso durante essa trajetória e que sempre levarei para a vida inteira... Lembrando de cada momento que passamos juntos!

Enfim, meus agradecimentos, a todos que direto e indiretamente me proporcionaram chegar até aqui!

## EPÍGRAFE

*“Suba o primeiro degrau com fé. Não é necessário que você veja toda a escada. Apenas dê o primeiro passo”.*

*(Martin Luther King)*

## EPÍGRAFE

*“A persistência é o caminho do êxito”.*  
*(Charles Chaplin)*



# OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS DO PROCESSO CATALÍTICO DE OXIDAÇÃO SELETIVA DA ANILINA A NITROBENZENO EMPREGANDO BASTÕES DE POLIOXONIÓBATO CONTENDO COBRE

## RESUMO

O presente estudo fornece uma abordagem acerca da aplicação de uma classe de materiais, denominados polioxometalatos, em especial os isopolianions, estruturados na forma do tipo Lindqvist, possuindo em sua composição química o elemento Nióbio (metal de transição em seu estado de oxidação 5+). Os catalisadores foram sintetizados pela rota de coprecipitação e posteriormente tratados hidrotérmicamente, assistidos por irradiação de micro-ondas, em diferentes condições de temperatura e tempo. Os materiais obtidos foram avaliados como catalisadores heterogêneos frente a reação de oxidação da anilina em fase líquida, buscando-se a obtenção seletiva de nitrosobenzeno. A oxidação da anilina em seus respectivos produtos derivados, tais como fenilhidroxilamina, nitrosobenzeno, nitrobenzeno, azobenzeno e azoxibenzeno, gera insumos de excepcional valor agregado e diferentes aplicações no contexto das indústrias químicas, petroquímicas, farmacêuticas, dentre outras. Apesar de um amplo acervo a respeito das aplicabilidades de polioxometalatos encontrados na literatura científica, poucos são os estudos centrados na aplicação destes em reações de substratos orgânicos e seus derivados, particularmente em reações envolvendo as arilaminas. Perante essa premissa, nesse trabalho são apresentados os resultados dos ensaios catalíticos realizados com o objetivo de avaliar preliminarmente o método de síntese dos catalisadores empregado; eficiência dos catalisadores frente a reação de oxidação da anilina, empregando-se como agente oxidante o peróxido de hidrogênio; correlação entre a morfologia do material e a capacidade de conversão do substrato e a seletividade aos produtos derivados. Paralelamente, foi empregado um estudo multivariado com 5 variáveis independentes (tipo do catalisador, volume do agente oxidante, tempo da reação, temperatura de reação e solvente), condições reacionais utilizadas na reação proposta, com o intuito de otimizar o processo através do conhecimento das variáveis que influenciaram diretamente na conversão do substrato e seletividade aos produtos. Empregou-se um planejamento fracionário  $2^{5-1}$  no processo de experimentação de triagem, para a seleção do catalisador, com relação a conversão da anilina como variável dependente e após a seleção das variáveis significativas ao sistema químico em estudo, foi utilizado um planejamento experimental do tipo Doehlert que objetivou a obtenção dos coeficientes significativos e proposição do modelo (linear ou quadrático) que se ajustava ao sistema. De posse dessas informações, foi possível determinar a região ótima de trabalho, através da Metodologia de Superfície de Resposta, obtendo-se deste modo os valores das respectivas variáveis que encaminhavam para a maximização da conversão. O processo de síntese utilizado mostrou-se extremamente eficiente na obtenção de bastões de polioxoniobatos em tempos (10, 20 e 30 minutos) e temperatura (80 a 150°C) relativamente baixos. Em geral, os catalisadores desenvolvidos possuíram potencial para aplicações catalíticas, obtendo-se uma conversão máxima de 97,3% da anilina com 88,9% seletividade para nitrosobenzeno. Para a análise da quantificação das amostras dos ensaios catalíticos deste estudo foi utilizada a técnica de cromatografia gasosa, onde foram feitas as devidas curvas de calibração com as respectivas soluções padrão necessárias para identificação e quantificação dos produtos. Para a caracterização e estudo das propriedades físico-químicas dos materiais catalíticos obtidos foram empregadas as seguintes técnicas: Difração de Raios-X, Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier, Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução, Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de

Refletância Difusa, Espectrometria de Absorção Atômica, Dessorção a Temperatura Programada de Amônia e Oxidação a Temperatura Programada empregando oxigênio.

**Palavras-chave:** Polioxoniobatos; método hidrotermal assistido por micro-ondas; oxidação da anilina; quimiometria.

# OPTIMIZATION OF THE REACTIONAL CONDITIONS OF THE CATALYTIC PROCESS OF SELECTIVE OXIDATION OF ANILINE TO NITROSOBENZENE USING COPPER CONTAINING POLYOXONIOPATE STICKS

## ABSTRACT

The present study provides an approach to the application of a class of materials, called polyoxometalates, especially isopolyanions, structured in the form of the Lindqvist type, having in its chemical composition the element Niobium (transition metal in its oxidation state 5+). The catalysts were synthesized by the coprecipitation route and subsequently hydrothermally treated, assisted by microwave irradiation, under different conditions of temperature and time. The materials obtained were evaluated as heterogeneous catalysts in the reaction of aniline oxidation in liquid phase, seeking to selectively obtain nitrosobenzene. The oxidation of aniline in its derivative products, such as phenylhydroxylamine, nitrosobenzene, nitrobenzene, azobenzene and azoxybenzene, generates inputs of exceptional added value and different applications in the context of the chemical, petrochemical and pharmaceutical industries, among others. Despite a wide collection regarding the applicability of polyoxometalates found in the scientific literature, there are few studies focused on their application in reactions of organic substrates and their derivatives, particularly in reactions involving arylamines. In view of this premise, this work presents the results of the catalytic tests carried out with the objective of preliminarily evaluating the method of synthesis of the catalysts used; efficiency of the catalysts against the aniline oxidation reaction, using hydrogen peroxide as the oxidizing agent; correlation between material morphology and substrate conversion capacity and selectivity to derived products. In parallel, a multivariate study was used with 5 independent variables (catalyst type, oxidizing agent volume, reaction time, reaction temperature and solvent), reaction conditions used in the proposed reaction, in order to optimize the process through knowledge of the variables that directly influenced substrate conversion and product selectivity. A  $2^{5-1}$  fractional design was used in the screening experimentation process, for the selection of the catalyst, regarding the conversion of aniline as a dependent variable and after the selection of the significant variables to the chemical system under study, an experimental design of the Doehlert type that aimed to obtain significant coefficients and proposition of the model (linear or quadratic) that fit the system. With this information, it was possible to determine the optimal working region, through the Response Surface Methodology, thus obtaining the values of the respective variables that led to the maximization of the conversion. The synthesis process used proved to be extremely efficient in obtaining polyoxoniobate rods in relatively low times (10, 20 and 30 minutes) and temperature (80 to 150 °C). In general, the developed catalysts had potential for catalytic applications, obtaining a maximum conversion of 97,3% of aniline with 88,9% selectivity for nitrosobenzene. For the analysis of the quantification of the samples of the catalytic tests of this study, the technique of gas chromatography was used, where the appropriate calibration curves were made with the respective standard solutions necessary for identification and quantification of the products. For the characterization and study of the physicochemical properties of the catalytic materials obtained, the following techniques were used: X-Ray Diffraction, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, High Resolution Transmission Electron Microscopy, Scanning Electron Microscopy, Reflectance Spectroscopy Diffuse, Atomic Absorption Spectrometry, Temperature Programmed Ammonia Desorption and Temperature Programmed Oxidation employing oxygen.

**Keywords:** Polyoxoniobates; microwave-assisted hydrothermal method; aniline oxidation; chemometric.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Esquema representativo da conversão da anilina a nitrosobenzeno no processo catalítico, com as condições reacionais otimizadas. 18
- Figura 2** - Diagrama de uma reação catalisada (em vermelho) e não catalisada (em preto). 20
- Figura 3** - Representações das possibilidades de conexões das unidades poliédricas ( $\text{MO}_6$ ). A (vértice), B (aresta), C (face). 23
- Figura 4** - Modelos evidenciando a organização dos octaedros presentes nas estruturas dos isopoliânions. (A) estrutura de Lindqvist,  $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ , (B) decavanadato  $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ . 24
- Figura 5** - Mecanismos de atuação na catálise heterogênea empregando POMs. Em (a) em superfície, (b) mássica do tipo I ou pseudolíquida e (c) mássica do tipo II. 27
- Figura 6** - Mecanismo aceito para a interação do polioniobato com o peróxido de hidrogênio para a formação das espécies peroxo. 29
- Figura 7** - Representação das etapas reacionais envolvidas na obtenção dos principais produtos obtidos pela oxidação da anilina. Processos oxidativos (em linha verde) e os processos de condensação (em linha roxa). As principais aplicações destes derivados oxigenados estão ilustradas ao lado dos seus correspondentes produtos. 31
- Figura 8** - Estratégia composta por 6 etapas para a realização e interpretação correta do planejamento experimental proposto. 39
- Figura 9** - Representação esquemática do método de síntese de coprecipitação (A) e tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas (B). 44
- Figura 10** - Esquematização ilustrativa das etapas dos ensaios catalíticos e análise da conversão/seletividade. 50
- Figura 11** - Cromatograma obtido com os respectivos tempos de reação da anilina, seus derivados e do padrão interno. 53
- Figura 12** - Difractogramas de Raios-X dos catalisadores preparados pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas, o padrão reportado na ficha cristalográfica COD 1530003. 54
- Figura 13** - Representação do arranjo cristalino da fase ortorrômbica  $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ . 55
- Figura 14** - Espectros de Infravermelho dos catalisadores em diferentes tempos de síntese na temperatura de 150 °C. 56
- Figura 15** - Espectros UV-Vis dos catalisadores sintetizados à 150°C e nos tempos de síntese de (A) 10, (B) 20 e (C) 30 minutos. Valores das energias de gap obtidas pelo método Tauc. 58
- Figura 16** - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos catalisadores sintetizados a 150 °C em diferentes tempos de síntese (A) 10, (B) 20 e (C) 30 minutos. 60
- Figura 17** - Distribuição do comprimento médio das partículas sintetizadas. 61
- Figura 18** - Análise elementar semiquantitativa da composição percentual e mapeamento elementar dos catalisadores sintetizados a 150 °C em diferentes tempos de síntese (A) 10, (B) 20 e (C) 30 minutos, obtidos através da espectroscopia de Raios-X por dispersão de energia. 62
- Figura 19**. Perfis de dessorção de  $\text{NH}_3$  (A) e perfis de consumo de  $\text{O}_2$  (B) dos catalisadores tratados hidrotermicamente a 10, 20 e 30 minutos. 65
- Figura 20** - Gráfico de Probabilidade Normal da influência das variáveis e de suas interações no comportamento catalítico dos materiais empregados nas reações de oxidação da anilina gerados pela planilha eletrônica. 71
- Figura 21** - Gráfico dos valores observados versus estimados. 75

<b>Figura 22</b> - Gráfico dos resíduos.	75
<b>Figura 23</b> - Superfície de resposta para o modelo gerado.	77
<b>Figura 24</b> - Superfície de resposta para o modelo gerado.	83
<b>Figura 25</b> - Dados da conversão de anilina (gráfico superior) e seletividade (gráfico inferior) aos produtos dos diferentes catalisadores. Volume de solvente (acetonitrila) = 5 mL; catalisador = 0,012 mmol; substrato anilina = 1,1 mmol; tempo = 30 min; temperatura = 25 °C; Quantidade de matéria de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 16,4 mmol.	86

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Valores dos insumos anilina e seus derivados.	32
<b>Tabela 2</b> - Análise de variância para regressão múltipla.	38
<b>Tabela 3</b> - Especificação dos equipamentos utilizados na parte experimental.	42
<b>Tabela 4</b> - Abreviação, fórmula química e nomenclatura dos materiais.	43
<b>Tabela 5</b> - Parâmetros da programação de temperatura do forno empregados no método de análise.	51
<b>Tabela 6</b> - Tempos de retenção da anilina, seus derivados e do padrão interno.	52
<b>Tabela 7</b> - Modos vibracionais no espectro de FTIR para a estrutura do tipo Lindqvist do ânion hexaniobato. <sup>37-39</sup>	57
<b>Tabela 8</b> - Valores de energia do gap, comprimento de onda de absorção e porcentagem de cobre nos catalisadores sintetizados tratados em tempos de síntese diferentes e temperatura de 150°C.	59
<b>Tabela 9</b> - Comprimento médio das partículas dos catalisadores.	62
<b>Tabela 10.</b> Valores da acidez total e distribuição dos sítios ácidos dos catalisadores tratados hidrotérmicamente a 10, 20 e 30 minutos. Propriedades de superfície dos catalisadores Cu <sub>2</sub> Nb <sub>6</sub> O <sub>19</sub> mensurados por OTP-O <sub>2</sub> .	65
<b>Tabela 11</b> - Estudo preliminar dos ensaios catalíticos sem a presença de catalisador.	66
<b>Tabela 12</b> - Planejamento fatorial fracionário 2 <sup>5-1</sup> para verificar a influência de 5 variáveis (v1 a v5) na resposta.	68
<b>Tabela 13</b> - Dados experimentais da conversão de anilina e seletividade aos produtos dos diferentes catalisadores a base de Cu <sub>2</sub> Nb <sub>6</sub> O <sub>19</sub> referentes ao Planejamento Fracionário 2 <sup>5-1</sup> .	69
<b>Tabela 14</b> - Cálculo dos efeitos do planejamento fatorial fracionário 2 <sup>5-1</sup> – Experimentos no Ponto Central.	70
<b>Tabela 15</b> - Planejamento Doehlert – Modelo Linear e Quadrático para 4 variáveis.	72
<b>Tabela 16</b> - Planejamento fatorial do tipo Doehlert para otimização das condições experimentais relativas à conversão de anilina.	73
<b>Tabela 17</b> - Análise de Variância	74
<b>Tabela 18</b> - Cálculo dos efeitos do planejamento fatorial do tipo Doehlert.	76
<b>Tabela 19</b> - Melhor condição de trabalho identificada pelo modelo proposto.	78
<b>Tabela 20</b> - Ensaios catalíticos aplicando os catalisadores tratados em 150°C, nas condições reacionais otimizadas pelo modelo.	79
<b>Tabela 21</b> - Valores codificados e decodificados dos parâmetros reacionais estudados no processo catalítico de oxidação da anilina, empregados na triagem de experimentos, através do planejamento fatorial completo (2 <sup>4</sup> ) com ponto central.	80
<b>Tabela 22</b> - Valores-p obtidos pela análise dos efeitos das variáveis em estudo. Planejamento fatorial completo (2 <sup>4</sup> ) empregando o catalisador (Cu <sub>2</sub> Nb <sub>6</sub> O <sub>19</sub> _ 10min_150°C) para a otimização dos parâmetros (quantidade de matéria de peróxido de hidrogênio, tempo reacional, solvente e temperatura reacional) para a determinação da conversão e seletividade aos produtos derivados da anilina.	80
<b>Tabela 23</b> - Planejamento fatorial do tipo Doehlert para otimização das condições experimentais relativas à conversão de anilina.	81
<b>Tabela 24</b> - Análise de variância – Modelo Linear e Quadrático.	81
<b>Tabela 25</b> - Cálculo dos efeitos do planejamento fatorial do tipo Doehlert.	82

<b>Tabela 26</b> - Melhor condição de trabalho identificada pelo modelo proposto.	84
<b>Tabela 27</b> - Ensaio catalítico aplicando os catalisadores nas condições reacionais otimizadas pelo modelo.	84



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>19</b>
2.1	Objetivo geral .....	19
2.2	Objetivos específicos .....	19
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>20</b>
3.1	Catálise – conceitos gerais e aplicações .....	20
3.2	A química dos polioxometalatos .....	22
3.3	Aplicação de polioxoniobatos em reações catalíticas .....	26
3.4	Oxidação catalítica da anilina em fase líquida.....	21
3.5	Emprego de ferramentas quimiométricas no estudo multivariado para otimização das condições reacionais do processo catalítico .....	34
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E METODOLOGIA.....</b>	<b>42</b>
4.1	Equipamentos utilizados na parte experimental.....	42
4.2	Nomenclatura e cedência dos catalisadores.....	42
4.3	Síntese do polioxoniobato ( $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ) .....	43
4.4	Caracterizações físico-químicas.....	45
4.5	Estudos catalíticos.....	49
<b>5</b>	<b>RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>54</b>
	Caracterizações físico-químicas.....	54
	Ensaio catalítico .....	66
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>87</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>88</b>
	<b>ANEXOS .....</b>	<b>91</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os polioxometalatos (POMs) de alguns metais de transição, como tungstênio, vanádio, molibdênio e nióbio, despertam considerável interesse devido às suas propriedades estruturais únicas e suas peculiares reatividades químicas. Essas propriedades abrem novos caminhos para o desenvolvimento de materiais multifuncionais para aplicações em diferentes áreas, como catálise, medicina e ciência dos materiais.<sup>1-3</sup>

É bem conhecido que o sucesso de um processo catalítico heterogêneo, no que tange os aspectos que medem sua eficiência, é fortemente dependente da morfologia e das propriedades texturais dos catalisadores, configurando-se como parâmetro importante para explicar os comportamentos catalíticos apresentados por um determinado material.<sup>4-6</sup> As propriedades fundamentais dos polioxometalatos, como composição elementar, solubilidade, potencial redox, densidade de carga, tamanho e forma, podem ser sistematicamente alterados em um grau considerável.<sup>1-3</sup> Sendo, portanto, esses materiais multifuncionais candidatos bastante promissores para aplicação no contexto da catálise.

Dentre os POMs, os polioxoniobatos são menos explorados quando comparados aos polioxotungstatos, polioxovanadatos e polioxomolibdatos, que são facilmente formados em uma ampla faixa de pH simplesmente por acidificação. Além disso, seus polioxoânions são facilmente fundidos em pressões e temperaturas ambientes. No entanto, as condições sintéticas dos polioxoniobatos são mais rigorosas, devido à baixa atividade de reação das espécies de Nb, à falta de precursores solúveis e à estreita faixa de pH de trabalho.<sup>1,7-9</sup>

Lindqvist em 1953 relatou pela primeira vez a estrutura dos ânions hexaniobatos do tipo Lindqvist  $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ , e muitas das propriedades catalíticas deste material são baseadas em seu potencial redox, uma vez que eles têm uma alta capacidade de liberar e transportar elétrons. Além disso, essa estrutura pode ser considerada como uma base de Lewis fraca devido à presença de grupos -oxo superficiais que podem se ligar facilmente aos ácidos de Lewis.<sup>1,8,9</sup>

Assim, devido a essas propriedades, os polioxoniobatos aqui relatados, foram avaliados como catalisadores heterogêneos no processo de oxidação catalítica seletiva da anilina em fase líquida para obtenção de derivados oxigenados valiosos na indústria, tais como fenilhidroxilamina, nitrosobenzeno, nitrobenzeno, azobenzeno e azoxibenzeno.<sup>10-14</sup> Em

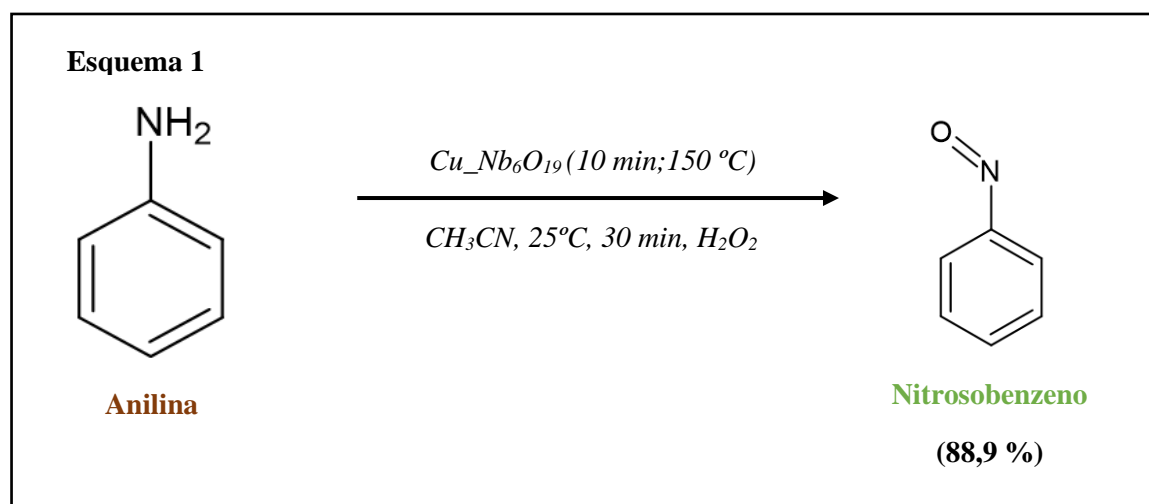
particular, os compostos nitrosos são amplamente utilizados como matéria-prima nos processos de vulcanização de borrachas; são empregados como antioxidantes em óleos lubrificantes, produtos farmacêuticos, tinturas e perfumes,<sup>11</sup> além de atuarem como “moléculas plataforma” para a síntese de derivados de azometina, alilaminas e oxazinas.<sup>15,16</sup>

Apesar das reações de oxidação de substratos orgânicos serem importantes para o contexto das indústrias químicas, um dos desafios consiste na obtenção de um processo catalítico, no qual se possa alcançar uma conversão apreciável do substrato e obter um único produto de interesse frente aos possíveis produtos que podem ser oriundos de reações oxidativas competitivas. Para contornar essas dificuldades, como a princípio não possuímos o conhecimento das variáveis e/ou fatores que afetam significativamente a resposta do sistema reacional, o emprego de ferramentas quimiométricas<sup>17,18</sup> pode ser de grande importância e contribuir de forma positiva para a área de catálise, onde ainda não é muito comum se usar esse tipo de estudo. Dessa forma, as variáveis de uma reação química empregadas nos ensaios catalíticos tais como volume de agente oxidante, tempo reacional, tipo de solvente e temperatura reacional, podem fornecer informações relevantes acerca do sistema catalítico.

Normalmente, os procedimentos para a otimização das condições reacionais do processo catalítico utilizando-se ferramentas quimiométricas são realizados através de planejamentos experimentais. Em um primeiro momento, para a determinação das superfícies de resposta, empregam-se no processo de experimentação de triagem, os planejamentos fatoriais completo e fracionário, para um delineamento das variáveis e/ou suas interações que poderiam influenciar a resposta. Posteriormente, os planejamentos fatoriais com compostos centrais, Box- Behnken e Doehlert, podem ser empregados para a etapa de otimização.<sup>18</sup>

Neste estudo, portanto, considerando as propriedades dos polioxoniobatos, o objetivo centrou-se no desenvolvimento de catalisadores versáteis e de alto desempenho, para aplicação na reação de oxidação seletiva da anilina em nitrosobenzeno (**Figura 1**) usando o peróxido de hidrogênio como oxidante, em condições reacionais mais brandas (temperatura e pressão ambiente), que foram otimizadas através do emprego de ferramentas quimiométricas em um planejamento fatorial fracionário ( $2^{5-1}$ ) e completo ( $2^4$ ) com ponto central para verificar a influência das variáveis, na triagem, e, um planejamento fatorial Doehlert para otimização.

**Figura 1** - Esquema representativo da conversão da anilina a nitrosobenzeno no processo catalítico, com as condições reacionais otimizadas.



Fonte: O autor, 2022.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Avaliar a relação entre as características físico-químicas dos catalisadores heterogêneos, sintetizados pelo método de coprecipitação e posteriormente tratados hidrotérmicamente assistidos por irradiação micro-ondas, em diferentes condições de temperatura e tempo, e sua eficiência frente à reação de oxidação da anilina em fase líquida para obtenção de produtos de alto valor agregado e interesse industrial, sobretudo, nitrosobenzeno, além de otimizar o processo catalítico através dos resultados de conversão do substrato e seletividade ao produto de interesse, empregando-se o planejamento experimental.

### **2.2 Objetivos específicos**

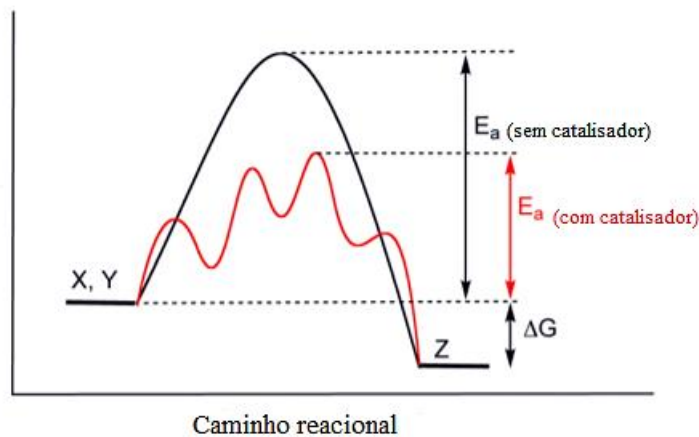
- Avaliar o comportamento dos catalisadores heterogêneos baseado na rota sintética de coprecipitação e método hidrotermal assistido por micro-ondas na reação sonda;
- Caracterizar o material (propriedades físico-químicas) para a elucidação da estrutura do material conforme a metodologia de síntese empregada;
- Realizar testes catalíticos de bancada, com diferentes condições reacionais, que permitam a descrição e previsão ótimas da reação;
- Tratamento dos dados do planejamento experimental a fim de se obter condições ótimas através das condições reacionais para otimização do processo catalítico.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 Catálise – conceitos gerais e aplicações

O conceito de “catálise” foi introduzido por John Jacobs Berzelius, em 1836, ao descrever em seus estudos, o desencadeamento de reações de síntese e decomposição, promovido por certas substâncias, que por sua vez, não faziam parte da estequiometria da reação.<sup>4,5,19</sup> Tal fenômeno, conhecido há décadas, era posto na prática através das reações bioquímicas de fermentações alcoólicas e acéticas. Mas somente em 1895, através dos trabalhos de Ostwald, a natureza cinética desse fenômeno, que então fora denominada de “força catalítica”, foi reconhecida, definindo-se essas substâncias como catalisador, responsável por alterar a velocidade de uma reação química através da diminuição da energia de ativação, sem que este fosse consumido no final da reação.<sup>4,5</sup> Desse modo, os catalisadores, em termos cinéticos, propulsionam reações termodinamicamente possíveis, através de um caminho reacional alternativo de menor energia de ativação. É importante ressaltar que este fenômeno direciona para a formação de um produto almejado, mas não afeta a energia livre de Gibbs da reação global (**Figura 2**). Portanto, uma reação que não seja termodinamicamente favorável não pode tornar-se favorável pelo emprego de um catalisador.<sup>4,5,19,20</sup>

**Figura 2** - Diagrama de uma reação catalisada (em vermelho) e não catalisada (em preto).



Fonte: Adaptado da Ref.<sup>21</sup>

Conforme representado na **Figura 2**, a reação não catalisada possui uma energia de ativação ( $\Delta^\ddagger G$ ) maior do que a reação catalisada. O catalisador, portanto, intervém no

mecanismo da reação, formando ligações químicas com um ou mais reagentes, possibilitando um novo percurso para a conversão dos produtos, mas mantem inalterados os parâmetros termodinâmicos, como a energia de Gibbs global ( $\Delta rG^\circ$ ).<sup>4,5,19,20</sup>

No cerne de um processo químico encontra-se o reator, unidade na qual irá ocorrer a transformação química do substrato, sendo, portanto, sua eficiência, o “ponto-chave” do processo global, que contempla os processos de reação propriamente ditos e os processos de separação. Assim, para que um processo possa ser viável economicamente e sustentável, ou seja, possa ser implementado em uma escala industrial, as reações químicas, preferencialmente, devem ser rápidas e ao mesmo tempo, o produto desejado deve ser seletivamente obtido.<sup>5,19</sup> Essas características são alcançadas nos processos catalíticos, que frente aos processos convencionais, podem ser mais eficientes, não só em termos de custos (menores consumos de energia e matéria-prima), mas também em termos ambientais (menor produção de resíduos), justificando assim, a sua importância dentro do contexto das atividades de transformação química e estando presente em mais de 85% de todos os processos que envolvem alguma transformação de matéria-prima.<sup>5,20</sup>

Dentre as aplicações da catálise podemos ilustrar processos, presentes na rotina das indústrias químicas, petroquímicas, farmacêuticas e alimentícias,<sup>5,6,19,20</sup> envolvidos na produção de plásticos, roupas, fertilizantes, combustíveis, produção de energia, fragrâncias, produtos de higiene pessoal, produtos farmacêuticos, que são indispensáveis em nossa vida cotidiana. Porém, de acordo com os estudos na área relatados na literatura científica, para se alcançar uma boa eficiência e obter sucesso em uma reação química, é de suma importância projetar novos catalisadores, tendo conhecimento de suas propriedades físico-químicas.<sup>6</sup>

Quanto as propriedades físico-químicas, incluindo texturais e composição química, os parâmetros como área superficial, porosidade, tamanho, forma e orientação espacial das partículas, devem ser observados na escolha do método de síntese. Conforme mencionado anteriormente, este conhecimento se torna uma ferramenta crucial para o entendimento do sistema químico, proporcionando o melhoramento do processo catalítico.<sup>4-6</sup>

Nesse contexto, apesar de muitos processos catalíticos já terem sido reportados, estabelecidos, e, em sua maioria, solucionados, ainda há espaço para o desenvolvimento de novos processos, sejam eles homogêneos, heterogêneos ou híbridos, que apliquem os

catalisadores, visando a sua otimização, melhoramento e desenvolvimento de processos mais sustentáveis e eficientes.<sup>6</sup>

Diante deste cenário, a obtenção de produtos de interesse industrial, através de matéria-prima abundante e relativamente econômica, na presença de um catalisador efetivo, tem gerado grande interesse por décadas, destacando-se a reação de oxidação da anilina, uma “molécula plataforma” versátil e empregada na síntese industrial, da qual se é possível, através de meios reacionais favoráveis, a obtenção de derivados de alto valor agregado. A utilização do peróxido de hidrogênio como agente oxidante, pode ser atrativa, pois resulta na geração de subprodutos ambientalmente benéficos ao meio ambiente, como água e oxigênio.

### 3.2 A química dos polioxometalatos

Polioxometalatos (POMs) representam uma classe de compostos baseados em metais de transição ( $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ) em altos estados de oxidação, interligados por oxigênios em ponte e contendo grupos -oxo ( $\text{O}^{2-}$ ) terminais.<sup>1-3,21-24</sup> O primeiro relato de POM à base de molibdênio data de 1826 e foi sintetizado por Berzelius, consistindo em um material de coloração amarela, conhecido hoje como, 12-molibdofosfato -  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , a partir da reação de molibdato de amônio com ácido fosfórico.<sup>1,21-23,25</sup> A partir desta data, devido aos desafios conceituais e experimentais à época, esta classe de compostos inorgânicos, com propriedades físico-químicas intrínsecas (composição molecular, tamanho, forma, alta carga superficial, potenciais redox, acidez, estabilidade térmica) interligadas a versatilidade da metodologia de síntese e, especialmente, com o advento de técnicas de caracterização de estrutura moderna, como difração de raios-X, espectroscopia Raman, espectrometria de massas, começaram a ganhar a atenção no meio científico. Cada vez mais, tais compostos são explorados e aplicados em várias áreas do conhecimento, incluindo a química medicinal, catálise (processos oxidativos, fotocatalíticos, eletroquímicos) e materiais avançados.<sup>1,2,21-23</sup>

Entre as vastas classes de compostos existentes no campo da química, poucas possuem essa extensiva versatilidade de modificação da sua morfologia e estrutura. Sendo assim, devido as inúmeras possíveis modificações das propriedades moleculares, através da metodologia de síntese empregada, encontra-se relatos na literatura científica de estudos que se esforçam na solução de problemas industriais e ambientais.<sup>2,26,27</sup>



A extrema variabilidade dos POMs correlaciona-se as suas composições química e estrutural. O centro metálico é constituído, normalmente, de um metal de transição, que se encontra em um estado de oxidação elevado, ou seja, nessa configuração apresenta orbitais d vazios, que podem vir a ser utilizados em processos oxidativos. Além disso, uma grande parte dos elementos periódicos podem vir a ser incorporados através de modificações estruturais de um “polioxometalato – plataforma”, por meio de reações sintéticas para a substituição de um ou mais centros metálicos (bloco p, d ou f), grupos funcionais orgânicos e/ou organometálicos.<sup>21-23</sup> A família dos polioxometalatos pode ser dividida em dois grupos: os isopoliânions, possuindo como fórmula geral  $([M_xO_y]^{a-})$  - tendo como representantes os hexa- e os decametallatos, constituídos de uma configuração similar à do tipo Lindqvist - e os heteropoliânions  $([X_zM_xO_y]^{b-})$ , sendo M um metal de transição e X um heteroátomo primário.<sup>1,21-23</sup> Quanto a sua organização estrutural, se apresentam como poliedros condensados de unidades  $MO_x$  na forma octaédrica, bipirâmide pentagonal ou pirâmide quadrangular, que podem estar interligados entre si pelos vértices, arestas ou faces. Sendo o arranjo tridimensional octaédrico o mais frequente. Na **Figura 3**, são apresentadas as principais conectividades das unidades dos POMs.<sup>21-23</sup>

**Figura 3** - Representações das possibilidades de conexões das unidades poliédricas ( $MO_6$ ). A (vértice), B (aresta), C (face).



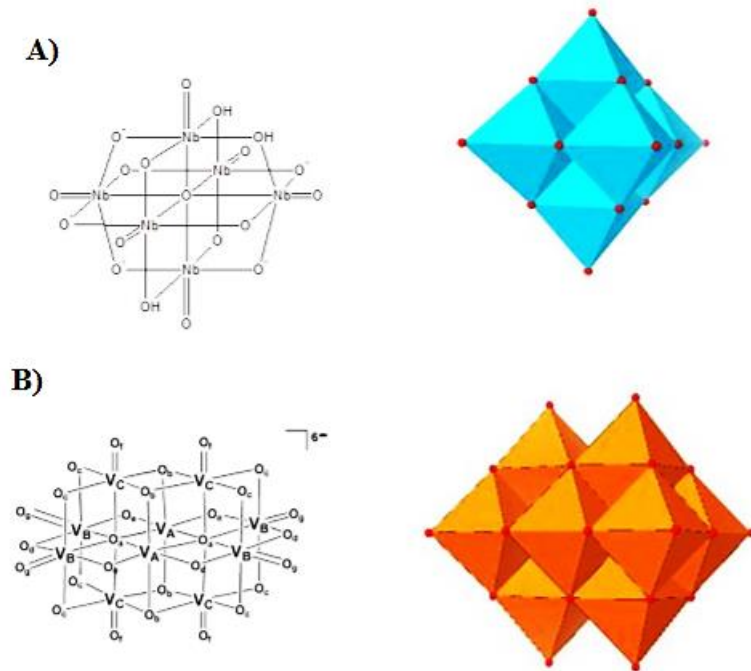
Fonte: Adaptado da Ref.<sup>22</sup>

Pelas representações apresentadas na **Figura 3**, observa-se que as configurações mais estáveis são obtidas quando os dois octaedros estão interligados pelos vértices e/ou pelas arestas. Isto decorre do tipo de conformação que estes apresentam, no qual os íons metálicos estão mais distantes entre si, ocasionando a diminuição da repulsão mútua. Portanto, a conexão pela face é menos frequente, pois a aproximação dos centros metálicos leva a instabilidade da estrutura devido a ligação química contendo os dois octaedros.<sup>21,22</sup>

No presente trabalho, apenas os isopoliânions<sup>24</sup> serão discorridos e conforme supracitado, a configuração mais conhecida e estável resulta da fusão de seis octaedros que se

conectam, possuindo um vértice em comum, no qual um átomo de oxigênio está ligado a seis centros metálicos (**Figura 4**).<sup>21-23</sup>

**Figura 4** - Modelos evidenciando a organização dos octaedros presentes nas estruturas dos isopoliânions. (A) estrutura de Lindqvist,  $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ , (B) decavanadato  $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ .



Fonte: Adaptado da Ref.<sup>23</sup>

Como um tipo de agregado de átomos (cluster), o ânion hexaniobato  $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ , foi sintetizado e sua elucidação estrutural foi apresentada pela primeira vez em 1953 pelos trabalhos de Lindqvist, ao qual recebera seu nome neste tipo de estrutura. Porém, durante muitas décadas, a química dos polioxoniobatos teve seu desenvolvimento limitado e estruturas similares ao do tipo de Lindqvist, a base de outros elementos de transição como tungstênio, molibdênio e vanádio, foram observados, uma vez que, seus polioxoânions podiam ser obtidos em uma ampla faixa de pH.<sup>1,3,7-9,26</sup> Todavia, os polioxoniobatos são estabilizados em condições mais básicas ( $\text{pH} > 10$ ), e em decorrência desta estabilidade e devido ao seu elevado estado de oxidação, o qual influencia nas propriedades redox do material, os mesmos apresentam-se como materiais promissores, aplicáveis em diversas vertentes do conhecimento, inclusive com propriedades catalíticas em processos oxidativos.<sup>1,8,26,28</sup>

Nesse campo, Nyman *et al.* (2006) estudaram uma série de heteropoliniobatos do tipo Keggin  $[\text{TNb}_{12}\text{O}_{40}]^{y-}$  ( $T = \text{Si}^{\text{IV}}, \text{Ge}^{\text{IV}}, \text{P}^{\text{V}}; y = 15, 16$ ) e seus derivados  $[\text{H}_2\text{Si}_4\text{Nb}_{16}\text{O}_{56}]^{14-}$  e  $[(\text{PO}_2)_3\text{PNb}_9\text{O}_{34}]^{15-}$  em condições hidrotermais. Isopolioxoniobatos  $[\text{Nb}_{24}\text{O}_{72}\text{H}_9]^{15-}$  e cinco hexaniobatos ligados a cobre, também foram relatados por estes pesquisadores empregando métodos de síntese em solução aquosa.<sup>7</sup>

Pengtao *et al.* (2011)<sup>7</sup> desenvolveram um novo polioxoniobato bidimensional construído através do polioxoânion do tipo Lindqvist e cátions de cobre coordenado,  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\{\text{Nb}_6\text{O}_{19}\}[\text{Cu}(\text{NH}_3)]_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , sintetizado pelo método de difusão, e estruturalmente caracterizado por espectroscopia de infravermelho (IV), espectroscopia ultravioleta (UV), espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS), análise termogravimétrica (TG) e difração de raios-X de cristal único. Com os resultados das técnicas experimentais, os autores concluíram que o cobre se apresenta no seu estado de oxidação +2 e que o composto apresenta características de semicondutor do tipo n.

Em 2015, Liang *et al.*, sintetizaram um novo complexo de metal de transição baseado no polioxoniobato de Lindqvist,  $\text{K}_{10}[(\text{Nb}_6\text{O}_{19})\text{Cr}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ , pela técnica hidrotérmica e posteriormente tratada por métodos de difusão e o material foi empregado em fotocatalise na redução da água para obtenção de hidrogênio ( $\text{H}_2$ ). Como resultado, o sistema na ausência do composto não apresenta evolução de  $\text{H}_2$ , sugerindo que este desempenha papel fundamental na atividade fotocatalítica de  $\text{H}_2$ .<sup>8</sup>

Recentemente, Li *et al.* (2018)<sup>27</sup> demonstraram em seu trabalho o emprego de polioxoniobatos anfifílicos (PONbs)  $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_7\text{HNb}_6\text{O}_{19}$  (para **1**,  $n = 14$ ; para **2**,  $n = 16$ ; e para **3**,  $n = 18$ ) em sistemas de emulsão para descontaminar cataliticamente os agentes de guerra, como vesicantes e agentes nervosos, que são ameaças para os seres humanos. Quando em contato com a pele produzem irritações e bolhas cutâneas e podem influenciar negativamente no seu sistema nervoso, respectivamente. Os autores obtiveram 100% de conversão do agente nervoso com a emulsão catalisada pelo composto 3 e ainda apontaram que este estudo representa o primeiro a fazer o uso de PONbs em emulsões na área catalítica.

Dentro da mesma temática, em 2021, Dong *et al.*,<sup>26</sup> demonstraram o mecanismo de desintoxicação de um agente nervoso (VX) através da oxidação catalítica empregando catalisadores de cluster de hexaniobato. Os autores concluíram que o sistema empregando

$\text{Nb}_6\text{-H}_2\text{O}_2$ , foi eficaz e ecologicamente correto para substituir o corrosivo à base de hipoclorito para realizar a descontaminação rápida de agentes químicos de guerra.

### 3.3 Aplicação de polioxoniobatos em reações catalíticas

Dentre as aplicações utilizando os polioxometalatos (POMs), da qual fazem parte os polioxoniobatos (PONb), merecem destaques as reações catalíticas de oxidação de substratos orgânicos<sup>23</sup> e as oxidações fotocatalíticas.

No contexto da catálise heterogênea são aceitos 3 mecanismos de atuação<sup>21</sup> (**Figura 5**) que envolvem o emprego dos POMs, a saber:

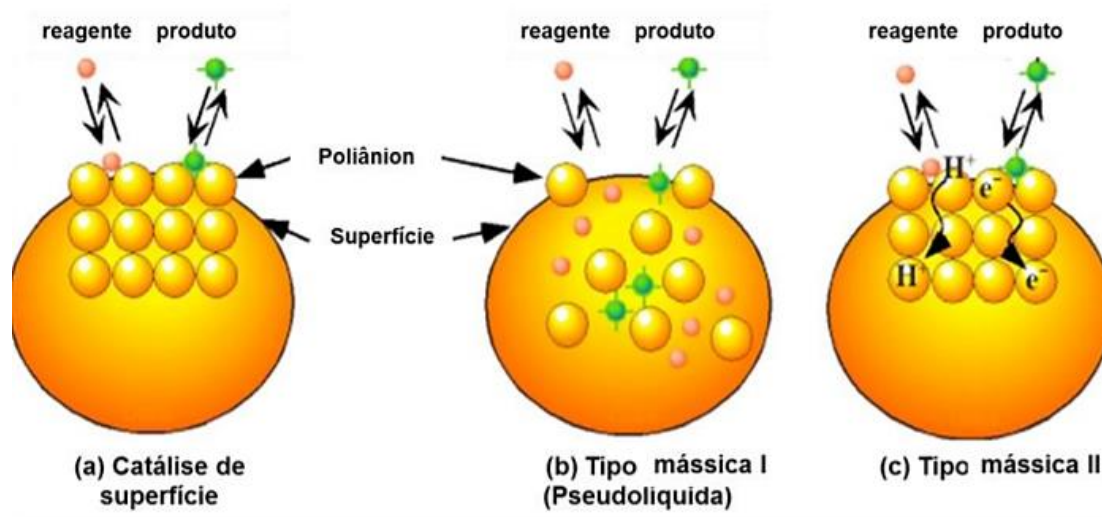
- i) Em superfície;
- ii) Mássica I (em blocos pseudolíquidos);
- iii) Mássica II (em blocos na presença de elétrons ou prótons).

Na catálise em superfície, a reação ocorre na superfície externa e nos poros do catalisador, sendo a taxa reacional proporcional a quantidade de sítios ativos decorrentes da área superficial do POMs.

Já nas catálises mássicas (bulk) do tipo I e II, estas ocorrem por meio de mecanismos de difusão no sólido. Nas do tipo I ou pseudolíquidas, as moléculas polares do substrato se difundem para o interior dos polioânions reagindo no interior da estrutura do sólido, neste caso há a formação de um pseudolíquido.

Na catálise mássica do tipo II, ocorre apenas difusão de prótons e elétrons para o interior do sólido, permanecendo os substratos e produtos na superfície. Em decorrência da presença de prótons no interior destes materiais, estes podem “capturar” substratos polares ou básicos e ocasionar reações de oxirredução em altas temperaturas.

**Figura 5** - Mecanismos de atuação na catálise heterogênea empregando POMs. Em (a) em superfície, (b) mássica do tipo I ou pseudolíquida e (c) mássica do tipo II.



Fonte: Adaptado da Ref. <sup>21</sup>

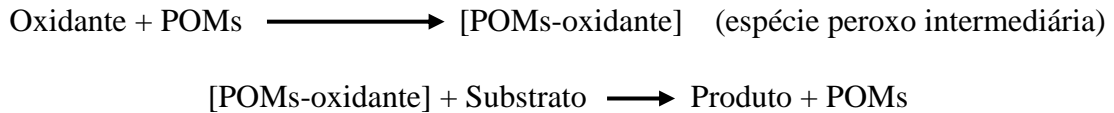
A oxidação de substratos orgânicos tem sido realizada com diversos oxidantes, tais como, ácido peracético, que constitui-se de uma mistura de peróxido de hidrogênio, ácido acético e água (altamente tóxico e corrosivo); o terc-butil hidroperóxido, oxigênio molecular e peróxido de hidrogênio, mas, este último, devido ao crescente desenvolvimento de processos sustentáveis, ganha a preferência por ser mais economicamente viável, rentável, de manipulação segura e ambientalmente amigável que os demais. A sua degradação nos processos catalíticos gera como subprodutos a água ( $H_2O$ ) e oxigênio ( $O_2$ ), sendo considerado um reagente oxidante “verde”.<sup>12</sup> Outra característica importante no que tange ao seu emprego está interligada a condições reacionais muito suaves de temperatura e pressão, sendo capaz de oxidar uma grande quantidade de substratos em fase líquida.

A sua interação com o catalisador (POMs) pode levar a clivagem (homolítica ou heterolítica) da ligação O-O, ocasionando a formação de diferentes tipos de espécies oxidativas tais como os radicais hidroxilas ( $OH\cdot$ ) e radicais superóxidos ( $O_2^{\cdot-}$ ), que são determinantes nas transformações e reações com a molécula oxidada.<sup>21,23</sup>

Na presença de polioxometalatos, nos processos catalíticos de oxidação, empregando-se o peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) como agente oxidante, o mecanismo mais aceito envolve a ruptura parcial do agregado do POMs, após a adição do  $H_2O_2$ , formando espécies de menor

nuclearidade (espécie intermediária) que, por sua vez, reage com o substrato para a formação do produto<sup>21,23</sup> (**Equação 1**):

**Equação 1.** Mecanismo ilustrativo do processo catalítico de oxidação empregando-se POMs.



Fonte: Adaptado da Ref.<sup>21</sup>

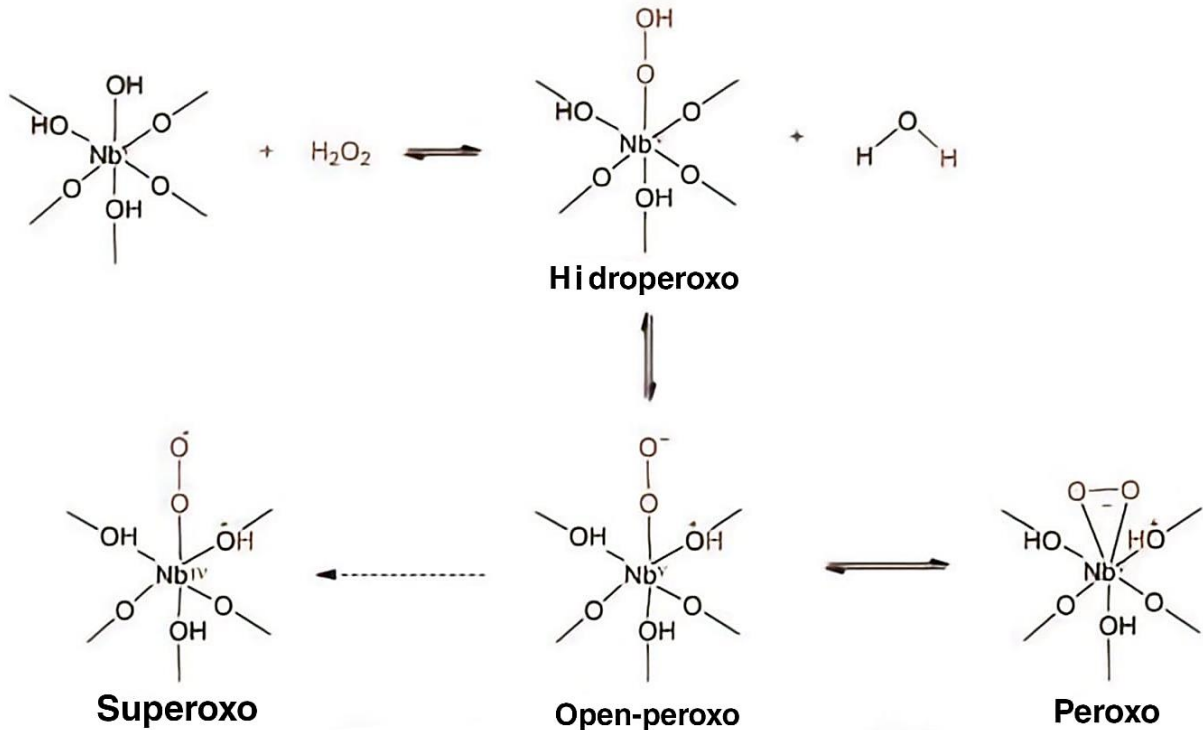
Dessa forma, as propriedades ácidas dos polioxoniobatos são responsáveis por sua alta atividade catalítica em diversas aplicações dentro do contexto catalítico. Essa excepcional acidez se deve a presença das unidades octaédricas (NbO<sub>6</sub>), que por conterem ligações Nb = O, configuram a presença de sítio ácidos de Lewis fortes na estrutura do catalisador, bem como, sítios ácidos de Brønsted, devido as ligações Nb-O.<sup>29</sup>

É reportado na literatura que, o óxido de nióbio hidratado possui superficialmente sítios ácidos de Lewis e de Brønsted, o primeiro é mais abundante em materiais pré-tratados até 500 °C e o segundo em temperaturas por volta de 100 °C, diminuindo sua densidade em temperaturas mais elevadas. Isso decorre das mudanças de fases oriundas do processo de cristalização da estrutura do material durante seu processo de síntese.<sup>29</sup>

A formação das espécies peroxo nos polioxoniobatos pode ser entendida através de um mecanismo de adsorção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na superfície do catalisador. Um parâmetro que correlaciona a capacidade do catalisador à base de Niobio (Nb<sup>5+</sup>) de formar as espécies reativas (peroxo) quando na presença de um agente oxidante, é o grau de hidroxilação da superfície desse material. Ou seja, quanto maior a quantidade de hidroxilas superficial do catalisador, maior será a formação das espécies peroxo intermediárias e, conseqüentemente, maior a densidade de sítios ácidos de Brønsted (Nb – OH).<sup>29</sup>

Neste mecanismo, **Figura 6**, a hidroxila superficial abstrai um próton (H<sup>+</sup>) do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que se liga a espécie Nb<sup>5+</sup>, ocasionando a formação de água e da espécie hidroperoxo. Posteriormente, ocorre a formação do peroxo aberto, quando um próton do hidroperoxo migra para um oxigênio vizinho e, há o fechamento do anel, com formação da espécie peroxo.

**Figura 6** - Mecanismo aceito para a interação do polioniobato com o peróxido de hidrogênio para a formação das espécies peroxo.



Fonte: Adaptado da Ref.<sup>29</sup>

### 3.4 Oxidação catalítica da anilina em fase líquida

A anilina é um importante substrato de partida para a síntese orgânica de muitos insumos químicos, como a ciclohexilamina, alquil anilinas, acetanilida e difenilamina.<sup>11,13,15,16</sup> Em especial, nos processos oxidativos, devido a sua composição química conter um grupamento amina ( $-\text{NH}_2$ ), quando na presença de um agente oxidante favorece a formação de valiosos derivados que são empregados como aditivos de borracha, como aceleradores de vulcanização e antioxidantes.

As rotas de síntese convencionais ou catalíticas, dependendo das circunstâncias das condições reacionais, podem promover a oxidação da anilina.<sup>11,13,15,16</sup> Contudo, dentre as vantagens de se empregar um catalisador no processo, podemos destacar a redução do tempo dessas reações, emprego de condições de reação menos drásticas, direcionamento para a formação do produto de interesse (maior seletividade) e eliminação de produtos indesejáveis e resíduos.<sup>19,20</sup> Além disso, cabe ressaltar que, condições empregando temperaturas mais

brandas e pressões reduzidas envolvem uma grande economia de custos em um processo industrial.

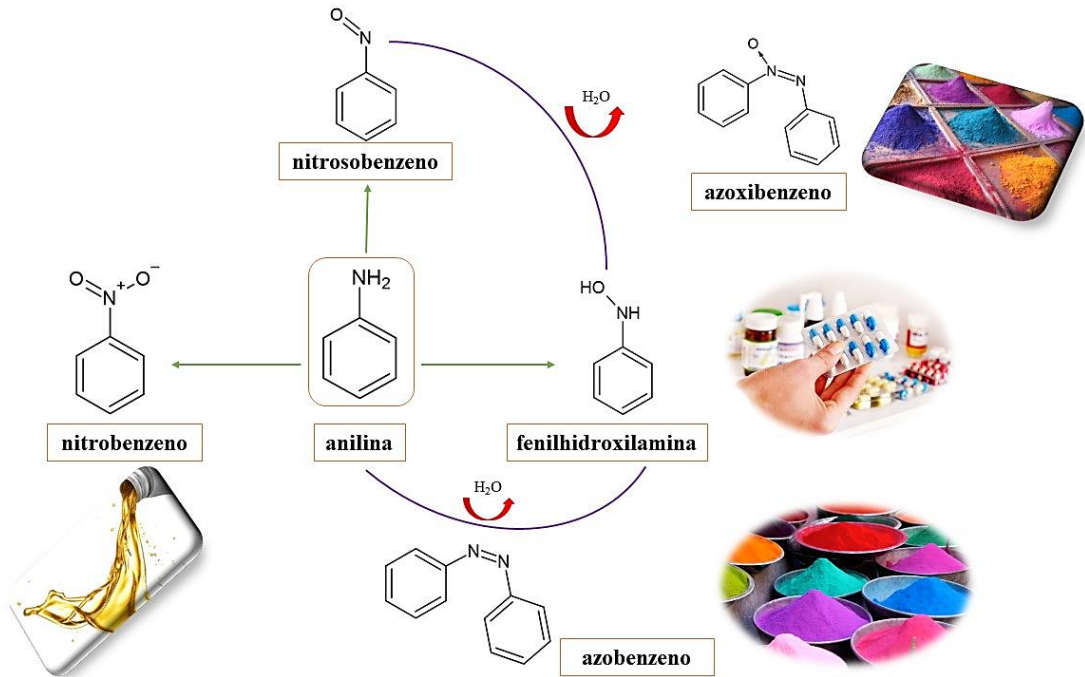
As reações de oxidação geralmente ocorrem por meio de mecanismos que envolvem radicais, por isso, seu mecanismo reacional não é bem elucidado. Um outro parâmetro ligado a dificuldade para a elucidação do mecanismo reacional, baseia-se no fato do processo oxidativo direcionar para a formação e obtenção de muitos produtos. Em geral, as reações oxidativas da anilina ativadas por peróxido de hidrogênio, como agente oxidante, na presença de um catalisador, favorecem a dissociação do agente oxidante e formação de radicais livres que atacam o grupamento amino ( $-NH_2$ ), obtendo-se a fenilhidroxilamina (**Figura 7**) e formação de água, no meio reacional.<sup>30</sup> Posteriormente, a oxidação da molécula de fenilhidroxilamina através do ataque dos radicais aos hidrogênios ligados ao nitrogênio e oxigênio, levam a formação de substâncias com o grupo nitroso ( $-NO$ ). Pode ocorrer ainda uma oxidação consecutiva, onde agora os radicais livres atacam o nitrogênio do grupo nitroso e levam a formação de substâncias contendo o grupo nitro ( $-NO_2$ ).<sup>30</sup>

Embora existam outros relatos de possíveis mecanismos reacionais para a formação dos compostos azo ( $-N=N-$ ), é aceito que, através da reação de condensação no meio reacional da fenilhidroxilamina com o nitrosobenzeno haja a formação do azobenzeno. Já a anilina não reagida ainda pode se condensar com a fenilhidroxilamina para produzir o azobenzeno.<sup>10,13-16</sup>

A **Figura 7** ilustra as principais etapas reacionais envolvidas na reação sonda deste estudo. Podemos observar que esta é constituída por reações competitivas de oxidação e de condensação e, portanto, a obtenção de uma conversão seletiva a um produto específico, compreende grandes desafios atualmente.<sup>15</sup>



**Figura 7** - Representação das etapas reacionais envolvidas na obtenção dos principais produtos obtidos pela oxidação da anilina. Processos oxidativos (em linha verde) e os processos de condensação (em linha roxa). As principais aplicações destes derivados oxigenados estão ilustradas ao lado dos seus correspondentes produtos.



Fonte: O autor, 2022.

Quanto as diversas aplicabilidades dos produtos originários desta reação, a fenilhidroxilamina é caracterizada por ser uma substância instável, que facilmente sofre reações de desproporção redox ou rearranjo na dependência do pH do meio e do catalisador empregado. Reações em meios neutros e básicos levam à formação de anilina, nitrosobenzeno, nitrobenzeno e azoxibenzeno, e na presença de ácidos inorgânicos direcionam para a formação p-aminofenol, que por sua vez, origina o princípio ativo de fármacos, no caso, paracetamol, tendo, portanto, grande interesse e aplicação nas indústrias farmacêuticas.<sup>10,13</sup>

O nitrosobenzeno é um composto versátil, atuando como intermediário reacional, na síntese de importantes moléculas orgânicas como azoxibenzeno, derivados de azometina, alilaminas, oxazinas e, empregados nos processos de vulcanização de borrachas; antioxidantes em óleos lubrificantes; produtos farmacêuticos; tinturas e perfumes.<sup>10,13,15</sup>

Em se tratando do nitrobenzeno, outro possível derivado do processo oxidativo da anilina, apesar de ser uma substância tóxica, possui funções importantes na indústria. Principalmente é usado na produção de óleos lubrificantes para máquinas e em pequena quantidade na confecção de medicamentos, pesticidas, borrachas sintéticas e até corantes.<sup>11,14</sup>

Quanto aos compostos azo (R-N=N-R, onde R = grupo arila), obtidos pelas rotas de condensação descritas, devido a presença da ligação (-N=N-), são capazes de absorver radiação eletromagnética na região do Ultravioleta/Visível e se apresentam como compostos coloridos e estáveis. Portanto, são bastante aplicados na indústria têxtil, como pigmentos e corantes. Encontramos também, a aplicação dos compostos azobenzenos e azoxibenzenos, como agentes redutores, estabilizantes químicos, aditivos alimentares e medicamentos.<sup>10,15</sup>

Além das aplicabilidades industriais dos derivados da anilina, descritas anteriormente, através da **Tabela 1** podemos observar que eles possuem um alto valor agregado e são obtidos através de uma substância considerada abundante e economicamente viável.

**Tabela 1** - Valores dos insumos anilina e seus derivados.

<b>Produtos</b>	<b>Especificação/(%)</b>	<b>Valor/(r\$)</b>	<b>Quantidade/(g)</b>
<b>Anilina</b>	≥99,5	0,20	1,0
<b>Fenilhidroxilamina</b>	≥97,0	687,42	1,0
<b>Nitrosobenzeno</b>	≥97,0	42,21	1,0
<b>Nitrobenzeno</b>	≥99	5,49	1,0
<b>Azobenzeno</b>	98,0	37,62	1,0
<b>Azoxibenzeno</b>	PA	2.138,64	1,0

Fonte: Sigma Aldrich, 2022.<sup>30</sup>

Nos últimos anos, nosso grupo de pesquisa tem explorado e investigado o sistema catalítico de oxidação da anilina em fase líquida. Os estudos têm-se concentrado no desenvolvimento de catalisadores heterogêneos (óxidos a base de metais de transição e/ou complexos organometálicos), sob a abordagem de diferentes rotas de síntese e caracterização físico-química destes materiais, buscando-se correlacionar as principais características texturais dos materiais obtidos com os diferentes comportamentos catalíticos observados.

Nanopartículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (pentóxido de nióbio) foram sintetizadas pelo método hidrotérmico de síntese assistido por micro-ondas e sua atividade catalítica foi avaliada na oxidação da anilina em fase líquida sob condições de temperatura branda.<sup>11</sup> Os materiais

obtidos foram caracterizados pelas técnicas de difração de Raios-X e espectroscopia Raman (estrutura cristalina e identificação do grupo funcional). A morfologia dos materiais foi determinada através da técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão e as propriedades texturais (área superficial, diâmetro e volume de poros) foram obtidas pelo método de fisissorção de nitrogênio empregando a metodologia BET (Brunauer, Emmett, Teller) para análise dos resultados. Os autores obtiveram altas conversões do substrato (70-100%) em diferentes condições reacionais (volume de agente oxidante, solventes, tempo de reação e tipo de catalisador). Quanto a seletividade, em determinadas condições obteve-se um direcionamento para a formação da fenilhidroxalamina, em contrapartida, modificações nestas condições direcionaram para a formação de nitrobenzeno, como produto majoritário.

Posteriormente, Silva *et al.* (2018)<sup>13</sup> descreveram a síntese de nanofios de CeO<sub>2</sub> (1.5nm) empregando um método hidrotérmico sem utilização de qualquer agente de estabilização, com alto rendimento de obtenção (> 94%) e baixo custo. Os materiais foram caracterizados e através dos resultados experimentais obtidos, observou-se que as partículas se apresentaram com formas e tamanhos uniformes, alta área superficial, grande proporção de defeitos de oxigênio e além disso, apresentou tanto espécies Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup>. Sendo, portanto, materiais promissores para aplicação em processos oxidativos. Quanto aos seus empregos frente a reação de oxidação da anilina, os novos nanomateriais de CeO<sub>2</sub> aqui relatados apresentaram altas taxas de conversões em comparação ao CeO<sub>2</sub> comercial e uma seletividade acima de 97% para nitrosobenzeno.

No mesmo ano, Carreño *et al.* (2018)<sup>14</sup> propuseram o desenvolvimento de um catalisador em fase sólida de LiNbO<sub>3</sub> por combustão induzida por micro-ondas, uma metodologia rápida, limpa e viável. A conversão da anilina e a seletividade aos produtos, neste estudo, foram dependentes das condições reacionais empregadas, em específico, a natureza do solvente, do catalisador e do volume de agente oxidante. Desse modo, o método de síntese mostrou-se promissor, promovendo economia de tempo e energia frente aos métodos de combustão convencionais.

Um composto de coordenação polimérico inédito baseado no ligante 1,2,3- triazol tetramérico contendo cobre (II) obtidos através da reação “click chemistry”<sup>16</sup> foi aplicado no processo catalítico, demonstrando ser bastante ativo na oxidação seletiva da anilina em direção a formação de azobenzeno sob condições de reações moderadas.

Outros trabalhos mais recentes desenvolvidos pelo grupo, são relatados na literatura científica.<sup>10,15</sup> Cabe ressaltar que, estes além de serem bastante ativos na conversão da anilina, sendo alcançados 100% de conversão, direcionaram para a formação seletiva do azoxibenzeno, um produto de alto valor agregado que apresenta uma ampla gama de aplicações em processos industriais.

Diante dos trabalhos aqui expostos, nota-se que são poucos os relatos de estudos acerca da utilização dos polioxometalatos em reações de oxidação da anilina, em especial, a classe de polioxoniobatos. Dando continuidade a uma das linhas de pesquisa desenvolvidas por nosso grupo, busca-se neste estudo a aplicação, portanto, de catalisadores a base de polioxoniobatos para obtenção seletiva de nitrosobenzeno via oxidação da anilina.

### **3.5 Emprego de ferramentas quimiométricas no estudo multivariado para otimização das condições reacionais do processo catalítico**

#### ***3.5.1 Planejamento fatorial fracionário – Triagem das variáveis***

As ferramentas quimiométricas têm sido amplamente empregadas em procedimentos de análise de dados de sistemas químicos, com aplicabilidade tanto à nível de laboratórios de pesquisas quanto no meio industrial.<sup>17,18,31</sup> Com o intuito de um melhor e mais profundo entendimento dos sistemas químicos propostos, usou-se um estudo multivariado neste trabalho.

Uma das motivações e vantagens em sua utilização, consiste na otimização de um processo industrial e/ou químico, a qual pode levar a seu melhoramento, proporcionando a obtenção do seu máximo aproveitamento.<sup>31</sup>

Todavia, na investigação de um sistema químico, os experimentos são conduzidos para obtenção de uma resposta de acordo com os objetivos preestabelecidos. Portanto, o planejamento desses experimentos representa uma etapa crucial no desenvolvimento e execução de uma pesquisa científica, sendo um dos principais parâmetros a serem observados na eventual solução do problema que inicialmente motivou o experimento.<sup>18</sup>

Geralmente, nos experimentos de um processo catalítico, duas ou mais variáveis (fatores) podem influenciar na resposta a qual está sob investigação.<sup>17,18,31</sup> Nesse contexto, os

planejamentos fatoriais representam uma poderosa ferramenta para investigar este tipo de problema.

As condições reacionais empregadas nos ensaios catalíticos tais como: tipo de catalisador; volume de agente oxidante - peróxido de hidrogênio; tempo de reação, temperatura do meio reacional e solvente, objetos de estudo deste trabalho, podem ser analisadas de forma multivariada e fornecer informações relevantes acerca do sistema quando processadas na forma de vetores e matrizes.<sup>18</sup>

Dessa forma, como a priori não conhecemos todos os fatores que afetam significativamente a resposta do sistema reacional, o uso das ferramentas quimiométricas podem desse tornar uma valiosa metodologia para a tomada de decisão em processos catalíticos, eximindo do erro em se descartar ou não considerar variáveis que poderiam ser significativas no sistema em estudo e assim contribuir positivamente para a área catalítica, na qual ainda são poucos os relatos de estudos que as empregam.

Inicialmente, uma experimentação de triagem é aplicada com o interesse em se determinar as variáveis experimentais e/ou as interações entre as variáveis que possuem influência significativa sobre as diferentes respostas de interesse.<sup>17,18</sup> Possibilitando a avaliação da metodologia experimental empregada e posterior fixação das variáveis não significativas na faixa de condições trabalhadas, caso se aplique.

Nesta etapa do estudo multivariado, dois tipos de planejamentos fatoriais podem ser aplicados: os completos ou os fracionários.

O planejamento fatorial fracionário ( $2^{k-b}$ ) possui como principal vantagem frente a um planejamento fatorial completo ( $2^k$ ) - em que  $k$  é o número de variáveis e  $b$  o tamanho da fração - o emprego de um número menor de experimentos no qual é possível obter informações dos efeitos mais importantes e retirar as mesmas conclusões caso fosse realizado um fatorial completo.<sup>18</sup>

Para sua construção, utiliza-se um planejamento fatorial completo<sup>18</sup>, como exemplo, um planejamento fatorial completo  $2^5$  corresponderá a um planejamento fatorial fracionário  $2^{5-1}$  com metade do número de experimentos, ou seja, para o exemplo supracitado, enquanto seriam necessários a execução de 32 experimentos, são necessários apenas 16. Sendo assim,

adotou-se este tipo de configuração nos experimentos que foram conduzidos, devido as características intrínsecas aqui apresentadas.

Com a finalidade de obtenção de um modelo de planejamento de triagem razoável e para averiguar se há falta de ajuste dele, normalmente, são incluídos experimentos no centro do planejamento (nível zero). Deste modo, é possível avaliar a significância dos efeitos ou contraste destes planejamentos fatoriais (completos ou fracionários) e evitar e/ou minimizar, o risco de se perder a relação não linear entre os intervalos.<sup>18</sup>

A significância dos efeitos dos planejamentos fatoriais fracionários, podem ser avaliados matematicamente e estatisticamente através de diferentes métodos, conforme relatados na literatura científica, a saber: análise de variância (ANOVA), o gráfico de probabilidade normal (distribuição normal) e a comparação de efeitos com uma medida independente da variabilidade.<sup>18</sup> Neste trabalho, as avaliações de significância para a decisão estatística, foram realizadas empregando o teste t (distribuição de Student), através do valor p.

### ***3.5.2 Metodologia de superfície de resposta: otimização das condições experimentais relativas à conversão da anilina em fase líquida***

Após o estudo de triagem através do planejamento fatorial fracionário, que consistiu na avaliação das variáveis, com o intuito de se observar e obter as variáveis experimentais bem como suas interações que possuíram influência significativa sobre a resposta do sistema químico, neste caso, a conversão da anilina em ensaios conduzidos na presença de catalisadores, o próximo passo consiste na seleção das variáveis e suas interações com significância na resposta almejada e aplicação de uma metodologia de análise de superfície de resposta para otimização do sistema químico.

Através de um modelamento matemático empírico que se baseia no emprego de funções polinomiais de 1º grau e/ou de 2º grau que descrevem o sistema, é possível avaliar o sistema até sua otimização.<sup>18</sup>

Neste trabalho empregou-se um planejamento fatorial do tipo Doehlert para ajustar o modelo quadrático, que proporcionou obter boas estimativas dos coeficientes, exigindo poucos experimentos - o que é de suma importância para os processos catalíticos- fornecendo condições de avaliação dos mesmos e do modelo, ou seja, da regressão e da falta de ajuste.

A Matriz Doehlert vem sendo empregada como uma alternativa bastante atrativa e útil na avaliação do modelo em comparação ao planejamento do tipo composto central, por consistir em um menor número de experimentos e permitir a avaliação da influência dos fatores mais pronunciados em um número maior de pontos do espaço estudado. Uma importante característica desta matriz é a possibilidade de testar as variáveis em diferentes números de níveis.<sup>17,18,31</sup>

### **3.5.3 Planilhas eletrônicas em planejamentos experimentais**

Planilhas eletrônicas para o cálculo dos contrastes para o Planejamento Fatorial Fracionário do tipo  $2^{k-1}$ , Planejamento Fatorial Completo e otimização empregando Metodologias de Superfície de Respostas (MSR) foram elaboradas no software Excel da Microsoft Office 2003 de autoria de TEÓFILO e cols. (2006)<sup>18</sup> e empregadas neste estudo. Segundo o autor, estes cálculos foram validados através dos softwares Matlab 6.5 e Statistica 6.0 e estão disponíveis no web site do Laboratório de Quimiometria Teórica e Aplicada do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

Para as estimativas dos erros na etapa de triagem, foram empregados experimentos no ponto central e para a etapa de otimização utilizou-se o planejamento fatorial do tipo Doehlert, que se baseia na metodologia de superfície de resposta. Os coeficientes foram obtidos através da manipulação e tratamento da matriz contendo as variáveis codificadas e o vetor  $y$  (resposta) almejada, através da aplicação do método dos quadrados mínimos, e o modelo foi avaliado através da análise de variância (ANOVA), permitindo extrair conclusões sobre a região ótima de trabalho após sua validação.<sup>18</sup>

Dessa forma, a variação total da resposta é definida pela soma de dois componentes: a soma quadrática da regressão ( $SQ_{\text{regr}}$ ) e a soma quadrática dos resíduos ( $SQ_{\text{res}}$ ). A **Tabela 2**, demonstra as equações para a avaliação do modelo.

**Tabela 2** - Análise de variância para regressão múltipla.

<i>Fonte de variação</i>	<i>SQ</i>	<i>Nº de graus de liberdade</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>
<i>Regressão</i>	$SQ_{\text{regr}}$	p-1	$MQ_{\text{regr}}$	$MQ_{\text{regr}}/MQ_{\text{res}}$
<i>Resíduos</i>	$SQ_{\text{res}}$	n-p	$MQ_{\text{res}}$	
<i>Falta de ajuste</i>	$SQ_{\text{faj}}$	m-p	$MQ_{\text{faj}}$	$MQ_{\text{faj}}/MQ_{\text{ep}}$
<i>Erro puro</i>	$SQ_{\text{ep}}$	n-m	$MQ_{\text{ep}}$	
<i>Total</i>	$SQ_{\text{total}}$	n-1		

Fonte: Adaptado <sup>18</sup>.

Em que,

p = número de parâmetros (coeficientes) do modelo, n = número total de observações (ensaios), m = número total de níveis do planejamento.

A divisão da soma quadrática de cada fonte de variação pelo seu respectivo número de grau de liberdade fornece a média quadrática (MQ).<sup>18</sup>

O teste F (distribuição de Fisher), aqui, é empregado para comparar duas fontes de variação entre si. Por exemplo, para averiguar tal ocorrência, toma-se como parâmetro estatístico o valor de  $F_{\text{calculado}}$  com o respectivo valor de  $F_{\text{tabelado}}$ , de acordo com o número de graus de liberdade.<sup>18</sup> Desse modo, podemos avaliar se o modelo apresenta uma boa regressão ou uma falta de ajuste, através das seguintes fórmulas:

$$F_{\text{cal}} = \frac{MQ_{\text{reg}}}{MQ_{\text{res}}} > F_{\text{tab}}, \text{ o modelo pode ser empregado para prever as condições ótimas.}$$

$$F_{\text{cal}} = \frac{MQ_{\text{faj}}}{MQ_{\text{ep}}} < F_{\text{tab}}, \text{ o modelo não apresenta falta de ajuste.}$$

Portanto, um modelo que apresente uma adequada condição estatística aplicada ao comportamento do sistema químico e pode ser utilizado para fazer previsões das condições reacionais (variáveis) que influenciam positivamente (maximização) da resposta almejada, necessita possuir uma regressão significativa e uma falta de ajuste não significativa. Decorre disso que, a variação em torno da média é descrita pela equação de regressão e que os resíduos sejam decorrentes do erro experimental e não intimamente relacionada a falta de ajuste, que está relacionada ao modelo.<sup>18,31</sup>



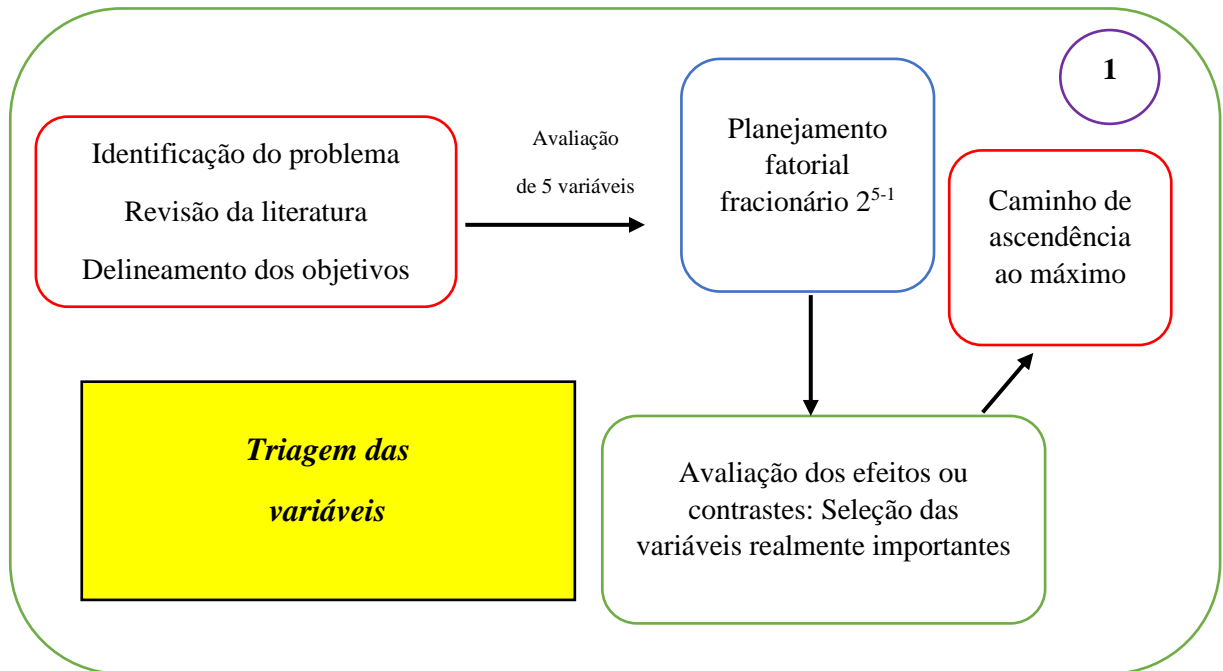
Outro parâmetro que pode ser avaliado para explicar a variação em torno da média pela regressão é o valor do coeficiente de variação  $R^2$ , quanto mais próximo de 1 este valor estiver, melhor estará o ajuste do modelo.

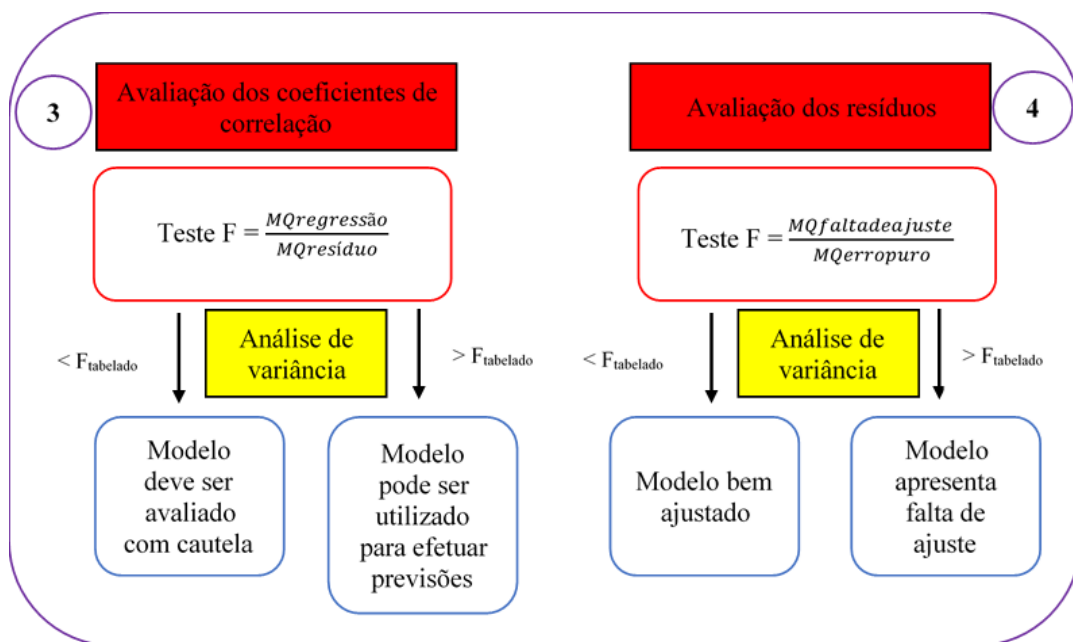
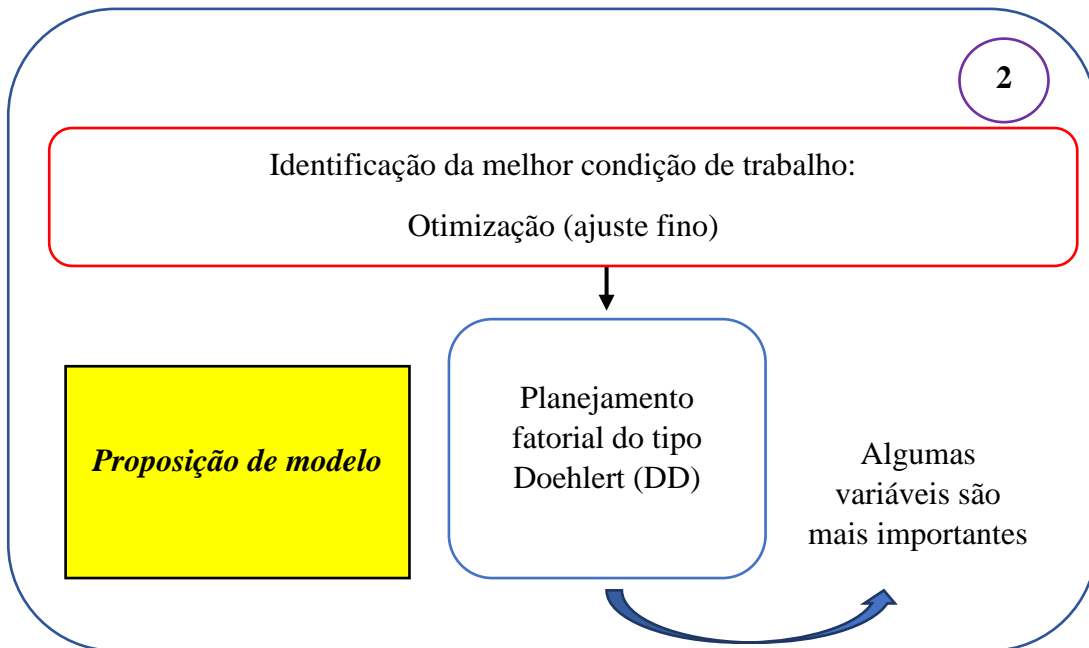
$$R^2 = \frac{SQ_{res}}{SQ_{total}}$$

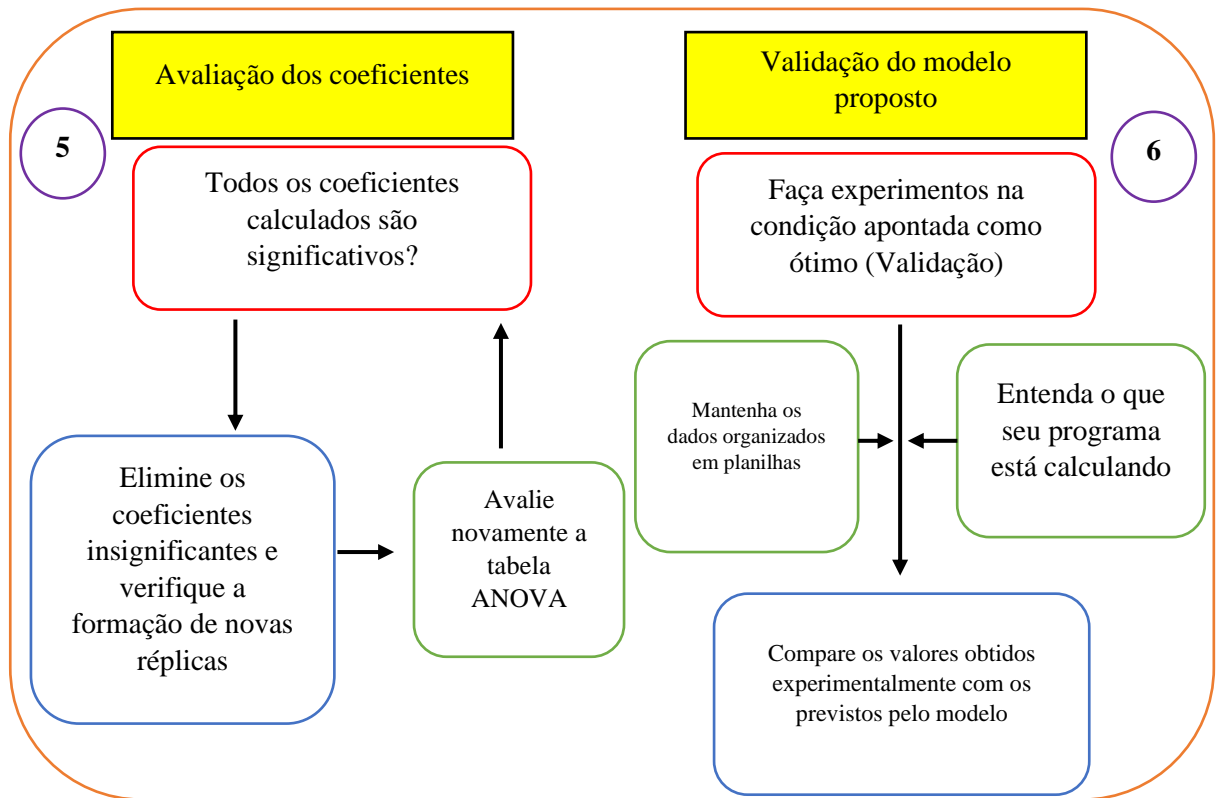
Por fim, de posse dos coeficientes de regressão significativos para o modelo calculado, a Metodologia de Superfície de Resposta é aplicada para análise das condições ótimas de trabalho do sistema químico através da inspeção da superfície de resposta,<sup>18,31</sup> determinando os respectivos valores das variáveis que direcionam para a maximização da resposta do sistema químico em estudo.

Diante das ferramentas quimiométricas aqui explanadas, neste trabalho foi empregada a seguinte estratégia, conforme o fluxograma da **Figura 8**, para o procedimento de realização e interpretação do planejamento experimental.

**Figura 8** - Estratégia composta por 6 etapas para a realização e interpretação correta do planejamento experimental proposto.







Fonte: Adaptado<sup>17</sup>

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Equipamentos utilizados na parte experimental

A **Tabela 3** apresenta todos os equipamentos e suas respectivas especificações que foram empregados na realização da parte experimental do presente estudo.

**Tabela 3** - Especificação dos equipamentos utilizados na parte experimental.

<i>Equipamento</i>	<i>Marca</i>	<i>Modelo</i>
Balança analítica	Shimadzu	AX200
Chapa de aquecimento/agitação	IKA	C-MAG HS7
Centrífuga de tubos Falcon	Fanem	206 BL
Cromatógrafo gasoso com detector por ionização de chama (CG-FID)	Variant	CP3380
Difratômetro de pó de Raios-X (DRX)	Shimadzu	XRD 6000
Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (METAR)	Tecnai	G2 F20
Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEVEC)	JEOL JSM	6701F
Espectrômetro de Raios-X com Dispersão de Energia (EDX)	Gatan	-
Espectrofotômetro de Absorção Atômica (AAS)	PerkinElmer	PinAAcle 900T
Espectrômetro de Refletância Difusa (DRS)	Varian	Cary 5G
Espectrofotômetro de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	PerkinElmer	Spectrum 1000
Espectrômetro de Massas	Balzers	Quadstar 422

Fonte: O autor, 2022.

### 4.2 Nomenclatura e cedência dos catalisadores

Os materiais sintetizados pela rota de coprecipitação com tratamento hidrotérmico assistido por irradiação de micro-ondas, estão apresentados na **Tabela 4**. Suas respectivas nomenclaturas foram oriundas dos tempos e temperaturas empregados no método de síntese.

O processo de síntese e as caracterizações físico-químicas (DRX, METAR, MEVEC, EDS, AAS, FTIR) dos catalisadores, foram realizadas pelo professor Dr. André Esteves Nogueira, do Departamento de Química, do Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, da Universidade Federal de Ouro Preto em colaboração com pesquisadores da Universidade Federal de São Carlos e da Embrapa Instrumentação, e foram gentilmente cedidas ao nosso grupo de pesquisa.

**Tabela 4** - Abreviação, fórmula química e nomenclatura dos materiais.

<i>Abreviação</i>	<i>Fórmula química</i>
Cu_Nb <sub>6</sub> O <sub>19</sub>	Na <sub>7</sub> (H <sub>3</sub> O) Nb <sub>6</sub> O <sub>19</sub> .14 H <sub>2</sub> O
<i>Nomenclatura</i>	
Cu_Nb <sub>6</sub> O <sub>19</sub> _30min_80°C	
Cu_Nb <sub>6</sub> O <sub>19</sub> _30min_100°C	
Cu_Nb <sub>6</sub> O <sub>19</sub> _10min_150°C	
Cu_Nb <sub>6</sub> O <sub>19</sub> _20min_150°C	
Cu_Nb <sub>6</sub> O <sub>19</sub> _30min_150°C	

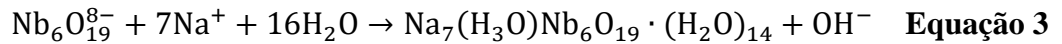
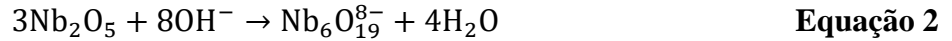
Fonte: O autor, 2022.

### 4.3 Síntese do polioxoniobato (Na<sub>7</sub>(H<sub>3</sub>O) Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub>.14 H<sub>2</sub>O)

O método de coprecipitação (**Figura 9A**), empregado na síntese dos polioxoniobatos, é uma técnica muito utilizada no desenvolvimento de novos materiais, proporcionando a obtenção de bons rendimentos destes.

No caso dos presentes materiais aqui reportados, a etapa inicial da síntese partiu dos precursores, sais de oxalato amoniacal de nióbio (NH<sub>4</sub>[NbO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]. x (H<sub>2</sub>O) n) e nitrato de cobre trihidratado (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O), tendo como agente precipitante uma solução de hidróxido de sódio (NaOH). Inicialmente, foram pesados em uma balança analítica, 14 g de oxalato amoniacal de nióbio e 4,74 g de nitrato de cobre (II). Posteriormente, as respectivas soluções dos sais foram adicionadas a um meio contendo 200 mL de água destilada e a solução foi aquecida em uma chapa de aquecimento, mantendo-se a temperatura controlada em 80 °C sob agitação constante até a dissolução completa dos precursores. Por fim, a esta solução foram adicionados o agente precipitante – 50 mL da solução de NaOH (1mol.L<sup>-1</sup>) – sendo o pH do meio corrigido para pH 14 pela adição de NaOH (5 mol. L<sup>-1</sup>).

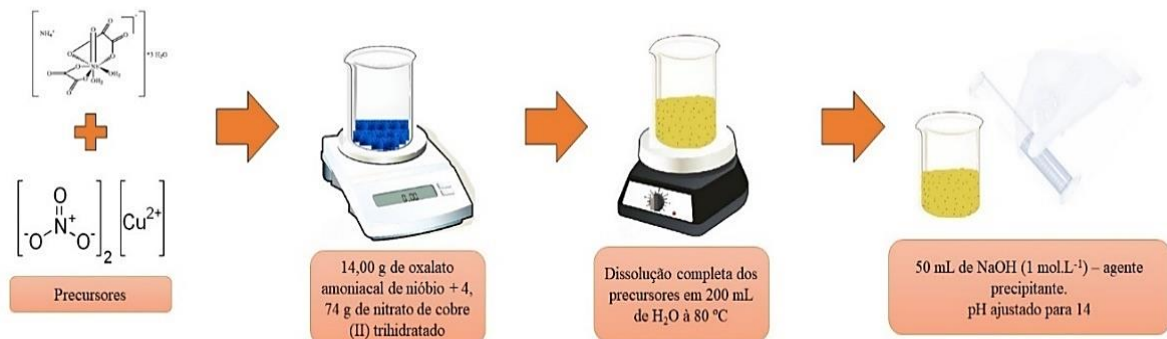
Como almejado, houve a formação do precipitado  $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{14}$ , conforme as Equações 2 e 3:



Posteriormente, o precipitado formado na etapa anterior, foi transferido para uma cápsula de politetrafluoroetileno de 100 mL em um reator de micro-ondas. As temperaturas utilizadas no tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas (**Figura 9B**) foram 80 e 100 °C por 30 minutos e 150 °C por 10, 20 e 30 minutos. Após o tratamento, a solução foi resfriada à temperatura ambiente, centrifugada, lavada com água destilada e seca em estufa a 60 °C por 12 horas. É importante salientar, que o tratamento hidrotérmico assistido por irradiação micro-ondas tem despertado grande interesse no meio acadêmico, devido as suas características intrínsecas, tais como curto tempo de reação e aquecimento volumétrico rápido, com emprego de condições de temperaturas mais brandas. Em alguns estudos reportados na literatura, ficou demonstrado que as reações assistidas por irradiação na região das micro-ondas são aceleradas entre 10 e 1000 vezes em relação aos métodos hidrotérmicos convencionais, incentivando assim a escolha desta metodologia neste trabalho.

**Figura 9** - Representação esquemática do método de síntese de coprecipitação (A) e tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas (B).

#### A) Método de coprecipitação



## B) Método hidrotérmico assistido por micro-ondas



Fonte: O autor, 2022.

## 4.4 Caracterizações físico-químicas dos catalisadores

Especialmente dentro da catálise heterogênea, as caracterizações físico-químicas dos catalisadores são de suma importância para podermos explicar e prever algumas das principais propriedades destes materiais como atividade, seletividade e estabilidade.

### 4.4.1 Composição química

Após a obtenção dos materiais pela rota de síntese proposta, torna-se necessário o conhecimento de sua composição química, para se avaliar a eficácia da metodologia empregada e até mesmo a pureza do material obtido. Existem diversos métodos aplicados com essa finalidade, que vão desde a aplicação de métodos clássicos (marcha elementar da análise) até técnicas mais sofisticadas e modernas (Fluorescência de Raios-X, Absorção Atômica, Espectrometria de Massas, Espectroscopia de Raios-X de Dispersão de Energia). Cabe ressaltar, que essas técnicas nos fornecem uma composição média, mas não indicam como as partículas estão distribuídas na superfície e no interior dos catalisadores.<sup>4-6</sup>

- *Espectroscopia de Raios-X de dispersão de energia (EDS)*

As composições atômicas semiquantitativas foram determinadas através das análises empregando-se a técnica de espectroscopia de Raios-X de dispersão de energia (acessório

Gatan EDS acoplado ao Microscópio Eletrônico de Transmissão de Alta Resolução-HRTEM). A técnica consiste na comparação entre o comprimento de onda da radiação eletromagnética incidido na amostra e no comprimento de onda emitido pelo equipamento resultante da interação da radiação e a estrutura atômica dos elementos.

- *Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)*

A composição do teor de cobre dos catalisadores sintetizados à 150°C e nos tempos de tratamento hidrotermal de 10, 20 e 30 minutos foi determinada através da técnica de espectroscopia de absorção atômica empregando-se um espectrofotômetro de absorção atômica (AAS) da marca PerkinElmer, modelo PinAAcle 900T.

#### **4.4.2 Natureza e estrutura dos compostos químicos**

Tendo-se o conhecimento da composição química dos elementos constituintes dos materiais, o próximo passo, baseia-se na determinação da natureza e estrutura cristalina.

Adotando-se que nossos materiais são cristalinos, para a determinação das suas respectivas estruturas, a técnica de difração de Raios-X (método dos pós), que consiste no espalhamento de raios-X sob a superfície do material sem perda de energia, é empregada, e através dos difratogramas pode-se obter sua identificação, correlacionando os dados experimentais com os padrões reportados nas fichas cristalográficas de um banco de dados.<sup>4-6</sup> Partindo-se de materiais cristalinos, o espalhamento dos raios-X apresenta forma ordenada, seguindo sempre o mesmo padrão de difração.

- *Difração de Raios-X (DRX)*

As medidas foram obtidas com difratômetro de pó de Raios-X (XRPD) modelo Shimadzu XRD-6100. A fonte de radiação utilizada para as medidas foi a linha de emissão do cobre (Cu-K $\alpha$ ,  $\lambda = 0,15406$  nm) e a taxa de varredura empregada foi de 2°.min<sup>-1</sup> para o intervalo em 2 $\theta$  5-40°.

Outra técnica que nos pode fornecer informações a respeito da natureza química dos materiais é a espectrometria de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Através dos modos vibracionais das ligações presentes no material na presença de uma radiação na região do Infravermelho, é possível identificar os grupos químicos e correlacionar com a proposta inicial de obtenção do material.<sup>4,5</sup>



- *Espectrofotometria de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)*

Os espectros de infravermelho (FTIR) dos materiais foram obtidos com espectrofotômetro Perkin Elmer Spectrum 1000 de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com 32 varreduras e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.4.3 *Propriedades texturais*

A morfologia dos materiais sintetizados pelo método hidrotermal pode ser obtida e visualizada através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (METAR) e a Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEVEC). Já a energia de “band-gap” através da Espectrometria de Refletância Difusa (DRS).

- *Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (METAR) e a Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEVEC)*

As imagens da microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução foram obtidas com o microscópio Tecnai FEI G2 F20 para obtenção da morfologia do material catalítico. As amostras para análise foram preparadas por aplicação de uma suspensão coloidal do material sobre uma grade de cobre revestida com carbono e em seguida, foram secas em condições ambientais.

Enquanto, a Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo foi realizada em um equipamento JEOL JSM 6701F, a fim de determinar a morfologia em que o sistema se encontra.

- *Espectrometria de Refletância Difusa (DRS)*

Os espectros de refletância difusa (DRS) na região UV foram registrados entre 200 e 800 nm à temperatura ambiente usando um instrumento Varian Cary 5G operando em modo de refletância difusa e com a energia do band gap determinada pelo método Tauc.<sup>32</sup>

#### 4.4.4 *Propriedades químicas*

As propriedades químicas da superfície do catalisador, são também de grande importância. A determinação dos centros de atividade específica, ou seja, os sítios ácidos dos catalisadores, que são os principais responsáveis pelas reações de oxidação, de isomerização, craqueamento, bem como, a determinação da presença de vacâncias de oxigênio superficial, podem ser obtidas pelo método de dessorção a temperatura programada de amônia (DTP-NH<sub>3</sub>) e oxidação a temperatura programada empregando oxigênio (OTP – O<sub>2</sub>), respectivamente.<sup>4,5</sup>

A acidez de um catalisador, na realidade, baseia-se em uma série de parâmetros, que são característicos da composição e estrutura de sua superfície. A força ácida, está interligada, por exemplo, a magnitude da interação do adsorvato-adsorvente, fator que pode influenciar no número de sítios e distribuição destes sítios sob o material. A distinção entre a ocorrência dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis, também, dependem dessas interações de curto alcance.<sup>29,33,34</sup>

O fenômeno ao qual se estuda a liberação de partículas adsorvidas do processo de interação do adsorvato-adsorvente, recebe o nome de dessorção. Ao se analisar o progresso dessa liberação, espera-se determinar a temperatura a qual ocorre esse fenômeno, no qual nos fornecerá informações acerca da força desses sítios ácidos, pois quanto mais forte a acidez mais alta a temperatura de dessorção, bem como, mensurar a quantidade de sítios ácidos superficial do catalisador, já que, a quantidade de amônia dessorvida é proporcional à concentração dos centros ácidos.<sup>33,34</sup>

Analogamente, a técnica de termodessorção pode ser realizada empregando gases diferentes da amônia. Por exemplo, o emprego do gás oxigênio, é realizado com o intuito de verificar a existência de centros na superfície do catalisador capazes de se ligar com essa molécula.<sup>34</sup> Ou seja, através da oxidação a temperatura programada empregando oxigênio (OTP-O<sub>2</sub>), pode-se determinar a existência de vacâncias de oxigênio. Pois, um consumo alto de oxigênio se correlaciona a deficiência dessa molécula na superfície do catalisador em estudo.

- *Dessorção a Temperatura Programada de Amônia (DTP-NH<sub>3</sub>) e Oxidação a Temperatura Programada empregando Oxigênio (OTP-O<sub>2</sub>)*

A acidez total dos catalisadores foi determinada através da técnica de dessorção de amônia a temperatura programada (DTP-NH<sub>3</sub>).

A dessorção a temperatura programada de amônia (DTP-NH<sub>3</sub>) foi realizada em uma unidade multiuso equipada com um detector quadrupolo em linha, modelo QUADSTAR 422 (QMS 200, BALZERS). Inicialmente, 0,1 g do catalisador foi seco sob um fluxo de He a 200 °C durante 0,5 h e depois resfriado até à temperatura ambiente. Em seguida, a amostra foi reduzida sob fluxos de H<sub>2</sub> a 500 °C por 1 h e 1 h sob fluxo de He e, então resfriada até a temperatura ambiente. Finalmente, a amostra foi saturada sob fluxo de 4% de NH<sub>3</sub> por 0,5 h à temperatura ambiente e depois por 1 h sob fluxo de He. Os perfis de DTP-NH<sub>3</sub> foram obtidos entre 20 e 800 °C em fluxos de He, a temperatura aumentando linearmente a uma taxa de 20 °C. min<sup>-1</sup>.

A oxidação a temperatura programada de oxigênio (OTP-O<sub>2</sub>) foi realizada em uma unidade multiuso equipada com um detector quadrupolo em linha, modelo QUADSTAR 422 (QMS 200, BALZERS). Inicialmente, 0,1 g do catalisador foi seco com fluxos de He a 300 °C por 0,5 h e depois resfriado até à temperatura ambiente. Os perfis de OTP-O<sub>2</sub> foram obtidos entre 20 e 800 °C em fluxos de 5% de O<sub>2</sub>/He, a temperatura aumentando linearmente a uma taxa de 10 °C. min<sup>-1</sup>.

## **4.5 Estudos catalíticos**

Nesta seção serão apresentadas as metodologias empregadas para a realização dos ensaios catalíticos e para a avaliação quanto a conversão e seletividade na reação de oxidação da anilina em fase líquida empregando os polioxoniobatos.

### **4.5.1 Testes catalíticos**

Os testes foram realizados em pressão atmosférica, utilizando-se um sistema reacional composto de reatores em batelada, com temperatura reacional controlada e monitorada, sob constante agitação, em uma chapa de aquecimento e agitação (**Figura 10**). O meio reacional consistiu em quantidades pré-determinadas de solvente orgânico (volume total do meio

reacional de 5,0 mL), todos da marca SYNTH, agente oxidante ( $\text{H}_2\text{O}_2$  – 35% v/v, NEON, 1,5-22,4 mmol), catalisador (0,012 mmol) e reagente (1,1 mmol de anilina, SYNTH).

As condições reacionais (tipo de catalisador; volume de agente oxidante - peróxido de hidrogênio; tempo de reação, temperatura do meio reacional e solvente) foram avaliadas e empregou-se um estudo multivariado através da Metodologia de Superfície de Resposta para a otimização do processo catalítico, que será reportado na seção de resultados e discussões.

Terminado o tempo estipulado da reação, o meio reacional foi submetido à centrifugação (centrífuga Fanem modelo 206 BL), 3000-3200 rotações por minuto (rpm) por cinco minutos, para separação do catalisador sólido e da fase orgânica líquida. Finalmente, retirou-se uma alíquota de 100  $\mu\text{L}$  do meio e este foi diluído em acetonitrila (SYNTH) em um balão volumétrico de 5mL, sendo em seguida submetido ao monitoramento quanto à conversão do substrato e seletividade aos produtos pela técnica de Cromatografia Gasosa (CG).

**Figura 10** - Esquemática ilustrativa das etapas dos ensaios catalíticos e análise da conversão/seletividade.



Fonte: O autor, 2022.

#### 4.5.2 Instrumentação: análises cromatográficas (CG)

Cromatógrafo Gasoso (CG Variant modelo CP3380) equipado com coluna capilar Shimadzu SH-Rtx-5 (5% difenil/ 95% dimetil polisiloxano) de 30 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura, com detector de ionização em chama (FID), alocado no Laboratório de Caracterização Molecular e Espectrometria de Massas – ICEB II,

da Universidade Federal de Ouro Preto, sob coordenação dos professores Dr. Robson José de Cássia Franco Afonso e Dr. Maurício Xavier Coutrim, que disponibilizaram o equipamento para que fosse possível realizar as análises.

**Tabela 5** - Parâmetros da programação de temperatura do forno empregados no método de análise.

<i>Descrição</i>	<i>Condição</i>
Temperatura inicial	50 °C em isoterma por 4 min
Temperatura intermediária	160 °C por 2 min
Rampa de aquecimento	10 °C.min <sup>-1</sup>
Temperatura final	250 °C por 2 min
Rampa de aquecimento	10 °C.min <sup>-1</sup>

Fonte: O autor, 2022.

Portanto, pela **Tabela 5**, o método de corrida da análise, inicia-se a uma temperatura de 50 °C a qual é mantida por 4 minutos, em seguida, a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> alcança-se a temperatura de 160 °C durante 2 minutos até a temperatura de 250 °C com a mesma taxa de aquecimento e permanência (10 °C.min<sup>-1</sup>; 2 min, respectivamente), obtendo-se um método de corrida total de 28 minutos por análise. A temperatura do injetor e detector empregado foi de 280°C.

#### **4.5.3 Identificação e análise quantitativa da conversão da anilina e taxa de seletividade dos produtos**

A análise quantitativa para avaliar a atividade e seletividade dos materiais foi realizada de acordo com a metodologia mencionada na seção 4.6.1., utilizando-se o dodecano como padrão interno. Antes das análises das amostras dos ensaios propriamente ditas, foram realizadas curvas de calibração (vide **anexo I**) utilizando os respectivos padrões (anilina, nitrosobenzeno, nitrobenzeno, azobenzeno e azoxibenzeno) e o padrão interno, visando através dos cromatogramas obtidos experimentalmente, a determinação do fator de resposta para os substratos e os produtos em relação ao padrão interno (dodecano).

De posse dessas informações, os dados foram tratados e a partir das equações das retas obtidas, os cálculos de conversão (C%) e seletividade (S%) foram feitos mediante as seguintes equações (**Equação 4**), respectivamente:

$$C\% = \left( \frac{n_i - n_f}{n_i} \right) \times 100 \text{ e } S\% = \left( \frac{cn}{\sum cn} \right) \times 100 \quad \text{Equação (4)}$$

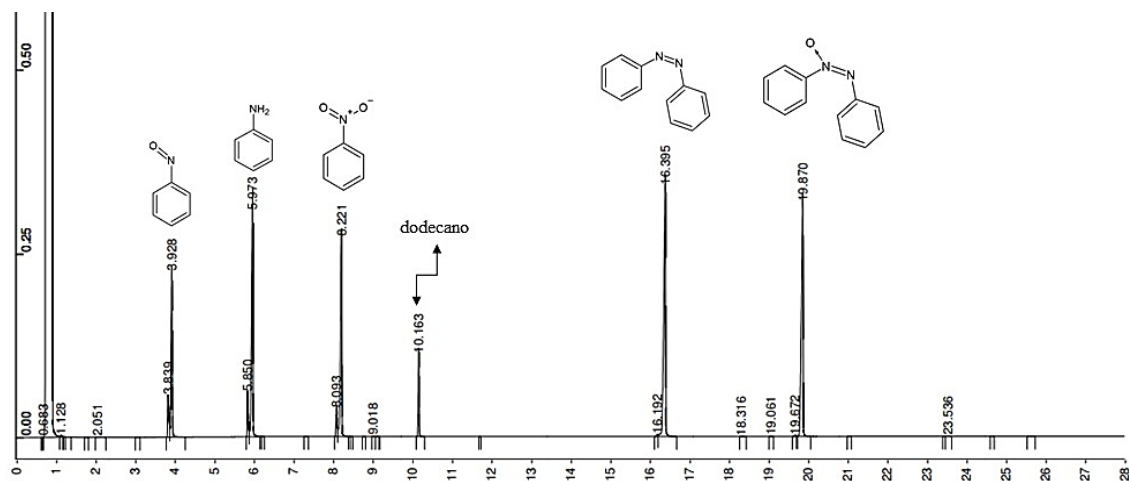
, em que  $n_i$  e  $n_f$  são o número de mols inicial e final de anilina, respectivamente,  $C_n$  é a conversão em determinado produto e  $\sum C_n$  é o somatório das conversões dos produtos identificados. Assim, a análise quantitativa foi baseada nas correlações entre as áreas do padrão interno e os demais constituintes do meio de reação e a respectiva identificação através dos tempos de retenção (**Tabela 6 e Figura 11**).

**Tabela 6** - Tempos de retenção da anilina, seus derivados e do padrão interno.

<i>Especificação do padrão</i>	<i>Tempo de retenção (min)</i>
Nitrosobenzeno	3,839 e 3,928
Anilina	5,850 e 5,973
Nitrobenzeno	8,093 e 8,221
Dodecano (Padrão Interno)	10,163
Azobenzeno	16,192 e 16,395
Azoxibenzeno	19,672 e 19,870

Fonte: O autor, 2022.

**Figura 11** - Cromatograma obtido com os respectivos tempos de reação da anilina, seus derivados e do padrão interno.



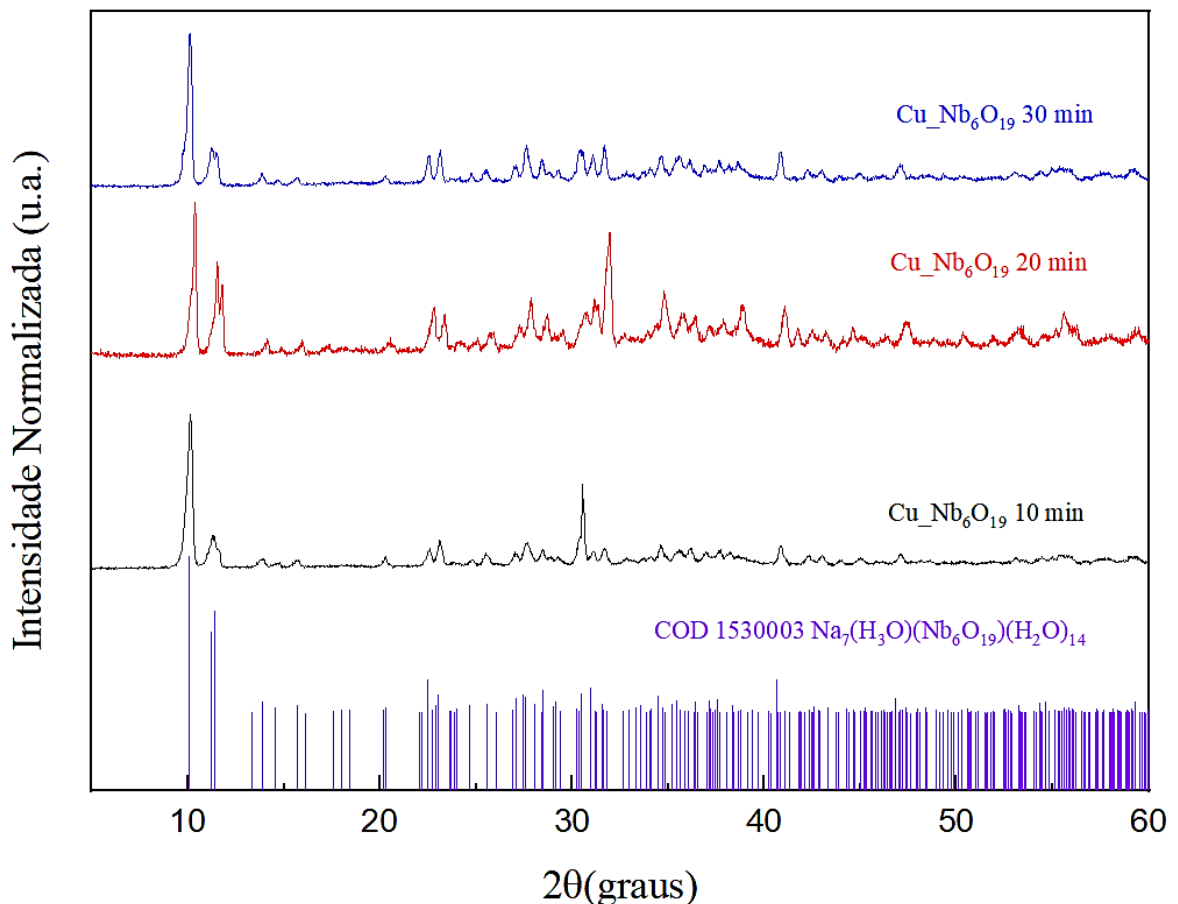
Fonte: O autor, 2022.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### ▪ Caracterizações físico-químicas dos catalisadores

Os difratogramas dos catalisadores empregando o tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas na temperatura de 150°C e em diferentes tempos de síntese (**Figura 12**) mostram que todos os catalisadores apresentam a mesma estrutura cristalina relacionada à fase ortorrômbica de niobato de sódio hidratado, com estequiometria  $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$  (COD N°: 1530003).<sup>35</sup> Além disso, nenhum pico de difração relacionado a outros compostos de nióbio, como  $\text{NaNbO}_3$  e  $\text{CuNb}_2\text{O}_6$ , pode ser observado no difratograma, indicando a ausência de fases secundárias.

**Figura 12** - Difratogramas de Raios-X dos catalisadores preparados pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas em diferentes tempos de síntese na temperatura de 150 °C. O padrão reportado na ficha cristalográfica COD 1530003.

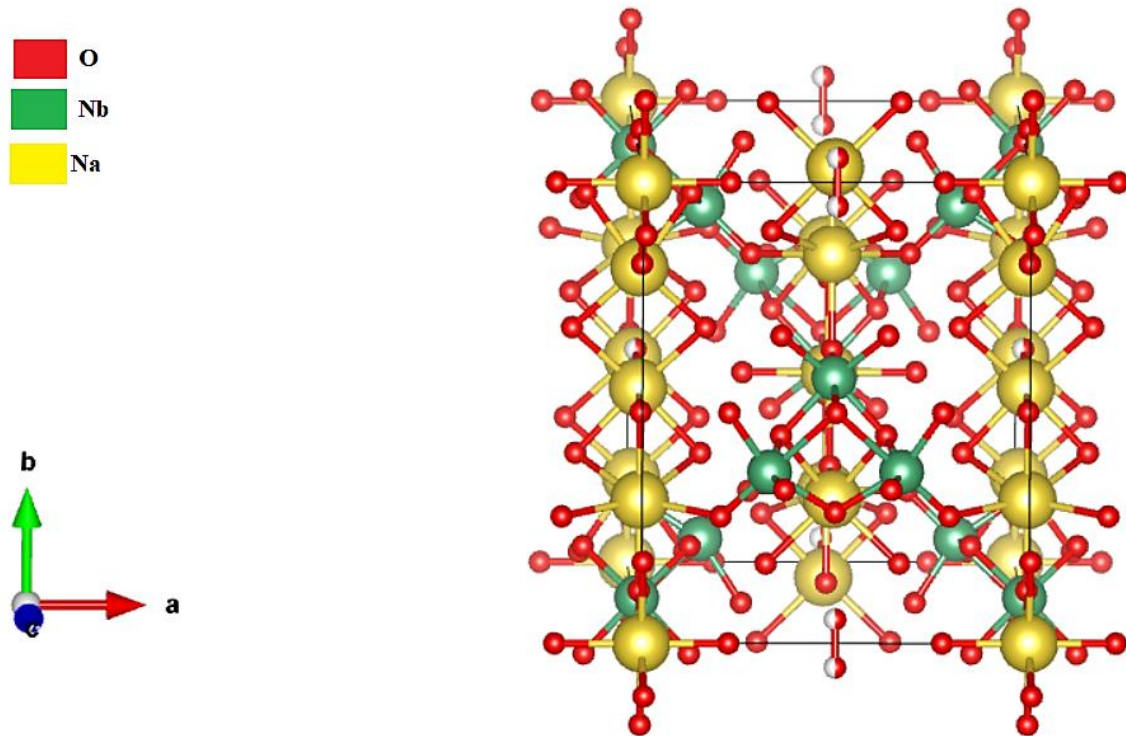


Os catalisadores conforme observados nos difratogramas da **Figura 12**, apresentaram uma estrutura cristalina relacionada à fase ortorrômbica de niobato de sódio hidratado com



estequiometria  $\text{Na}_7 (\text{H}_3\text{O}) \text{Nb}_6\text{O}_{19.14} \text{H}_2\text{O}$  (COD N°: 1530003), pertencendo ao grupo espacial  $P m n n$  (#58-3). A **Figura 13** obtida através do software VESTA,<sup>36</sup> apresenta uma visão tridimensional da estrutura cristalina evidenciando os átomos e suas respectivas ligações. Em vermelho são representados os átomos de oxigênio, em verde os átomos de nióbio e em amarelo os átomos de sódio.

**Figura 13** - Representação do arranjo cristalino da fase ortorrômbica  $\text{Na}_7 (\text{H}_3\text{O}) \text{Nb}_6\text{O}_{19.14} \text{H}_2\text{O}$ .<sup>35</sup>

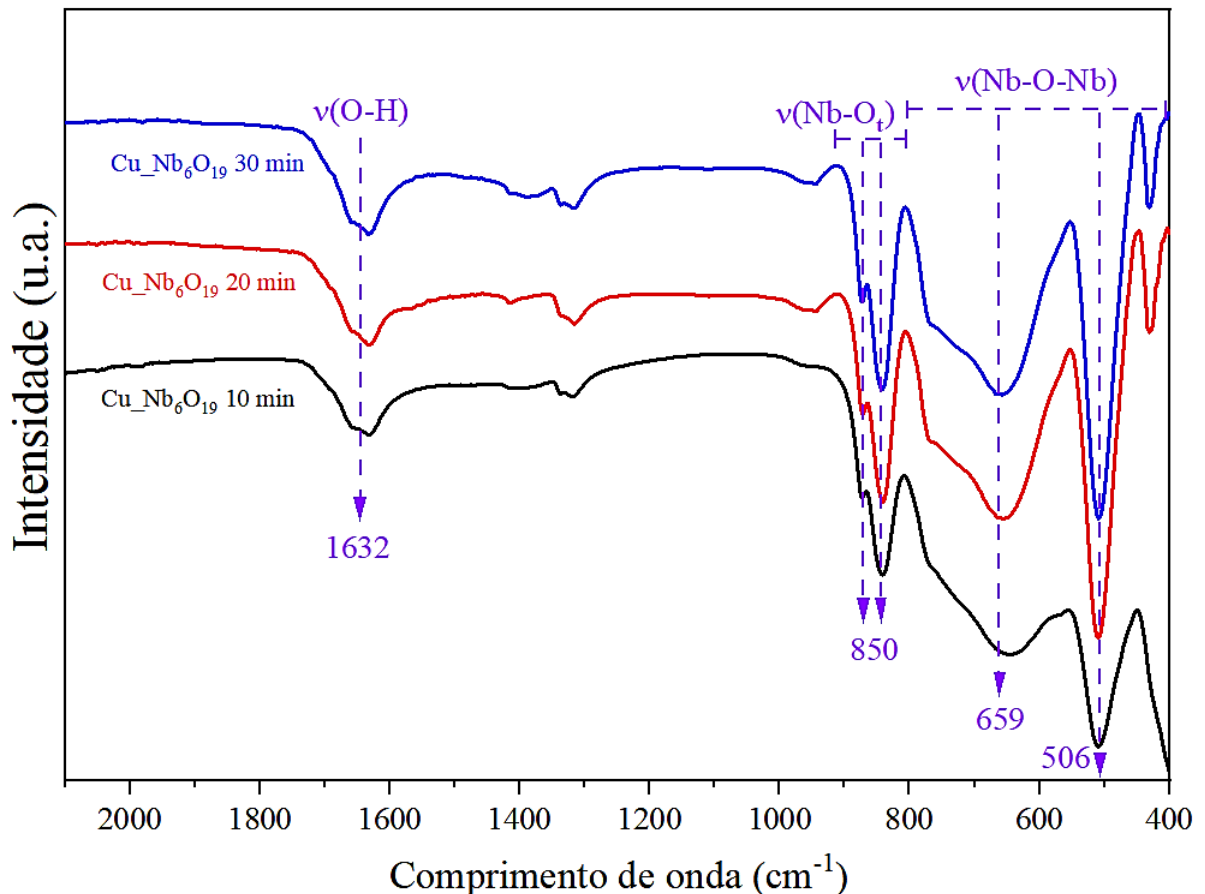


$a = 10.07200 \text{ \AA}$	$\alpha = 90.0000^\circ$
$b = 12.14800 \text{ \AA}$	$\beta = 90.0000^\circ$
$c = 12.72200 \text{ \AA}$	$\gamma = 90.0000^\circ$
$V = 1556,6 \text{ \AA}^3$	

Os espectros de FTIR dos catalisadores (**Figura 14**) mostraram seis modos de vibração entre  $400\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$  característicos da estrutura dos ânions hexaniobato  $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ . No espectro, as bandas em  $867$  e  $840 \text{ cm}^{-1}$  são atribuídas à vibração Nb-O terminal e as

bandas entre 800 e 400  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas à vibração Nb-O-Nb em ponte. Os modos de vibração em aproximadamente 840, 770, 510 e 430  $\text{cm}^{-1}$  confirmam que os catalisadores têm uma estrutura do tipo Lindqvist  $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ .<sup>37-39</sup>

**Figura 14** - Espectros de Infravermelho dos catalisadores obtidos em diferentes tempos de síntese na temperatura de 150 °C.



Cabe nesse ponto ressaltar que, no processo de síntese, em virtude do excesso de NaOH e devido à sua alta solubilidade em água, a solução presente era rica em íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{OH}^-$ . Conseqüentemente, este excesso de ânions  $\text{OH}^-$  favoreceu a formação de  $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  e inibiu a formação de outras fases mais estáveis como  $\text{NaNbO}_3$ . O tratamento térmico combinado com o excesso de  $\text{OH}^-$  torna o óxido de nióbio precipitado mais solúvel, sendo os íons  $\text{OH}^-$  adsorvidos à sua superfície devido à afinidade entre as ligações  $\text{Nb}=\text{O}$  e  $\text{O}-\text{H}$ , levando à formação da estrutura Lindqvist  $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ .

É importante também observar que, o ânion hexaniobato  $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$  do tipo Lindqvist, é formado por seis octaedros  $[\text{NbO}_6]$  que compartilham arestas. Os átomos de oxigênios são classificados de acordo com sua disposição no espaço tridimensional na estrutura cristalina

dessas unidades, a saber: um átomo central ( $O_c$ ) comum aos seis octaedros; doze átomos em ponte ( $O_b$ ) comum aos dois octaedros e seis átomos terminais ( $O_t$ ) ligados a um único átomo de nióbio, totalizando, dessa forma, os 19 átomos presentes na estrutura cristalina. Portanto, é de se esperar que, devido a essas diferentes disposições espaciais, ocorra diferentes modos de vibrações no espectro de Infravermelho, conforme apresentados na **Figura 14**. Os modos vibracionais para a estrutura idealizada do ânion hexaniobato são destacados na **Tabela 7**.

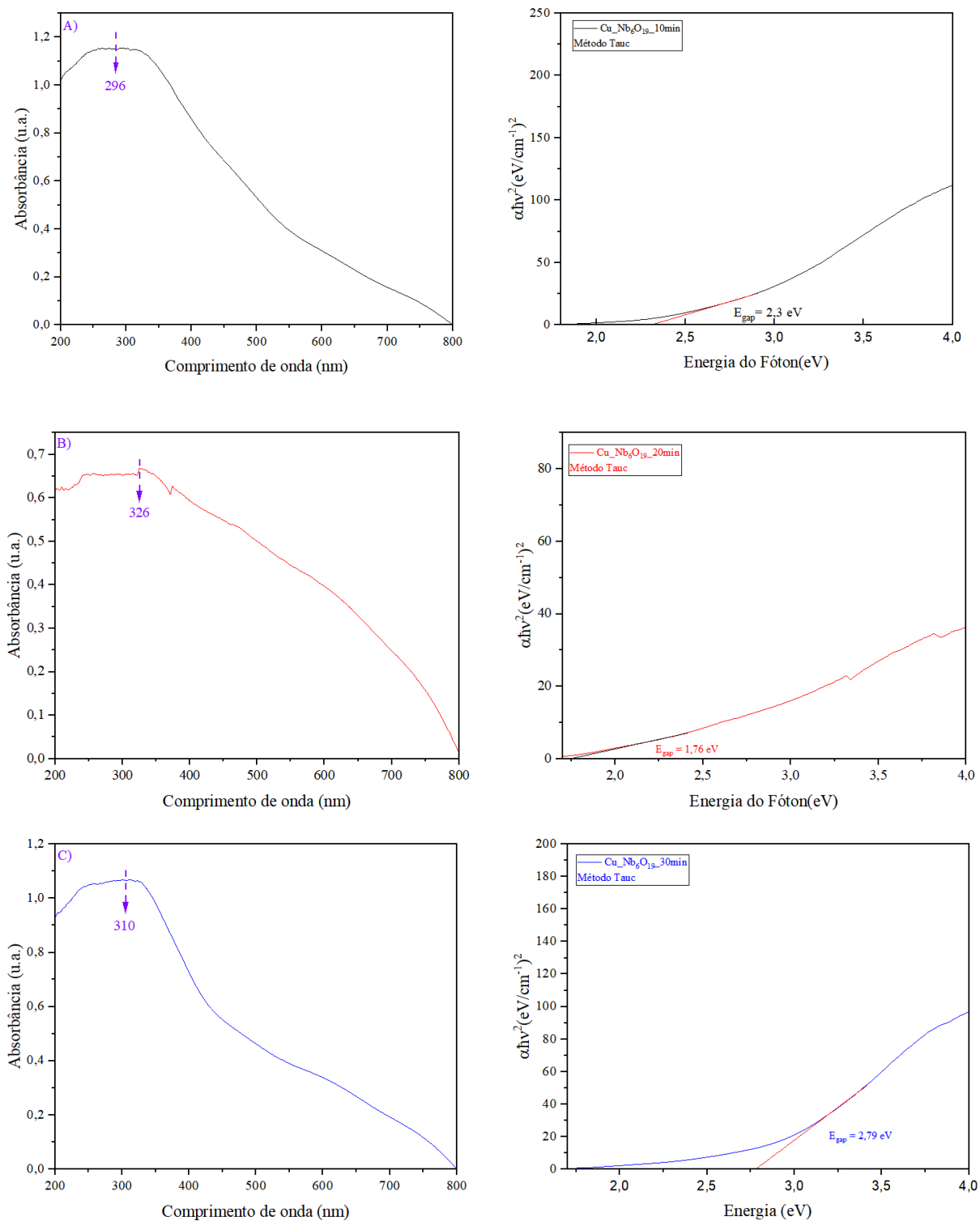
**Tabela 7** - Modos vibracionais no espectro de FTIR para a estrutura do tipo Lindqvist do ânion hexaniobato.<sup>37-39</sup>

<i>Modo vibracional</i>	<i>Número de onda (<math>cm^{-1}</math>)</i>	<i>Intensidade</i>
$\nu Nb-O_t$	860	Muito forte
$\nu Nb-O_b$	700	Muito forte
$\nu Nb-O_b$	532	Forte
$\nu Nb-O_c$	420	Forte
$\delta O_b-Nb-O_t$	320	Fraco
$\delta O_b-Nb-O_b$	225	Fraco

A **Figura 15** mostra os espectros de absorção na região do UV-Vis obtidos através da técnica de espectrometria de refletância difusa (DRS) com o intuito de avaliar as propriedades ópticas dos catalisadores sintetizados à 150°C e nos tempos de síntese de 10, 20 e 30 minutos. Os respectivos espectros foram plotados, convertendo-se os valores de refletância em absorbância, sendo possível interpretar as bandas de absorção presentes nos catalisadores.

A obtenção das energias de “band gap” ( $E_{gap}$ ) ocorreu através do emprego do método proposto por Wood e Tauc.<sup>32</sup> Neste, as  $E_{gap}$  foram estimadas a partir da extrapolação da porção linear do gráfico da função de Kubelka-Munk<sup>32</sup> versus a energia do fóton, cuja constante “n” assumiu o valor de ( $1/2$ ) sendo correspondentes as transições eletrônicas diretamente permitidas. Os valores de energia estimados para os catalisadores são demonstrados juntos aos espectros de UV-Vis.

**Figura 15** - Espectros UV-Vis dos catalisadores sintetizados à 150°C e nos tempos de síntese de (A) 10 minutos, (B) 20 minutos e (C) 30 minutos. Valores das energias de gap obtidas pelo método Tauc.



Conforme disposto na **Figura 15**, observa-se que os catalisadores apresentaram uma banda de comprimento de absorção máxima centrada em torno de 300 nm, corroborando com os dados reportados na literatura. Essa banda de absorção pode ser atribuída a transferência de carga  $O \rightarrow Nb$ .<sup>37,38</sup> Os catalisadores apresentaram um “band gap” 1,8-2,8 eV (**Tabela 8**) e a diferença de energia entre os catalisadores está de acordo com a literatura. Essa variação de acordo com o tempo de tratamento pode ser devido à distorção induzida por estresse na estrutura cristalina e pela quantidade de cobre presente na rede.

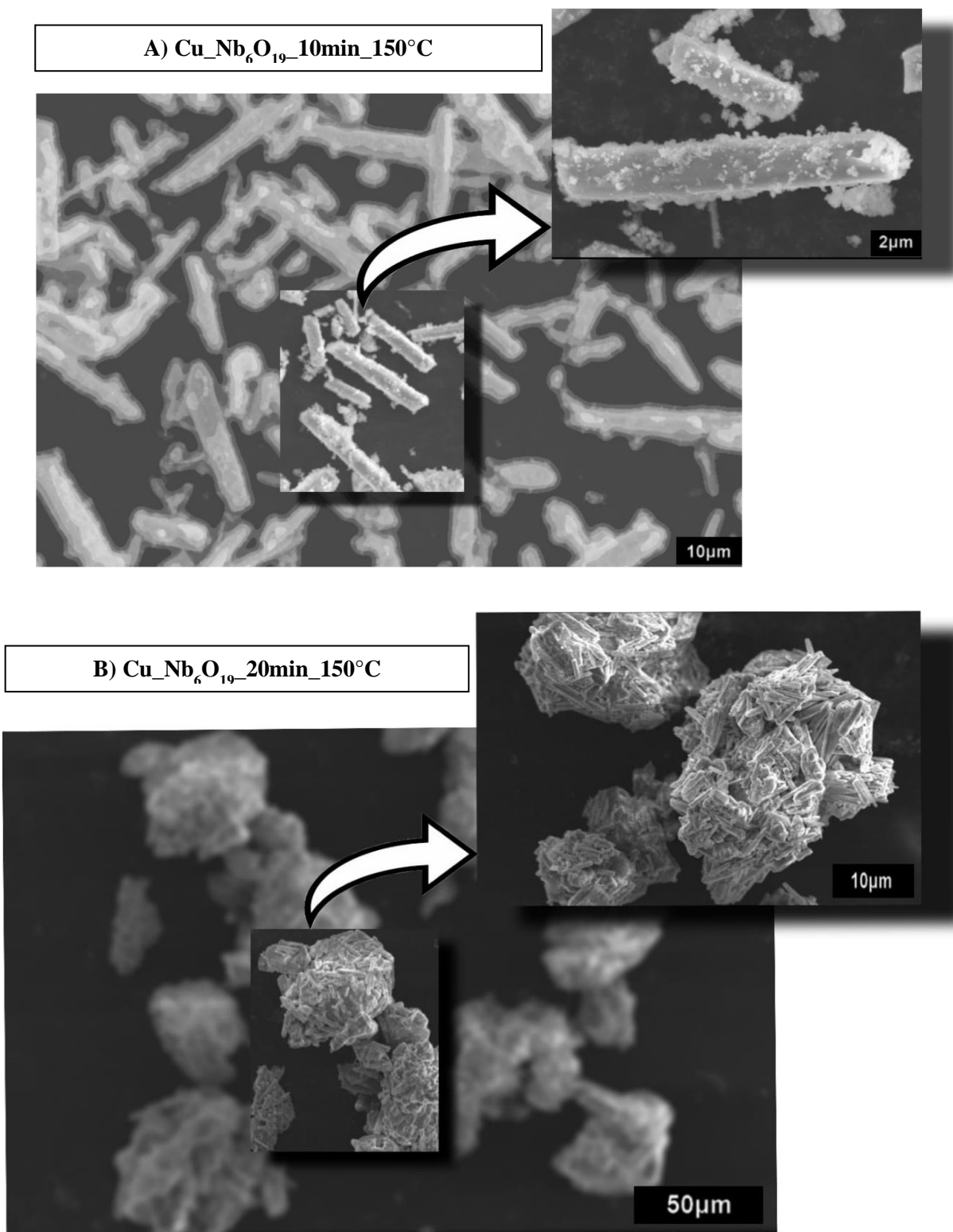
**Tabela 8** - Valores de energia do gap, comprimento de onda de absorção e porcentagem de cobre nos catalisadores sintetizados tratados em tempos de síntese diferentes e temperatura de 150°C.

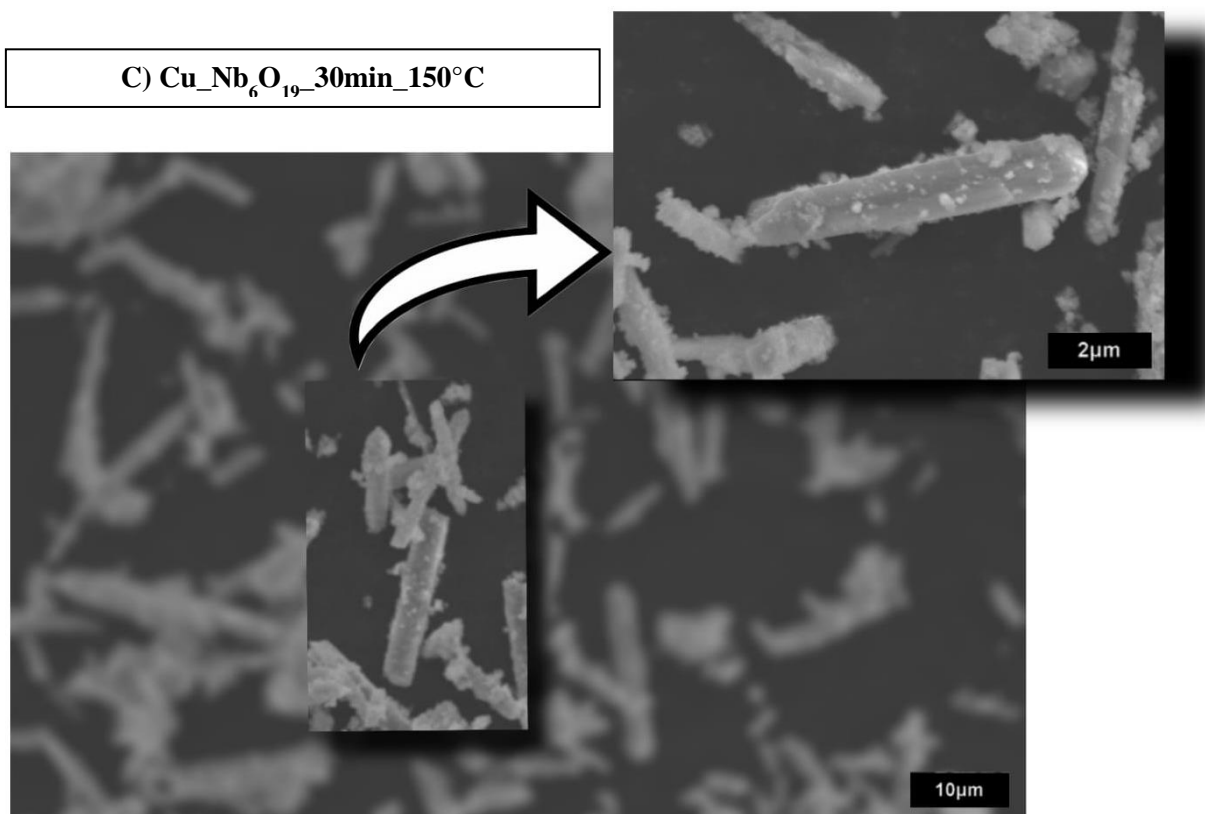
<i>Catalisador</i>	<i>Band gap (eV)</i>	<i>Comprimento de onda de absorção (nm)</i>	<i>%Cu</i>
Cu_Nb <sub>6</sub> O <sub>19</sub> _10min_150°C	2,3	296	11,9
Cu_Nb <sub>6</sub> O <sub>19</sub> _20min_150°C	1,8	326	7,0
Cu_Nb <sub>6</sub> O <sub>19</sub> _30min_150°C	2,8	310	11,8

O teor de cobre dos catalisadores sintetizados à 150°C e nos tempos de tratamento hidrotérmico de 10, 20 e 30 minutos, apresentados na **Tabela 8**, foi determinado através da técnica de espectrometria de absorção atômica. Dentre os catalisadores, o obtido através da síntese a 20 minutos, apresentou o menor teor (7,0 %).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi usada para verificar a morfologia dos catalisadores sintetizados (**Figura 16**). A micrografia para todos os catalisadores mostra a formação de partículas em forma de bastão com nanopartículas depositadas em sua superfície e nenhuma diferença significativa na morfologia pode ser vista entre elas. Isso indica que a variação do tempo de cristalização no processo hidrotérmico assistido por micro-ondas não afetou a morfologia dos catalisadores.

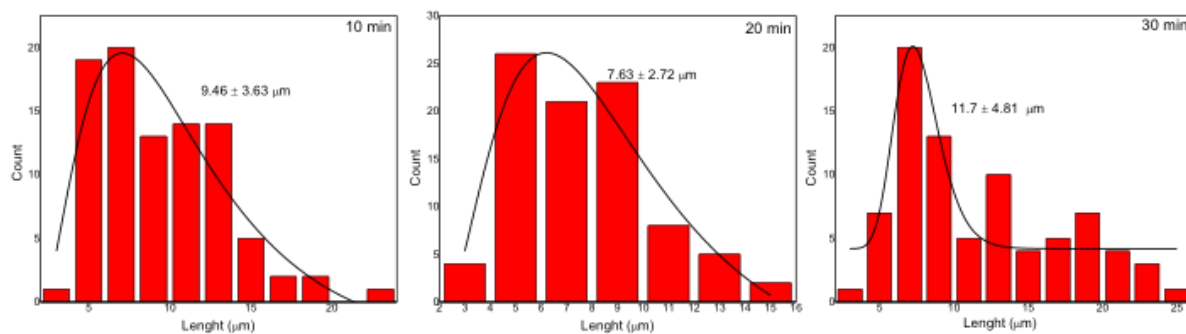
**Figura 16** - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos catalisadores sintetizados a 150 °C em diferentes tempos de síntese (A) 10 minutos, (B) 20 minutos e (C) 30 minutos.





As partículas, aqui, sintetizadas apresentaram comprimento médio entre 7,6 e 11,7  $\mu\text{m}$ , conforme **Tabela 9** e **Figura 17**.

**Figura 17** - Distribuição do comprimento médio das partículas sintetizadas.

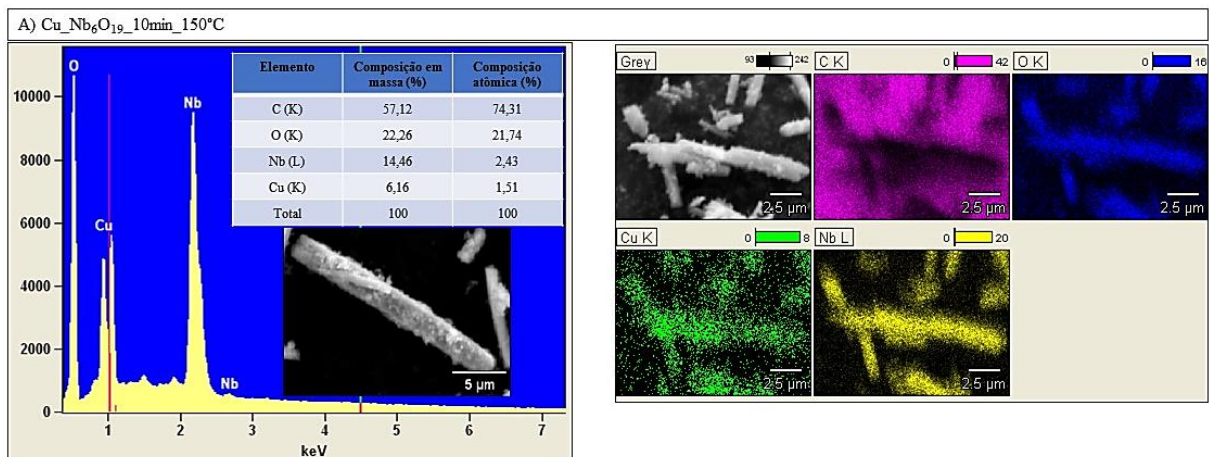


**Tabela 9** - Comprimento médio das partículas dos catalisadores.

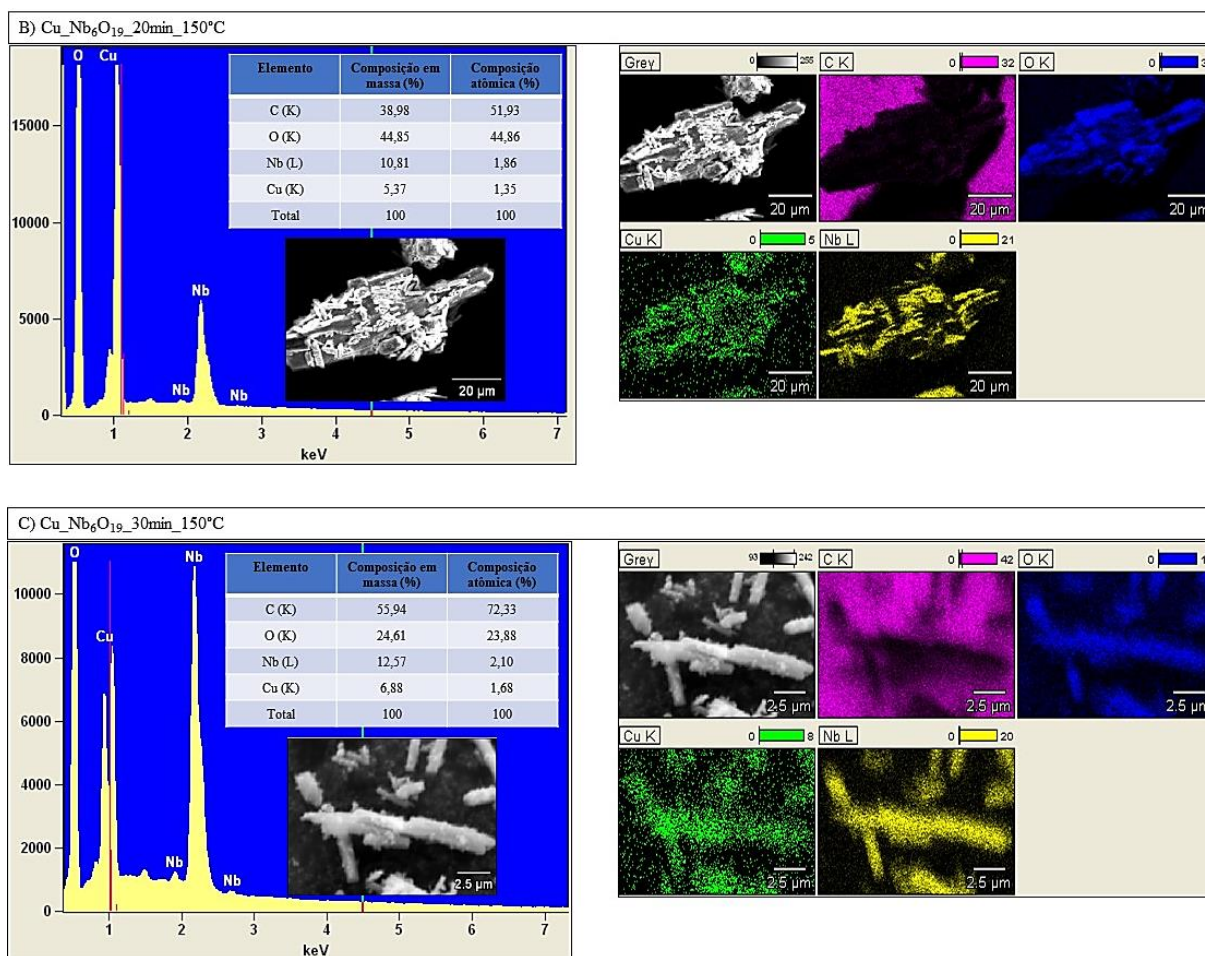
<i>Catalisador</i>	<i>Comprimento (<math>\mu\text{m}</math>)</i>
Cu_Nb <sub>6</sub> O <sub>19</sub> _10min_150°C	9,46 ± 3,63
Cu_Nb <sub>6</sub> O <sub>19</sub> _20min_150°C	7,63 ± 2,72
Cu_Nb <sub>6</sub> O <sub>19</sub> _30min_150°C	11,70 ± 4,81

As composições atômicas semiquantitativas dos catalisadores sintetizados a 150 °C em tempos diferentes (10, 20 e 30 minutos) estão dispostas na (**Figura 18**). Através da técnica de EDS foi possível fazer um mapeamento elementar dos materiais, uma vez que, ao se incidir um feixe de elétrons sob a superfície do material, promove-se a ionização dos átomos constituintes dela e conseqüentemente a emissão de raios-X característicos, permitindo-se a identificação dos elementos químicos em diversos tipos de componentes dos materiais, seja de natureza orgânica ou inorgânica.<sup>40</sup> Nota-se através da **Figura 18** que nos materiais estão presentes os elementos nióbio e cobre, o primeiro proveniente do precursor oxalato amoniacal de nióbio e o segundo do sal nitrato de cobre, ambos empregados no método de síntese; diferindo-se em uma pequena faixa percentual de peso.

**Figura 18** - Análise elementar semiquantitativa da composição percentual e mapeamento elementar dos catalisadores sintetizados a 150 °C em diferentes tempos de síntese (A) 10 minutos, (B) 20 minutos e (C) 30 minutos, obtidos através da espectroscopia de Raios-X por dispersão de energia.





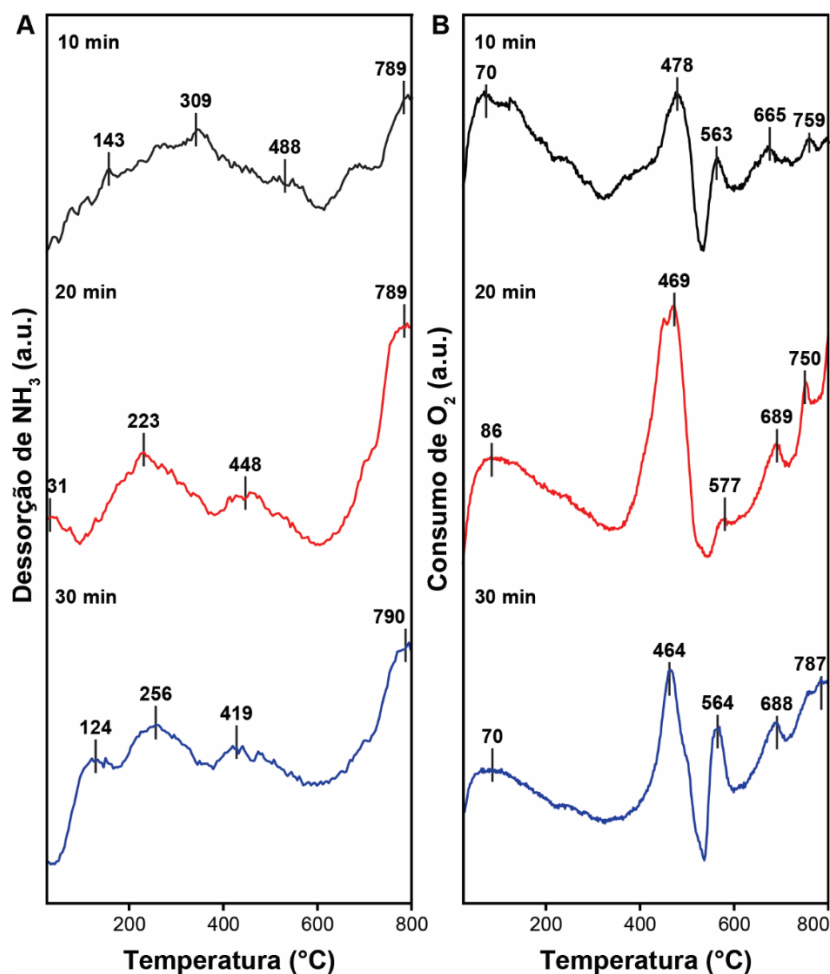


A **Figura 19A** e a **Tabela 10** mostram as propriedades ácido-base dos bastões de Cu\_Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub>, medidas por dessorção de NH<sub>3</sub> a temperatura programada. Nos perfis de DTP-NH<sub>3</sub>, os bastões de Cu\_Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub> exibem um aumento progressivo e definição dos sítios ácidos com a evolução do tempo de tratamento empregado na síntese. Os três catalisadores apresentam perfis de dessorção similares, sendo que, os bastões de Cu\_Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub> apresentam dois picos de dessorção, o primeiro pico é um pico largo e pequeno entre 25 e 450 °C, que pode ser decomposto em três picos, conforme demonstrado na figura. Observa-se que o fenômeno de dessorção da molécula de amônia ocorre na região de baixa temperatura (<450°C) para ambos os catalisadores, portanto, correlaciona-se com a presença de sítios de acidez baixa a moderada. A existência desse pico largo de dessorção é característico de materiais à base de nióbio, que podem apresentar acidez superficial com diferentes forças (baixa, moderada e forte).<sup>34</sup>

Apesar dos perfis de dessorção de amônia para os catalisadores serem similares, os resultados da quantificação desses centros ácidos, apresentados na **Tabela 10**, demonstram que o tempo de tratamento influenciou a acidez da superfície. O catalisador Cu<sub>2</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub> sintetizado a 10 minutos apresentou uma maior quantidade de sítios ácidos fracos, conforme os valores referentes ao primeiro pico e o catalisador Cu<sub>2</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub> sintetizado a 20 minutos, a menor quantidade. Entretanto, este último apresentou uma maior quantidade de sítios ácidos de força moderada, bem como uma maior quantidade total de sítios ácidos em sua superfície. Já o catalisador Cu<sub>2</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub> sintetizado a 30 minutos apresentou uma maior quantidade de sítios ácidos fortes.

A **Figura 19B** e a **Tabela 10** mostram as propriedades redox e as vacâncias de oxigênio dos bastões Cu<sub>2</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub> medidas por oxidação a temperatura programada empregando O<sub>2</sub>. Todos os três catalisadores, bastões de Cu<sub>2</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub> tratados hidrotermicamente a 10, 20 e 30 minutos, exibem picos semelhantes para cada temperatura. No entanto, a **Tabela 10** e a **Figura 19B** mostram que o tratamento hidrotérmico pode modificar a qualidade dos sítios redox, como observado no Cu<sub>2</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub> preparado a 10 minutos, o primeiro pico é largo e tem ombros mais baixos e, para aquele tratado a 30 minutos, os mesmos picos exibem uma forma suave e mais definida. Os resultados também demonstram que o catalisador Cu<sub>2</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub> tratado a 20 minutos, preconiza o maior consumo de O<sub>2</sub>, evidenciando uma menor quantidade de oxigênio na superfície do catalisador, ou seja, uma maior quantidade de vacâncias de oxigênio superficial frente aos demais catalisadores aqui reportados.

**Figura 19.** Perfis de dessorção de  $\text{NH}_3$  (A) e perfis de consumo de  $\text{O}_2$  (B) dos catalisadores tratados hidrotermicamente a 10, 20 e 30 minutos.



**Tabela 10.** Valores da acidez total e distribuição dos sítios ácidos dos catalisadores  $\text{Cu}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}$  tratados hidrotermicamente a 10, 20 e 30 minutos mensurados por DTP- $\text{NH}_3$ . Propriedades de consumo de oxigênio dos catalisadores  $\text{Cu}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}$  tratados hidrotermicamente a 10, 20 e 30 minutos mensurados por OTP- $\text{O}_2$ .

Catalisador	Acidez total ( $\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{catalisador}}$ )	Centros ácidos		
		< 200°C (fracos)	200-300°C (moderados)	>400°C (fortes)
$\text{Cu}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ _10min_150°C	0,961	0,274	0,524	0,204
$\text{Cu}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ _20min_150°C	1,128	0,102	0,626	0,221
$\text{Cu}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ _30min_150°C	0,989	0,158	0,598	0,255

<i>Catalisador</i>	<i>Consumo de oxigênio</i> $\mu\text{mol}_{\text{O}_2} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{catalisador}}$		
	<i>&lt;300°C</i>	<i>470°C</i>	<i>&gt;500°C</i>
Cu_Nb <sub>6</sub> O <sub>19</sub> _10min_150°C	744,67	352,04	400,59
Cu_Nb <sub>6</sub> O <sub>19</sub> _20min_150°C	1156,34	1159,62	1172,62
Cu_Nb <sub>6</sub> O <sub>19</sub> _30min_150°C	215,26	317,44	807,92

▪ *Ensaio catalítico*

Os comportamentos catalíticos dos materiais obtidos foram avaliados na reação de oxidação da anilina, para obtenção, principalmente, do nitrosobenzeno, como produto de interesse. Embora muitos produtos valiosos possam ser obtidos a partir da reação, ainda permanece como um desafio, via rota catalítica heterogênea, controlar a oxidação seletiva da anilina em nitrosobenzeno, desencorajando ao mesmo tempo as reações paralelas possíveis de condensação avançada e acoplamento oxidativo. Antes dos experimentos com os catalisadores foram realizados testes (6 ensaios) sem a sua presença (**Tabela 11**).

**Tabela 11** - Estudo preliminar dos ensaios catalíticos sem a presença de catalisador.

<i>Experimento</i>	<i>Quantidade de matéria de peróxido de hidrogênio (mmol)</i>	<i>Tempo de reação (h)</i>	<i>Resposta monitorada - Conversão anilina – (%)</i>
<b>1</b>	1,5	24	-
<b>2</b>	3,7	24	-
<b>3</b>	7,5	24	-
<b>4</b>	11,2	24	NS
<b>5</b>	14,9	24	NS
<b>6</b>	22,4	24	13,5

Volume do solvente (acetonitrila) = 5 mL; substrato (anilina) = 1,1 mmol; temperatura da reação = 25 °C. NS = não significativo (<10%).

Portanto, pelos resultados apresentados na **Tabela 11**, observa-se que não houve conversão apreciável da anilina nas condições utilizadas da reação, indicando a necessidade do catalisador no processo.

Um ensaio de controle, sem a presença do peróxido de hidrogênio, nas mesmas condições reacionais, descritas na **Tabela 11**, foi conduzido e analisado. Não houve conversão do substrato, o que nos leva a inferir que o sistema em estudo necessita da presença do catalisador e do agente oxidante.

▪ ***Experimentos para triagem – Planejamento fatorial fracionário ( $2^{5-1}$ )***

Para a definição e seleção do catalisador a ser empregado nos ensaios catalíticos com o objetivo de otimização das condições reacionais deste trabalho, foram conduzidos os experimentos descritos na **Tabela 12**, no estudo de triagem, empregando-se um planejamento fatorial fracionário  $2^{5-1}$  com os catalisadores Cu\_Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub>\_ 30min\_80°C; Cu\_Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub>\_ 30min\_100°C; Cu\_Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub>\_ 30min\_150°C.

O critério para a seleção das variáveis volume de agente oxidante - peróxido de hidrogênio, tempo reacional, solvente e temperatura do meio reacional, deve-se a importância que essas variáveis possuem em influenciar na resposta dos sistemas catalíticos, configurando-se como parâmetros de suma importância nos processos catalíticos laboratoriais e industriais. Dessa forma, a **Tabela 12** apresenta os parâmetros que foram avaliados através deste planejamento fatorial fracionário. Cada parâmetro foi variado de um nível mais alto (+1) a um nível mais baixo (-1), com cinco réplicas no ponto central (0).

**Tabela 12** - Planejamento fatorial fracionário  $2^{5-1}$  para verificar a influência de 5 variáveis (v1 a v5) na resposta.

<i>Experimentos</i>	<i>Catalisador (v1)</i>	<i>Quantidade de matéria de peróxido de hidrogênio (mmol) (v2)</i>	<i>Tempo de Reação (v3)</i>	<i>Solvente (v4)</i>	<i>Temperatura da reação (v5)</i>
<b>1</b>	1	1,5	1	a	60
<b>2</b>	3	1,5	1	a	25
<b>3</b>	1	22,4	1	a	25
<b>4</b>	3	22,4	1	a	60
<b>5</b>	1	1,5	48	a	25
<b>6</b>	3	1,5	48	a	60
<b>7</b>	1	22,4	48	a	60
<b>8</b>	3	22,4	48	a	25
<b>9</b>	1	1,5	1	c	25
<b>10</b>	3	1,5	1	c	60
<b>11</b>	1	22,4	1	c	60
<b>12</b>	3	22,4	1	c	25
<b>13</b>	1	1,5	48	c	60
<b>14</b>	3	1,5	48	c	25
<b>15</b>	1	22,4	48	c	25
<b>16</b>	3	22,4	48	c	60
<b>pc1</b>	2	11,2	24	b	35
<b>pc2</b>	2	11,2	24	b	35
<b>pc3</b>	2	11,2	24	b	35
<b>pc4</b>	2	11,2	24	b	35
<b>pc5</b>	2	11,2	24	b	35

*pc* = ponto central

<sup>1</sup> Cu<sub>3</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub>\_ 30min\_80°C (0,012 mmol)

<sup>2</sup> Cu<sub>3</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub>\_ 30min\_100°C (0,012 mmol)

<sup>3</sup> Cu<sub>3</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub>\_ 30min\_150°C (0,012 mmol)

<sup>a</sup> Clorofórmio

<sup>b</sup> Acetonitrila

<sup>c</sup> Etanol

Catalisador (0,012 mmol): (-1) = Cu<sub>3</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub>\_30min\_80°C; (0) = Cu<sub>3</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub>\_30min\_100°C; (+1) = Cu<sub>3</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub>\_ 30min\_150°C.

Quantidade de matéria H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mmol): (-1) = 1,5; (0) = 11,2; (+1) = 22,4.

Tempo reacional (h): (-1) = 1; (0) = 24; (+1) = 48.

Solvente: (-1) = clorofórmio; (0) = acetonitrila; (+1) = etanol.

Temperatura reacional (°C): (-1) = 25; (0): 35; (+1): 60.

Substrato (anilina) = 1,1 mmol.

A **Tabela 13** apresenta os resultados que foram obtidos através dos testes catalíticos, a partir do planejamento fatorial fracionário. De um modo geral, independentemente do catalisador utilizado, pode ser observado que, nas condições reacionais mais brandas, ou seja, menor volume de agente oxidante e temperatura mais baixa, a conversão da anilina não foi muito elevada (23,3% - 34,2%). Quanto a seletividade, nos tempos de reação mais curtos não se observa a formação dos produtos de oxidação avançada (nitrobenzeno) e condensação oxidativa (azobenzeno e azoxibenzeno). A formação destes é, entretanto, observada em tempos reacionais mais longos, indicando que tais reações sejam favorecidas nessa condição. Além disso, os resultados mostram que um aumento na temperatura e principalmente na quantidade de agente oxidante, tanto a conversão da anilina quanto a formação de nitrobenzeno, azobenzeno e azoxibenzeno são favorecidas.

**Tabela 13** - Dados experimentais da conversão de anilina e seletividade aos produtos dos diferentes catalisadores a base de  $\text{Cu}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}$  referentes ao Planejamento Fracionário  $2^{5-1}$ .

<i>Identificação do experimento</i>	<i>Conversão (%)</i>	<i>FHA (%)</i>	<i>NTB (%)</i>	<i>AZB (%)</i>	<i>AZXB (%)</i>	<i>NTSB (%)</i>
1	25,0	0	0	0	0	100
2	27,9	0	0	0	0	100
3	98,3	0	10,3	0	0,5	89,2
4	99,4	0	27,1	0	0	72,9
5	27,9	0	0	0	13,7	86,3
6	49,7	0	11,8	14,4	73,8	0
7	99,6	0	96,0	0	4,0	0
8	95,3	0	14,1	0	0,5	85,4
9	23,3	100,0	0	0	0	0
10	27,7	74,3	5,4	0	0	20,3
11	96,1	0	20,0	0,2	1,1	78,7
12	96,8	0	19,2	0,1	0,9	78,1
13	22,9	46,1	8,7	0,4	15,5	29,3
14	34,2	51,5	5,7	0,5	8,9	33,4
15	98,2	0	30,9	0,4	1,4	67,3
16	98,0	0	23,9	0,7	33,1	42,3
pc1	29,6	0	11,7	0	13,3	75
pc2	28,1	0	7,1	0,1	4,1	88,7
pc3	28,2	0	8,2	0,1	6,5	85,2
pc4	30,0	0	8,6	0,1	7,3	84
pc5	26,9	0	10,9	0	7,2	81,9

FHA = Fenilhidroxilamina; NTB = Nitrobenzeno; AZB = Azobenzeno; AZXB = Azoxibenzeno e NTSB = Nitrosobenzeno.

Com os 21 experimentos efetuados é possível calcular 15 contrastes (C): 1+2345 (C1), 2+1345 (C2), 3+1245 (C3), 4+1235 (C4), 5+1234 (C5), 12+345 (C6), 13+245 (C7), 14+235 (C8), 15+234 (C9), 23+145 (C10), 24+135 (C11), 25+134 (C12), 34+125 (C13), 35+124 (C14) e 45+123 (C15).

Com a configuração desse planejamento fatorial fracionário ( $2^{5-1}$ ), os efeitos principais são confundidos com efeitos de interação de quarta ordem e os efeitos de interação de segunda ordem estão confundidos com os efeitos de terceira ordem, conforme ilustrado nas Tabelas 14.

**Tabela 14** - Cálculo dos efeitos do planejamento fatorial fracionário  $2^{5-1}$  – Experimentos no Ponto Central.

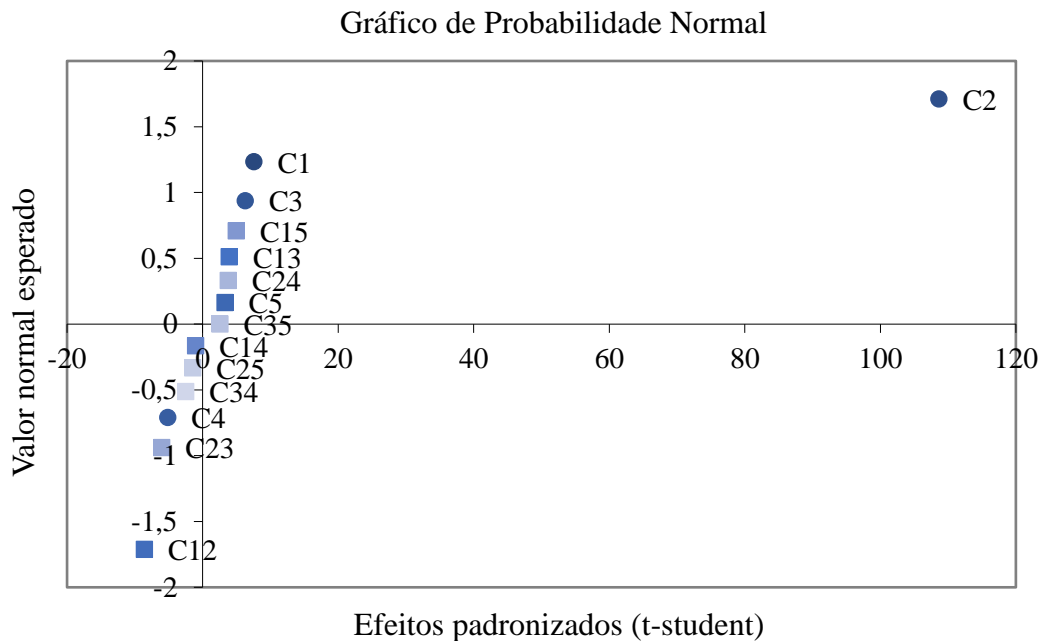
	<i>Efeitos</i>		<i>Erro</i>	<i>t (4)</i>	<i>p</i>
<i>SG</i>	<b>Média</b>	55,4	± 0,3	203,0	$4,0 \times 10^{-9}$
<i>SG</i>	<b>C1</b>	4,7	± 0,6	7,5	0,002
<i>SG</i>	<b>C2</b>	67,9	± 0,6	108,6	$4,0 \times 10^{-8}$
<i>SG</i>	<b>C3</b>	3,9	± 0,6	6,3	0,003
<i>SG</i>	<b>C4</b>	-3,4	± 0,6	5,2	0,007
<i>SG</i>	<b>C5</b>	2,1	± 0,6	3,3	0,03
<i>SG</i>	<b>C12</b>	-5,4	± 0,6	8,6	$1,0 \times 10^{-3}$
<i>SG</i>	<b>C13</b>	2,4	± 0,6	3,9	0,02
	<b>C14</b>	-0,7	± 0,6	1,1	0,3
<i>SG</i>	<b>C15</b>	3,1	± 0,6	4,9	0,008
<i>SG</i>	<b>C23</b>	-3,8	± 0,6	6,1	0,004
<i>SG</i>	<b>C24</b>	8,0	± 0,6	3,8	0,02
	<b>C25</b>	-0,9	± 0,6	1,5	0,21
	<b>C34</b>	-1,6	± 0,6	2,5	0,07
	<b>C35</b>	1,6	± 0,6	2,5	0,06
<i>SG</i>	<b>C45</b>	-4,0	± 0,6	6,4	0,003

*Nível de significância ( $\alpha$ ) = 0,05*

, em que  $\alpha$  é um parâmetro estatístico amostral empregado para se avaliar a hipótese postulada (aceitá-la ou rejeitá-la).



**Figura 20** - Gráfico de Probabilidade Normal da influência das variáveis e de suas interações no comportamento catalítico dos materiais empregados nas reações de oxidação da anilina gerados pela planilha eletrônica.



Conforme a **Tabela 14** (cálculos dos efeitos para o planejamento  $2^{5-1}$ ) e a **Figura 20** do Gráfico de Probabilidade Normal apresentadas acima, podemos inferir que os experimentos de triagem realizados nos indicam que todas as variáveis (efeitos principais) - catalisador (variável 1), quantidade de matéria de peróxido de hidrogênio (variável 2), tempo de reação (variável 3), solvente (variável 4) e temperatura de reação (variável 5) - com um nível de confiança de 95% foram significativas no sistema, apesar de terem seus efeitos confundidos com os efeitos de interações.

Assim, para obter maiores conversões do substrato nos ensaios catalíticos, é necessário utilizar as variáveis 1 e 2 nos níveis altos e as variáveis 3, 4 e 5 no nível mais baixo.

- ***Otimização do processo catalítico de oxidação da anilina em fase líquida empregando a metodologia de superfície de resposta***

A **Tabela 15** descreve as condições em que as variáveis foram empregadas no Planejamento Doehlert, após estas teriam sido selecionadas através do estudo de triagem, a fim de avaliar o modelo (linear ou quadrático) que melhor descreve o sistema em estudo. A

variável temperatura de reação (Var01) foi avaliada em 5 níveis (-1 a +1), a variável tempo de reação, identificada como Var02, foi testada em 7 níveis (-0,866 a +0,866), a variável quantidade de matéria de peróxido (Var03) em 7 níveis (-0,817 a +0,817) e a variável catalisador (Var04) em 3 níveis (-0,791 a +0,791).

**Tabela 15** - Planejamento Doehlert – Modelo Linear e Quadrático para 4 variáveis.

Variáveis	Níveis da variável 1						
	-1	-0,5	0	0,5	1		
<b>Temperatura Reacional</b>	25	35	50	60	70		
	Níveis da variável 2						
	-0,866	-0,577	-0,289	0	0,289	0,577	0,866
<b>Tempo reacional</b>	15	20	30	40	45	50	60
	Níveis da variável 3						
	-0,817	-0,613	-0,204	0	0,204	0,613	0,817
<b>Quantidade de peróxido de hidrogênio</b>	11,2	13,4	14,9	17,9	19,4	20,9	22,4
	Níveis da variável 4						
			-0.791	0	0.791		
<b>Catalisador</b>			1	2	3		

Na **Tabela 16**, estão descritos os 25 ensaios efetuados, bem como a resposta monitorada para o analito em questão, para a avaliação do modelo.

**Tabela 16** - Planejamento fatorial do tipo Doehlert para otimização das condições experimentais relativas à conversão de anilina.

<i>Experimentos</i>	<i>Temperatura de reação (v1)</i>	<i>Tempo de reação (v2)</i>	<i>Quantidade de matéria H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(mmol) (v3)</i>	<i>Catalisador (v4)</i>	<i>Conversão anilina (%)</i>
<b>1</b>	70	40	17,9	2	75,7
<b>2</b>	60	60	17,9	2	59,3
<b>3</b>	60	45	22,4	2	97,1
<b>4</b>	60	45	19,4	3	97,8
<b>5</b>	25	40	17,9	2	51,3
<b>6</b>	35	15	17,9	2	57,0
<b>7</b>	35	30	11,2	2	31,0
<b>8</b>	35	30	16,4	1	67,8
<b>9</b>	60	15	17,9	2	70,0
<b>10</b>	60	30	11,2	2	34,8
<b>11</b>	60	30	16,4	1	53,3
<b>12</b>	35	60	17,9	2	86,5
<b>13</b>	50	50	11,2	2	25,3
<b>14</b>	50	50	16,4	1	62,5
<b>15</b>	35	45	22,4	2	97,2
<b>16</b>	50	20	22,4	2	93,3
<b>17</b>	50	40	20,9	1	98,9
<b>18</b>	35	45	17,9	3	98,8
<b>19</b>	50	20	17,9	3	99,2
<b>20</b>	50	40	13,4	3	69,0
<b>pc1</b>	50	40	17,9	2	76,7
<b>pc2</b>	50	40	17,9	2	84,6
<b>pc3</b>	50	40	17,9	2	68,8
<b>pc4</b>	50	40	17,9	2	86,2
<b>pc5</b>	50	40	17,9	2	65,3

<sup>1</sup> Cu\_Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub>\_ 30min\_80°C (0,012 mmol)

<sup>2</sup> Cu\_Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub>\_ 30min\_100°C (0,012 mmol)

<sup>3</sup> Cu\_NbO<sub>19</sub>\_ 30min\_150°C (0,012 mmol)

Substrato (anilina) = 1,1 mmol

▪ **Avaliação do Modelo – Cálculo da tabela ANOVA através da planilha eletrônica**

A Tabela 17, apresenta a análise de variância – Modelo Linear e Quadrático para o presente estudo.

Tabela 17 - Análise de Variância

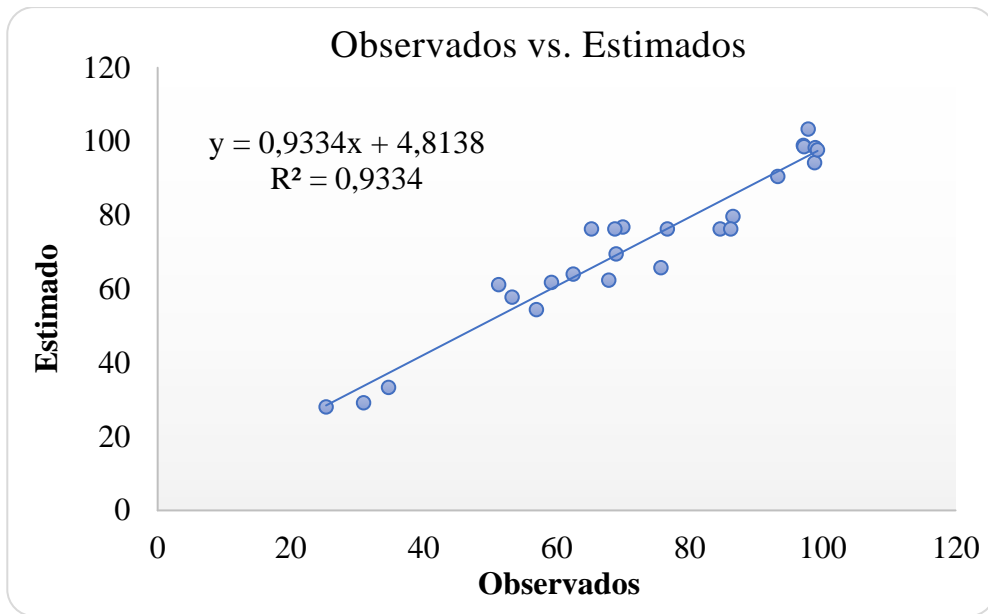
Análise de Variância – Modelo Linear						
FV	SQ	nGL	MQ	F <sub>calc.</sub>		p
<b>Regressão</b>	10034,1	10	1003,4	6,4	<b>SG</b>	0,00099
<b>Resíduos</b>	2188,6	14	156,3			
<b>F. Ajuste</b>	1841,9	8	230,2	4,0		0,05
<b>Erro Puro</b>	346,7	6	57,8			
<b>Total</b>	1,2x10 <sup>4</sup>	24				
<b>% Variação explicada</b>						85,3
<b>% Máxima de variação explicável</b>						97,1

Análise de Variância – Modelo Quadrático						
FV	SQ	nGL	MQ	F <sub>calc.</sub>		p
<b>Regressão</b>	10980,7	14	784,3	10,0	<b>SG</b>	0,0004
<b>Resíduos</b>	783,3	10	78,3			
<b>F. Ajuste</b>	436,7	4	109,2	1,9		0,2
<b>Erro Puro</b>	346,7	6	57,8			
<b>Total</b>	1,2x 10 <sup>4</sup>	14				
<b>% Variação explicada</b>						93,3
<b>% Máxima de variação explicável</b>						97,1

FV = fontes de variação; SQ = soma quadrática; nGL = número de graus de liberdade; MQ = média quadrática; F<sub>calc</sub> = valor calculado do teste F (distribuição de Fisher); p = teste estatístico amostral.

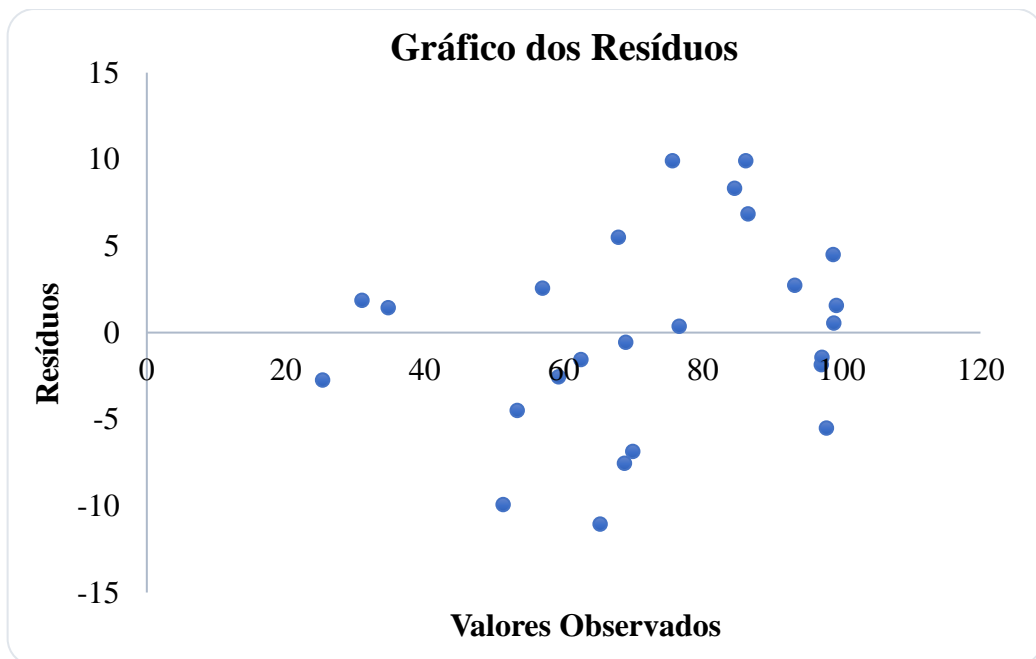
Podemos concluir através da Análise de Variância que o modelo quadrático que fora ajustado à resposta de conversão do analito, foi o que mais se ajustou ao sistema em estudo, apresentando uma regressão significativa ( $p = 0,00043 < 0,05$ ) e não apresenta falta de ajuste ( $p = 0,23164 > 0,05$ ) à um nível de confiança de 95%, podendo, portanto, podendo ser utilizado para prever a condição ótima de reação, cuja finalidade consiste na otimização das condições reacionais da região experimental estudada.

**Figura 21** - Gráfico dos valores observados versus estimados.



De acordo com a **Figura 21**, o coeficiente de determinação  $R^2$  foi de 0,933, valor próximo a 1, ou seja, este parâmetro mede a % de variação explicada, que para este caso foi de 93,3%, corroborando com as observações de que o modelo não apresentou falta de ajuste assim como destacado na **Figura 22**, no qual observa-se uma distribuição aleatória dos resíduos em torno do zero (baixas magnitudes) em relação aos valores estimados.

**Figura 22** - Gráfico dos resíduos.



É possível observar através da **Tabela 18**, que este planejamento possibilitou o cálculo de 15 coeficientes, assim identificados: b0 (constante); b1, b2, b3 e b4 (lineares); b11, b22, b33 e b44 (quadráticos); b12, b13, b14, b23, b24 e b34 (interação).

**Tabela 18** - Cálculo dos efeitos do planejamento fatorial do tipo Doehlert.

	<i>Efeitos</i>		<i>Erro</i>	<i>t (4)</i>	<i>p</i>
<i>SG</i>	<b>b0</b>	76,3	± 4,0	19,3	3,1 x 10 <sup>-9</sup>
	<b>b1</b>	2,3	± 4,0	0,6	0,6
	<b>b2</b>	3,0	± 4,0	0,7	0,5
<i>SG</i>	<b>b3</b>	40,3	± 4,0	10,2	1,3 x 10 <sup>-6</sup>
<i>SG</i>	<b>b4</b>	13	± 4,0	3,3	0,008
	<b>b11</b>	-12,8	± 7,4	1,7	0,1
	<b>b22</b>	-6,5	± 7,4	0,9	0,4
	<b>b33</b>	-14,9	± 7,0	2,2	0,06
	<b>b44</b>	14,3	± 6,6	2,2	0,06
<i>SG</i>	<b>b12</b>	-23,3	± 10,2	2,3	0,04
	<b>b13</b>	5,9	± 11,4	0,5	0,6
	<b>b14</b>	15,6	± 11,9	1,3	0,2
	<b>b23</b>	10,3	± 11,4	0,9	0,4
	<b>b24</b>	-2,4	± 11,9	0,2	0,8
	<b>b34</b>	-8,9	± 11,9	0,8	0,5

*Nível de significância (α) = 0,05*

Observa-se que somente o coeficiente b3 e b4, que correspondem a quantidade de matéria de peróxido de hidrogênio e ao tipo de catalisador, foram significativos a um nível de 95% de confiança. Portanto, os coeficientes não significativos foram omitidos para facilitar o cálculo do ponto crítico (ponto de máximo) e para a construção da superfície de resposta.

#### ▪ Metodologia de Superfície de resposta – Planilha eletrônica

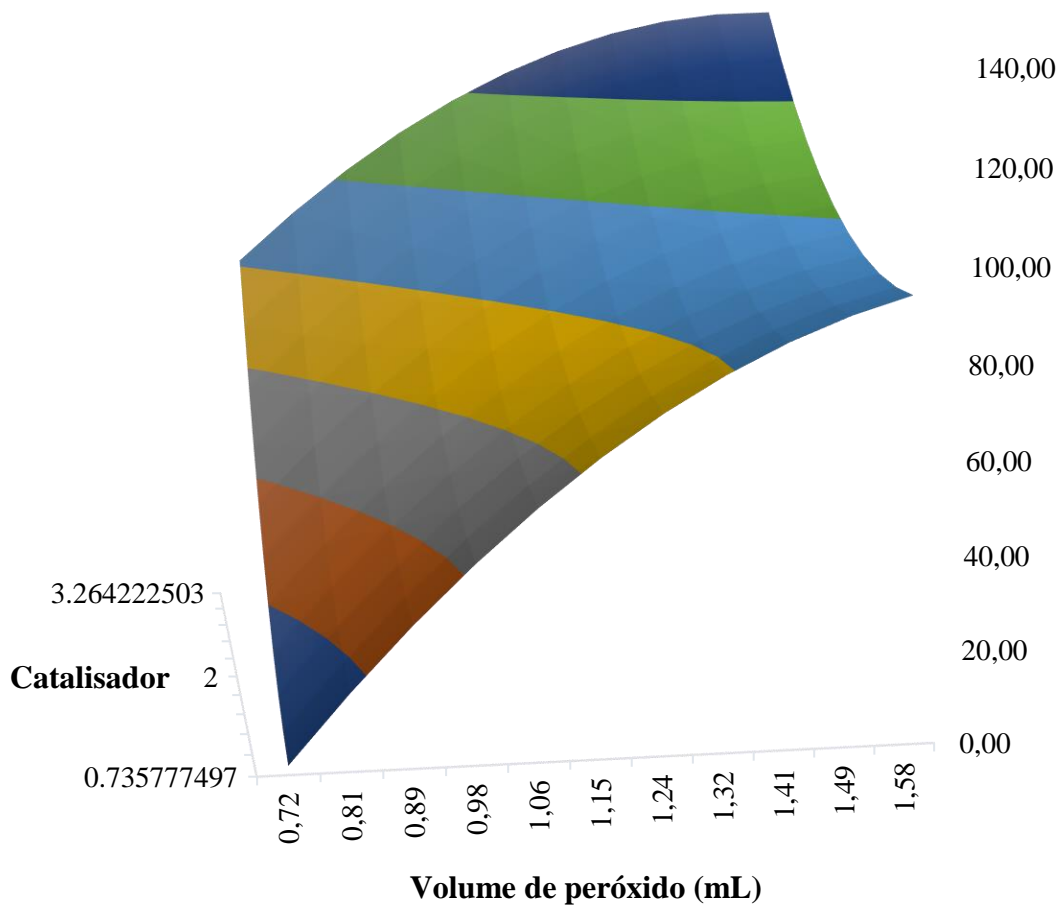
Ao modelo obtido é possível calcular as coordenadas do ponto crítico por meio das primeiras derivadas (derivada parcial) de cada variável em relação à resposta dessa função matemática e igualando-as a zero, para calcular a região ótima de trabalho ou ainda pode ser visualizada no gráfico de superfície de resposta. A **Equação 5** apresenta a função que descreve o sistema obtidas através da avaliação dos coeficientes pelo modelo quadrático empregando-se um planejamento fatorial do tipo Doehlert, descritos anteriormente.

$$\text{Resposta} = 76,3 (\pm 4,0) + 40,3 (\pm 4,0) v_3 + 13 (\pm 4,0) v_4 - 23,3 (\pm 10,2) v_{12} \text{ Equação (5)}$$

A equação relaciona as quatro variáveis estudadas com a resposta monitorada (R) - onde R é a conversão da anilina - temperatura de reação (Var01), tempo de reação (Var02), quantidade de matéria de peróxido de hidrogênio (Var03) e catalisador (Var04).

De posse desta equação, a planilha eletrônica nos retorna os valores das variáveis que direcionam para a máxima conversão do substrato. Sendo possível serem inspecionados através da superfície de resposta, conforme **Figura 23**.

**Figura 23** - Superfície de resposta para o modelo gerado.



**Variável fixada: Var01 = 70; Var02 = 15**

**Ponto Máximo: (Var03; Var04) = (1,6; 3)**

Nota-se através da **Figura 23**, uma região de trabalho que permite obter melhores conversão da anilina (100%). A condição para que se possa alcançar essa região ótima de trabalho estão descritas na **Tabela 19**, de acordo com o modelo proposto neste estudo. A resposta obtida experimentalmente para a validação do método se encontra na 6ª coluna da tabela.

**Tabela 19** - Melhor condição de trabalho identificada pelo modelo proposto.

<i>Método de resolução</i>	<i>Variáveis</i>				<i>Resposta prevista ou obtida experimentalmente (%)</i>
	V <sub>1</sub> (°C)	V <sub>2</sub> (min)	V <sub>3</sub> (mmol)	V <sub>4</sub>	
<i>Planilha eletrônica</i>	70	15	23,9	3	130-140
<i>Condição obtida experimentalmente</i>	70	15	23,9	3	96,7

V<sub>1</sub> = Temperatura de reação; V<sub>2</sub> = tempo de reação; V<sub>3</sub> = quantidade de matéria de peróxido de hidrogênio e V<sub>4</sub> = catalisador.

Os resultados experimentais obtidos com este estudo quimiométrico nos proporcionaram obter uma conversão quase total (96,7%) da anilina, direcionando para a formação de nitrobenzeno (50,5 %) e nitrosobenzeno (47,4 %), nas condições reacionais otimizadas desse processo catalítico.

Dentre os catalisadores aqui reportados, Cu<sub>2</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub>\_ 30min\_150°C demonstrou ser o mais ativo. Portanto, para dar prosseguimento ao estudo de otimização das condições reacionais do presente sistema químico, foram conduzidos os experimentos conforme descritos na **Tabela 20**, com os catalisadores sintetizados a 150°C e em diferentes tempos de tratamento, nas condições obtidas experimentalmente descritas na **Tabela 19**. Apesar de uma conversão apreciável do substrato em um tempo reacional considerável, as variáveis temperatura reacional e quantidade de matéria de agente oxidante ainda poderiam ser otimizadas. Um outro aspecto a ser investigado mais profundamente, neste ponto, seria a distribuição dos produtos, já que o objetivo do estudo é direcionar para a formação seletiva de um produto de interesse, o nitrosobenzeno.



**Tabela 20** - Ensaios catalíticos aplicando os catalisadores tratados em 150°C, nas condições reacionais otimizadas pelo modelo.

<i>Identificação da amostra</i>	<b>Conversão (%)</b>	<b>FHA (%)</b>	<b>NTB (%)</b>	<b>AZB (%)</b>	<b>AZXB (%)</b>	<b>NTSB (%)</b>
<i>Cu_NbO<sub>19</sub>_10min_150°C</i>	98,5	0,0	35,7	0,05	1,6	62,7
<i>Cu_NbO<sub>19</sub>_20min_150°C</i>	42,0	0,0	48,3	0,2	2,9	48,6
<i>Cu_NbO<sub>19</sub>_30min_150°C</i>	96,7	0,0	50,5	0,1	2,0	47,4

FHA = Fenilhidroxilamina; NTB = Nitrobenzeno; AZB = Azobenzeno; AZXB = Azoxibenzeno e NTSB = Nitrosobenzeno.

**Condições reacionais otimizadas:** Volume de solvente (acetonitrila) = 5 mL; catalisador = 0,012 mmol, substrato anilina = 1,1 mmol; tempo = 15 min; temperatura = 70 °C; agente oxidante (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) = 23,9 mmol.

Pode ser observado que os catalisadores sintetizados em 10 e 30 minutos se mostraram mais ativos frente a reação, com pequena diferença em termos de conversão da anilina. Já em termos de seletividade o resultado foi diferente, sendo o catalisador sintetizado em 10 minutos mais seletivo para formação do nitrosobenzeno (62,7%). O catalisador Cu\_NbO<sub>19</sub>\_ 20min\_150°C, além de se apresentar como o menos ativo frente a reação, também não se mostrou seletivo para formação do nitrosobenzeno. Dessa forma, o catalisador Cu\_Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub>\_ 10min\_150°C, foi utilizado para aplicação nos ensaios catalíticos, que se seguem, empregando-se um planejamento fatorial completo (2<sup>4</sup>) com ponto central (**Tabela 21**) e posteriormente um delineamento Doehlert, baseado na metodologia de superfície de resposta, para otimização das condições reacionais do sistema químico.

A análise dos dados experimentais baseada no planejamento fatorial completo (2<sup>4</sup>), através do parâmetro p, empregado no processo de triagem permitiu verificar que somente a variável 1- quantidade de matéria de peróxido de hidrogênio – com um nível de confiança de 95% apresentou efeito significativo na resposta almejada do sistema químico em estudo (**Tabela 22**).

Assim, para obter maiores conversões do substrato nos ensaios catalíticos, é necessário utilizar o peróxido de hidrogênio no nível mais alto (+1), correspondente a uma quantidade de matéria 22,4 mmol; e as demais variáveis; tempo reacional, solvente e temperatura reacional;

como não interferem na conversão do substrato, podem ser mantidas constantes em qualquer condição (nível) testado.

**Tabela 21-** Valores codificados e decodificados dos parâmetros reacionais estudados no processo catalítico de oxidação da anilina, empregados na triagem de experimentos, através do planejamento fatorial completo ( $2^4$ ) com ponto central.

<b>Condição reacional</b>	<b>Nível mais baixo (-1)</b>	<b>Ponto Central (0)</b>	<b>Nível mais alto (+1)</b>
<b>Quantidade de matéria de peróxido de hidrogênio (mmol)</b>	1,5	11,2	22,4
<b>Tempo reacional (h)</b>	1	6	12
<b>Solvente</b>	Acetona	Acetonitrila	Etanol
<b>Temperatura reacional (°C)</b>	25	35	50

**Tabela 22** - Valores-p obtidos pela análise dos efeitos das variáveis em estudo. Planejamento fatorial completo ( $2^4$ ) empregando o catalisador (Cu\_Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub>\_ 10min\_150°C) para a otimização dos parâmetros (quantidade de matéria de peróxido de hidrogênio, tempo reacional, solvente e temperatura reacional) para a determinação da conversão e seletividade aos produtos derivados da anilina.

<b>Condição reacional</b>	<b>Parâmetro p</b>
<b>Quantidade de matéria de peróxido de hidrogênio</b>	$3,5 \times 10^{-6}$
<b>Tempo reacional (h)</b>	0,7
<b>Solvente</b>	0,4
<b>Temperatura reacional</b>	0,3

Nível de significância ( $\alpha$ ) = 0,05.

p = valor estatístico amostral.

A **Tabela 23** descreve os 15 ensaios efetuados com as variáveis selecionadas a partir do estudo de triagem, empregando-se o planejamento Doehlert, a fim de avaliar o modelo (linear ou quadrático) que melhor descreve o sistema em estudo bem como os respectivos coeficientes significativos e, possibilitar posteriormente a inspeção através da metodologia de resposta da melhor região de trabalho (condições reacionais) que maximizam a conversão da anilina.

**Tabela 23** - Planejamento fatorial do tipo Doehlert para otimização das condições experimentais relativas à conversão de anilina.

<i>Experimentos</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Quantidade de matéria de peróxido de hidrogênio (mmol)</i>	<i>Tempo reacional (min)</i>
1	70	13,4	30
2	60	17,9	30
3	60	14,9	60
4	25	13,4	30
5	35	7,5	30
6	35	10,4	15
7	60	7,5	30
8	60	10,4	15
9	35	17,9	30
10	50	16,4	15
11	35	14,9	60
12	50	8,9	60
pc1	50	13,4	30
pc2	50	13,4	30
pc3	50	13,4	30

Catalisador = 0,012 mmol; substrato anilina = 1,1 mmol.

Podemos observar através da Análise de Variância (**Tabela 24**), que o modelo quadrático apresenta falta de ajuste ( $p = 0,0441 < 0,05$ ), e o modelo não pode ser empregado para ajustar ao sistema em estudo. Já o modelo que melhor se ajustada à resposta de conversão do analito, foi o linear, apresentando uma regressão significativa ( $p = 0,0003 < 0,05$ ) e não apresenta falta de ajuste ( $p = 0,0612 > 0,05$ ) à um nível de confiança de 95%, podendo, portanto, podendo ser utilizado para prever a condição ótima de reação, cuja finalidade consiste na otimização das condições reacionais da região experimental estudada.

**Tabela 24** - Análise de variância – Modelo Linear e Quadrático.

<b>Análise de Variância – Modelo Linear</b>						
<b>FV</b>	<b>SQ</b>	<b>nGL</b>	<b>MQ</b>	<b>F<sub>calc.</sub></b>		<b>p</b>
<b>Regressão</b>	12636,7	6	2106,1	17,9	<b>SG</b>	0,0003
<b>Resíduos</b>	943,6	8	117,9			
<b>F. Ajuste</b>	923,9	6	154,0	15,7		0,0612
<b>Erro Puro</b>	19,7	2	9,8			
<b>Total</b>	13580,3	14				
<b>% Variação explicada</b>						93,1
<b>% Máxima de variação explicável</b>						99,9

<b>Análise de Variância – Modelo Quadrático</b>						
<b>FV</b>	<b>SQ</b>	<b>nGL</b>	<b>MQ</b>	<b>F<sub>calc.</sub></b>		<b>p</b>
<b>Regressão</b>	12917	9	2106,1	10,8	<b>SG</b>	0,0087
<b>Resíduos</b>	663,7	5	117,9			
<b>F. Ajuste</b>	644,1	3	154,0	21,8	<b>SG</b>	0,0441
<b>Erro Puro</b>	19,7	2	9,8			
<b>Total</b>	13580	14				
<b>% Variação explicada</b>						95,1
<b>% Máxima de variação explicável</b>						99,9

FV = fontes de variação; SQ = soma quadrática; nGL = número de graus de liberdade; MQ = média quadrática; F<sub>calc</sub> = valor calculado do teste F (distribuição de Fisher); p = teste estatístico amostral.

É possível observar através da **Tabela 25**, que este planejamento possibilitou o cálculo de 7 coeficientes, assim identificados: b0 (constante); b1, b2 e b3 (lineares); b12, b13, b23 (interação).

**Tabela 25** - Cálculo dos efeitos do planejamento fatorial do tipo Doehlert.

	<b>Efeitos</b>		<b>Erro</b>	<b>p</b>
<b>SG</b>	<b>b0</b>	61,7	± 2,8	1,9x 10 <sup>-8</sup>
	<b>b1</b>	-5,7	± 5,4	0,30
<b>SG</b>	<b>b2</b>	55,7	± 5,4	7,1 x 10 <sup>-6</sup>
	<b>b3</b>	4,1	± 5,4	0,47
	<b>b12</b>	-2,8	± 12,4	0,83
	<b>b13</b>	2,5	± 14,1	0,86
	<b>b23</b>	7,2	± 13,3	0,60

*Nível de significância ( $\alpha$ ) = 0,05*

Observa-se que somente o coeficiente b2 foi significativo a um nível de 95% de confiança. Portanto, os coeficientes não significativos foram omitidos para facilitar o cálculo do ponto crítico (ponto de máximo) e para a construção da superfície de resposta.

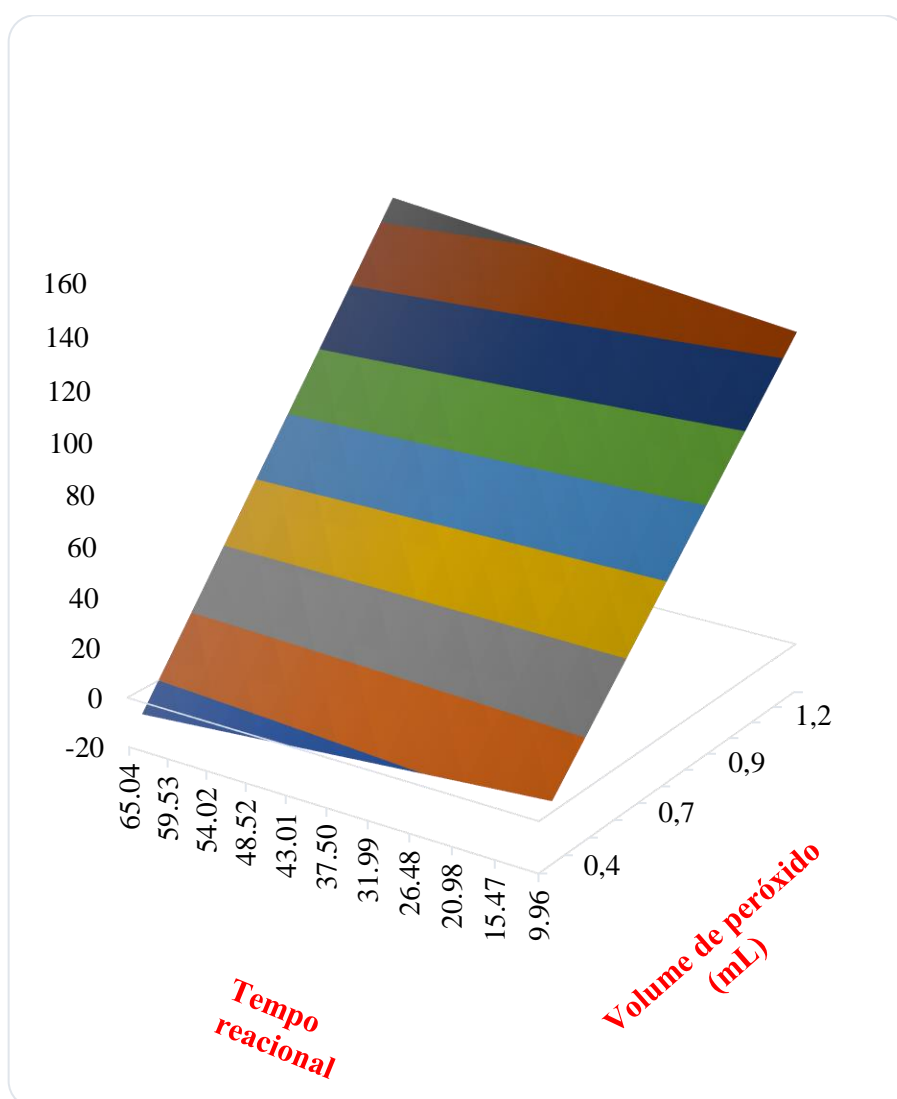
Ao modelo obtido é possível calcular as coordenadas do ponto crítico por meio das primeiras derivadas (derivada parcial) de cada variável em relação à resposta dessa função matemática e igualando-as a zero, para calcular a região ótima de trabalho ou ainda pode ser visualizada no gráfico de superfície de resposta. A **Equação 6** apresenta a função que descreve o sistema obtidas através da avaliação dos coeficientes pelo modelo linear empregando-se um planejamento fatorial do tipo Doehlert, descritos anteriormente.

$$\text{Resposta} = 61,7 (\pm 2,8) + 55,7 (\pm 5,4) v_2$$

**Equação (6)**

De posse desta equação, a planilha eletrônica nos retorna os valores das variáveis que direcionam para a máxima conversão do substrato. Sendo possível serem inspecionados através da superfície de resposta, conforme **Figura 21**.

**Figura 24** - Superfície de resposta para o modelo gerado.



**Variável fixada: Temperatura Reacional = 25;**

**Ponto Máximo: (Volume de peróxido; Tempo Reacional) = (1,3; 65)**

**Tabela 26** - Melhor condição de trabalho identificada pelo modelo proposto.

<i>Método de resolução</i>	<i>Variáveis</i>			<i>Resposta prevista ou obtida experimentalmente</i>
	V <sub>1</sub> (°C)	V <sub>2</sub> (mmol)	V <sub>3</sub> (min)	
<i>Planilha eletrônica</i>	25	19,4	65	150-160
<i>Condição obtida experimentalmente</i>	25	16,4	30	97,3

V<sub>1</sub> = Temperatura de reação; V<sub>2</sub> = quantidade de matéria de peróxido de hidrogênio e V<sub>3</sub> = tempo reacional.

Portanto, de posse dessas condições otimizadas para o catalisador Cu<sub>2</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub>\_10min\_150°C, foram realizadas as análises conforme **Tabela 27**, para avaliar os diferentes comportamentos catalíticos obtidos pelos catalisadores sintetizados a 150°C e nos tempos de 10, 20 e 30 minutos.

**Tabela 27** - Ensaios catalíticos aplicando os catalisadores nas condições reacionais otimizadas pelo modelo.

<i>Identificação da amostra</i>	<i>Conversão (%)</i>	<i>FHA (%)</i>	<i>NTB (%)</i>	<i>AZB (%)</i>	<i>AZXB (%)</i>	<i>NTSB (%)</i>
Cu <sub>2</sub> Nb <sub>6</sub> O <sub>19</sub> _10min_150°C	97,3	0,0	11,1	0,0	0,0	88,9
Cu <sub>2</sub> Nb <sub>6</sub> O <sub>19</sub> _20min_150°C	30,1	0,0	12,6	0,0	0,0	87,4
Cu <sub>2</sub> Nb <sub>6</sub> O <sub>19</sub> _30min_150°C	84,0	0,0	10,2	0,0	0,0	89,9

FHA = Fenilhidroxilamina; NTB = Nitrobenzeno; AZB = Azobenzeno; AZXB = Azoxibenzeno e NTSB = Nitrosobenzeno.

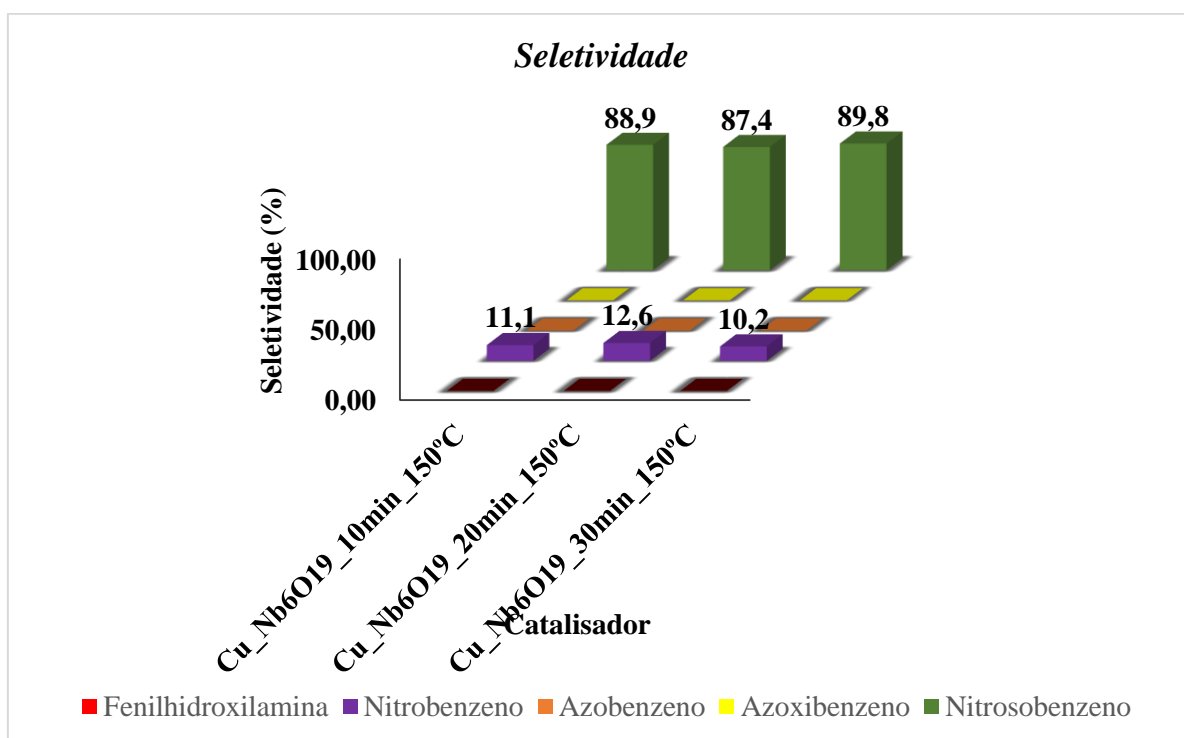
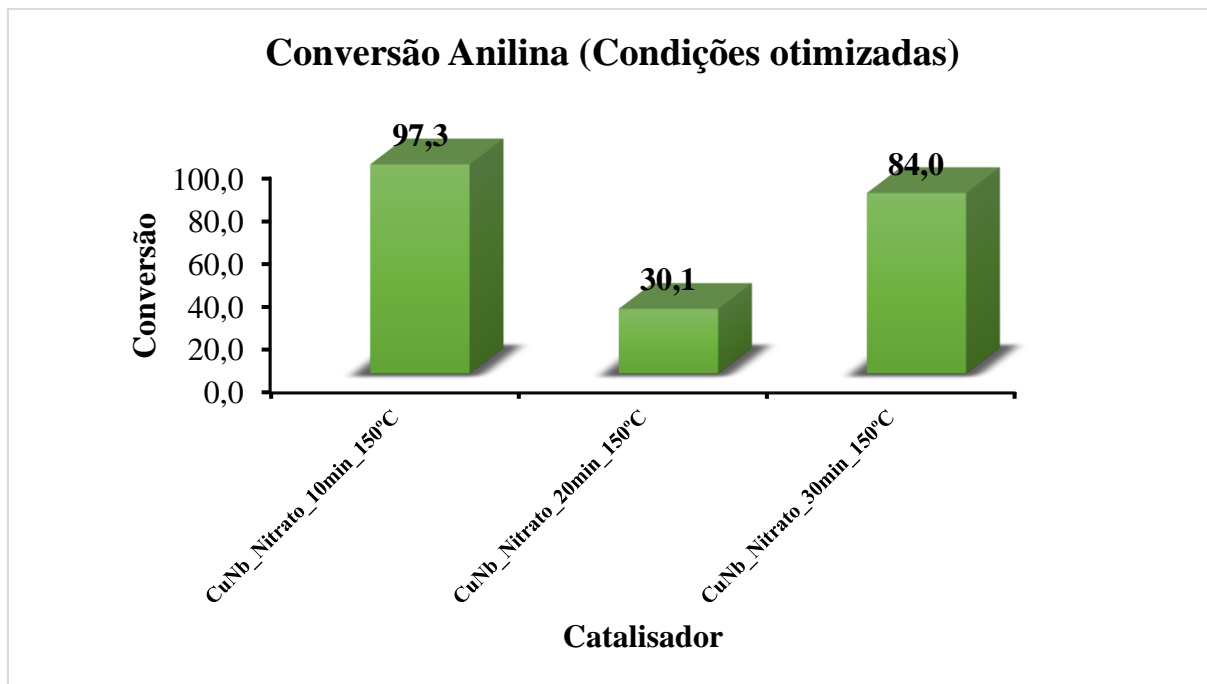
**Condições reacionais otimizadas:** Volume de solvente (acetonitrila) = 5 mL; catalisador = 0,012 mmol; substrato anilina = 1,1 mmol; tempo = 30 min; temperatura = 25 °C; Quantidade de matéria de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 16,4 mmol.

Os resultados experimentais obtidos através deste estudo quimiométrico nos proporcionaram obter uma conversão quase total (97,3%) da anilina, direcionando para a formação majoritária de nitrosobenzeno (> 87%), nas condições reacionais otimizadas desse

processo catalítico, de acordo com os objetivos iniciais. Os resultados nos indicam que o catalisador  $\text{Cu-Nb}_6\text{O}_{19}$  \_10min\_150°C se mostrou o mais ativo frente aos demais catalisadores testados, em um tempo de reação de 30 minutos e o catalisador  $\text{Cu-Nb}_6\text{O}_{19}$  \_20min\_150°C, o menos ativo, obtendo-se uma conversão máxima de 30% do substrato. Os resultados da técnica de dessorção a temperatura programada de amônia, já supracitados, nos apontam que o catalisador  $\text{Cu-Nb}_6\text{O}_{19}$  \_10min\_150°C, apresentou uma quantidade de sítios ácidos ( $0,274 \mu\text{mol. g}^{-1}$  de catalisador) maior, frente aos demais tratados a 30 min ( $0,158 \mu\text{mol. g}^{-1}$  de catalisador) e 20 min ( $0,102 \mu\text{mol. g}^{-1}$  de catalisador), no primeiro pico do perfil de dessorção de amônia na região de baixa temperatura, ou seja, relacionado à acidez fraca dos catalisadores. Apesar da técnica de DTP-NH<sub>3</sub>, não fornecer informações a respeito da distinção da natureza dessa acidez (sítios ácidos de Brønsted ou Lewis),<sup>33,34</sup> pode-se inferir que a maior quantidade de sítios ácidos fracos do catalisador a 10 min, pode ter favorecido a formação das espécies peroxo, responsáveis pela oxidação do substrato, conforme descrito na Figura 6. Um outro resultado que corrobora com a baixa atividade catalítica do  $\text{Cu-Nb}_6\text{O}_{19}$  \_20min\_150°C, é a maior quantidade de vacâncias de oxigênio superficial. Os resultados demonstrados através da técnica de oxidação a temperatura empregando O<sub>2</sub>, nos evidencia que esse catalisador apresentou um consumo de O<sub>2</sub> maior que os demais, indicando essa deficiência de oxigênio, ou seja, uma menor disponibilidade da quantidade dessa molécula, que também atua com espécie reativa nos processos oxidativos.

Além disso, o catalisador  $\text{Cu-Nb}_6\text{O}_{19}$  \_10min\_150°C levou ao direcionamento para formação majoritária de um produto de interesse, no caso, o nitrosobenzeno. O estudo quimiométrico ainda proporcionou otimizar a quantidade de peróxido de hidrogênio de 23,9 mmol para 16,4 mmol e a variável temperatura reacional de 70°C para 25°C. Neste caso, nota-se que, a modificação da temperatura influenciou diretamente a formação dos produtos, sendo que, a temperatura mais branda, a formação do nitrosobenzeno é favorecida.

**Figura 25** - Dados da conversão de anilina (gráfico superior) e seletividade (gráfico inferior) aos produtos dos diferentes catalisadores. Volume de solvente (acetonitrila) = 5 mL; catalisador = 0,012 mmol; substrato anilina = 1,1 mmol; tempo = 30 min; temperatura = 25 °C; Quantidade de matéria de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 16,4 mmol.





## 6 CONCLUSÃO

Através do método de síntese proposto, foi possível obter bastões de polioxoniobato contendo cobre. Os catalisadores sintetizados se mostraram ativos frente ao processo de oxidação da anilina, proporcionando valores elevados de conversão. Os resultados revelaram que a conversão da anilina e a seletividade aos produtos foram influenciadas de acordo com a natureza do catalisador e as condições experimentais utilizadas, tais como quantidade de agente oxidante, tempo e temperatura de reação. Estes resultados foram confirmados a partir do planejamento fatorial empregado no estudo multivariado, aplicando-se a metodologia de superfície de resposta para prever as condições reacionais ótimas. Um experimento nestas condições de trabalho identificados pelo modelo proposto foi realizado com o intuito de sua validação. Obteve-se uma conversão de 97,3% da anilina e 88,9% de seletividade em nitrosobenzeno, principal produto de interesse, sobre o catalisador Cu\_Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub>\_10min\_150°C, apontado como o mais ativo no processo catalítico dentre os empregados. As diferenças de comportamento catalítico observadas entre os catalisadores sintetizados, puderam ser exploradas, mediante as técnicas de caracterização de Dessorção a Temperatura Programada de Amônia (DTP-NH<sub>3</sub>) – densidade e força dos sítios ácidos e, Oxidação a Temperatura Programada empregando O<sub>2</sub> (OTP-O<sub>2</sub>) – defeitos estruturais (vacâncias de oxigênio). O catalisador Cu\_Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub>\_20min\_150°C, foi o menos ativo cataliticamente (30% de conversão do substrato), devido a uma menor densidade de sítios ácidos e maior vacância de oxigênio superficial.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Shen, Q. *et al.* A novel Lindqvist intercalation compound: Synthesis, crystal structure and hydrogen evolution reaction performance. *Inorganic Chemistry Communications* **99**, 64–69 (2019).
2. Zhang, M., Li, H., Zhang, J., Lv, H. & Yang, G. Y. Research advances of light-driven hydrogen evolution using polyoxometalate-based catalysts. *Chinese Journal of Catalysis* **42**, 855–871 (2021).
3. Liu, Q. & Wang, X. Polyoxometalate Clusters: Sub-nanometer Building Blocks for Construction of Advanced Materials. *Matter* **2**, 816–841 (2020).
4. Ciola, R. *Fundamentos de Catálise*. (Editora da Universidade de São Paulo, 1981).
5. Figueiredo, J. L., Ribeiro, F. R. *Catálise Heterogênea*. (Fundação Calouste Gulbenkian, 2015).
6. Schmal, M. *Catálise Heterogênea*. (Synergia, 2011).
7. Ma, P., Wang, G., Chen, G., Wang, J. & Niu, J. A new two-dimensional polyoxoniobate built by Lindqvist-type polyoxoanion and copper coordinated cations  $K_2[Cu(H_2O)_6]\{[Nb_6O_{19}][Cu(NH_3)_2]\cdot 8H_2O$ . *Journal of Molecular Structure* **997**, 126–130 (2011).
8. Liang, Z. *et al.* A novel transition-metal-linked hexaniobate cluster with photocatalytic H<sub>2</sub> evolution activity. *Inorganic Chemistry Communications* **54**, 19–20 (2015).
9. Wang, J. P., Niu, H. Y. & Niu, J. Y. A novel Lindqvist type polyoxoniobate coordinated to four copper complex moieties:  $\{Nb_6O_{19}[Cu(2,2'\text{-bipy})]_2[Cu(2,2'\text{-bipy})_2]\} \cdot 19H_2O$ . *Inorganic Chemistry Communications* **11**, 63–65 (2008).
10. Batalha, D. C. *et al.* Application of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AlNbO<sub>4</sub> in the oxidation of aniline to azoxybenzene. *Chemical Papers* **74**, 543–553 (2020).
11. Ventura, W. M. *et al.* Low temperature liquid phase catalytic oxidation of aniline promoted by niobium pentoxide micro and nanoparticles. *Catalysis Communications* **99**, 135–140 (2017).
12. Carreira Batalha, D. *et al.* Oxidation of terpenic alcohols with hydrogen peroxide promoted by Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtained by microwave-assisted hydrothermal method. *Molecular Catalysis* **489**, 110941 (2020).
13. da Silva, A. G. M. *et al.* Sub-15 nm CeO<sub>2</sub> nanowires as an efficient non-noble metal catalyst in the room-temperature oxidation of aniline. *Catalysis Science and Technology* **8**, 1828–1839 (2018).
14. Carreno, N. L. V. *et al.* Feasible and Clean Solid-Phase Synthesis of LiNbO<sub>3</sub> by Microwave-Induced Combustion and Its Application as Catalyst for Low-Temperature Aniline Oxidation. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* **6**, 1680–1691 (2018).

15. Lima, A. L. D. *et al.* Room temperature selective conversion of aniline to azoxybenzene over an amorphous niobium oxyhydroxide supported on  $\delta$ -FeOOH. *Catalysis Today* **344**, 118–123 (2020).
16. Moraes, L. C. *et al.* 1D coordination polymer based on copper(II)-containing tetrameric 1,2,3-triazole ligand from click chemistry: Magnetic and catalytic properties. *Inorganica Chimica Acta* **489**, 93–99 (2019).
17. Pereira, F. M. V. & Pereira-Filho, E. R. Application of free computational program in experimental design: A tutorial. *Química Nova* **41**, 1061–1071 (2018).
18. Teófilo, R. F. & Ferreira, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. *Química Nova* **29**, 338–350 (2006).
19. Rocha, K. A. S. UTILIZAÇÃO DO HETEROPOLIÁCIDO H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> COMO CATALISADOR EM PROCESSOS DE VALORIZAÇÃO DE COMPOSTOS TERPÊNICOS. (Universidade Federal de Minas Gerais, 2008).
20. Ribeiro, C. J. A. Obtenção do pinol a partir da isomerização de óxido de alfa pineno utilizando catalisador à base de heteropoliácido, o sal de cézio Cs<sub>2,5</sub> H<sub>0,5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (CSPW). (Universidade Federal de Ouro Preto., 2017).
21. Lemos, F. A. Novos catalisadores com base em polioxometalatos de azuis de molibdénio. *Universidade de Aveiro Departamento de Química* (Universidade de Aveiro, 2016).
22. Stanzani, B. M. Síntese e estudo estrutural de polioxometalatos: propriedades e aplicações. (Universidade Estadual Paulista, 2009).
23. Franco, M. P. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIOXOVANADATOS PARA A EPOXIDAÇÃO DO ÓLEO DE MAMONA. (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ, 2016).
24. Jeannin, Y. P. The nomenclature of polyoxometalates: How to connect a name and a structure. *Chemical Reviews* **98**, 51–76 (1998).
25. Wang, Q., Wu, C. X., Yan, L. K. & Su, Z. M. First-principles calculation of geometric, electronic structures and optical properties of Lindqvist-type polyoxometalates functionalized carbon nitride. *Computational Materials Science* **148**, 260–265 (2018).
26. Dong, J. *et al.* Oxidative detoxification of nerve agent VX simulant by polyoxoniobate: Experimental and theoretical insights. *Journal of Catalysis* **394**, 83–93 (2021).
27. Li, X. *et al.* Recoverable amphiphilic polyoxoniobates catalyzing oxidative and hydrolytic decontamination of chemical warfare agent simulants in emulsion. *Journal of Hazardous Materials* **344**, 994–999 (2018).
28. Zhang, J., Huang, Y., Li, G. & Wei, Y. Recent advances in alkoxylation chemistry of polyoxometalates: From synthetic strategies, structural overviews to functional applications. *Coordination Chemistry Reviews* **378**, 395–414 (2019).

29. Carletti De Aguiar, G. *DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS À BASE DE NÍOBIO PARA OXIDAÇÃO DO TIOANISOL*. (2022).
30. Rocha Xavier, K. *CATALISADORES DE CeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> E MgO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> APLICADOS NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DA ANILINA PARA OBTENÇÃO DO AZOXIBENZENO*. (2019).
31. Novaes, C. G. *et al.* Optimization of analytical methods using response surface methodology part i: Process variables. *Revista Virtual de Química* **9**, 1184–1215 (2017).
32. Morales, A. E. M. E. S. U. *Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures*. *REVISTA MEXICANA DE FÍSICA S* vol. 53 <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=57028299004> (2007).
33. Rosa, A. & Salvador, M. *TESE DE DOUTORADO AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE NÍQUEL MODIFICADOS NA REFORMA A VAPOR DE ETANOL A L L D D A A B B A A H H I I A A*.
34. Cristina, A., Mendes, L. & Níquel, D. E. *UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA BACHARELADO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA APLICAÇÃO DAS TÉCNICAS DE REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP) E DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA DE AMÔNIA (DTP-NH<sub>3</sub>) EM CATALISADORES*. (2012).
35. GOIFFON A, PHILIPPOT E & MAURIN M. Structure cristalline du niobate 7/6 de sodium (Na<sub>7</sub>)(H<sub>3</sub>O)Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub>·14 H<sub>2</sub>O. *Revue de Chimie Minerale* **17**, 466–476 (1980).
36. Momma, K. & Izumi, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography* **44**, 1272–1276 (2011).
37. Ma, P., Wang, G., Chen, G., Wang, J. & Niu, J. A new two-dimensional polyoxoniobate built by Lindqvist-type polyoxoanion and copper coordinated cations K<sub>2</sub>[Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]{[Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub>][Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]}·8H<sub>2</sub>O. *Journal of Molecular Structure* **997**, 126–130 (2011).
38. Heng, S. *et al.* Construction of 2D polyoxoniobate/RGO heterojunction photocatalysts for the enhanced photodegradation of tetracycline. *Applied Surface Science* **553**, (2021).
39. Duarte, T. M. *Niobatos de Potássio a partir de precursores sintetizados pelo Método Solvotermal Assistido por Micro-ondas*. (2014).
40. Da, A. *et al.* *ANÁLISE QUÍMICA POR ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO ENERGIA (EDS): ADAPTAÇÃO APLICADA ÀS RAÍZES DE DENDEZEIRO (Eleais guineensis JACQ.)*. (2017).

## ANEXOS

## CURVAS ANALÍTICAS DA ANILINA E SEUS RESPECTIVOS PRODUTOS DERIVADOS

