

## UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL REI CAMPUS ALTO PARAOPEBA PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

KARINE ROCHA XAVIER

# 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.

OURO BRANCO 2019

# UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL REI CAMPUS ALTO PARAOPEBA PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

KARINE ROCHA XAVIER

# 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.

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Prado Baston Co-orientador: Demian Patrick Fabiano

> Ouro Branco 2019

#### Ficha catalográfica elaborada pela Divisão de Biblioteca (DIBIB) e Núcleo de Tecnologia da Informação (NTINF) da UFSJ, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

X3c

Xavier, Karine Rocha . Catalisadores de CeO2-Nb2O5 e MgO-Nb2O5 aplicados na reação de oxidação da anilina para obtenção do azoxibenzeno. / Karine Rocha Xavier ; orientador Eduardo Brado Baston; coorientador Demian Patrick Fabiano. -- Ouro Branco, 2019. 69 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) -- Universidade Federal de São João del-Rei, 2019.

1. Oxidação da anilina. 2. Azoxibenzeno. 3. Catalisador de Cério-Nióbio. 4. Catalisador de Magnésio-Nióbio. 5. Acetonitrila. I. Brado Baston, Eduardo , orient. II. Patrick Fabiano, Demian , co orient. III. Título. MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **KARINE ROCHA XAVIER**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI, EM 16 DE JULHO DE 2019.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Eduardo Prado Baston

PPGEQ/UFSJ

an ma Prof. Dr. Demian Patrick Fabiano

PPGEQ/UFSJ

Prof. Dr. Jorge David Aiguiar Bellido

PPGEQ/UFSJ

T.C

Prof. Dr. Humberto Vieira Fajardo

DEQUI/UFOP

#### AGRADECIMENTOS

Todo esse caminho até aqui não seria possível sem a ajuda de muitas pessoas que estão ao meu lado, sempre me apoiando. Primeiramente agradeço a Deus pela vida, por ter permitido eu chegar até aqui, me dando saúde e sempre me fortalecendo.

Agradeço ao meu orientador, Dr. Eduardo Prado Baston, por acreditar em mim e pelo incentivo para me inscrever no mestrado. Obrigada pelos ensinamentos e por todos os momentos de grande aprendizado, pelos conselhos, dedicação e esforço. A minha escolha não poderia ter sido melhor.

Aos meus pais por serem sempre a base para a realização dos meus sonhos.

A minha irmã, Karla e sobrinha, Ana Clara, pelos momentos de descontração e de apoio, são sempre essenciais para mim.

A Jussara Reis, por todos as vezes que eu precisei e você sempre me ajudou com muita dedicação e paciência.

Aos técnicos do laboratório, José Luiz e Flaviana, obrigada por toda ajuda.

As minhas amigas por sempre estarem ao meu lado, em especial Marina, Ana Carolina, Danielle, Valéria, Priscila, Mariana, Suelen, Thamires, Caline e Ludmila.

Aos meus amigos que fiz no mestrado, em especial ao Raphael Brigagão, Luis Gustavo, Gustavo, Isabel, Dennis, Karina e Daiana.

Aos meus primos pelo apoio.

A Universidade Federal de São João Del-Rei pela oportunidade.

Agradeço a FAPEMIG pelo auxílio durante o meu mestrado.

"A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê." (Arthur Schopenhauer)

#### RESUMO

Catalisadores à base de cério/nióbio e magnésio/nióbio foram sintetizados pelo método de impregnação incipiente e tratadas termicamente em diferentes temperaturas (600, 800 e 1000 °C). A análise do desempenho dos catalisadores foi feita através da reação de oxidação da anilina em fase líquida, a 25 °C e 1 atm. Os catalisadores foram caracterizados por meio das técnicas de difração de raios X (DRX), determinação de área específica (ABET) por fisissorção de nitrogênio, espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). Os resultados das análises de DRX evidenciaram, para todas as amostras, a formação de uma mistura de cérionióbio e magnésio-nióbio nas diferentes temperaturas de calcinação e que com o aumento da temperatura os picos ficaram mais evidentes devido à aglomeração e crescimento dos cristais. Para as amostras de cério-nióbio foi possível observar a presença da fase perovskita CeNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, a qual ficou mais evidente para o material calcinado a 1000 °C. Para as amostras de magnésionióbio também foi possível observar a presença da fase perovskita MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, a qual ficou mais evidente a partir de 800 °C. Os resultados obtidos de área específica mostraram que o aumento na temperatura de calcinação dos catalisadores favorece a diminuição da área específica, devido à aglomeração e crescimento dos cristais das amostras. Pelos resultados de FTIR foi possível observar a presença de vibrações que representam ligações entre os componentes cério-nióbio e magnésio-nióbio. A partir dos resultados da avaliação catalítica foi possível concluir que todos os catalisadores se mostraram bastantes ativos para a reação de oxidação da anilina em fase líquida, atingindo altas conversões (100 %) e alta seletividade (94 %) ao produto de maior interesse (azoxibenzeno), demonstrando que esses materiais são promissores para a utilização nessa reação em condições ambiente.

Palavras-chaves: Oxidação da anilina; Azoxibenzeno; Catalisador de Cério-Nióbio; Catalisador de Magnésio-Nióbio; Acetonitrila; Etanol

### ABSTRACT

In this work, catalysts based on cerium/niobium and magnesium/niobium were synthesized by the incipient impregnation method and calcined at different temperatures (600, 800 and 1000 °C). The catalysts evaluation was performed through the oxidation reaction of the liquid phase aniline and the catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), specific area by nitrogen physisorption (ABET), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The XRD analysis showed that all the samples presented the formation of a mixture of ceriumniobium and magnesium-niobium in the different calcination temperatures. Also, with the increase of the temperature the peaks became more evident due to the agglomeration and growth of the crystals. For cerium-niobium samples it was possible to observe the presence of the perovskite phase CeNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub> which was more evident for the material calcined at 1000 °C. For the magnesium-niobium samples it was also possible to observe the presence of the perovskite phase MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, which was most evident in temperatures above 800 °C. The results of specific area showed that the increase in the calcination temperature favors the reduction of the area surface, due to the sintering process. Through FTIR it was possible to observe the presence of vibrations that represent vibration bands between cerium-niobium and magnesium-niobium components. Results of catalytic evaluation it was possible to observe that all the catalysts were active for the aniline oxidation reaction, showing high conversions (100 %) and high selectivity (94 %) to azoxybenzene (product with highest add value). These results demonstrates that these materials are promising for use in this reaction under room conditions.

Keywords: Aniline oxidation; Azoxybenzene; Cerium-Niobium catalyst; Magnesium-Niobium catalyst; Acetonitrile; Ethanol

# Lista de Figuras

Figura 1: Ilustração do esquema de um material semicondutor (TEIXEIRA et al., 2004)
Figura 2: Ilustração do esquema simplificado do mecanismo de fotoativação de um semicondutor
Figura 3: Célula unitária do óxido de magnésio (ARAÚJO, 2011) 15
Figura 4: Ilustração da estrutura cristalina CFC fluorita do CeO2, onde as esferas vermelhas são átomos de oxigênio e amarelas átomos de cério (VENTURA, 2017)
Figura 5: Possíveis produtos que podem ser obtidos através da oxidação da anilina, (A) Anilina, (B) Fenilhidroxilamina, (C) Nitrosobenzeno, (D) Nitrobenzeno, (E) Azobenzeno e (F) Azoxibenzeno (VENTURA et al., 2017)
Figura 6: Difratogramas do Nb2O5 calcinado nas temperaturas de 600 °C, 800 °C, 900 °C e 1000 °C
Figura 7: Difratogramas do CeO2 calcinado nas temperaturas de 600 °C, 800 °C, 900 °C e 1000 °C
Figura 8: Difratogramas das amostras Ce/Nb#1000, Ce/Nb#800 e Ce/Nb#600.
Figura 9: Difratogramas do MgO calcinado a temperatura de 900 °C, 800 °C e 600 °C, respectivamente
Figura 10: Difratogramas das amostras Mg/Nb#600, Mg/Nb#800 e Mg/Nb#900.
Figura 11: Espectro de infravermelho com transformada de Fourier dos catalisadores Ce/Nb#600, Ce/Nb#800 e Ce/Nb#100041
Figura 12: Espectro de infravermelho com transformada de Fourier dos

# Lista de Tabelas

Tabela 1: Preço dos produtos obtidos através da oxidação da anilina
Tabela 2: Reagentes utilizados nos ensaios catalíticos
Tabela 3: Tempo de retenção dos picos dos cromatogramas
Tabela 4: Reagentes utilizados para a construção da curva de calibração 25
Tabela 5: Diâmetro médio do cristalito referente aos sólidos Ce/Nb# 32
Tabela 6: Diâmetro médio do cristalito referente aos sólidos Mg/Nb#600, Mg/Nb#800 e Mg/Nb#900
Tabela 7: Área específica dos materiais Ce/Nb# e Mg/Nb#
Tabela 8: Acidez dos catalisadores Ce/Nb# e Mg/Nb# 42
Tabela 9: Conversões e seletividades dos ensaios com 0,5 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em solvente acetonitrila para os catalisadores Ce/Nb# e Mg/Nb# 43
Tabela 10: Conversões e seletividades dos ensaios com 0,5 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em etanol para os catalisadores Ce/Nb# e Mg/Nb#

# Lista de Abreviações e Siglas

ABET - área específica pelo método BET;

AZO – azobenzeno;

AZOX – azoxibenzeno;

BC - banda de condução;

BV - banda de valência;

CBMM - Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração;

Ce/Nb# - catalisador impregnado de cério e nióbio;

Ce/Nb#1000 - catalisador de cério impregnado no nióbio e calcinado a 1000 °C;

Ce/Nb#600 - catalisador de cério impregnado no nióbio e calcinado a 600 °C;

Ce/Nb#800 - catalisador de cério impregnado no nióbio e calcinado a 800 °C;

DRX - Difração de raios X;

e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> - elétron/lacuna;

Ea - Energia de ativação;

FEN – Fenilihdroxilamina;

FT-IR - espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier;

H-Nb2O5 - estrutura monoclínica do nióbio;

MDI - metileno difenil diisocianato;

Mg/Nb# - catalisador de magnésio impregnado no nióbio;

Mg/Nb#1000 - catalisador de magnésio impregnado no nióbio e calcinado a 1000 °C;

Mg/Nb#600 - catalisador de magnésio impregnado no nióbio e calcinado a 600 °C;

Mg/Nb#800 - catalisador de magnésio impregnado no nióbio e calcinado a 800 °C;

NSB – nitrosobenzeno;

NTB - nitrobenzeno;

TBHP - peróxido de hidrogênio terc-butílico;

T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - estrutura otorrômbica do nióbio;

TS-1 - silicato de microporo-cristalino;

TT- Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - estrutura pseudo-hexagonal do nióbio;

# SUMÁRIO

1.	INT	rodução 1
2.	RE	VISÃO BIBLIOGRÁFICA 4
	2.1	Catálise Heterogênea4
	2.1	.1 Nióbio
	2.1	.2 Magnésio
	2.1	.3 Cério 11
	2.2	Síntese do catalisador13
	2.3	Oxidação da Anilina14
3.	MA	TERIAIS E MÉTODOS
	3.1	Síntese dos catalisadores 21
	3.2	Caracterização dos catalisadores 22
	3.2.1	Oxidação da anilina em fase líquida24
4.	RE	SULTADOS E DISCUSSÕES
	4.1	Síntese dos catalisadores27
	4.2	Difração de raios X (DRX)27
	4.3	Fisissorção de nitrogênio36
	4.4	Espectroscopia na região do infravermelho (IV) com refletância
	difus	a por transformada de Fourier37
	4.5 N	ledidas de acidez 41
5.	RE	FERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

## 1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas a catálise heterogênea tem ganhado grande destaque devido às diversas aplicações em processos envolvendo a indústria química e petroquímica, seja na geração de energia, no tratamento de efluentes gasosos e líquidos, no desenvolvimento de novos materiais, entre outros. Muitos processos catalíticos já são bastante desenvolvidos e estudados, porém, sempre há espaço para o desenvolvimento de novos catalisadores mais eficientes para otimização de processos, ou até mesmo, para a produção de novos materiais com o intuito de desenvolver processos menos poluentes (CIOLA, 1981). A catálise pode ser definida como um processo em que se utiliza um catalisador que é capaz de controlar as reações químicas, aumentando a velocidade em que elas ocorrem ou possibilitando-as de ocorrer, modificando o mecanismo das reações sem alterar parâmetros reacionais como, temperatura, pressão, concentração de reagentes e sem consumir o catalisador (FAJARDO, 2004; VENTURA, 2017).

Sua maior atenção está sendo voltada para o desenvolvimento de sistemas catalíticos mais eficientes, com máximo desempenho, processos mais limpos, com menor custo e consumo. É entendido que a atividade, seletividade, estabilidade e resistência de um catalisador são altamente dependentes do tipo de material utilizado e de sua metodologia de preparo, devido a diversidade de materiais que são encontrados com diferentes composições físico-químicas e uma diversidade de tecnologias de preparação, que vão desde as mais simples a mais complexas, por isso, estudos tem sido voltados para o desenvolvimento de base teóricas de metodologias de preparação e na busca por materiais que sejam capazes de otimizar os processos industriais. Como exemplo temos o desenvolvimento de catalisadores multifuncionais capazes de realizar diferentes etapas reacionais em um reator, sem a necessidade de etapas adicionais (GOSH *et al.*, 2015; CLIMENT *et al.*, 2014).

A morfologia das partículas também tem grande importância em relação as propriedades de um catalisador e pode ser controlada durante a sua preparação. Sendo assim, é importante que haja um cuidado na hora da escolha da melhor técnica de preparação, afim de obter o método mais

adequado que facilite o controle de parâmetros como a área superficial, porosidade, tamanho, forma e orientação espacial das partículas. Por isso, o estudo e desenvolvimento de novos catalisadores que sejam capazes de satisfazer certas condições para que sejam satisfatórios seu uso em processos catalíticos tem crescido nos últimos anos e se tornado um desafio para os pesquisadores da área (SUN *et al.*, 2005).

A oxidação da anilina em fase líquida possui um mecanismo de reação pouco entendido devido às dificuldades de obtenção dos produtos de interesse com alta seletividade, pois, através desta reação é possível obter vários outros produtos. A oxidação catalítica seletiva da anilina é uma reação importante para a síntese de intermediários e é um precursor de vários produtos oxigenados industrialmente importantes, como nitrobenzeno, nitrosobenzeno, azobenzeno e azoxibenzeno. O azoxibenzeno é uma das matérias-primas mais importantes para a industria, é um composto de alto valor agregado utilizado como matéria primária e como intermediário para síntese de corantes, agentes redutores, estabilizadores químicos e inibidores de polimerização. Portanto, o grande desafio está em controlar a seletividade do produto alvo em meio a tantos possíveis produtos da oxidação da anilina (LEKHA *et al.*, 2014).

Estudos têm sido realizados a fim de obter catalisadores que sejam altamente ativos e seletivos para os produtos de interesse da reação de oxidação da anilina. Ghosh e colaboradores (2015), estudaram a oxidação da anilina com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante para melhor conversão e seletividade ao azoxibenzeno. Essa reação catalítica foi realizada utilizando catalisador de prata suportado por óxido de tungstênio, resultando em conversão e seletividade de 87 % e 91 %, respectivamente.

Shukla e colaboradores (2016) também estudaram a reação catalítica da anilina com  $H_2O_2$  (1:3) a uma temperatura de 50 °C durante 6 horas utilizando nanopartículas de cobre suportados em óxido de cério nanocristalino. Os resultados de seletividade ao azoxibenzeno encontrados foram de 95 % e 92 %, respectivamente, apresentando valores superiores aos obtidos no trabalho de Ghosh e colaboradores (2015), além do custo de produção do catalisador ser menor. Acharyya e colaboradores (2014) empregaram catalisadores a base de CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> resultando em nanoparticulas de 25 a 50 nm,

obtendo seletividade de 78 % e conversão de 92 % a 70 °C. Chang e Liu (2009) utilizaram catalisadores a base de cobalto em sílica mesoporosa, e obtiveram conversão e seletividade ao azoxibenzeno de 100 % a 80 °C e tempo de 6 h de reação.

Diante do exposto acima e pela importância da reação de oxidação da anilina para produzir compostos com maior valor agregado, neste trabalho foram sintetizados 6 catalisadores pelo método de impregnação incipiente; três catalisadores à base de óxido de Cério (CeO<sub>2</sub>) impregnado no pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e três à base de óxido de magnésio (MgO) impregnado no pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), escolhidos pelas suas propriedades particulares que tem despertado interesse de pesquisadores na utilização deles em sistemas catalíticos. Foram realizadas análises de caracterização dos materiais obtidos afim de obter todas as especificações químicas e físicas de sua estrutura, e os materiais foram avaliados na reação de oxidação da anilina a 25 <sup>o</sup>C e 1 atm.

# 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 Catálise Heterogênea

Nas reações químicas ocorrem transformações entre as espécies envolvidas que perde a sua forma molecular original através das quebras de ligações químicas ou por transferência de elétrons e prótons. Ocorre a colisão das moléculas em uma orientação que favoreça a quebra e formação de novas ligações. Após a colisão das moléculas é necessário que elas tenham energia cinética total, igual ou maior que a energia de ativação (Ea), que é a energia mínima necessária para que se inicie a reação química. A cinética química estuda as velocidades que as reações químicas acontecem e os mecanismos envolvidos nessa reação. Alguns fatores podem influenciar a velocidade da reação, isoladamente ou em conjunto, como por exemplo, o estado físico dos reagentes, a temperatura, concentração dos reagentes, pressão, superfície de contato entre as diversas fases de uma reação heterogênea (DIAS *et al.*, 2012).

O uso da catálise no Brasil surgiu em 1970, nos estados do Rio de Janeiro e São Paulo, tanto na área acadêmica como na industrial. Hoje, a catálise está presente em 85 % dos processos industriais químicos, normalmente, processos envolvendo catálise heterogênea (DUPONT, 2002). Essa grande importância da catálise é devida a diversas aplicações dos processos catalíticos em industriais químicas (SUAREZ *et al.*, 2007) e petroquímicas (LUNA, 2001; CONCEIÇÃO, 2011), na geração de energia (BRACKMANN, 2012), despoluição de águas (PAULA, 2014) e gases (SANTOS *et al.*, 2005) em prol da preservação do meio ambiente (MACHADO, 2009) e na geração de novos materiais (PEDROSO, 2012).

Apesar de muitos catalisadores apresentarem bom desempenho em processos industriais e terem seus mecanismos de reação bastante entendido, há espaço para o desenvolvimento e busca de novos catalisadores mais eficientes e para a otimização de processos catalíticos já existentes para as indústrias (SCHMAL, 2012). As reações envolvendo catalisadores podem ser

classificadas em homogêneas, heterogêneas e biocatálise; a catálise homogênea ocorre somente em uma fase, geralmente, líquidos; a catálise heterogênea acontece em duas ou mais fases e o catalisador é sólido e o substrato é líquido ou gasoso; a biocatálise faz uso de novas rotas enzimáticas que proporcionam transformações químicas sem geração de produtos (SCHMAL, 2011; TURNER *et al.*, 2018).

Os catalisadores utilizados na catálise heterogênea geralmente são semicondutores, materiais que apresentam duas regiões energéticas, sendo elas, uma banda de valência de menor energia onde os elétrons não possuem movimento livre e, uma banda de condução de maior energia onde os elétrons são livres para se movimentarem pelo cristal. Entre essas duas bandas, existe uma região de energia mínima, a *band-gap*, que excita o elétron para que ele percorra da banda de menor para a de maior energia, gerando um par de elétron/lacuna (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>). Há uma descontinuidade entre as bandas dos semicondutores que os elétrons são capazes de superá-la em algumas condições, sendo transferidas da banda de valência para a banda de condução, apresentando condutividade. A Figura 1 ilustra um material semicondutor (DAVIS *et al.*, 1989; TEIXEIRA *et al.*, 2004).

Figura 1: Esquema de um material semicondutor (TEIXEIRA et al., 2004).



A banda de valência é constituída com o auxílio do orbital de valência de cada átomo presente em um determinado composto. O orbital de valência se

funde para constituir uma banda com N orbitais moleculares, dos quais possuem propriedades ligantes e não-ligantes, como cada átomo doa seus elétrons de valência, N elétrons são arranjados nos orbitais. Cada orbital é preenchido com dois elétrons, sendo que os N elétrons ocupam os orbitais ligantes da banda de valência e a banda de condução é formada por orbitais vazios ou incompletos (ATKINS *et al.*, 2006).

Após o contato dos reagentes com o catalisador ocorrem várias etapas químicas que apresentam uma decorrência de processos elementares. O catalisador interfere no mecanismo de reação, porém, é recuperado ao fim de cada ciclo do processo reacional. O processo pode ser reversível e se produz nos sítios ativos presentes na superfície dos catalisadores. A inserção do catalisador na reação provoca um novo caminho reacional energeticamente mais favorável, diminuindo a energia de ativação, e, consequentemente, o aumento da velocidade (CARREÑO *et al.*, 2004).

A primeira etapa do mecanismo envolvendo o uso de um catalisador é a difusão dos reagentes até um sítio ativo, em seguida, ocorre a adsorção dos reagentes, que pode ser física, quando não há alteração química dos compostos adsorvidos, e pode ser química, onde ocorre ligações químicas na adsorção dos componentes. A adsorção química não dissociativa é quando a molécula é adsorvida sem fragmentação. Quando ocorre a dissociação em um ou mais fragmentos que se ligam a superfície, o processo é dito dissociativo. Na adsorção química as moléculas a serem transformadas se ligam ao sítio catalítico, consequentemente, construindo um complexo ativado, precursor dos produtos da reação. Após um último rearranjo dos elétrons, os produtos sofrem processo de dessorção na superfície do catalisador, liberando os sítios para a adsorção de novas moléculas de reagentes. A dessorção dos produtos do catalisador por difusão no meio reacional é a última etapa da catálise (FAJARDO, 2004).

As características que se espera de um catalisador é que ele seja seletivo, ativo, estável nas condições necessárias para a reação, possuir uma longa vida útil, ser pouco friável, resistente ao atrito e ser de fácil recuperação para sua possível reutilização (CARREÑO *et al.*, 2004).

A eficiência do catalisador em transformar os reagentes em produto é definida como atividade do catalisador. É normal que o catalisador desative, ou seja, perca sua atividade ao longo da sua vida útil, devido ao envenenamento causado por uma adsorção irreversível de impurezas nos sítios ativos dos catalisadores, diminuindo o número desses centros disponíveis por materiais não reativos sobre a superfície do catalisador (FAJARDO, 2004).

Um bom catalisador deve ser seletivo para a reação de interesse, ou seja, a preferência na síntese do produto desejado, em comparação aos outros produtos obtidos. Devido a existência de reações secundárias durante uma reação, a seletividade pode ser a característica mais importante de um catalisador. A composição do catalisador é um importante fator para determinar características que podem ser favoráveis no aumento da seletividade do catalisador, por isso, conhecer o mecanismo da reação é importante para determinar os melhores materiais a serem utilizados e condições de síntese do catalisador para favorecer a reação para obtenção do produto desejado.

Os catalisadores sólidos podem ser mássico, que são formados por grãos da fase ativa, que formam um aglomerado, com dimensões maiores do que alguns milímetros, ou suportados, que são aqueles onde a composição química interna e externa são diferentes; o interior do catalisador é denominado suporte e é constituído por um material que pode ser inativo, ou seja, ele sozinho não é capaz de sintetizar o produto desejado. Os catalisadores suportados são os mais utilizados industrialmente, por tornar o catalisador mais resistente e aumentar a sua porosidade. Quando o suporte é ativo o catalisador é denominado bifuncional, quando inativo será mono-funcional (CARREÑO *et al.*, 2004).

Em relação à função química os catalisadores podem ser classificados como ácidos, básicos e bifuncionais. Os catalisadores ácidos são aqueles que possuem sítios ácidos de Bronsted, ou seja, sítios contendo prótons e/ou sítios ácidos de Lewis, ou seja, receptores de elétrons. A força de ligação, a quantidade dos sítios e a morfologia do suporte definem a acidez do catalisador. O contato do substrato com os sítios ácidos promove a síntese de intermediários como os carbocátions. O sítio ácido também é capaz de definir a seletividade do catalisador, é o responsável por promover diversas reações

químicas importantes para síntese de vários produtos químicos de interesse. Os catalisadores básicos são aqueles que possuem sítios básicos de Brönsted, receptores de prótons, e/ou sítios básicos de Lewis, doadores de pares eletrônicos. Já os catalisadores bifuncionais são compostos complexos que contém dois sítios ou mais de naturezas diferentes (ácido e básico) (LEMCOFF, 1977).

São muitos os investimentos na área de síntese e caracterização de materiais que possam ser utilizados na catálise heterogênea como alternativa para diversas indústrias que visam um processo mais econômico e ambientalmente viável. Os óxidos metálicos estão sendo cada vez mais utilizados nessa área devido às suas propriedades físico-química de grande interesse industrial (ARAÚJO, 2011).

Os óxidos apresentam uma vasta diversificação na estrutura, além de suas propriedades eletrônicas que os classificam como condutores, semicondutores ou isolantes. São diversas suas aplicações, porém, na catálise, eles são produzidos em grande quantidade para uso em catalisadores tipo *bulk*, que funcionam como suportes ou são suportados, com o objetivo de controle de poluição, que vem crescendo no mundo. Por isso, são muito utilizados em sistemas que capacitem melhoras para o meio ambiente, aumentando o rendimento da produção e gerando menos poluição (ARAÚJO, 2011).

Na literatura podemos encontrar diversos estudos que envolvem o uso do nióbio, magnésio e cério, na catálise heterogênea.

#### 2.1.1 Nióbio

O nióbio vem ganhando destaque por suas diversas aplicações nas indústrias, que o torna um composto importante para o desenvolvimento tecnológico industrial nas próximas décadas. O Brasil é o maior produtor e exportador de nióbio, com mais de 90 % das reservas mundiais, principalmente em Minas Gerais e Goiás. O Ministério de Minas e Energia do Brasil (2010) determinou a ampliação do uso do nióbio no país pelas indústrias, através de pesquisas, para o desenvolvimento de novos compostos e produtos para a

utilização em diversos setores industriais, a fim de agregar valor ao nióbio (LOPES et al., 2014).

Na catálise, o nióbio ganhou evidência nos anos 90 (RABÊLO, 1994; FLORENTINO *et al.*, 1997; ROMA, 1999), após serem publicadas diversas pesquisas sobre o aumento na atividade catalítica e seletividade de catalisadores convencionais após a adição de pequenas quantidades de nióbio, desde então, cresceu o interesse no uso destes compostos em catalisadores, tanto como fase ativa quanto como suporte (LOPES *et al.*, 2014). Ele é capaz de adquirir estados de oxidações diferentes, sendo capaz de se transformar em uma série de óxidos de diversas estequiometrias, sendo os principais o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, o NbO<sub>2</sub> e o NbO, em que o primeiro é o mais estável (VENTURA, 2017).

A versatilidade de ligações Nb-O e a combinação com outros óxidos são responsáveis pelas propriedades únicas do nióbio que possibilitam a utilização deste como catalisador em diversas reações. Dentre essas reações, destacamse as reações que advêm por fotoexcitação de componentes semicondutores de nióbio que, em soluções ou combinações de gases, agenciam reações simultâneas de oxidação e redução das espécies presentes no meio, que acarretam a oxidação de compostos orgânicos. Determinados óxidos de nióbio são semicondutores com valores de energia de *band gap* que associado a valores certos de potencial redox para as bandas de valência e de condução, transformam estes compostos em alternativa para o uso em fotocatálise heterogênea (LOPES *et al.*, 2014).

Várias pesquisas têm sido feitas em vários sistemas contendo nióbia (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) como, por exemplo, o uso na forma ácida (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.*n*H<sub>2</sub>O) como fase ativa do catalisador, nióbia como suporte, óxidos de nióbio como (soluções sólidas ou compostos definidos) como fase ativa ou suporte, nióbio suportado em vários óxidos (alumina, sílica, titânia, magnésia), nióbia como aditivo, normalmente utilizados em catalisadores de óxidos de metais de transição, peneiras moleculares mesoporosas de óxido de nióbio e sílica mesoporosa dopada com nióbio e perovskitas á base de nióbio (SILVA, 1998; GONÇALVES *et al.*, 2008; REIS, 2018; FERREIRA, 2018).

O Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é um semicondutor muito aplicado como adsorvente, sensor de gases, células solares, componentes eletrocrômicos e como catalisador,

utilizados tanto na fase ativa como no suporte, aumentando a atividade e a vida útil do catalisador mesmo em pequenas quantidades (LOPES *et al.*, 2014). O pentóxido de nióbio possui disponibilidade no mercado, boa estabilidade química e não é tóxico (VENTURA, 2017).

Estudos relataram a existência de diferentes formas polimórficas do pentóxido de nióbio, são elas, amorfa (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *n*H<sub>2</sub>O), pseudo-hexagonal (TT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), ortorrômbica (T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e monoclínica (H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). A fase H é a forma mais estável termodinamicamente. Sabe-se que a temperatura de transformação de fase do nióbio é dependente do método de preparação (BRAYNER *et al.*, 2003). A Equação 1 mostra a temperatura aproximada de formação de cada fase do nióbio.

Furukawa e colaboradores (2011) utilizaram o pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) na oxidação fotocatalítica seletiva de aminas na presença de O<sub>2</sub> como alternativa à utilização de agentes oxidantes e de catalisadores de alto valor a base de rutênio e ouro. Eles utilizaram o nióbio comercial e observou maior atividade fotocatalítica e seletividade do que outros semicondutores tradicionais como o TiO<sub>2</sub> e o ZnO na conversão de benzilamina em N-benzilidenobenzilamina. Além disso, a reutilização do nióbio foi possível sem perda da atividade e sem necessidade de um tratamento para reativá-lo.

Sreethawong e colaboradores (2013) estudaram as propriedades físicoquímicas e a atividade fotocataítica de nanopartículas mesoporosas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizadas via método sol-gel obtidas através da temperatura de tratamento térmico. Eles observaram que a temperatura de calcinação foi determinante para as características texturais dos materiais na sua atividade fotocatalítica.

#### 2.1.2 Magnésio

O óxido de magnésio é estável em altas temperaturas o que possibilita sua utilização como refratário e na catálise, devido a esta característica. Possui

sítios básicos em sua superfície que combinado a áreas específicas elevadas favorece sua utilização como catalisador em diversos processos (ARAÚJO, 2011). Sua estrutura representativa mais simples e utilizada é denominada "salgema", que apresenta uma geometria cúbica e estrutura com a superfície (100) sendo a mais estável (ARAÚJO, 2011). A Figura 2 apresenta a estrutura do óxido de magnésio.

Na literatura, podemos observar muitas inovações no uso e na síntese de óxido de magnésio. Zhao e colaboradores (2010) mencionam a importância do MgO como catalisador ativo e suporte para diversos materiais em reações orgânicas. Esses autores analisaram o uso de nanocompósitos de MgO suportado em carbono na transesterificação em fase líquida de carbonato dimetílico com carbonato dimetílico para síntese de carbonato de etil-metil, usado como solventes para eletrólitos não aquosos.

**Figura 2:** Célula unitária do óxido de magnésio; as esferas cinzas são átomos de oxigênio e as pretas são os átomos de magnésio (ARAÚJO, 2011).



Zheng e Sun (2012) utilizaram alumina fluoretada modificada com metais alcalinos e alcalinos-terrosos na reação de condensação de anilina a difenilamina, e o que apresentou maior destaque na reação de condensação da anilina em difenilamina foi o magnésio.

#### 2.1.3 Cério

Compostos a base de cério tem grande potencial em diversas aplicações tecnológicas, devido suas propriedades como sua faixa de potencial redox, alta

mobilidade de oxigênio na rede cristalina, alta afinidade por compostos que contenham oxigênio, nitrogênio e enxofre. Na catálise suas propriedades se mostram bastante interessantes, sendo aplicadas em diversos processos (MARTINS *et al.*, 2007).

Em catálise heterogênea, o óxido de cério pode ser utilizado como promotores de catalisadores, suportes catalíticos e como catalisadores (puros), por causa de suas características físico-químicas, como redox, sendo a capacidade de movimentar oxigênio em sua rede cristalina, liberação de oxigênio via formação reversível de oxigênio-vacância e habilidade do cério em existir entre dois estados de oxidação, apresentadas pela redução parcial para CeO<sub>2-x</sub>. Em reações de oxidação, o uso do óxido de cério é devido ao par redox Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> e da característica de transporte de íons e estocagem de oxigênio, relacionado com sua facilidade em mudar de estado de oxidação, ele também pode fornecer oxigênio da sua própria estrutura para reações de oxidação produzindo vacâncias de oxigênio que possibilitam a reoxidação pela atmosfera oxidante (VENTURA, 2017). A Figura 3 ilustra a estrutura cristalina do CeO<sub>2</sub>.

**Figura 3:** Estrutura cristalina CFC fluorita do CeO<sub>2</sub>, onde as esferas vermelhas são átomos de oxigênio e amarelas átomos de cério (VENTURA, 2017).



A estrutura cúbica de face centrada do tipo fluorita forma um arranjo cúbico de Ce<sup>4+</sup> de empacotamento denso com os sítios tetraédricos ocupados pelos íons de oxigênio, já os sítios octaédricos ficam desocupados. Os Ce<sup>4+</sup> ocupam o centro e as extremidades da célula unitária de forma cúbica. Os sítios tetraédricos podem ser vistos dividindo-se o cubo em oito cubos

menores, cuja as posições centrais estão ocupadas pelo oxigênio e as extremidades alternadas ocupadas pelo Ce (VENTURA, 2017).

O uso desses óxidos para a síntese de catalisadores mistos, mas dependendo da temperatura e a forma de preparo, podem resultar em catalisadores do tipo perovskitas, que são muito utilizados na área da catálise heterogênea. Perovskitas são materiais cerâmicos que possuem propriedades isolantes, comportamento paramagnético, ferromagnético e antiferromagnético. A atividade catalítica desses materiais é devido a sua condutividade elétrica e iônica, em que ocorrem vacâncias de oxigênio, permitindo a mobilidade deles no interior da estrutura desses materiais, aumentando o desempenho desses catalisadores (VILLEGAS, 2006; SANTOS *et al.,* 2015).

#### 2.2 Síntese do catalisador

As características de um catalisador estão diretamente ligadas à composição físico-química e ao seu método de preparação. A morfologia das partículas é um parâmetro importante que influência nas propriedades de um catalisador e que pode ser controlada pelo método de síntese utilizado. Por isso, é necessário observar quais os métodos de preparação direcionam para um melhor controle de área superficial, porosidade, tamanho, forma e orientação espacial das partículas (BATALHA, 2017). A impregnação é uma técnica de síntese de catalisadores muito utilizada. Ela consiste em colocar em contato com o suporte sólido um volume de solução contendo o precursor de fase ativa, que posteriormente, é seco para a remoção do solvente absorvido. Existem dois métodos de impregnação, impregnação por via úmida e a impregnação por saturação de volume de poros, e eles são distinguidos pela quantidade de solução utilizada na técnica (COSTA *et al.*, 2016).

A impregnação por via úmida envolve a utilização do excesso da solução com respeito ao volume do poro do material utilizado como suporte. Já a impregnação por saturação de volume de poros, considera a umidade incipiente, ou seja, pondera até a saturação de poros do suporte aplicando dissoluções aquosas de sais solúveis (normalmente nitratos) dos compostos metálicos que serão suportados. A solução dos precursores metálicos penetra nos poros da estrutura do suporte, de modo que o volume da solução usada não exceda o volume de saturação dos poros do suporte, diminuindo a deposição dos precursores metálicos na superfície externa do catalisador. Posteriormente, é utilizado um método de secagem que retira o dissolvente e deposita os precursores metálicos no interior dos poros do suporte. Por conseguinte, através da calcinação, tratamento térmico, eles se decompõem em seus correspondentes óxidos (COSTA *et al.*, 2016).

#### 2.3 Oxidação da Anilina

A anilina é um composto orgânico de fórmula molecular C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>, substância que quando está pura é um líquido incolor e oleoso, com odor característico, sendo capaz de se oxidar de maneira lenta quando exposto à luz solar, obtendo uma coloração marrom-avermelhada. É um composto tóxico com temperatura e parcialmente solúvel em água, se dissolve com solventes orgânicos (FOREZI, 2011).

As aminas, de modo geral, possuem caráter básico sendo consideradas bases orgânicas. A força básica é dependente dos substituintes ligados ao grupo amino (FOREZI, 2011). Aminas são um grupamento fenila ligado a um grupamento amino, e ela pode ser produzida industrialmente em duas etapas, sendo elas nitração do benzeno com formação do nitrobenzeno e a redução do nitrobenzeno com formação de aminobenzeno, a anilina. O nitrobenzeno pode ser obtido industrialmente pela nitração direta do benzeno. A nitração do benzeno requer o ácido sulfúrico concentrado como catalisador para protonar o ácido nítrico que perde água e gera o eletrófilo necessário para a reação de nitração. Em uma primeira etapa da substituição eletrofílica em aromáticos acontece o ataque do eletrófilo, NO<sub>2</sub><sup>+</sup>, nos elétrons presentes no sistema *pi* do benzeno originando o íon arênio, um carbocátion. Na segunda etapa, acontece a abstração do próton por uma base, reconstituindo o sistema aromático para formar o nitrobenzeno. Em uma segunda etapa, a redução do nitrobenzeno

com formação de aminobenzeno, consiste na hidrogenação catalítica do nitrobenzeno (FOREZI, 2011).

A anilina é considerada um precursor chave e intermediário em muitas indústrias químicas e petroquímicas. A anilina e seus derivados são compostos tóxicos para a saúde humana e para o meio ambiente. A água residual contendo anilina pode ser tratada por um método conhecido como biodegradação e adsorção. Porém, possui desvantagens em relação ao alto custo e a baixa eficiência do adsorvente limita a sua aplicação. Portanto, é necessário um novo método de tratamento para remover a anilina em sistemas aquosos (LIU *et al.*, 2016).

A maior parte da aplicação da anilina é na síntese de MDI (metileno difenil diisocianato), sendo responsável por 75 % do consumo da anilina produzida mundialmente. A anilina é tóxica quando ingerida, inalada ou por contato com a pele. Essa toxidade é devido ao produto de sua N-oxidação que, no fígado, a fenilihdroxilamina (FEN) é produzida pela N-hidroxilação da anilina. Como conseqüência, a FEN é oxidada a nitrosobenzeno com formação concomitante de metemoglobina, que é uma forma oxidada da homoglobina que não absorve oxigênio e, em altas concentrações, pode levar ao óbito (NASCIMENTO *et al.*, 2008; FOREZI, 2011).

A oxidação catalítica seletiva da anilina é uma reação necessária para a síntese de intermediários e a reação é precursora de vários produtos industrialmente importantes, como nitrobenzeno oxigenados (NTB), nitrosobenzeno (NSB), azobenzeno (AZO) e azoxibenzeno (AZOX). Esses produtos de oxidação são utilizados para sintetizar produtos farmacêuticos, corantes, agentes redutores, aditivos alimentares, entre outros. Os produtos de oxidação são considerados produtos intermediários valiosos. Os compostos nitrosos aromáticos são usados na vulcanização de borracha, estabilização de materiais halogenados e como antioxidantes em óleo lubrificante, enquanto os azoxibenzenos são utilizados como corantes. agentes redutores. estabilizadores químicos e inibidores de polimerização (JAGTAP et al., 2006; GRIRRANE et al., 2017).

A oxidação seletiva de aminas aromáticas é bastante complexa gerando vários produtos de sua reação (GHOSH *et al.*, 1867; VENTURA *et al.*,

2017). O azoxibenzeno é importante tanto como intermediário, quanto como compostos de alto valor. Além disso, o azoxibenzeno é o precursor do rearranjo de Wallach, método que oferece uma maneira fácil de preparar o hidroxiazobenzeno. Portanto, o desafio está em como controlar a seletividade para o produto alvo entre tantos produtos de oxidação oriundos da oxidação da anilina. Várias tentativas foram feitas para o acoplamento oxidativo da anilina diferentes oxidantes, usando tais como ácido peracético, terc-butil hidroperóxido, oxigênio molecular e o próxido de hidrogênio sendo este último o mais utilizado, por mais economicamente viável, atomicamente rentável, de manipulação segura e menos agressivo ao meio ambiente, se comparado aos demais. Dessa forma, é de fundamental importância a investigação por rotas alternativas e benignas para a produção de azoxibenzeno com alta conversão e seletividade, com o auxílio de oxidantes que não prejudiquem o meio ambiente e que sejam mais baratos (GRIRRANE et al., 2017). A Tabela 1 apresenta os preços dos produtos obtidos através da oxidação da anilina.

Produtos	Especificação (%)	Valor R\$	Quantidade (g)
Anilina	≥99.5	0,20	1,0
Fenilhidroxilamina	≥97	687,42	1,0
Nitrobenzeno	≥99	5,49	1,0
Nitrosobenzeno	≥97	42,21	1,0
Azoxibenzeno	PA	2.138,64	1,0
Azobenzeno	98	37,62	1,0

**Tabela 1:** Preço dos produtos obtidos através da oxidação da anilina.

Fonte: Sigma Aldrich (Acesso em 30/07/2019).

O peróxido de hidrogênio é freqüentemente usado como um oxidante e são produtos de sua degradação a água e o oxigênio. O peróxido de hidrogênio é um oxidante forte que oxida uma variedade de substratos inorgânicos e orgânicos em reações de fase líquida sob condições brandas de reação. Sua interação com a superfície dos catalisadores determina as transformações e reações posteriores com a molécula oxidada (ZIOLEK *et al.*, 2013). O uso do peróxido de hidrogênio como oxidante na reação faz com que ele dissocie-se formando radicais livres que atacam o nitrogênio da anilina formando fenilhidroxilamina e água, como apresentado no caminho 1 da Figura 4.

Figura 4: Possíveis produtos que podem ser obtidos através da oxidação da anilina, (A) Anilina, (B) Fenilhidroxilamina, (C) Nitrosobenzeno, (D)
Nitrobenzeno, (E) Azobenzeno e (F) Azoxibenzeno (VENTURA *et al.*, 2017).



Quando ocorre a oxidação de fenilhidroxilamina, os radicais atacam os hidrogênios ligados ao nitrogênio e oxigênio, fazendo com que o oxigênio tenha uma ligação dupla com o nitrogênio gerando o nitrosobenzeno. Pode ocorrer uma terceira oxidação, onde os radicais livres atacam o nitrogênio formando NO<sub>2</sub> formando o nitrobenzeno (caminho 1 da Figura 4).

Durante a reação de oxidação da anilina é possível ocorrer algumas reações intermediárias de condensação, ou seja, quando duas moléculas se unem liberando água. A molécula de fenilhidroxilamina pode reagir com a molécula de nitrosobenzeno e formar azoxibenzeno, como mostrado no caminho 3 da Figura 4 ou, também, é uma possibilidade que a formação do azobenzeno ocorra pela reação da fenilhidroxilamina com a anilina, como mostrado no caminho 2 da Figura 4. É possível também que a anilina não reagida forme azobenzeno pela reação de condensação com o nitrosobenzeno, como mostrado no caminho 4 dessa mesma figura, o azobenzeno pode oxidar e formar o azoxibenzeno (SELVAM *et al.*, 1995; VENTURA *et al.*, 2017). As possíveis reações que podem ocorrer com a anilina estão representadas na Figura 4.

Apesar de sua importância, atualmente, nenhuma rota catalítica oferece altos rendimentos e seletividades. Portanto, a preparação de compostos azo aromáticos é realizada usando reagentes estequiométricos e, freqüentemente, metais de transição. Exemplos incluem oxidação de aminas aromáticas com tetraacetato de chumbo e redução de nitroaromatico com chumbo metálico. Na literatura, encontramos a oxidação catalítica de anilina com óxido de peróxido de hidrogênio utilizando silicato de microporo-cristalino TS-1, que mostrou uma formação mínima de azobenzeno, nitrosobenzeno e produtos de azoxibenzeno (GRIRRANE *et al.*, 2017).

A obtenção do produto de interesse através do processo catalítico altamente seletivo e com ótima conversão do substrato é dificultada pelas reações de superoxidação e condensação competitiva. Compostos a base de molibdênio e vanádio são capazes de catalisar a reação de oxidação da anilina na presença de peróxido de hidrogênio terc-butílico (TBHP), porém, o problema no uso desses compostos são os efeitos negativos para o meio ambiente. O peróxido de hidrogênio é um oxidante satisfatório, pois, não produz resíduos

tóxicos. Assim, há uma crescente busca por métodos alternativos, menos agressivos para o meio ambiente, para a obtenção do azoxibenzeno com maior conversão e seletividade (GHOSH *et al.*, 1867; VENTURA *et al.*, 2017).

O uso de alguns catalisadores obteve sucesso em termos de conversão e seletividade, porém, ainda é grande a demanda por catalisadores heterogêneos que sejam reutilizáveis e eficientes em sua aplicação para a oxidação seletiva da anilina. Há poucos registros da utilização de catalisadores a base de nióbio que utilizam como oxidante o peróxido de hidrogênio em processos oxidativos no processo de oxidação da anilina (VENTURA *et al.*, 2017, Reis *et al.*, 2018).

Existem diversos estudos sobre a oxidação da anilina utilizando diferentes tipos de catalisadores. Gontier e Tuel (1994) utilizaram peneiras moleculares mesoporosas, silicato-1 substituída por titânio TS-1, e peróxido de hidrogênio para a oxidação da anilina, os principais produtos obtidos foram nitrosobenzeno e azoxibenzeno e traços de fenilhidroxilamina, nitrobenzeno e azobenzeno. Chang e Liu (2009) criaram um catalisador à base de cobalto suportado em sílica mesoporosa para a reação de oxidação da anilina e peróxido de hidrogênio. Acharyya e colaboradores (2014) desenvolveram catalisadores de nanopartículas de espinélio de CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> utilizando cloreto de cetiltrimetilamônio com surfactante pelo método hidrotérmico para a oxidação da anilina e obtenção de azoxibenzeno. Ghosh e colaboradores (2015), sintetizaram catalisadores nanoestruturados a base de óxido de tungstênio suportados em prata para a reação de oxidação da anilina para síntese de azoxibenzeno em temperatura ambiente.

Ventura e colaboradores (2017) descreveram a oxidação da anilina utilizando nanopartículas de pentóxido de nióbio em 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e água como solvente e obtiveram conversões de 100 % da anilina e como principais produtos o nitrobenzeno e fenilhidroxilamina com seletividades chegando a 71,1 % e 74,3 %.

Recentemente, em nosso grupo de pesquisa, Reis (2018) sintetizou catalisadores à base de cério/nióbio e magnésio/nióbio (CeNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub> e MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, respectivamente), pelo método Pechini, com estrutura do tipo perovskita. Esses

catalisadores foram altamente ativos para a oxidação da anilina (100 %) e alta seletividade ao azoxibenzeno (acima de 80 %).

# OBJETIVOS

Devido às interessantes propriedades dos materiais à base de nióbio, magnésio e cério, este trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar catalisadores à base da mistura de nióbio e magnésio (MgO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e nióbio e cério (CeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), preparados pelo método impregnação incipiente, calcinados em diferentes temperaturas e avaliar o desempenho desses materiais na reação de oxidação da anilina em fase líquida para a produção de azoxibenzeno, produto de maior valor agregado desse sistema.

# **Objetivos Específicos**

- Preparação dos catalisadores por impregnação incipiente de nióbio e cério de proporção molar de 1:0,5 (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:CeO<sub>2</sub>) e magnésio e nióbio 1:0,5 (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:MgO);
- Calcinar os catalisadores a base de cério foram calcinados a 600, 800 e 1000 °C e os materiais a base de magnésio foram calcinados a 600, 800, e 900 °C;
- Caracterizar esses materiais obtidos através das técnicas de difração de raios X (DRX), fisissorção de nitrogênio, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e acidez;
- Avaliar o desempenho catalítico desses materiais na reação de oxidação da anilina, utilizando 100 µL de anilina, 10 mg do catalisador, 3 mL do solvente específico (acetonitrila ou etanol) e 0,50 mL de peróxido de hidrogênio (35 % v/v).

## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Síntese dos catalisadores

A fim de obter materiais com propriedades favoráveis para o uso na catálise heterogênea os catalisadores foram sintetizados através do método de umidade incipiente (impregnação em seco). A síntese dos catalisadores foi realizada no laboratório do curso de engenharia química da Universidade Federal de São João Del-Rei, *Campus* Alto Paraopeba na cidade de Ouro Branco. Todas as condições de síntese dos catalisadores foram obtidas através da literatura.

Para obtenção do óxido misto CeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Ce/Nb#) foi utilizado o método de impregnação incipiente, para obter a proporção molar de 1:0,5 (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:CeO<sub>2</sub>). Foram pesadas 2 gramas de nióbio comercial e 4,83 gramas de nitrato de cério. A impregnação foi realizada a partir de uma solução aquosa de nitrato de cério (4 mL de água destilada) que foram cuidadosamente gotejadas em nióbia comercial (HY-340, gentilmente fornecida pela Companhia Brasileira de Metalurgia e mineração - CBMM). Após esta etapa, os materiais foram secos em estufa por 1 hora. Os materiais resultantes foram calcinados em diferentes temperaturas: 600, 800 e 1000 °C, por 4 horas com rampa de aquecimento de 5 °C/min. Os materiais foram identificados de acordo com a temperatura de calcinação: Ce/Nb#600, Ce/Nb#800 e Ce/Nb#1000 para os catalisadores calcinados a 600, 800 e 1000 °C, respectivamente.

Para a obtenção do óxido misto nióbio-magnésio foi utilizado o método de impregnação incipiente para se obter o óxido misto MgO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com proporção molar de 1:0,5 (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:MgO). Foram pesados 2 gramas de nióbio comercial e 2,26 gramas de nitrato de magnésio. A impregnação foi realizada a partir de uma solução aquosa de nitrato de magnésio (2,5 mL de água destilada) que foram cuidadosamente gotejadas em nióbia comercial (HY-340, gentilmente fornecida pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM). Após esta etapa, os materiais foram secos em estufa por 1 hora. Posteriormente, esse material foi calcinado em diferentes temperaturas: 600,

800 e 900 °C, por 4 horas com rampa de aquecimento de 5 °C/min. Os materiais foram identificados de acordo com a temperatura de calcinação: Mg/Nb#600, Mg/Nb#800 e Mg/Nb#1000 para os catalisadores calcinados a 600, 800 e 900 °C, respectivamente.

#### 3.2 Caracterização dos catalisadores

Os materiais preparados foram caracterizados por técnicas físicoquímicas, descritas posteriormente, que permitem explorar as características de sua estrutura e composição, facilitando a análise e interpretação dos resultados, permitindo a otimização das condições para a reação e os caminhos reacionais. As características obtidas através dos materiais sintetizados foram verificadas através de métodos disponíveis para a caracterização físico-química, descritas a seguir.

A difração de raios X tem o objetivo de determinar a estrutura dos materiais, conhecendo as fases em amostras desconhecidas, análises quantitativas de fases, avaliação do tamanho do cristalito e da cristalinidade de um material (SCHMAL, 2011). A identificação das estruturas cristalinas dos catalisadores foi realizada pela técnica de difração de raios X (DRX) no laboratório de engenharia química do Campus Alto Paraopeba, da Universidade Federal de São João Del Rei, com o equipamento Difratometro de Raios X, fabricante RIGAKU, modelo MiniFlex, 40 kV e 30 mA, ânodo de cobre (Cu-K $\alpha$ ,  $\lambda$  = 1.5406 Å) e a taxa de varredura empregada foi de 2 °.min<sup>-1</sup> para o intervalo de 5 a 80 ° (2 $\theta$ ). A partir da Equação de *Scherrer* (Equação 2), foi possível calcular o tamanho das partículas.

$$L = 0,89\lambda / \beta \cos \theta$$
 (Equação 2)

Na qual: L – tamanho da partícula (Å);  $\lambda$ - comprimento de onda (1,5418 Å);  $\beta$ largura a meia altura do pico da amostra (rad);  $\theta$ - ângulo de difração (rad). A técnica de Fisissorção de Nitrogênio avalia a área superficial de um sólido. A técnica utiliza um detector que mede a alteração na concentração de uma mistura de gás adsorvente/inerte transportada que fornece o volume de gás adsorvido ou desorvido e, então, um microprocessador integrado garante a linearidade e calcula automaticamente a área de superfície BET da amostra (ALLEN, 1997; GREGG *et al.*, 1982 *apud* REIS, 2013). As amostras foram analisadas no aparelho Monosorb Quantachrome na empresa Hindalco na cidade de Ouro Preto – MG.

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica utilizada para a obtenção de espectros, pois, as amostras podem estar em qualquer estado físico, sejam como líquidos, soluções, pastas, pós, filmes, fibras, gases e superfícies que é possível sua análise com uma escolha cuidadosa da técnica de amostragem. Os espectrômetros com Transformada de Fourier fornecem melhor resultado, pois, é baseada por meio das vibrações dos átomos de uma molécula, sendo capaz de identificar um composto ou descobrir sua composição química (STUART, 2004). A análise foi realizada no laboratório da Universidade Federal de Ouro Preto em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (ABB Bomen, modelo MB3000), com resolução do detector em 4 cm<sup>-1</sup> e 32 varreduras por amostra.

O teste de acidez foi realizado com o objetivo de quantificar os sítios ácidos presentes nos catalisadores. A análise de acidez dos materiais foi realizada através do método de titulação ácido-base. Inicialmente, utilizou-se uma massa de 30 mg do catalisador submetida a agitação e temperatura ambiente em 60 mL de solução de hidróxido de sódio (0,01 mol.L<sup>-1</sup>) por 24 h. Após este período, o sólido foi separado por centrifugação e a solução sobrenadante foi titulada com ácido clorídrico (0,01 mol.L<sup>-1</sup>). A titulação foi realizada com 5 mL da solução sobrenadante e feita em triplicata. O número de moles de sítios ácidos encontrados é o resultado da subtração do número de moles totais de NaOH utilizado e o número de moles em excesso de HCl, ou seja, quantidade utilizada para a titulação. O número de sítios ácidos é obtido pela multiplicação do número de moles de sítios ácidos pelo número de Avogadro, ou seja, a quantidade de sítios ácidos no catalisador foi obtida pela Equação 3:

Na qual: n<sub>ac.</sub> é a quantidade de sítios ácidos (H<sup>+</sup>.g<sup>-1</sup>), n<sub>NaOH</sub> é o número de mols de NaOH adicionado, n<sub>HCI</sub> é o número de mols de HCI consumido e N<sub>A</sub> é o número de Avogrado (6,022 x 10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>).

A análise foi realizada no laboratório de engenharia química do *campus* Alto Paraopeba da Universidade Federal de São João Del Rei.

# 3.2.1 Oxidação da anilina em fase líquida

A oxidação da anilina em fase líquida para todos os ensaios foi realizada em um reator de batelada acomodado em uma placa de aquecimento e agitação magnética, sob pressão atmosférica e 25 °C, monitorada por um termômetro acoplado ao reator e por 24 h. Adicionou-se 10 mg do catalisador no reator, 100 µL da anilina, 3 mL do solvente específico (acetonitrila ou etanol) e peróxido de hidrogênio (35 % v/v), utilizado como agente oxidante, na quantidade de 0,50 mL. Ao final da reação, a amostra foi centrifugada para posterior injeção no cromatógrafo gasoso. Os reagentes utilizados encontram-se especificados na Tabela 2.

Reagentes	Marca
Acetonitrila P. A	Synth
Etanol P. A	Synth
Peróxido de Hidrogênio 35% v/v	Synth

 Tabela 2: Reagentes utilizados nos ensaios catalíticos.

As quantidades utilizadas de cada componente da reação foram apuradas por meio das respectivas curvas de calibração, baseadas nas áreas de cada pico dos cromatogramas obtidos. Os tempos de retenção dos produtos, que foram obtidos pela reação de oxidação da anilina e da anilina estão apresentados na Tabela 3.

Componentes	Tempo (min)
Anilina	10,2
Nitrosobenzeno	7,5
Nitrobenzeno	13,5
Fenilhidroxilamina	15,5
Azobenzeno	22,3
Azoxibenzeno	24,8

**Tabela 3:** Tempo de retenção dos picos dos cromatogramas.

Os reagentes utilizados para a construção da curva de calibração estão listados na Tabela 4.

Componentes	Marca
Anilina P.A	Synth
Nitrosobenzeno P.A	Sigma Aldrich
Nitrobenzeno P.A	Sigma Aldrich
Fenilhidroxilamina P.A	Sigma Aldrich
Azobenzeno P.A	Sigma Aldrich
Azoxibenzeno P.A	Sigma Aldrich

Tabela 4: Reagentes utilizados para a construção da curva de calibração.

A análise da conversão e seletividade dos reagentes e produtos, respectivamente, foram realizadas com o auxílio de um cromatógrafo gasoso (Shimadzu BID 2010 Plus – coluna capilar SHRTX-S e detector de ionização por plasma) e calculadas pelas Equações 4 e 5, respectivamente. O rendimento foi calculado multiplicando-se a seletividade pela conversão.

$$Conversão\% = \frac{Qi-Qf}{Qi} \times 10$$
 Equação 4

$$Seletividade\% = \frac{Qp}{Qi-Qf} \times 100$$
 Equação 5

Nas quais:  $Q_i$  é a quantidade inicial (mols) de entrada de reagente no reator,  $Q_f$  é a quantidade de reagente (mols), anilina, ao final do tempo de reação e  $Q_p$  é a quantidade (mols) de cada produto.

As condições operacionais de todas as reações, deste trabalho, foram estabelecidas de acordo com os descritos na literatura.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 4.1 Síntese dos catalisadores

Com o intuito de verificar as propriedades dos materiais sintetizados, neste trabalho, as caracterizações dos materiais foram realizadas por meio de técnicas como difração de raios X (DRX), fisissorção de nitrogênio, espectroscopia na região do infravermelho (IV) com refletância difusa por transformada de Fourier (FTIR), medidas de acidez, e a avaliação catalítica.

#### 4.2 Difração de raios X (DRX)

A Figura 5 apresenta os difratogramas obtidos dos materiais Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> calcinados a 600, 800, 900 e 1000 °C. As análises de DRX das amostras de catalisadores sintetizados por impregnação de Ce/Nb# e Mg/Nb# são apresentadas nas Figura 7 e 9, respectivamente. Os difratogramas obtidos através desta técnica foram analisados e relacionados com os difratogramas dos compostos puros (padrões) e calcinados em temperaturas proporcionais aos utilizados no tratamento térmico durante a síntese do catalisador.

Pela análise dos difratogramas obtidos para o nióbio pode-se observar que os picos mais intensos foram em 22,4; 28,5; 36,4; 46,3; 50,8; 55,0 e 71,0 °(20), presentes em todas as temperaturas, os quais se referem à estrutura hexagonal do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, de acordo com o padrão PDF07-0061. Da Figura 5 observa-se que com o aumento da temperatura houve um estreitamento dos picos indicando um aumento na cristalinidade do material até 900 °C. Para o nióbio calcinado a 1000 °C é possível verificar a presença de picos os quais podem ser atribuídos à estrutura monoclínica do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, de acordo com o padrão PDF05-0379 com picos em 23,7; 24,4; 25,5; 31,5; 33,15; 35,3; 32,3; 43,6; 38,9; 44,5; 47,5 °(20). A mudança dos picos ocorre devido à mudança de fase do nióbio que de 600 até 900 °C apresentou estrutura hexagonal e quando calcinado a 1000 °C apresentou estrutura monoclínica.

**Figura 5:** Difratogramas do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> calcinado nas temperaturas de 600, 800, 900 e 1000 °C.



De acordo com Falk e colaboradores (2014) a partir de 450 °C ocorre a formação da fase pseudo-hexagonal nomeada como fase TT (do alemão *Tief-Tief*, significa baixo-baixo) de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com estruturas pseudo-hexagonais e monoclínicas. Para as amostras calcinadas a 650 °C há formação de uma fase estrutura otorrômbica, denominada fase T. As amostras calcinadas a 850 °C apresentam estrutura monoclínica com vestígio de algumas outras como a otorrômbica e tetragonal, típicas pela alta temperatura de calcinação. E uma fase H do nióbio com estrutura cristalina monoclínica é observada em materiais calcinados a 1050 °C, comportamento este que pode ser observado na Figura 5.

Para o cério puro foram obtidas análises dos difratogramas do material calcinado a 600, 800 e 1000 °C, apresentadas na Figura 6. Podemos observar através do difratograma obtido para o material CeO<sub>2</sub> puro que o aumento de temperatura favoreceu o aumento da cristalinidade do material. Os picos mais

intensos e evidentes são em 28,2; 32,7; 47; 55,8; 58,5; 68,9; 76,2 e 78,7 °(2θ), os quais são atribuídos à estrutura cúbica (PDF 01-0800). Segundo Ferreira (2013) os picos apresentados na Figura 6, são referentes a essa mesma estrutura cúbica do tipo fluorita Fm-3m.





Os materiais obtidos pela impregnação do CeO<sub>2</sub> em Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram calcinados a 600, 800 e 1000 °C (Ce/Nb#600, Ce/Nb#800 e Ce/Nb#1000) e apresentam picos (Figura 7) de uma mistura de CeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de acordo com os padrões PDF 01-0800 e PDF 07-0061, para CeO<sub>2</sub> cúbica e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hexagonal, respectivamente. Os dados da ficha PDF 01-0800 referente ao CeO<sub>2</sub> nos mostra que os picos mais intensos e evidentes dessa amostra se encontram em 28,7; 33,3; 47,8; 56,8 °(2θ). Já os dados da ficha PDF 07-0061, apresentam picos mais intensos e evidentes do composto Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em 22,6; 28,5; 36,7; 46,3; 50,8; 55,2 e 71 °(2θ).

De acordo com a Figura 7, é observado que o catalisador Ce/Nb#600 apresenta picos mais intensos em 22,4; 28,5; 32,9; 36,4; 47,5 e 56,2 °(2 $\theta$ ). Já para o Ce/Nb#800 foi observado picos mais intensos em 22,7; 23,8; 28,5; 32,9; 35,4; 47,3 e 56,2 °(2 $\theta$ ). E para Ce/Nb#1000 foi observado picos mais intensos em 22,8; 28,5; 30; 32,4; 38; 46,8 e 56,7 °(2 $\theta$ ).



Figura 7: Difratogramas das amostras Ce/Nb#; (-) CeNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub> (+) CeO<sub>2</sub> e (\*) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Analisando os difratogramas obtidos com os dos padrões citados podemos concluir que os materiais apresentam picos referentes ao óxido misto CeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para os materiais Ce/Nb#600 e Ce/Nb#800, pois os picos do difratograma da mistura se coincidem com os picos do difratograma dos materiais puros. Já para o material Ce/Nb#1000 foi observado a formação de CeNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub> referente a estrutura perovskita de acordo com o padrão PDF 230145, em que os picos mais intensos e evidentes estão em 22,6; 32,3; 46,5; 57,5 e 67,5 °( $2\theta$ ).

Perovskitas são materiais cerâmicos e sua atividade catalítica é devido a sua condutividade elétrica e iônica, em que ocorrem vacâncias de oxigênio, permitindo a mobilidade deles no interior da estrutura desses materiais, aumentando o desempenho desses catalisadores. As perovskitas são materiais com estruturas do tipo ABO<sub>3</sub>, sendo A representado por um elemento da família de alcalinos terrosos, alcalinos e lantanídeos, B representado por materiais da família dos metais de transição e o O representa o elemento oxigênio (VILLEGAS, 2006; SANTOS *et al.,* 2015).

Pode-se observar, ainda, que todos os catalisadores apresentaram picos em torno de 22,7; 28,5; 33,2 e 47,6 °(2θ) atribuído a fase cúbica do cério (PDF 01-0800), correspondente ao plano (111), (200), (220), (311) (Shukla *et al.*, 2016). O difratograma do Ce/Nb#1000 apresenta picos de estrutura perovskita CeNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub> (PDF 23-0145) que se refere à fase ortorrômbica, além da presença de CeO<sub>2</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Pesquisadores sintetizaram perovskitas através da mistura de óxidos de cério e nióbio, porém, a estrutura perovskita só foi observada a temperaturas maiores, em torno de 1200 °C após 20 h de calcinação. Neste trabalho foi possível obter a estrutura perovskita em temperaturas inferiores ao relatado na literatura, o que pode ter influência no tempo de calcinação empregado na síntese desses materiais. Sabe-se, também, que essa estrutura pode ser influenciada pela rampa de calcinação utilizada (Ebisu *et al.*, 2000; Ruiz *et al.*, 2008).

Os difratogramas dos materiais Ce/Nb# (Figura 7) apresentam picos com menor intensidade e mais alargados, que também são observados quando comparados aos difratogramas do nióbio (Figuras 5) e do cério (Figura 6) puros, significando que no caso dos óxidos mistos a cristalinidade do nióbio é influenciada por suas interações com a céria, pois a estrutura resultante do nióbio é diferente da calcinação da amostra na mesma temperatura.

Stosic e colaborados (2012) relataram o mesmo comportamento ao sintetizarem óxidos mistos de céria e nióbia pelo método de coprecipitação e perceberam, a partir da comparação dos difratogramas atribuídos ao Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> puro e aos óxidos mistos, que no caso dos óxidos mistos a cristalinidade da

nióbia é influenciada por sua interação com a céria, pois, a estrutura resultante do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi diferente. Este comportamento também foi observado para os óxidos mistos de SiO<sub>2</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, percebendo que a sílica inibe a cristalização da nióbia após um tratamento térmico a 500 °C. Esses autores concluíram que a baixa cristalinidade é característica de todos os óxidos mistos investigados. Sendo assim, a diminuição na cristalinidade dos óxidos mistos observados neste trabalho é um comportamento normal para esses compostos.

Pela Figura 7 é possível observar que o aumento da temperatura de calcinação dos catalisadores, favorece o aumento da quantidade de picos mais estreitos, sugerindo aumento na cristalinidade.

Em comparação com as análises feitas para o nióbio (Figura 5) e cério (Figura 6) puros podemos observar que alguns picos que estão presentes nos difratogramas da Figura 7 indicam ser uma mistura de nióbio e cério. É importante notar que, pela menor concentração de CeO<sub>2</sub>, os picos de maior intensidade referentes à sua esturutura estão ocorrendo de forma concomitante aos de nióbio, não sendo possível diferenciá-los.

O tamanho médio do cristalito do cério foi calculado a partir da largura a meia altura (FWHM) do pico mais intenso de cada catalisador Ce/Nb#600 (28,5 °), Ce/Nb#800 (28,5 °) e Ce/Nb#1000 (28,5 °) e Mg/Nb#600 (28,5 °), Mg/Nb#800 (30,3 °) e Mg/Nb#900 (30,3 °) através da Equação de *Scherrer* (Equação 2) e são mostrados na Tabela 5 e 6.

Catalisador	⁰(2⊖)	FWHM	D (nm)
Ce/Nb#600	28,5	0,7	11,9
Ce/Nb#800	28,5	0,3	29,8
Ce/Nb#1000	30,0	0,2	36,5

Tabela 5: Diâmetro médio do cristalito do cério referente aos sólidos Ce/Nb#.

Os valores apresentados na Tabela 5 mostram que o aumento da temperatura de calcinação favoreceu o aumento do diâmetro médio do cristalito

do cério do Ce/Nb#800 em 150,4 % (29,8 nm) e do Ce/Nb#1000 em 206,7 % (36,5 nm), em relação ao Ce/Nb#600 (11,9 nm). O resultado apresentado pela Tabela 5 mostra que o aumento da temperatura (até 1000 °C) promoveu a aglutinação das partículas, aumentando seu tamanho médio, consequentemente, reduzindo a área superficial específica.

A Figura 8 apresenta os difratogramas obtidos para magnésio puro calcinado a 600, 800 e 900 °C.





No difratograma do magnésio puro e calcinados em temperaturas de 900, 800 e 600 °C (Figura 8) pode-se perceber que o aumento na temperatura de calcinação aumentou a cristalinidade do material, obtendo picos mais intensos e mais estreitos. Os picos mais intensos e aparentes, observados nos difratogramas, foram os picos em 36,9; 42,9; 62,3 e 78,6 °(2θ), referentes à estrutura cúbica do MgO (PDF43-1022). A Figura 9 apresenta os difratogramas obtidos de Mg/Nb#600, Mg/Nb#800 e Mg/Nb#900 que foram analisados e correlacionados com seus respectivos padrões cristalográficos. Para o Mg/Nb#600 os picos mais intensos e evidentes foram em 13,7; 22,5; 24,1; 28,3; 30,1; 32,2; 47,1 e 53,2 °(2 $\theta$ ). Já para o Mg/Nb#800 os picos mais intensos e evidentes foram observados em 12,3; 16,6; 24,1; 30,1; 31,1; 35,6; 36,3; 40,8; 43,5; 48; 53,3; 60,7 e 64,3 °(2 $\theta$ ). O Mg/Nb#900 obtive picos mais intensos e evidentes em 12,3; 16,6; 24,1; 30,1; 31,1; 35,6; 36,3; 40,8; 43,9; 48,1; 53,4; 60,6 e 64,4 °(2 $\theta$ ).

Nos difratogramas da Figura 9, para o Mg/Nb#600, é possível observar picos referentes a uma mistura dos óxidos (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e MgO), com picos de baixa intensidade e picos que apresentam o início da formação da estrutura do tipo perovskita MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (JCPDS 2505-26), em que possuem picos mais intensos em 12,44; 16,71; 24,4; 25; 30,2; 31,3; 35,6; 36,2; 51,8; 53; 53,4; 60,7 e 64,4  $^{\circ}(2\theta)$ , os quais ficam mais evidentes para os materiais Mg/Nb#800 e Mg/Nb#900.



Figura 9: Difratogramas das amostras Mg/Nb#; (-) MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (+) MgO e (\*) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Nessa figura, é possível observar que com o aumento da temperatura de calcinação houve um aumento na cristalinidade dos materiais, devido aos picos ficarem cada vez mais estreitos à medida que a temperatura de calcinação aumentou. Na literatura é possível encontrar relatos de que a formação da perovskita ocorre somente a partir de 800 °C, porém, a 700 °C se inicia o processo de formação da estrutura MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (CAMARGO *et al.*, 1999).

Reis (2018) sintetizou catalisadores a base de nióbio/magnésio através do método Pechini e obtendo estrutura do tipo MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Em seu trabalho, por DRX, é possível observar a formação da estrutura perovskita somente para as amostras calcinadas a 800 e 900 °C, não sendo possível a formação completa da estrutura perovskita para o material calcinado a 600 °C mostrando, também, indícios da formação de perovskita e picos da mistura desses óxidos. Sendo assim, por meio dos padrões apresentados neste trabalho foi possível a formação da perovskita utilizando o método de impregnação incipiente, sendo este, um método mais simples se comparado ao método Pechini.

Ko e Weissman (1990) mostram que as muitas estruturas do pentóxido de nióbio são relacionadas a sua baixa e alta temperatura de calcinação, sendo essas últimas mais ordenadas. O comportamento de cristalização do pentóxido de nióbio, no entanto, é influenciado pelos materiais utilizados, impurezas presentes nos materiais e pelas interações com seus componentes presentes no catalisador. Ainda segundo os autores, essas interações afetam a mobilidade (propriedade físicas) e a redutibilidade e acidez (propriedades químicas) de sistemas catalíticos contendo nióbio. Portanto, pode-se concluir que a alta temperatura de calcinação e a interação do nióbio com a céria e o magnésio favorecem a formação da estrutura perovskita desses materiais.

A Tabela 6 mostra o tamanho do cristalito médio obtido para cada catalisador Mg/Nb# diferenciados pela sua temperatura de calcinação.

Catalisador	°(2 <del>0</del> )	FWHM	D (nm)
Mg/Nb#600	28,5	1,1	7,6
Mg/Nb#800	30,3	0,4	22,3
Mg/Nb#900	30,3	0,3	37,3

**Tabela 6:** Diâmetro médio do cristalito referente aos sólidos Mg/Nb#600,Mg/Nb#800 e Mg/Nb#900.

Percebe-se que com o aumento de temperatura de calcinação para os dois materiais houve um aumento perceptível do diâmetro do cristalito indicando a aglutinação das partículas, consequentemente, aumentando o tamanho médio do cristal, diminuindo a área específica do material (Tabela 7).

#### 4.3 Fisissorção de nitrogênio

Os resultados para análise de área específica dos materiais Ce/Nb# e Mg/Nb# são apresentados na Tabela 7.

A partir dos valores obtidos é possível observar que com o aumento da temperatura de calcinação a área específica reduz para todos os materiais. Para o material Ce/Nb#800 verificou-se redução de 78 % e de 96 % para o material Ce/Nb#1000, todos em relação ao respectivo material Ce/Nb#600. Para os catalisadores Mg/Nb# observou-se diminuição de 67 % e 83 % para os materiais Mg/Nb#800 e Mg/Nb#900, respectivamente. Essa redução foi devido ao tratamento térmico que resulta na cristalização e aumento dos aglomerados por sinterização das amostras, aumentando o seu tamanho médio e, consequentemente, diminuindo a área superficial específica do material (STOSIC, 2012). A maior área específica encontrada foi para a amostra a base de Mg/Nb#600 (37,5 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>).

Amostras	А <sub>ВЕТ</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
Ce/Nb#600	32,1
Ce/Nb#800	7,0
Ce/Nb#1000	1,3
Mg/Nb#600	37,5
Mg/Nb#800	12,2
Mg/Nb#900	6,3

**Tabela 7:** Área específica (*ABET*) dos materiais Ce/Nb# e Mg/Nb#.

Reis e colaboradores (2018) sintetizaram (método Pechini) perovskitas a base de magnésio e nióbio, calcinados a 600, 800 e 900 °C, e relataram valores de área superficiais de 18,5; 6,2 e 1,3 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, respectivamente. Os catalisadores obtidos pelo método de impregnação incipiente neste trabalho proporcionaram materiais com áreas específicas maiores, se comparado aos catalisadores obtidos por esses autores.

Stosic e colaboradores (2012) sintetizaram óxidos mistos de cério e nióbio por copreciptação e, segundo os autores, a adição de nióbia (75 % CeO<sub>2</sub> e 25 % Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) aumenta a área superficial de óxidos mistos, porém, em quantidades maiores (25 % CeO<sub>2</sub> e 75 % Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) diminui a área superficial específica dos óxidos mistos. Sendo assim, a área específica de materiais óxidos, contendo nióbio, são muito sensíveis a temperatura de calcinação, o que pode estar relacionado com a redução da área específica observada neste trabalho para os materiais Ce/Nb# e Mg/Nb# com o aumento da temperatura de calcinação.

# 4.4 Espectroscopia na região do infravermelho (IV) com refletância difusa por transformada de Fourier

As Figuras 10 e 11 representam os espectros de IV com refletância difusa por transformada de Fourier dos catalisadores Ce/Nb e Mg/Nb.

As amostras Ce/Nb#600 apresentaram bandas em 3220, 1603, 1383, 1245, 857, 702 e 544 cm<sup>-1</sup>. Para as amostras Ce/Nb#800 as bandas mais evidentes foram 3390, 2354, 1618, 1380, 926, 829, 573 e 475 cm<sup>-1</sup>. Já para Ce/Nb#1000 as bandas mais visíveis foram em 3442, 1637, 1383, 1271, 902, 636, 549 e 491 cm<sup>-1</sup>. As vibrações observadas em torno de 897, 795 e 722 cm<sup>-1</sup> são referentes às ligações Nb-O, e em 1380 cm-1 que são características a vibração das hidroxilas -OH ligadas ao óxido metálico hidratado (QI-FANG et al., 2011; LIU et al., 2008). De acordo com Wang e colaboradores (2009) bandas em 3400 cm<sup>-1</sup> estão relacionadas com a água adsorvida na superfície dos catalisadores, essa banda pode ser observada tanto para as amostras de Ce/Nb# (Figura 10) quanto para Mg/Nb# (Figura 11). Ainda segundo esses autores, com o aumento da temperatura de calcinação essas bandas tendem a diminuir de intensidade, o que não foi observado para os materiais a base de Mg/Nb#. As bandas em torno de 3434, 2958 e 1380 cm<sup>-1</sup> são referentes a vibrações que indicam ligações de O-H, C-H e OH, respectivamente (Rai et al., 2009). Essas bandas podem ser relacionadas a detecção de ligações de hidrogênio durante a formação da do estado ativado da perovskita (Reis et al., 2018). Esses autores relatam que com o aumento de temperatura as intensidades das bandas diminuem, o que não foi observado para os materiais deste trabalho, para nenhuma das amostras. As bandas em torno de 1600 cm<sup>-1</sup> indicam ligação O-H-O (NAKAMOTO, 1980 apud MELO, 2007).

O pico em torno de 1283 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuído a espécies Nb-O formadas na superfície (Stosic *et al.*, 2012). Em 690 cm<sup>-1</sup>, comum para todos os óxidos de nióbio, as vibrações podem ser relacionadas à Nb-O-Nb referente a estrutura octaédrica NbO<sub>6</sub> distorcido e conectado a cantos compartilhados. As bandas em torno de 850 cm<sup>-1</sup> podem ser atribuídas ao modo de estiramento simétrico de espécies na superfície Nb e O, presentes em estruturas octaédricas de NbO<sub>6</sub> altamente distorcidas.

Liu e colaboradores (2011) sintetizaram fibras de nano cristais de niobato de cério em uma temperatura de calcinação de 900 °C. Eles relataram a presença de uma forte banda em 667-551 cm<sup>-1</sup> relacionada a vibrações de Nb-O-Ce, o qual pode ser identificada na amostra Ce/Nb#1000 (Figura 10). Assim, percebe-se que com o aumento da temperatura de calcinação há um

aumento na intensidade desta banda para essa amostra, podendo ser relacionada à vibração Nb-O-Ce.





As amostras Mg/Nb#600 (Figura 11) apresentaram bandas mais visíveis em 3450, 2354, 1629, 1384, 938, e 802 cm<sup>-1</sup>. Para Mg/Nb#800 foi obtido bandas mais evidentes em 3429, 1635, 1384, 1271, 897, 851, 713, 590, e 498 min<sup>-1</sup>. Já para o material Mg/Nb#1000 foi observada bandas mais intensas em 3406, 1636, 1377, 952, 802 e 502 cm<sup>-1</sup>.

A amostra Mg/Nb#800 apresentou bandas mais visíveis no intervalo de 1000-500 cm<sup>-1</sup>, que podem ser devido à vibração Nb=O (DROBOT *et al.*, 2008). Pode-se observar picos na região de 1380 cm<sup>-1</sup> atribuídas à vibração O-H das hidroxilas ligadas ao óxido metálico hidratado (LIU *et al.*, 2008) e as bandas nos comprimentos de onda em torno de 600 a 400 cm<sup>-1</sup> são características das vibrações Mg-O (QI-FANG *et al.*, 2011). As bandas em 3453 cm<sup>-1</sup>

correspondem à vibração de O-H e em 3421 cm<sup>-1</sup> indica presença de quatro hidroxilas coordenadas (SUTRADHAR *et al.*, 2011).





Sutradhar e colaboradores (2011) sintetizaram MgO com diferentes morfologias para diferentes estruturas, através da calcinação do intermediário carbonato de magnésio hidratado (MHC) para explicar a formação das diferentes morfologias do MHC. Eles obtiveram um espectro do nanofio de MCH, onde as bandas características da fase obtida foram 852, 1100, 1510 cm<sup>-1</sup> referentes à absorção de CO<sub>3</sub> e 1645, 3600 cm<sup>-1</sup> que foram relacionadas ao modo de flexão do H da molécula de água de nesqueonite muito cristalina. Ainda segundo os autores, as bandas entre 3600 e 3400 cm<sup>-1</sup> se tornaram mais estreitas formando uma nova banda em 3453 cm<sup>-1</sup> correspondendo a vibração de H. Neste trabalho, são observadas bandas próximas a estes valores. Eles relatam que após a calcinação do MHC a

500 °C, as moléculas de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O geram locais ácidos e básicos de Lewis e Brönsted na superfície do MgO.

#### 4.5 Medidas de acidez

A acidez dos catalisadores é uma característica importante responsável pelas reações de craqueamento catalítico, isomerização, alquilação e etc. Sendo importante a determinação nos catalisadores para compreensão de sua atividade e seletividade pelas propriedades dos sítios ácidos, tais como a densidade (controle da quantidade), força (sítios fracos, moderados e fortes) e a natureza (sítios de Brönsted ou Lewis) (Caldeiras, 2011). A Tabela 8 apresenta os resultados das medidas de acidez dos catalisadores realizada por titulação ácido-base em solução aquosa, os quais mostram equivalência no número de sítios ácidos (2,9x10<sup>19</sup> sítios H<sup>+</sup>.g<sup>-1</sup>) presentes em sua superfície.

Na literatura podemos encontrar algumas referências onde a diminuição da área superficial específica, causada pelo aumento da temperatura de calcinação, não teve influência significativa na determinação de valores referentes à quantidade de sítios ácidos dos catalisadores, como foi observado neste trabalho. Batalha (2017) sintetizou, pelo método de Pechini, catalisadores a base de CeO<sub>2</sub> calcinados em diferentes temperaturas (600, 700 e 800 °C) para aplicação na reação de oxidação da anilina em fase líquida. O autor observou que o aumento na temperatura de calcinação provocou a queda na área superficial específica dos materiais, porém, os valores referentes à quantidade de sítios ácidos foram os mesmos para todos os catalisadores (270,9x10<sup>19</sup> H<sup>+</sup>.g<sup>-1</sup>). Na literatura, podemos encontrar perovskitas de Mg e Nb, onde o aumento da temperatura de calcinação não influencia, também, na quantidade de sítios ácidos (1,4x10<sup>18</sup> sítios H<sup>+</sup>.g<sup>-1</sup>) (REIS, 2018).

Outra justificativa para o comportamento dos catalisadores (Ce/Nb# e Mg/Nb#), em relação a equivalência na concentração de sítios ácidos, é que a quantidade de sítios ácidos presentes nesses materiais é muito alta e a diminuição da área superficial, causada pelo aumento da temperatura, não foi

capaz de causar a diminuição da concentração de seus sítios ácidos, devido a aglomeração e sinterização dos catalisadores.

Catalisadores	Quantidade de sítios ácidos (10 <sup>19</sup> sítios H <sup>+</sup> .g <sup>-1</sup> )
Ce/Nb#600	2,9
Ce/Nb#800	2,9
Ce/Nb#1000	2,9
Mg/Nb#600	2,9
Mg/Nb#800	2,9
Mg/Nb#900	2,9

 Tabela 8: Acidez dos catalisadores Ce/Nb# e Mg/Nb#.

As análises do FTIR para ambos os materiais Ce/Nb# e Mg/Nb# (Figuras 10 e 11) apresentam uma forte banda próximo a 1380 cm<sup>-1</sup> que são referentes a vibrações OH. Esses grupos OH tem relação com a presença dos sítios ácidos de Lewis e Brönsted (grupos OH de doadores de prótons) em superfícies sólidas.

#### 4.6 Avaliação catalítica

Os ensaios foram realizados na reação de oxidação da anilina em fase líquida a 25 °C e 1 atm. Com o intuito de verificar o sistema reacional sem catalisador, alguns ensaios foram conduzidos utilizando somente a solução de anilina com peróxido de hidrogênio e solvente (acetonitrila e etanol), sem a presença dos catalisadores. Para esta condição, não se observou conversão da anilina, confirmando a necessidade do uso de catalisadores para que a reação possa acontecer. Sendo assim, os ensaios foram realizados adicionando-se 10 mg do catalisador, 100  $\mu$ L de anilina e 0,50 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 3 mL do solvente específico (acetonitrila ou etanol).

A Tabela 9 apresenta os resultados da seletividade para os catalisadores sintetizados neste trabalho, em diferentes temperaturas de

calcinação, com volume de 0,5 mL de peróxido de hidrogênio. A reação ocorreu em batelada a 25 °C por 24 h utilizando acetonitrila como solvente. Estudos sugerem que o melhor tempo para a máxima conversão da anilina é em 24 horas de reação (VENTURA, 2017).

Catalisador	Seletividade (%)				
	AZO*	NTB*	NSB*	AZOX*	FEN*
Ce/Nb#600	0,15	10,6	23,2	66,0	0
Ce/Nb#800	0,15	6,2	9,2	84,4	0
Ce/Nb#1000	0,16	5,2	5,9	88,8	0
Mg/Nb#600	0,15	15,0	21,3	63,5	0
Mg/Nb#800	0,14	11,6	15,5	72,7	0
Mg/Nb#900	0,15	8,3	13,2	78,4	0

**Tabela 9:** Seletividades dos ensaios com 0,5 mL de H2O2 em solventeacetonitrila para os catalisadores Ce/Nb# e Mg/Nb#.

\*(AZO) Azobenzeno, (NTB) Nitrobenzeno, (NSB) Nitrosobenzeno, (AZOX) Azoxibenzeno e (FEN) Fenilhidroxilamina.

Todos os catalisadores sintetizados nesse trabalho apresentaram conversão de anilina de 100 % e o principal produto obtido nessa reação foi o azoxibenzeno, onde sua seletividade foi maior para o ensaio que utilizou o catalisador Ce/Nb#1000.

Analisando os dados de área específica (Tabela 7), que diminuíram com o aumento da temperatura, e acidez dos materiais (Tabela 8), que foram iguais para todos os catalisadores, não foi possível observar uma relação direta com a seletividade, pois, era esperado que a seletividade fosse maior para os catalisadores com uma maior área específica. Ou seja, esses dois parâmetros não influenciaram nos resultados de conversão e seletividade da anilina, mostrando que o desempenho dos catalisadores na reação está diretamente relacionado com o tipo de material empregado (Ce ou Mg). Essa influência se torna mais evidente para os catalisadores Ce/Nb#, que se mostrou mais seletivo ao azoxibenzeno, que pode ser devido à mobilidade de oxigênio alterando o caráter oxidativo da superfície do catalisador. O aumento da temperatura de calcinação favoreceu a seletividade para o azoxibenzeno (AZOX) tanto nos catalisadores Ce/Nb# quanto nos catalisadores Mg/Nb#, mostrando uma forte tendência para a formação de AZOX para os materiais com estrutura cristalina melhor definida (mais cristalina).

Para as condições utilizadas nesse trabalho não foi possível observar a formação da fenilhidroxilamina para nenhum dos catalisadores. A menor seletividade observada foi para o azobenzeno, sendo próxima para todos os catalisadores, mostrando que a diferença na temperatura de calcinação dos catalisadores não influenciou na seletividade para este composto.

O peróxido de hidrogênio forma radicais livres que atacam o nitrogênio da anilina, formando fenilhidroxilamina e água. Porém, como dito acima, não houve a formação da fenilhidroxilamina, indicando que essas condições de reação podem ter favorecido caminhos alternativos na reação como a oxidação de fenilhidroxilamina formando o nitrosobenzeno. Outra hipótese é uma terceira oxidação, onde os radicais livres atacam o nitrogênio da anilina formando NO<sub>2</sub> formando o nitrobenzeno. Reações intermediárias de condensação também são comuns na reação de oxidação da anilina. Assim, a molécula de fenilhidroxilamina pode reagir com a molécula de nitrosobenzeno e formar azoxibenzeno ou, também, formação do azobenzeno pela reação da fenilhidroxilamina com a anilina (VENTURA *et al.,* 2017; SELVAM; RAMASWAMY, 1995).

Diante desses dados é possível verificar que os catalisadores a base de cério e nióbio apresentaram maior seletividade para o azoxibenzeno, sendo promissores para essa reação. Para o nitrobenzeno e nitrosobenzeno, os maiores valores de seletividade e rendimento foram para os catalisadores Mg/Nb#. Já para o azobenzeno os valores de seletividade e rendimento foram para foram próximos para todos os catalisadores. Para todos os catalisadores não foi possível observar o composto fenilhidroxilamina, podendo ter ocorrido a sua total oxidação a nitrosobenzeno ou consumo nas reações de condensação.

Schukla e colaboradores (2016) avaliaram o desempenho do catalisador 3,8 % Cu-CeO<sub>2</sub> (preparado hidrotermicamente) na oxidação seletiva da anilina. Os autores relatam que esse catalisador apresentou conversão

máxima de anilina de 95 % com 92 % de seletividade para o azoxibenzeno, na presença de  $H_2O_2$  como agente oxidante, acetonitrila como solvente e razão molar anilina e  $H_2O_2$  de 1:3, a 50 °C durante 6 h. Para efeito de comparação, os autores prepararam outros catalisadores por impregnação convencional e co-precipitação (4 % Cu-CeO), os quais apresentaram 10 e 32 % de conversão de anilina e 8 e 32 % de seletividade a azoxibenzeno, respectivamente. Observaram também a influência da variação da razão molar anilina/ $H_2O_2$  (1:1; 1:3 e 1:5), que com o aumento do volume de  $H_2O_2$  a conversão aumentou, porém, a seletividade a azoxibenzeno na proporção 1:5 diminuiu para 72 %. Relataram que essa diminuição ocorreu por causa do menor número de espécies oxidantes ativas para a catálise, sendo o melhor resultado foi com a razão anilina/ $H_2O_2$  de 1: 3.

Ventura e colaboradores (2017) ultilizaram três grupos de nanopartículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Cada grupo foi diferenciado pelo tempo de exposição durante a síntese hidrotermal assistida por microondas (MHS), que foram de 15, 30 e 60 minutos (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>#15, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>#30 e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>#60). As nanopartículas sintetizadas também foram comparadas às micropartículas comercialmente disponíveis (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>#c) e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> amorfo (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>#a). A oxidação em fase líquida da anilina foi realizada nas mesmas condições deste trabalho, porém utilizaram vários solventes como: água, clorofórmio, etanol, acetona, tetraidrofurano e acetonitrila. Os autores observaram que em quase todos os casos, os solventes utilizados alcançaram conversões de anilina acima de 90 %, exceto com etanol, em que a conversão de anilina foi de cerca de 48,4 %. Verificaram, também, que a seletividade aos produtos variou de acordo com o solvente empregado. Nos ensaios realizados durante 24 h os produtos obtidos foram fenilhidroxilamina e o nitrobenzeno, não sendo observada a formação de azoxibenzeno.

Batalha (2017) utilizou catalisadores a base de óxido de cério calcinado em 600, 700 e 800 °C. Obtendo três catalisadores ativos para a oxidação da anilina, mesmo com valores baixos de área específica, como os catalisadores obtidos neste trabalho. O autor obteve os mesmos níveis de conversão da anilina (50 %) para todos os catalisadores, sem diferenças significativas. Entretanto, dependendo da quantidade de peróxido de hidrogênio variada (0,25; 0,50; 0,75 e 1,0 mL), diferenças nas seletividades foram observadas. Com o aumento de  $H_2O_2$  observaram menor formação do nitrosobenzeno e aumento na quantidade de azoxibenzeno. Segundo esse autor o agente oxidante pode estar favorecendo a reação de condensação entre fenilhidroxilamina e nitrosobenzeno para a formação de azoxibenzeno. Porém, nos resultados obtidos neste trabalho observamos que o volume de  $H_2O_2$ utilizado (0,50 mL), foi suficiente para obtermos uma conversão e seletividade maior do que os obtidos pelos autores, dentro das condições utilizadas (100 % de conversão e 88,8 % de seletividade).

Em comparação com os trabalhos encontrados na literatura relatados acima, o método e os materiais utilizados para a oxidação da anilina neste trabalho, foram mais eficientes, apresentando valores maiores para a conversão da anilina e seletividade para o AZOX.

A Tabela 10 apresenta os resultados de seletividades alcançadas pelos catalisadores sintetizados neste trabalho em diferentes temperaturas de calcinação e com volume de 0,5 mL de peróxido de hidrogênio, utilizando o etanol como solvente a 25 °C por 24 h.

Catalisador	Seletividade (%)				
	AZO*	NTB*	NSB*	AZOX*	FEN*
Ce/Nb#600	0,3	11,3	11,2	77,2	0
Ce/Nb#800	0,4	3,7	2,3	93,6	0
Ce/Nb#1000	0,4	3,5	2,1	94,0	0
Mg/Nb#600	0,2	15,1	11,2	73,5	0
Mg/Nb#800	0,6	18,2	12,6	68,6	0
Mg/Nb#900	0,3	6,2	4,5	89,0	0

**Tabela 10:** Seletividades dos ensaios com 0,5 mL de H2O2 em etanol para oscatalisadores Ce/Nb# e Mg/Nb#.

\* (AZO) Azobenzeno, (NTB) Nitrobenzeno, (NSB) Nitrosobenzeno, (AZOX) Azoxibenzeno e (FEN) Fenilhidroxilamina. Em etanol todos os catalisadores apresentaram conversão da anilina de 100 %. Esses ensaios apresentaram o mesmo comportamento que em acetonitrila; o aumento da temperatura de calcinação favoreceu a produção de azoxibenzeno tanto para os catalisadores a base de cério e nióbio (de 77,2 a 94,0 %) quanto para os catalisadores a base de magnésio e nióbio (68,6 a 89,0 %). O produto principal de todos os ensaios da reação foi o azoxibenzeno obtendo maior seletividade (94 %) para o catalisador Ce/Nb#1000. Novamente, não foi detectada a presença de fenilhidroxilamina na reação para nenhum dos catalisadores.

Para os catalisadores Ce/Nb#600 e Mg/Nb#600 e Mg/Nb#800 o aumento da temperatura de calcinação favoreceu a produção de azoxibenzeno, nitrobenzeno e nitrosobenzeno. Para os catalisadores Ce/Nb#800 e Ce/Nb#1000 e Mg/Nb#900 observa-se uma queda brusca na seletividade para os compostos nitrobenzeno e nitrosobenzeno, fato que pode estar relacionado ao favorecimento da oxidação da fenilhidroxilamina, levando à formação de azoxibenzeno.

A partir dos resultados apresentados nas Tabelas 9 e 10, pode-se observar que os valores de rendimento ao AZOX (Ce/Nb# e Mg/Nb#) para as reações contendo etanol como solvente foram maiores do que para os ensaios contendo o acetonitrila. É conhecido que as reações de oxidação na fase líquida podem ser influenciadas pelo tipo de solvente utilizado, pois, o solvente afeta significativamente a seletividade do catalisador.

Sendo assim, a seletividade dos catalisadores, após 24 h de reação e 0,5 mL de  $H_2O_2$ , em seus respectivos solventes seguiu a ordem: Para acetonitrila – Ce/Nb#1000 > Ce/Nb#900 > Mg/Nb#900 > Mg/Nb#800 > Ce/Nb#600 > Mg/Nb#600 e para o etanol - Ce/Nb#1000 > Ce/Nb#900 > Mg/Nb#900 > Ce/Nb#900 > Ce/Nb#900 > Ce/Nb#900 > Mg/Nb#800.

Essas diferenças observadas na seletividade, em relação ao tipo de solvente utilizado, podem ser interpretadas pela diferença na polaridade e solubilidade dos solventes. O aumento da polaridade do solvente favorece a formação de AZOX, porém, a polaridade desses dois materiais é muito próxima (etanol > acetonitrila). O etanol possui como radical uma hidroxila (-OH), o que

pode estar relacionado, também, com a maior seletividade para a produção de AZOX (LIMA *et al.*, 2018).

Altas temperaturas de calcinação estão diretamente relacionadas com o aumento do número de vacâncias de oxigênio (defeitos estruturais), as quais ocorrem devido à falta de oxigênio na estrutura do material (WANG *et al.*, 2003). Com isso, a melhor seletividade dos catalisadores calcinados a temperaturas maiores pode estar relacionada ao aumento dessas vacâncias. Altas temperaturas de calcinação também favorecem a formação de estrutura do tipo perovskita, que contém uma melhor mobilidade das espécies de oxigênio na superfície desses materiais. A atividade catalítica desses materiais contendo essa estrutura é determinada por sua condutividade elétrica e iônica, em que existem vacâncias de oxigênio, permitindo a mobilidade de oxigênio no interior desses materiais. Por isso, o desempenho desses catalisadores contendo essa estrutura são melhores (SANTOS *et al.*, 2015).

Para os catalisadores Ce/Nb#, a redução da céria é presumivelmente controlada pela natureza das vacâncias de oxigênio, uma vez que a difusão de oxigênio, a etapa de controle da taxa, depende do tipo, tamanho e concentração das vagas de oxigênio. Estas espécies de oxigênio de superfície móvel podem ser facilmente removidas sob atmosfera de redução. Por outro lado, a redução da nióbia é mais difícil que a do óxido de cério. A redução da céria indica que a superfície pode conter  $O_2^-$  em diferentes posições e com diferentes números de coordenação. Por exemplo, as superfícies de óxido podem ter imperfeições, como etapas, dobras e cantos, projetando os íons  $O_2^-$  de número de coordenação diferente (STOSIC *et al.*, 2012).

### CONCLUSÕES

Neste trabalho a síntese de catalisadores Ce/Nb# e Mg/Nb#, pelo método de impregnação incipiente, foi realizada. Os resultados obtidos por DRX mostraram que o método foi eficaz para a produção de óxidos mistos de Ce/Nb#600, Ce/Nb#800 e Mg/Nb#600 e estrutura do tipo perovskita para os materiais calcinados em Ce/Nb#1000, Mg/Nb#800 e Mg/Nb#900.

Pelas análises de fisissorção de nitrogênio foi possível observar que os materiais apresentam baixa área específica, diminuindo com o aumento da temperatura de calcinação.

Todos os catalisadores foram analisados em relação a sua capacidade catalítica na reação de oxidação da anilina em fase líquida. E os resultados obtidos mostram que todos apresentam propriedades catalíticas bastante interessantes para o uso nesta reação, com conversões de 100 % para todos os catalisadores e seletividade a azoxibenzeno entre 63 e 94 %. A atividade e a seletividade dos catalisadores foram influenciadas pelo tipo de catalisador, temperatura de calcinação e ao tipo de solvente utilizado.

A seletividade dos catalisadores após 24 h de reação, 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em seus respectivos solventes seguiu a ordem:

Para **acetonitrila** – Ce/Nb#1000 > Ce/Nb#900 > Mg/Nb#900 > Mg/Nb#800 > Ce/Nb#600 > Mg/Nb#600

Para **etanol** - Ce/Nb#1000 > Ce/Nb#900 > Mg/Nb#900 > Ce/Nb#600 > Mg/Nb#600 > Mg/Nb#800

# SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para compreender melhor o comportamento desses catalisadores no meio reacional e analisar as vacâncias de oxigênio presentes em suas estruturas, podem ser realizadas as seguintes análises:

- Reação da anilina com variação do volume de agente oxidante, do tempo de reação e de solventes a fim de obter maiores parâmetros de comparação para melhor compreensão da reação;
- Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS);
- Redução à Temperatura Programada (TPR-H<sub>2</sub>) para analisar a mobilidade e vacância de oxigênio;
- Fazer FTIR das amostras tratadas com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para verificar a formação de intermediários peroxo;
- Fazer análise de TPD-NH<sub>3</sub> para identificar e quantificar os sítios ácidos;

# 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACHARYYA, S. S.; GHOSH, S.; BAL, R. Catalytic oxidation of aniline to azoxybenzene over CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel nanoparticle catalyst. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, p. 584-589, mar. 2014.
- ALULA, M. T.; MENGESHA, Z. T.; MWENESONGOLE, E. Advances in Raman Spectroscopy for Analysis of Pharmaceuticals: A review. **Vibrational Sectroscopy**, jun. 2018.
- ARAÚJO, D. R. Síntese e caracterização de óxido de magnésio obtido por diferentes técnicas e sua aplicação na produção de biodiesel. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, 2011.
- ATKINS, P.; JONES, L. Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Tradução Ricardo Bicca de Alencastro. 3. ed. Porto Alegre. Bookman, 2006.
- BATALHA, D. C. Oxidação da anilina em fase líquida para obtenção de compostos com alto valor agregado promovida por óxidos de cério, nióbio e alumínio. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2017.
- BRACKMANN, R. Estudo da preparação e estabilidade de perovskita LaCoO<sub>3</sub> suportada em monólito e oxidação parcial do metano. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.
- BRAYER, R.; VERDURAZ, F. B. *Niobium pentoxide prepared by soft chemical routes: morphology, structure, defects and quantum size effect.* **The Owner Societies**. 2003.
- CALDEIRA, V. P. S. Avaliação da síntese e caracterização de zeólita ZSM-5 ausente de direcionador orgânico estrutural. Dissertação (Mestrado em Química) Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Norte, 2011.
- CARREÑO, N. L. V.; MACIEL, A. P.; LEITE, E. R.; LISBOA-FILHO, P. N.; LONGO, E.; VALENTINI, A.; PROBST, L. F. D.; PAIVA-SANTOS, C. O.; SCHREINER, W. H. *The influence of cátion segregation on the metanol*

decomposition on nanostructured  $SnO_2$ . Sensors and Actuators B: Chemical, v. 86, p.185, 2002.

- CARVALHO, K. T. G. Síntese e modificação de óxidos de nióbio para uso como catalisadores em reações de oxidação: estudos por cálculos teóricos e evidências experimentais. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras. 2009.
- CAMARGO, E. R.; LEITE, E.; LONGO, E. Synthesis of ultra-fine columbite poder MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> by polymerized comples method. Journal of Sol-Gel Science and Technology, v.17, p.111-112, 1999.
- CHONG, M. N.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Recent developments in photocalytic water treatment technology: A review. Water research. v. 44, p. 2997-3027. 2010.
- CHANG, CHING-FU.; LIU, SHIUH-TZUNG. Catalytic oxidation of anilines into azoxybenzenes on mesoporoussilicas containing cobalt oxide. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 299, p. 121-126, mar. 2009.
- CIOLA, R. Fundamentos de Catálise. 1 ed. Ed. Moderna, São Paulo, 1981.
- CLIMENT, M. J.; CORMA, A.; IBORRA, S.; SABATER, M.J. Heterogeneous Catalysis for Tandem Reactions. **ACS Catalysis**, v. 4, p. 870-891, 2014.
- CONCEIÇÃO, M. I. A. L. *Reutilização de catalisador exausto da indústria petroquímica em materiais à base de cimento*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) Instituto Superior de Engenharia Civil de Lisboa. 2011.
- COSTA, F. O.; ALBUQUERQUE, J. S.; SOUZA, B. V. Comparação de diferentes técnicas de incorporação do óxido de cobalto na peneira molecular SBA-15. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Mteriais. Natal, 2016.
- DAVIS, A. P.; HUANG, C. P. Removal of phenols from water by a photocatalic oxidation process. Water Science and Technology, v.21, p. 455-464, 1989.

- DIAS, F. R. F.; FERREIRA, V. F.; CUNHA, A. C. Uma visão geral dos diferentes tipos de catálise em síntese orgânica. Revista Virtual Química, v. 4, n.6, p. 840-871, 2012.
- DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTERE, M. I. Procesos Avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: CYTED. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, 2011.
- DROBOT, D.; NIKISHINA, E.; LEBEDEVA, E.; NOVOSELOV, A.; YOSHIKAWA, A. Synthesis of complex oxide phases by using hydrated niobium and tantalum hydroxides. Materials Research Bulletin, v. 43, p. 1232-1238, 2008.
- DUPONT, J. A catálise no Brasil nos últimos 25 anos: Uma história de Sucesso. **Química Nova**. v. 25, p. 12-13. 2002.
- EBISU, S.; SOGABE, T. HAYASHI, M.; NAGATA, S. *Eletrical resistivity in carrier-doped RNb*<sub>3</sub>O<sub>9</sub> (*R*= *La, Ce, Pr and Nb*). Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 61, p. 869-874, Jun. 2000.
- FALK, G. S.; BORLAF, M.; OLIVEIRA, A. P. N.; NETO, J. B. R.; MORENO, R.; HOTZA, D. Síntese e caracterização de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por rota coloidal. Congresso Nacional de Engenharia e Ciência dos Materiais, Cuiabá, 2014.
- FARIA, D. L. A.; SANTOS, L.G. C. Uma demonstração sobre o espalhamento inelástico de luz: Repetindoo experimento de Raman. Química Nova, v. 20, p. 319-323, Nov. 1996.
- FAJARDO, H. V. Síntese seletiva da metil vinil cetona usando catalisadores nanoparticulados de SnO<sub>2</sub> e MgO. Dissertação (Mestrado em Química) -Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.
- FERREIRA, D. C. Síntese e caracterização de nanopartículas de CeO<sub>2-x</sub> e avaliação de sua atividade catalítica. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.
- FERREIRA, E. P. Produção de membranas cerâmicas do tipo fibra oca utilizando pentóxido de nióbio. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.

- FLORENTINO, A. O.; SAEKI, M. J.; CARTRAUD, P.; MAGNOUX, P.; GUISNET, M. Caracterização e propriedades catalíticas da zeólita HZSM5 modificada com nióbio. Química Nova, v. 20, 1997.
- FOREZI, L. S. M. *Métodos de preparação industrial de solventes e reagentes químicos*. **Revista virtual de química**. v. 3, n. 6. 2011.
- FURUKAWA, S. OHNO, Y. SHISHIDO, T.; TERAMURA, K.; TANAKA, T. Selective amine oxidation using Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> photocatalyst and O<sub>2</sub>. ACS Catalysis, v. 1, p. 1150-1153, 2011.
- GHOSH, S; Acharyya S. S.; Sasaki T.; Bal R. Room temperature selective oxidation of aniline to azoxybenzene over a silver supported tungsten oxide nanostructured catalyst. **Green Chemistry**, 2015.
- GONÇALVES MARAÍSA; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M C. Nióbia magnética como adsorvente de contaminantes orgânicos em meio aquoso: efeito da temperature e do pH. Química Nova, v.31, p. 518-522, 2008.
- GONTIER, S.; TUEL, A. Oxidation of aniline over TS-1, the titanium substituted silicalite-1. Applied Catalysis A: General, v. 118, p. 173-186, jun. 1994.
- GRIRRANE, A.; CORMA, A.; GARCIA, H. Gold-Catalyzed Synthesis of Aromatic Azo Compounds from Anilines and Nitroaromatics. Science. v. 322, 2008.
- IONASHIRO, M. Giolito: Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial. São Paulo: Giz Editorial, 2004, 82 p.
- JAGTAP, N.; RAMASWAMY, V. Oxidation of aniline over titania pillared montmorillonite clays. **Applied clay Science**, v. 33, p. 89-98, 2006.
- KO, E. I.; WEISSMAN, J. G. Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior. **Catalysis Today**, v. 8, p. 27-36, 1990.
- KONG, M.; YANG, Q.; LU, W.; FAN, Z.; FEI, J.; ZHENG, X.; WHEELOCK, T. Effect pf calcination temperature on characteristics and performance of Ni/MgO catalyst for CO<sub>2</sub> reforming of toluene. Journal of Catalysis, v. 33, p. 1508-1516, 2012.

- LEKHA, L.; KANMANI RAJA, K.; RAJAGOPAL, G.; EASWARAMOORTHY, D. Schiff base complexes of rare earth metal ions: synthesis, characterization and catalytic activity for the oxidation of aniline and substituted anilines. Journal of Organometallic Chemistry, v. 753, p. 72-80, 2014.
- LEMCOFF, N. O.; SING, K. S. W. Adsorption of carbon dioxide on hydroxulated and dehydroxylated silicas. Journal of Colloid and Interface Science, v.61, p.277, 1977.
- LIMA, A. L. D.; BATALHA, D. C.; FAJARDO, H. V.; RODRIGUES, J. L.; PEREIRA, M. C.; SILVA, A. C. Room temperature selective conversion of aniline to azoxybenzene over an amorphous niobium oxyhydroxide supported on δ-FeOOH. Catalysis Today, 2018.
- LIU, H.; SUN, X.; YIN, C.; HU, C. *Removal of photophate by mesoporous ZrO*<sub>2</sub>. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, p. 616-622, 2008.
- LIU, Y.; YANG, Z.; U, H.; ZHAN, S.; CAI, M.; YANG, X.; YU, Y. Facile fabrication of cerium niobate nano-crystalline fibers by electrospinning technology. Journal Sol-Gel Science Technology, v. 58, p. 394-399, 2011.
- LIU, Y.; ZHANG, G.; FANG, S.; CHONG, S.; ZHU, J. Degradation of aniline by heterogeneous Fenton's reaction using a Ni-Fe oxalate complex catalyst. Journal of Environmental Management. v. 182, p. 367-373, 2016.
- LOPES, O. F.; MENDONÇA, V. R.; SILVA, F. B. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Óxidos de nióbio: Uma visão sobre a síntese do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e sua aplicação em fotocatálise heterogênea. **Química Nova**. v. 38, 2014.
- LUNA, F. J. *Modificação de zeólitas para uso em catálise*. **Química Nova**, v. 24, p. 885-892, 2001.
- MACHADO, A. A. S. C. Fabrico industrial do carbonato de sódio no século XIX: Exemplos precoces de química verde e ecologia industrial. Química, 113, 2009.
- MARTINS, T. S.; HEWER, T. L. R.; FREIRE, R. S. Cério: Propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. Química Nova, v. 30, p. 2001-2006, 2007.

MELO, D. S. Pigmentos pretos a base de cobaltitas de lantânio. Dissertação

(Mestrado) do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Paraíba. João Pessoa. 72f. 2007.

- NASCIMENTO, T. S.; PEREIRA, R. O. L.; MELLO, H. L. D.; COSTA J. *Metemoglobinemia: do diagnóstico ao tratamento.* **Revista Brasileira de Anestesiologia**. V.58, p.651-664, 2008.
- NOWAK I.; ZIOLEK, M. Niobium Compounds: Preparation, characterization and application in heterogeneous Catalysis. Chemical Reviews. v. 99, p. 3603-3624, 1999.
- OLIVEIRA, D. Q. L.; PEREIRA, M. C.; FABRIS, J. D. Catalytic properties of goethite prepared in the presence of Nb on oxidation reactions in water: Conputational and experimental studies. Applied Catalyis B: Environmental. v. 83, p. 169-176, 2088.
- OLIVEIRA, L. C. A; FABRIS, J. D; PEREIRA, M. C. Óxidos de Ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. Química Nova. v. 36, n. 1, 2013.
- PAULA, L. O. Tratamento de água residuária da atividade automotive por ozonização convencional e catalítica. Dissertação – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Uberlândia, 2014.
- PEDROSO, A. M. Utilização de resíduo catalítico de uma unidade de craqueamento petroquímico para fabricação de blocos cerâmicos.
   Dissertação Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, Curitiba, 2012.
- RABÊLO, A. A.; BOZANO, D. F.; FLORENTINO, A. O.; AEGETER, M. A. *Caracterização estrutual de aerogéis para fins catalíticos*. In: Congresso Brasileiro de Crâmica. Blumenau, 1994.
- RAI, A. K.; RAO, K. N.; KUMAR, L. V.; MANDAL, K. D. Synthesis and characterization of ultra fine barium calcium titanate, barium strontium titanate and Ba1-2xCaxSrxTiO3 (x=0.5, 0.10). Journal of Alloys and Compounds, v. 475, p.316-320, ago. 2009.
- REIS, D. C. N. S. P.; Importância do estudo da área superficial específica e porosidade do estearato de magnésio para o setor farmacêutico. Monografia Instituto de tecnologia em Farmácos (FIOCRUZ), Programa

de Pós-Graduação Lato Sensu em Tecnologias Industriais Famacêuticas. Rio de Janeiro, 2013.

- REIS, J. V. Sintese e caracterização de perovskitas do tipo MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> e CeNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub> para a oxidação da anilina. Dissertação de mestrado – Universidade Federal de São João Del Rei, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Ouro Branco, 2018.
- REIS, J. V.; PEREIRA, T. C. P.; TELES, T. H. A.; FRANÇA, A. B.; BELLIDO, J. D. A.; NAVES, F. L.; BASTON, E. P. Synthesis of CeNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub> perovskite by Pechini mehod. Materials Letters, v. 227, p. 261-263, 2018.
- ROMA, M. N. S. C. Catalisadores de paládio-cobre suportados sobre sílica e nióbio. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.
- RUIZ, -T. E.; GÓMEZ, -G. J. F. *Defect chemistry and electrical Conductivity in the Mg and Y doped-CeNb*<sub>3</sub>O<sub>9</sub> *perovskite*. **ECS Transactions**, v. 15, p.99-110, 2008.
- SANTOS, L. P. S.; CAVALCANTE, L. S.; FABBRO, M. T.; MIR, H. B.; CORDONCILLO, E.; ANDRÉS, J.; LONGO, E. Structural and optical properties of ZnS/MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> heterostructures. Superlattices and Microstructures, v. 79, p. 180-192, 2015.
- SANTOS, R. K. S.; BATISTA, M. S.; ASSAF, E. M. *Efeito do teor metálico em catalisadores Co/Al*<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *aplicados à reação de reforma a vapor de etanol.* **Quim. Nova**, v. 28, p. 587-590, 2005.

SCHMAL, M. Catálise heterogênea. Ed. Synergia; Rio de Janeiro. 358 p. 2011.

- SELVAM, T.; RAMASWAMY, A. V. Selective catalytic oxidation of aniline to azoxibenzeno over titanium silicate molecular sieves. Catalysis Letters, V. 31, p. 103-113, nov. 1995.
- SHUKLA, A.; SINGHA, R. K.; KONATHALA, L. N. S.; SASAKI, T.; BAL, R. Catalytic oxidation of aromatic amines to azoxy compounds over a Cu-CeO<sub>2</sub> catalyst using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as na oxidant. Royal Society of Chemistry, v.6, p. 22812-22820, 2016.
- SILVA, A. C; ALMEIDA, M. R; RODRIGUEZ, M; MACHADO, A. R. T; OLIVEIRA, L. C. A; PEREIRA, M. C. *Improved photocatalytic activity of* δ-

FeOOH by using  $H_2O_2$  as na electronacceptor. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. v. 332, p. 54-59, 2016.

- SILVA, C. L. T.; ZOTIN, J. L.; CAMORIM, V. L. L. Preparo de óxido de nióbio suportado em alumina por deposição química em fase vapopr: caracterização por espectroscopia vibracional e termogravimétrica. Química Nova, v. 21, p. 157-163, 1998.
- SREETHAWONG, T.; NGAMSINLAPASATHIAN, S.; LIM, S. H. YOSHIKAWA, S. Investigation of thermal treatment effect on physicochemical and photocatalytic H₂ production properties of mesoporous-assembled Nb₂O₅nanoparticles synthesized via a surfactant-modified sol–gel method. Chemical Engineering, 2013.
- STOSIC, D.; BENNICI, S.; RAKIC, V.; AUROUX, A. CeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mixed oxide catalysts: Preparation, characterization and catalytic activity in fructose dehydration reaction. **Catalysis Today**. 2012.
- STUART, B. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications Ed. John Wiley & Sons. New Jersey:, 2004. 204p.
- SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. Quim. Nova, v. 30, p. 667-676, 2007.
- SUN, C. et al. Controlled synthesis of CeO2 nanorods by a solvothermal method. Nanotechnology, v. 16, n. 9, p. 1454, 2005.
- SUTRADHAR, N.; SINHAMAHAPATRA, A.; PAHARI, S. K.; PAL, P.; BAJAJ, H. C.; MUKHOPADHYAY, I.; PANDA, A. B. Controlled synthesis of diferente morphologies of MgO and their use as solid base catalysts. Journol of Physical Chemestry, v. 115, p. 12308-12316, 2011.
- TEIXEIRA, C.P.A.B.; JARDIM, W.F. Caderno temático: Processos Oxidativos Avançados – Conceitos teóricos. Campinas: UNICAMP, v. 3, 2004.
- TURNER, N. J.; KUMAR, R. *Biocatalysis and biotransformation: The golden age of biocatalysis.* **Chemistry Biology**, 2018.

- VENTURA, W. M.; BATALHA, D. C.; FAJARDO, H. V.; TAYLOR, J. G.; MARTINS, N. H.; NOREMBERG, B. S.; TANSKI, T.; CARREÑO, N. L. V. Low temperature liquid phase catalytic oxidation of aniline promoted by niobium pentoxide micro and nanoparticles. Catalysis Communications. v. 99, p. 135-140. 2017.
- VENTURA, W. M. Preparação de catalisadores heterogêneos a base de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e CeO<sub>2</sub> para oxidação da anilina em fase líquida. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Química) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, p. 69. 2017.
- VILLEGAS, A. E. C. Odenamento Magnético e de Carga nos compostos NdNiO<sub>3</sub> e EuNiO<sub>3</sub>. Dissertação (Mestrado) – Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 135 f., Jan, 2011.
- WANG, I.; KANG, H.; XUE, D.; LIU, C. Syntheses and caracterization og Ba0, 5Sr0, 5TiO3 nanoparticles. Journal of Crystal Growth, v. 311, p. 605-607, 2009.
- ZHENG, A.; SUN, X. Low cost and non-surfactant synthesis of fluorinated alumina modified with magnesium for condensation of aniline to diphenylamine. Journal of Fluorine Chemistry, v. 135, p. 373-378, 2012.
- ZIOLEK, M.; SOBCZAK, I.; DECYK, P.; WOLSKI, L. *The ability of Nb2O5 and Ta2O5 to generate active oxygen in contact with hydrogen peroxide.* **Catalysis Communications**, v.37, p. 85-91, 2013.