UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI

CAMPUS ALTO PARAOPEBA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PEROVSKITAS DO TIPO $MgNb_2O_6$ E $CeNb_3O_9$ PARA A OXIDAÇÃO DA ANILINA

JUSSARA VITÓRIA REIS

OURO BRANCO - MG

2018

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

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PEROVSKITAS DO TIPO $MgNb_2O_6$ E $CeNb_3O_9$ PARA A OXIDAÇÃO DA ANILINA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São João Del-Rei para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Desenvolvimento, caracterização e modelagem de produtos, materiais e processos industriais.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Prado Baston

OURO BRANCO-MG
2018

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)

R375s

Reis, Jussara Vitória.
Síntese e caracterização de perovskitas do tipo MgNb2O6 e CeNb3O9 para a oxidação da anilina / Jussara Vitória Reis ; orientador Eduardo Prado Baston. -- Ouro Branco, 2018.
108 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) -- Universidade Federal de São João del-Rei, 2018.

1. Perovskitas. 2. Oxidação da anilina. 3. Catálise heterogênea. 4. Pechini. 5. Nióbio. I. Baston, Eduardo Prado, orient. II. Título.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **JUSSARA VITÓRIA REIS**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL REI, EM 29 DE JUNHO DE 2018.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Eduardo Prado Baston

PPGEQ/UFSJ

Prof. Dr. Jorge David Alguiar Bellido

PPGEQ/UFSJ

Prof. Dr. Humberto Vieira Fajardo

UFOP/DEQUI

AGRADECIMENTOS

Eu não poderia chegar até aqui se não fosse o apoio e a ajuda de várias pessoas que caminharam ao meu lado, então gostaria de agradecer primeiramente a Deus que me fortaleceu e colocou em meu caminho pessoas maravilhosas.

Agradeço uma das pessoas mais importantes para realização deste trabalho, meu orientador, Dr. Eduardo Prado Baston. Obrigada por toda compreensão, esforço, dedicação e pela amizade que surgiu ao longo deste caminho.

A minha mãe que nunca mediu esforços para realização dos meus sonhos.

Ao meu melhor amigo e companheiro Felipe Vieira que compartilhou comigo cada dia desta etapa, foi um período que nós fortaleceu, aumentou nossa cumplicidade e me mostrou que estamos juntos em todos os momentos.

Ao Dr. Alan Rodrigues Texeira Machado, meu eterno mestre e responsável pelo meu ingresso na área acadêmica, obrigada por acreditar em mim até mais do que eu, obrigada por ter me apoiado e vibrado com minhas conquistas.

Agradeço aos meus alunos por me proporcionarem um enorme aprendizado, obrigada pela confiança que depositaram em mim.

Agradeço as minhas alunas que muito contribuíram e me ajudaram na realização deste trabalho: Tayanna Passos, Thamara Telles, Alana Leite, Pamêla Ladeira e Clara Hespanhol.

Ao Luiz Gustavo e Túlio Celestino, obrigada pela confiança e a ajuda na conclusão deste trabalho.

Ao Professor Dr. Humberto Farjado por toda dedicação e auxílio.

Ao Dr. Adilson pelo apoio.

Agradeço aos meus grandes professores Bráulio Couto e Christianne Gracía.

Agradeço ao Marcelo Segala pela amizade e ajuda durante essa etapa.

As minhas amigas Naty, Nina, Ana, Ceci, Bela, Nine, Flávinha, Pri, Silvia e Vivi, muito obrigada por serem sempre presentes.

Aos meus primos e irmãos obrigada por sempre me apoiarem.

A Edmara e Edvânia pelos conselhos e amizade.

A minha avó e meu pai, *in memoriam*, obrigada por me ensinarem a sempre ter fé.

Aos meus sogros, Raimundo e Maria.

A Ana Cristina Coelho.

Ao Prof. Dr. Demian, obrigada pelos ensinamentos e a amizade.

Aos meus amigos do mestrado David, Camylla, Flávia, Arnaldo, Laura, Volney, Renan e Larissa por toda amizade.

Agradeço a Laura Duarte por todo apoio e ajuda na realização

A Jéssica, Estela e Silvânia, muito obrigada pela atenção e carinho.

Aos técnicos dos laborátorios da UFSJ/CAP, obrigada pelo apoio e por estarem sempre dispostos a ajudar a todos.

Agradeço a Universidade Federal de São João Del-Rei pela oportunidade de aprendizado.

Obrigada ao Centro Universitário de Belo Horizonte (Uni-BH) que disponibilizou os laboratórios.

Agradeço ao CDTN/UFMG e CEFET-MG pela colaboração a realização deste trabalho.

Aos demais que contribuiram na minha caminhada de alguma forma MUITO OBRIGADA!

"Há uma força motriz mais poderosa que o vapor,
a eletricidade e a energia atômica:
A vontade!"
(Albert Einstein)

RESUMO

Neste trabalho foram produzidos catalisadores à base de nióbio/cério e nióbio/magnésio pelo método Pechini e calcinadas em diferentes temperaturas. O desempenho dos catalisadores foi analisado por meio da reação de oxidação da anilina em fase líquida. Os materiais foram caracterizados pelas análises: termogravimétrica e termo diferencial (TG/TGD), difração de raios X (DRX), determinação da área específica (S_{BET}) por fisissorção de nitrogênio, espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia Raman, espectroscopia por refletância difusa na região do UV-vis (ERD UV-vis), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EED) acoplada ao MEV. As análises de TG revelaram regiões distintas de perda de massa e de transformações para os géis precursores de ambas as amostras (Nb/Ce e Nb/Mg). Para os materiais a base de cério e nióbio os difratogramas de raios X apresentaram que a formação da perovskita $CeNb_3O_9$ foi evidenciada somente na temperatura de 1000 °C e nas temperaturas de 600 e 800 °C não foi possível verificar a presença de picos referentes à essa fase, somente a formação de uma mistura de óxidos de Ce e Nb. Para os catalisadores à base de magnésio e nióbio a formação da estrutura da perovskita $MgNb_2O_6$ foi evidenciada nos materiais calcinados em 800 e 900 °C, sendo que em 600 °C foi possível verificar uma mistura de óxidos de Mg e Nb com pequenos picos os quais podem ser devido ao início da formação da respectiva perovskita. Os resultados de S_{BET} dos materiais indicaram que quanto maior a temperatura de calcinação menor foi a área obtida, que pode ser devido à sinterização das amostras e formação da estrutura com maior cristalinidade. Pela análise de FT-IR foi possível observar a presença das vibrações das ligações Ce-O-Nb, Mg-O-Nb, Nb-O, Ce-O, Mg-O e de grupos OH presentes na superfície desses materiais. As micrografias obtidas por MEV mostraram que os materiais estão na forma de cristais heterogêneos e à medida que a temperatura de calcinação aumenta os materiais se aglomeram, corroborando com os dados de DRX e S_{BET}. A partir dos resultados da análise ERD UV-vis foi possível obter os valores da energia de borda dos catalisadores e pela análise de quantificação de sítios ácidos verificou-se que todos os materiais apresentaram acidez na ordem de 10^{18} H^+/g_{cat}. Por meio dos resultados da avaliação catalítica foi possível verificar que todos os catalisadores apresentaram altas conversões para a anilina, com alta seletividade ao produto de maior valor agregado, o azoxibenzeno. Os materiais obtidos neste trabalho são promissores para a utilização na oxidação da anilina em fase líquida em condições brandas de temperatura e pressão.

ABSTRACT

In this work, Pechini method was applied to synthesize niobium/cerium and niobium/magnesium perovskites at different calcination temperatures which were characterized and evaluated in aniline oxidation reaction. The materials were characterized through thermogravimetric analysis and differential thermal analysis (TG/DTA), X-ray diffraction (XRD), specific surface area (S_{BET}) by N_2 physisorption, Fourier-transform infrared spectroscopy in the infrared region (FT-IR), Raman spectroscopy, diffuse reflectance spectroscopy (DRS), scanning electron microscope (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) coupled in SEM. The aniline degradation was conducted at ambient conditions and yield to azoxybenzene was evaluated using H_2O_2 as oxidant agent and acetonitrile, ethanol and acetone as solvent. For both precursors gel (niobium/cerium and niobium/magnesium) the TG analysis presented different regions of weight loss. For cerium and niobium catalysts the XRD profiles show that only the sample calcined at 1000 ºC formed $CeNb_3O_9$ perovskite structure and at 600 and 800 °C only a mixture of cerium and niobium oxides was found. For magnesium and niobium catalyst the formation of the $MgNb_2O_6$ structure was evidenced in the materials calcined at 800 and 900 °C and at 600 °C it was possible to verify a mixture of Mg and Nb oxides with small peaks that can be attributed to the beginning of formation of the respective perovskite. S_{BET} results indicated that the higher the calcination temperature the smaller the area obtained, which may be due to the sintering process and the formation of their respective structure with higher crystallinity. Through FT-IR analysis it was possible to observe the presence of the vibrations of the Ce-O-Nb, Mg-O-Nb, Nb-O, Ce-O, Mg-O and OH groups presented on the surface of these materials. The micrographs obtained by MEV showed that all materials are in the form of heterogeneous crystals and as the calcination temperature increases the materials agglomerate, corroborating with the data of DRX and SBET. From the DRS analysis it was possible to obtain the band gap values of the catalysts and by the acidity analysis, all the materials showed acidity in the order of 10^{18} H^+/g_{cat}. The results of aniline conversion showed that all catalysts presented high conversion and yield to azoxybenzene even under mild conditions of temperature and pressure. The materials obtained in this work are promising for use in the oxidation of aniline in the liquid phase under mild conditions of temperature and pressure.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Representação de um material semicondutor. 18
FIGURA 2 – Reações que podem ocorrer ao incidir luz como fonte de energia em um semicondutor. 19
FIGURA 3 – Ilustração dos principais produtos possíveis da oxidação da anilina, (A) Anilina, (B) Fenilhidroxilamina, (C) Nitrosobenzeno, (D) nitrobenzeno, (E) azobenzeno e (F) azoxibenzeno. 21
FIGURA 4 - Estrutura da perovskita ABO_3. 24
FIGURA 5 - Rota da metodologia do método Pechini. 27
FIGURA 6 – Primeira etapa da metodologia de obtenção dos catalisadores. 32
FIGURA 7 – Segunda etapa da metodologia de obtenção dos catalisadores. 33
FIGURA 8 - Curvas TG/TGA da resina do catalisador à base de cério e nióbio. 42
FIGURA 9 - Curvas TG/TGA da resina do catalisador à base de magnésio e nióbio. 43
FIGURA 10 – Difratogramas das amostras CN#. (|) $CeNb_3O_9$, (*) CeO_2 (PDF 01-0800) e (+) Nb_2O_5 (PDF 07-0061). 44
FIGURA 11 - Difratogramas das amostras MN#600, MN#800 e MN#900. 46
FIGURA 12 - Espectros Raman das amostras MN#600, MN#800 e MN#900. 48
FIGURA 13 – Espectro de infravermelho com trasnformada de Fourier do sólido MN#600. 50
FIGURA 14 – Espectro de infravermelho com trasnformada de Fourier do sólido MN#800. 50
FIGURA 15 - Espectro de infravermelho com trasnformada de Fourier do sólido MN#900. 51
FIGURA 16 – Espectro de infravermelho com trasnformada de Fourier do sólido CN#600. 51
FIGURA 17 – Espectro de infravermelho com trasnformada de Fourier do sólido CN#800. 52
FIGURA 18 – Espectro de infravermelho com trasnformada de Fourier do sólido CN#1000. 52
FIGURA 19 – Micrografia dos sólidos: (a) MN#600, (b) MN#800 e (c) MN#900. 54
FIGURA 20 – Micrografia dos sólidos: (a) CN#600, (b) CN#800 e (c) CN#1000. 55
FIGURA 21 – Proporções (a) atômicas e (b) mássicas da análise de EDS dos sólidos CN#. 56
FIGURA 22 – Proporções (a) atômicas e (b) mássicas da análise de EDS dos sólidos MN#. 56
FIGURA 23 - Estrutura da perovskita com presença de vacância de oxigênio 57
FIGURA 24 - Espectros de absorção ERD UV-vis das perovskitas de magnésio, óxido de magnésio e nióbio. 58
FIGURA 25 - Espectros de absorção ERD UV-vis das perovskitas de Cério, óxido de cério e nióbio. 58
FIGURA 26 - Energia de Borda (eV) para o Nb_2O_5 puro. 59
FIGURA 27 - Energia de borda (eV) (a) MN#600, (b) MN#800, (c) MN#900 e (d) óxido de magnésio. 60
FIGURA 28 – Energia de borda (eV) (a) CN#600, (b) CN#800, (c) CN#1000 e (d) óxido de cério. 61
FIGURA 29 - Dissociação do peróxido de hidrogênio na estrutura da perovskita. 72

LISTA DO APÊNDICE

FIGURA A1- Curva de calibração da anilina. 88
FIGURA A2 - Curva de calibração do nitrobenzeno 88
FIGURA A3 - Curva de calibração do nitrosobenzeno. 89
FIGURA A4 - Curva de calibração do azoxibenzeno. 89
FIGURA A5 - Curva de calibração do azobenzeno. 90
FIGURA A6 - Curva de calibração da fenilhidroxilamina. 90
FIGURA A7 - Cromatograma do ensaio catalítico, catalisador CN#600, em solvente acetonitrila com 0,25 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente. 91
FIGURA A8 - Cromatograma, catalisador CN#800, do ensaio catalítico em solvente acetonitrila com 0,25 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente. 92
FIGURA A9 - Cromatograma, catalisador CN#1000, do ensaio catalítico em solvente acetonitrila com 0,25 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente. 92
FIGURA A10 - Cromatograma, catalisador CN#600, do ensaio catalítico em solvente acetonitrila com 0,50 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente. 93
FIGURA A11 - Cromatograma, catalisador CN#800, do ensaio catalítico em solvente acetonitrila com 0,50 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente. 93
FIGURA A12 - Cromatograma, catalisador CN#1000, do ensaio catalítico em solvente acetonitrila com 0,50 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente. 94
FIGURA A13 - Cromatograma, catalisador CN#600, do ensaio catalítico em solvente acetonitrila com 0,75 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente. 94
FIGURA A14 - Cromatograma, catalisador CN#800, do ensaio catalítico em solvente acetonitrila com 0,75 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente. 95
FIGURA A15 - Cromatograma, catalisador CN#1000, do ensaio catalítico em solvente acetonitrila com 0,75 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente. 95
FIGURA A16 - Cromatograma, catalisador CN#600, do ensaio catalítico em solvente acetona com 0,50 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente. 96
FIGURA A17 - Cromatograma, catalisador CN#800, do ensaio catalítico em solvente acetona com 0,50 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente. 96
FIGURA A18 - Cromatograma, catalisador CN#1000, do ensaio catalítico em solvente acetona com 0,50 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente. 97
FIGURA A19 - Cromatograma, catalisador CN#600, do ensaio catalítico em solvente etanol com 0,50 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente. 97
FIGURA A20 - Cromatograma, catalisador CN#800, do ensaio catalítico em solvente etanol com 0,50 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente. 98
FIGURA A21 - Cromatograma, catalisador CN#1000, do ensaio catalítico em solvente etanol com 0,50 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente. 98

FIGURA A22 - Cromatograma, catalisador MN#600, do ensaio catalítico em solvente acetonitrila com 0,25 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente. 99
FIGURA A23 - Cromatograma, catalisador MN#800, do ensaio catalítico em solvente acetonitrila com 0,25 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente. 99
FIGURA A24 - Cromatograma, catalisador MN#900, do ensaio catalítico em solvente acetonitrila com 0,25 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente. 100
FIGURA A25 - Cromatograma, catalisador MN#600, do ensaio catalítico em solvente acetonitrila com 0,50 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente. 100
FIGURA A26 - Cromatograma, catalisador MN#800, do ensaio catalítico em solvente acetonitrila com 0,50 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente. 101
FIGURA A27 - Cromatograma, catalisador MN#900, do ensaio catalítico em solvente acetonitrila com 0,50 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente. 101
FIGURA A28 - Cromatograma, catalisador MN#600, do ensaio catalítico em solvente acetonitrila com 0,75 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente. 102
FIGURA A29 - Cromatograma, catalisador MN#800, do ensaio catalítico em solvente acetonitrila com 0,75 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente. 102
FIGURA A30 - Cromatograma, catalisador MN#900, do ensaio catalítico em solvente acetonitrila com 0,75 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente. 103
FIGURA A31 - Cromatograma, catalisador MN#600, do ensaio catalítico em solvente acetona com 0,50 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente. 103
FIGURA A32 - Cromatograma, catalisador MN#800, do ensaio catalítico em solvente acetona com 0,50 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente. 104
FIGURA A33 - Cromatograma, catalisador MN#900, do ensaio catalítico em solvente acetona com 0,50 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente. 104
FIGURA A34 - Cromatograma, catalisador MN#600, do ensaio catalítico em solvente etanol com 0,50 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente. 105
FIGURA A35 - Cromatograma, catalisador MN#800, do ensaio catalítico em solvente etanol com 0,50 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente. 105
FIGURA A36 - Cromatograma, catalisador MN#900, do ensaio catalítico em solvente etanol com 0,50 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente. 106
FIGURA A37 – EDS das amostras de CN#600. 106
FIGURA A38 – EDS das amostras de CN#800. 107
FIGURA A39 – EDS das amostras de CN#1000. 107
FIGURA A40 – EDS das amostras de MN#600. 107
FIGURA A41 – EDS das amostras de MN#800. 108
FIGURA A42 – EDS das amostras de MN#900. 108

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Preço dos produtos obtidos na oxidação da anilina (Sigma Aldrich em 05/06/2018).....21
TABELA 2 - Produção Beneficiada de Nióbio no Brasil em 2015. 29
TABELA 3 – Reagentes utilizados na síntese dos catalisadores. 31
TABELA 4 - Nomenclatura das amostras obtidas e suas respectivas temperaturas de calcinação.....34
TABELA 5 - Reagentes utilizados nos ensaios catalíticos. 39
TABELA 6 - Tempo de retenção dos picos dos cromatogramas. 40
TABELA 7 – Reagentes utilizados para a construção da curva de calibração.....40
TABELA 8 - Diâmetro médio do cristalito referente aos sólidos CN# e MN#. 46
TABELA 9 - Área superficial específica dos materiais. 47
TABELA 10 – Acidez dos catalisadores.....53
TABELA 11 - Energia de borda dos óxidos e dos catalisadores. 62
TABELA 12 – Conversões e seletividades dos ensaios com variação do H_2O_2 em solvente acetonitrila para os catalisadores MN#.....63
TABELA 13 – Rendimento das reações variando o H_2O_2 dos catalisadores MN#.....65
TABELA 14 – Conversões e seletividades dos ensaios varioando o H_2O_2 em solvente acetonitrila para os catalisadores CN#.....66
TABELA 15 – Rendimentos dos ensaios variando o H_2O_2 para os catalisadores CN#. 67
TABELA 16 - Conversões e seletividades dos ensaios com os catalisadores MN# variando o solvente e 0,5 mL de H_2O_2. 68
TABELA 17 - Rendimentos dos ensaios com os catalisadores MN# variando o solvente e 0,5 mL de H_2O_2. 69
TABELA 18 - Conversões e seletividades dos catalisadores CN# variando o solvente e 0,5 mL de H_2O_2. 69
TABELA 19 - Rendimentos dos catalisadores CN# variando o solvente e 0,5 mL de H_2O_2. 70
TABELA 20 – Razão CMA dos catalisadores MN# e CN# em acetonitrila com variação do peróxido de hidrogênio. 74
TABELA 21 – Razão CMA dos catalisadores MN# e CN# em acetona com 0,50 mL de peróxido de hidrogênio. 74
TABELA 22 – Razão CMA dos catalisadores MN# e CN# em etanol com 0,50 mL de peróxido de hidrogênio. 75

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO **14**

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA **17**

2.1 CATÁLISE HETEROGÊNEA 17

2.2 OXIDAÇÃO DA ANILINA 19

2.3 PEROVSKITAS 24

2.4 MAGNÉSIO, CÉRIO E NIÓBIO 27

3. OBJETIVOS 30

3.1 OBJETIVO GERAL 30

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 30

4. MATÉRIAIS E MÉTODOS 31

4.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES 31

4.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E TERMODIFERENCIAL (TG/DTG) .. 34

4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) 35

4.4 FISISSORÇÃO DE NITROGÊNIO 35

4.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN 36

4.6 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (IV) COM REFLETÂNCIA DIFUSA POR TRANSFORMADA DE FOURIER 37

4.7 MEDIDAS DE ACIDEZ 37

4.8 ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS) ACOPLADA AO MICROSCÓPIO ELETRÊNICO DE VARREDURA (MEV) . 38

4.9 ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO UV-VIS (ERD-UV VIS) 38

4.10 OXIDAÇÃO DA ANILINA EM FASE LÍQUIDA 39

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 41

5.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES 41

5.2 ANÁLISE TERMOGAVIMÉTRICA E TERMODIFERENCIAL (TG-DTG) 41

5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) 43

5.4 FISISSORÇÃO DE NITRÔGENIO 47

5.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN 48

5.6 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV) COM REFLETÂNCIA DIFUSA POR TRANSFORMADA DE FOURIER 49

5.7 MEDIDAS DE ACIDEZ 53

5.8 ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS) ACOPLADA AO MICROSCÓPIO ELETRÊNICO DE VARREDURA (MEV) . 54

5.9 ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO UV-VIS (ERD UV-VIS) 57
5.10 AVALIAÇÃO CATALÍTICA 62
6. CONCLUSÕES 76
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 78
8. REFERÊNCIAS **79**
9. APÊNDICE **88**

1. INTRODUÇÃO

A anilina é um produto versátil e de grande interesse para a indústria química, utilizada em diversos corantes têxteis, agroquímicos e em outros departamentos de produtos químicos sintéticos. A anilina é um contaminante orgânico, frequentemente encontrada em efluentes industriais devido a sua ampla aplicação. A ingestão deste contaminante causa sérios danos à saúde (LEKHA *et al.* 2014, KATZ; RUHA; CURRY, 2004).

Nos últimos anos as preocupações ambientais vêm crescendo e com isso maiores estudos são voltados a fim de inibir impactos negativos ao meio ambiente devido à contaminação de águas por poluentes orgânicos. O tratamento de águas industriais é de grande relevância, tendo em vista leis cada vez mais rigorosas. No entanto, métodos convencionais como coagulação, oxidação biológica, adsorção, troca iônica e oxidação não são totalmente eficazes para a degradação de todos os poluentes (MOREIRA; BOAVENTURA; BRILLAS, 2017). Assim, muitos pesquisadores se concentram em estudos conhecidos como processos oxidativos avançados (POA's), os quais têm demonstrado excelentes resultados (SILVA *et al.* 2016, YUE *et al.* 2018, YU *et al.* 2017).

A catálise heterogênea se destaca na aplicação dos processos oxidativos avançados, principalmente na degradação de poluentes orgânicos, como a reação fenton, que consiste em uma combinação de peróxido de hidrogênio e cátions de ferro (catalisador) em meio aquoso, produzindo radicais altamente reativos (OH) levando a oxidação deses compostos. Essa reação, na presença de luz, passa a se chamar Foto-Fenton, em que a velocidade de degradação do contaminante orgânico é elevada significativamente (OLIVEIRA *et al*, 2016). Atualmente, há muitos trabalhos relatando a substituição do ferro na reação de Fenton por outros metais. A fotocatálise também é amplamente empregada na degradação de poluentes orgânicos e consiste na ativação de um semicondutor com incidência de luz. O semicondutor é definido por sua energia de *band gap,* sendo uma região de energia entre as bandas de valência e condução (SILVA *et al*, 2016).

A oxidação da anilina em fase líquida pode ser considerada como um processo oxidativo avançado (POA), no entanto ainda é pouco estudada devido as dificuldades de se obter alta seletividade a produtos de interesse, já que a mesma pode originar vários produtos. Essa reação leva principalmente a formação de nitrobenzeno, nitrosobenzeno, azobenzeno, fenilhidroxilamina e azoxibenzeno, os quais possuem um alto valor agregado.

Na última década, o uso de peróxido de hidrogênio para a oxidação de compostos orgânicos poluentes tornou-se fundamental para a indústria química, entretanto é necessário o uso de catalisadores para promover maior seletividade dos produtos.

Há uma grande busca para a substituição de catalisadores convencionais e processos químicos alternativos, que sejam mais favoráveis ao meio ambiente. Muitos estudos vêm sendo realizados a fim de se encontrar catalisadores eficientes para a reação de oxidação da anilina, por exemplo: Gosh e colaboradores (2015) prepararam catalisadores de nanopartículas de prata suportados em WO_3; Brillas e colaboradores (1998) realizaram o estudo da fotocatálise com suspensão de TiO_2; Song e colaboradores (2017) utilizaram catalisadores a base de Ru suportados em TiO_2; Ventura e colaboradores (2017) foram os primeiros a reportarem na literatura o estudos de catalisadores à base de nióbio para esta reação. Dentre diversos tipos de catalisadores as perovskitas são muito utilizadas na área da catálise heterogênea. São materiais da classe das cerâmicas que possuem muitas propriedades interessantes como, comportamento paramagnético, isolante, ferromagnético e antiferromagnético (VILLEGAS, 2006). A atividade catalítica das perovskitas é imposta por sua condutividade elétrica e iônica, em que existem vacâncias de íon oxigênio, o que permite a mobilidade de oxigênio no interior da estrutura desses materiais. Dessa forma, acredita-se que essas características aumentam o desempenho do catalisador (SANTOS; SILVA; PASSOS, 2015).

As perovskitas são materiais que apresentam uma estrutura do tipo ABO_3, sendo a letra A é representada por um elemento da família dos alcalinos terrosos, alcalinos e lantanídeos; B é pertencente à família dos metais de transição e O é o elemento oxigênio. A metodologia de preparo de uma perovskita é relativamente simples, pois consiste na mistura de sais precursores dos óxidos metálicos seguidos de calcinação ou por via sol-gel, denominado como o método Pechini. O primeiro método exige altas temperaturas e tempos longos de calcinação exigindo um grande gasto energético, já o segundo envolve o preparo de um polímero e permite tempos e temperaturas de calcinação relativamente mais baixas. Na literatura há diversos estudos reportando o uso destes materiais, como: a reforma a vapor do metano, catalisadores automotivos, produção de bio-óleo, tratamento de efluentes, entre outros (YANG *et al*. 2016; LIDA *et al*. 2017; MOREIRA, 2010; HA *et al.* 2013).

O nióbio possui diversas aplicações industriais e, também, para a produção de catalisadores. Atualmente, inúmeros trabalhos vêm sendo relatados sobre o uso de nióbio na catálise heterogênea, seja como suporte ou propriamente como o catalisador, devido à

presença de sítios ácidos em sua estrutura e por sua característica anfótera. O óxido de cério é muito aplicado em reações de oxidação devido à alta eficiência do par redox $Ce^{4+/}Ce^{3+}$ e da propriedade de transportes de íons. O óxido de magnésio, em catálise, é muito usual devido ao seu caráter básico (VENTURA, 2017; ALMERINDO, 2010).

Diante do exposto acima, esse trabalho teve como principal objetivo a preparação e caracterização de perovskitas à base de cério-nióbio e magnésio-nióbio para aplicação na reação de degradação da anilina.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CATÁLISE HETEROGÊNEA

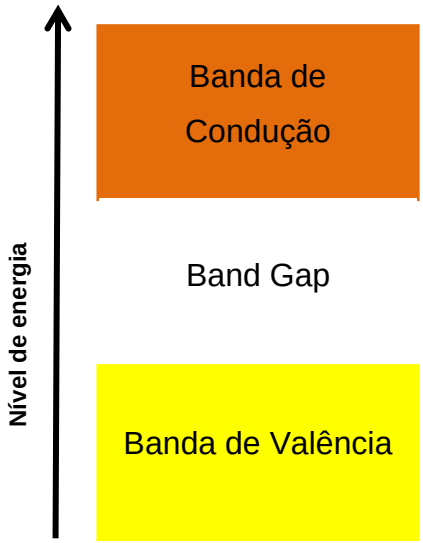
A catálise é uma área de grande relevância para diversos processos industriais, principalmente na indústria química e petroquímica, geração de energia, controle de efluentes e no desenvolvimento de novos materias (SCHMAL, 2011). As reações catalíticas podem ser classificadas em homogêneas ou heterogêneas, sendo que a homogênea ocorre com apenas uma fase e a heterogênea com duas ou mais fases, utilizando catalisadores na fase sólida.

Catalisadores são substâncias químicas capazes de diminuir a energia de ativação de uma reação química, contudo sem se modificar durante o processo, ou seja, da mesma forma que ele entra no início da reação ele sai ao final dela. Um bom catalisador comercial deve possuir baixo custo de produção, ser altamente ativo, seletivo, estável em relação às condições térmicas e mecânicas do processo e à natureza do substrato, resistente ao atrito, possuir uma vida útil longa, e caso ocorra sua desativação possa ser facilmente regenerado mediante uma reação química simples de baixo custo (CIOLA, 1981).

A catálise heterogênea, conforme já foi dito, precisa de um catalisador, o qual geralmente é um semicondutor, ou seja, apresenta duas regiões energéticas como a banda de valência e banda de condução, sendo uma de menor e a outra de maior energia, respectivamente. Entre essas duas regiões encontra-se uma zona chamada de "*band-gap*" que possui um valor de energia mínima para que um elétron saia da banda de menor energia para a de maior energia.

A Figura 1 mostra a representação didática de um semicondutor. A banda de valência é formada devido à contribuição do orbital de valência de cada atómo envolvido na formação de um determinado material. Então, cada orbital de valência se funde para formar uma banda com N orbitais moleculares, dos quais metade tem características ligante e a outra metade anti-ligante; como cada átomo fornece seus elétrons de valência, N elétrons devem ser acomodados nos orbitais, de acordo com o principio da construção. Cada orbital pode ser preenchido com dois elétrons, sendo que os N elétrons ocupam os orbitais ligantes da banda de menor energia e a banda de maior energia é formada por orbitais vazios ou incompletos (ATKINS, JONES, 2006).

FIGURA 1 – Representação de um material semicondutor.



Os processos oxidativos avançados podem incluir diversos tipos de reações, dentre os mais comuns, são:

FENTON: a reação envolve a decomposição do peróxido de hidrogênio a formas intermediárias de radicais livres (Equação 1). Quando o processo ocorre de forma homogênea há um grande impasse em relação ao pH, porque ele deve estar abaixo de 3 para garantir que o ferro esteja na forma solúvel. Também, há geração de lodo no final do processo, causado pelo precipitado de hidróxido de ferro (III) gerado na fase de neutralização e, com isso, há uma grande dificuldade na recuperação do catalisador. Estudos recentes são voltados à aplicação de outros metais na reação fenton, embora os óxidos de ferro ou suporte sejam eficientes e ecologicamente corretos, assim é necessário selecionar cuidadosamente os metais para que não prejudiquem o meio ambiente, como por exemplo, o cobalto que é altamente tóxico (GANIYU; ZHOU; MARTÍNEZ-HUITLE, 2018). Diante do exposto, o processo heterogêneo é uma alternativa interessante, já que os materiais percursores são sólidos imobilizados em uma matriz sólida, normalmente óxidos de ferro (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^{\cdot} + OH^{-} \quad \text{Equação 1}$$

FOTOCATÁLISE: a fotocatálise ocorre por meio da ativação de um material semicondutor pela luz. A absorção de fótons com energia maior ou igual a energia

de *band gap* resulta na passagem de um elétron da banda de valência para a banda de condução, com geração simultânea de uma lacuna na banda de valência. Essas lacunas são de grande importância devido ao seu potencial de redução, oxidando as moléculas adsorvidas na superfície do catalisador formando radicais $^{\bullet}OH$, que são altamente oxidantes e não seletivos (OLIVEIRA *et al.*, 2008). Segundo Robertson (1996), as reações que podem ocorrer ao iluminar um semicondutor com uma energia mínima necessária para que um elétron vença a energia de *band gap* e passe para a banda de condução, estão representadas na Figura 2, em que o elétron (e^-) da banda de valência vai para a banda de condução e forma uma lacuna (h^+) positiva na banda de valência (1). Essa lacuna pode se recombinar com o elétron e promover geração de calor (2), mas se estiverem separados podem se envolver em reações de transferência de elétrons com outras espécies presentes na solução, ou seja, a oxidação da espécie D (3) e a redução da espécie A (4). Assim, para que ocorra a oxidação, a banda de valência deve ter um potencial de oxidação maior do que o elemento em questão.

FIGURA 2 – Reações que podem ocorrer ao incidir luz como fonte de energia em um semicondutor.

Incidência de Luz	$SC + hv \rightarrow e^- + h^+$	(1)
Recombinação	$e^- + h^+ \rightarrow calor$	(2)
Oxidação	$D + h^+ \rightarrow D^+$	(3)
Redução	$A + e^- \rightarrow A^-$	(4)

Fonte - ROBERTSON, 1996 (Adaptado).

- FOTO-FENTON: é a combinação da reação Fenton com radiação ultravioleta, a qual pode proporcionar maior eficiência comparada às reações realizadas separadamente (TEXEIRA; JARDIM, 2004).

2.2 OXIDAÇÃO DA ANILINA

A oxidação catalítica seletiva da anilina é uma reação de grande interesse industrial, uma vez que ela permite a síntese de compostos de maior valor agregado, tais como: nitrobenzeno, nitrosobenzeno, azobenzeno, fenilhidroxilamina e azoxibenzeno. Entre os produtos formados os compostos **nitroso aromáticos** são empregados na vulcanização da

borracha, estabilização de materiais halogenados e como antioxidantes em óleo lubrificante; o **azoxibenzeno** é utilizado como agente redutor, corantes, estabilizadores químicos, inibidores de polimerização, cristais líquidos e medicamentos terapêuticos (ACHARYYA; GOSH; BAL, 2014); os compostos **fenilhidroxilamina** e **nitrosobenzeno** são bastante usuais na indústria farmacêutica, participando nas sínteses de diversos medicamentos como produtos intermediários; o **azobenzeno** pode ser usado como pigmento, aditivo alimentar e em medicamentos (GRIRRANE; CORMA; GARCÍA, 2008). A oxidação seletiva de aminas aromáticas exige altas conversões e seletividades ao(s) produto(s) desejado(s), pois essa reação pode produzir diversos produtos diferentes.

A oxidação da anilina acontece em diversas etapas, seja pela via direta ou por intermediário nitroso e hidroxilamina ou, ainda, através de uma via de condensação (BLASER, 2006). A representação dos possíveis produtos formados a partir da reação de oxidação da anilina está representada na Figura 3 e na Tabela 1 estão apresentados os valores destes produtos e da anilina.

Ao se utilizar o peróxido de hidrogênio como oxidante ele se dissocia formando radicais hidroxilas, os quais atacam o nitrogênio da molécula da anilina, formando fenilhidroxilamina e água. Pode ocorrer a oxidação da fenilhidroxilamina, dessa vez os radicais atacam os hidrogênios ligados ao oxigênio e nitrogênio, assim o oxigênio terá uma ligação dupla com o nitrogênio, obtendo como produto o composto nitrosobenzeno. Há possibilidade de uma terceira oxidação, sendo que desta vez o radical ataca o nitrogênio, o qual forma-se a ligação $–NO_2$ gerando um novo composto, o nitrobenzeno, representado pelo caminho 1 na Figura 3. Ao decorrer da reação de oxidação da anilina é possível ocorrer reações intermediárias de condensação, ou seja, duas moléculas se unem liberando água. Então, a molécula de fenilhidroxilamina reage com nitrosobenzeno formando o azoxibenzeno, caminho 3 da Figura 3, ou ainda, a fenilhidroxilamina reage com a anilina, formando o composto azobenzeno, caminho 2 da Figura 3 (SELVAM; RAMASWAMY, 1995; BECKER; STERNSON, 1979; VENTURA *et al.*, 2017). A anilina não convertida pode, ainda, reagir com nitrosobenzeno por condensação e formar azobenzeno, caminho 4 da Figura 3, que por sua vez pode sofrer oxidação e formar o composto azoxibenzeno (FAESSINGER e BROWN, 1950 *apud* SELVAM; RAMASWAMY, 1995). Dessa forma, pode-se dizer que o composto azobenzeno formado pela condensação da anilina com fenilhidroxilamina pode ser oxidado, também, e formar azoxibenzeno.

FIGURA 3 – Ilustração dos principais produtos possíveis da oxidação da anilina, (A) Anilina, (B) Fenilhidroxilamina, (C) Nitrosobenzeno, (D) nitrobenzeno, (E) azobenzeno e (F) azoxibenzeno.

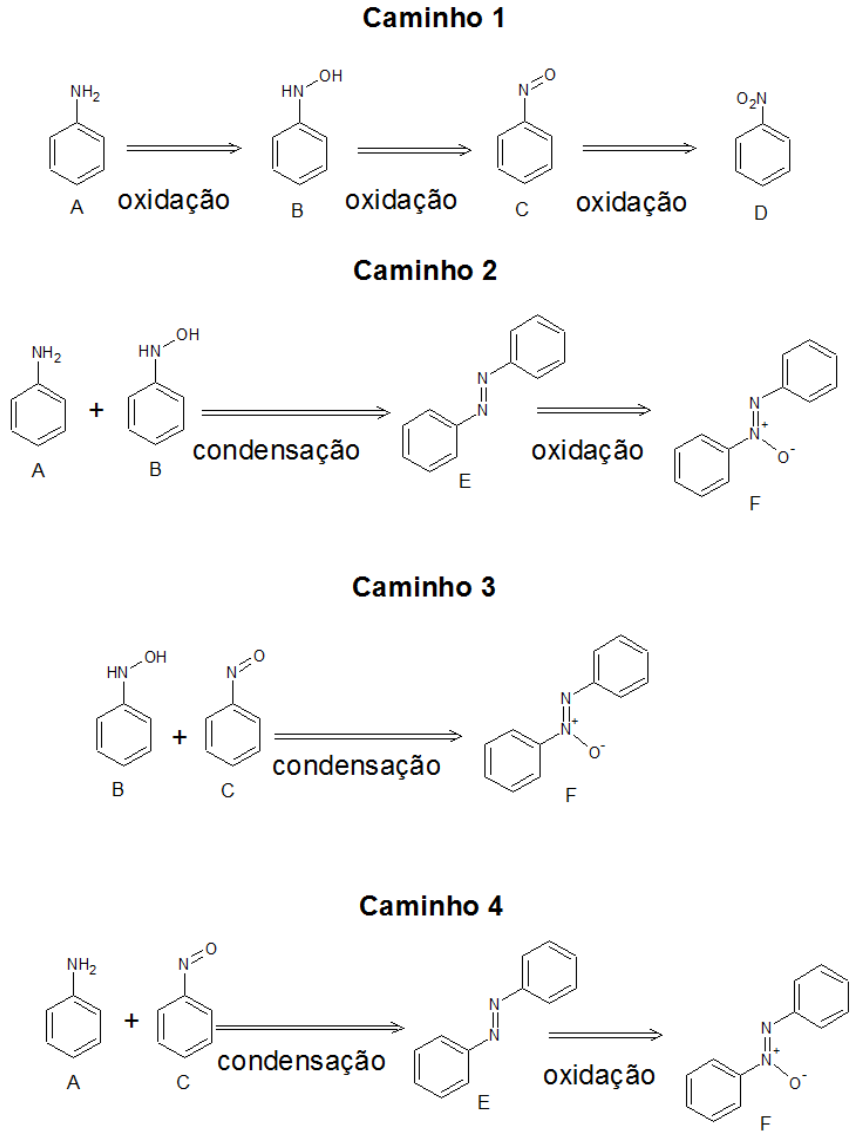


TABELA 1 - Preço dos produtos obtidos na oxidação da anilina (Sigma Aldrich em 05/06/2018).

Produtos	Especificação (%)	Valor R$	Quantidade (g)
Anilina	99	0,18	1,0
Fenilhidroxilamina	≥97	**599,00**	1,0
Nitrobenzeno	≥99	7,29	1,0
Nitrosobenzeno	≥97	85,40	1,0
Azoxibenzeno	PA	**2.372,00**	1,0
Azobenzeno	98	62,00	1,0

Nos últimos anos estudos sobre a oxidação da anilina tem recebido bastante atenção no meio científico, porém devido à dificuldade de reduzir seletivamente um grupo nitro pesquisas têm sido realizadas para a descoberta de novos catalisadores para tal função.

Alguns estudos sobre a oxidação da anilina vêm sendo elaborados com diversos tipos de catalisadores. Acharyya, Ghosh e Bal (2014) sintetizaram um catalisador de nanopartículas de espinelio com estrutura $CuCr_2O_4$ usando cloreto de cetiltrimetilamônio com surfactante catiónico com o método de síntese hidrotérmica para a oxidação da anilina em azoxibenzeno. Esses autores relataram conversão da anilina de 78 % com 92 % de seletividade de azoxibenzeno em condições reacionais de 1 atm e 70 °C, usando H_2O_2 como o oxidante.

Selvam e Ramaswamy (1995) sintetizaram catalisadores do tipo peneiras moleculares de silicato de titânio para aplicação na oxidação da anilina em fase líquida, avaliando o efeito da temperatura (de 50 e 80 ° C) na conversão de anilina. Esses autores utilizaram a acetonitrila como solvente, razão molar H_2O_2/anilina igual a 3 e razão de massa de catalisador/mols de anilina igual a 0,93 (0,05 g de catalisador). Os resultados mostraram que a temperatura influenciou positivamente na reação; houve aumento na conversão da anilina com o aumento da temperatura e a seletividade a azoxibenzeno aumenta de 75,7 % (50 °C) para 88,1 % (80 °C).

Chang e Liu (2009) desenvolveram um catalisador a base de cobalto suportado em sílica mesoporosa para aplicação na reação de oxidação da anilina na presença de peróxido de hidrogênio. Eles observaram que à medida que aumentava a concentração de H_2O_2 a seletividade para a produção de azoxibenzeno aumentou. No entanto, o uso excessivo de reagente não é viável e, portanto, esses autores modificaram a temperatura de operação, encontrando um rendimento de 78 % a 55 °C e 98 % a 80 °C, adicionando apenas 10 mmol de peróxido à reação.

Gontier e Tuel (1994) realizaram um estudo da oxidação da anilina sobre peneiras moleculares mesoporosas (silicato-1 substituída por titânio TS-1), utilizando H_2O_2 como agente oxidade. Os produtos principais obtidos foram os compostos nitrosobenzeno e azoxibenzeno, apresentando vestígios de fenilhidroxilamina, nitrobenzeno e azobenzeno. Esses autores utilizaram diversos parâmetros para definir as melhores condições de reação e ao variar a temperatura com o solvente clorofórmio e a razão de H_2O_2/anilina=0,2 concluíram que os melhores resultados foram a 55 °C, no entanto a temperatura não influenciou na seletividade dos produtos. Esses autores utilizaram acetona, água, metanol, clorofórmio e terc-butanol como solvente e verificaram que o tipo de solvente exerceu forte influência tanto na

conversão quanto na seletividade dos produtos. Eles observaram que a formação de azoxibenzeno foi elevada em metanol, clorofórmio, metanol e água e relativamente baixa em acetona ou terc-butanol. Assim, como o solvente a razão entre agente oxidante e a anilina é, também, um parâmetro fundamental. Dessa forma, os autores variaram esta razão entre 0,1 a 1,6, e observaram que a taxa de formação do composto azoxibenzeno independe da razão, enquanto o nitrosobenzeno aumenta até a razão de 0,8 e se mantém até 1,6.

Ventura e colaboradores (2017) descreveram pela primeira vez a oxidação da anilina sobre micro e nanopartículas de Nb_2O_5. Os experimentos foram conduzidos com 5 amostras sendo que a diferença estava no tempo (15, 30 e 60 minutos) da etapa de aquecimento da preparação dos catalisadores, e as outras duas amostras foram o pentóxido de nióbio comercial e amorfo. Esses autores relataram que a conversão da anilina e a seletividade aos produtos foram fortemente influenciadas pelo tipo de catalisador empregado, concentração de peróxido de hidrogênio e as condições experimentais. Os principais produtos obtidos foram: nitrobenzeno e fenilhidroxilamina, e como produto secundário o nitrosobenzeno e vestígios de azobenzeno. Os autores observaram que o modo de preparo das amostras alterou a estrutura e a acidez, o que influenciou diretamente na conversão e seletividades frente à oxidação da anilina.

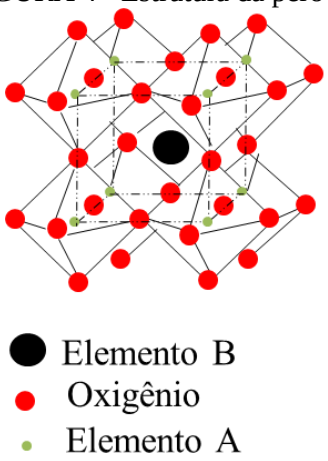
Em outro estudo Ghosh e colaboradores (2015) prepararam um catalisador nanopartículas de Ag muito pequenas suportadas em nanocristalina WO_3 (Ag/ WO_3) para a oxidação seletiva da anilina a azoxibenzeno. A reação foi conduzida utilizando a acetronitrila como solvente, relação catalisador/anilina igual a 10 e proporção molar anilina: H_2O_2 de 1:3 (solução aquosa de 50 %), a temperatura ambiente e a pressão atmosférica durante o período de até 30 horas. Esses autores realizaram uma série de reações para compreender a conversão da anilina em azoxibenzendo em função da temperatura, quantidade de H_2O_2 e tempo. Eles observaram que o aumento da temperatura teve relação direta com a conversão, porém, a seletividade a azoxibenzeno diminuía e de nitrobenzeno aumentava. A variação da razão H_2O_2/anilina mostrou que quando era 1:3 a conversão foi de 87 % e seletividade de 91 % de azoxibenzeno; na proporção de 1:5 a conversão chegou a 93 %, mas a seletividade ao produto desejado caiu para 70 %. Esses autores relataram que para alcaçarem maior seletividade ao azoxibenzeno era necessário conduzir a reação pelo tempo de 24 horas.

2.3 PEROVSKITAS

As perovskitas são materiais pertencentes a um grupo cerâmico cristalino de elevado valor tecnológico, devido a uma ampla flexibilidade dos seus parâmetros de rede e cobrem todos os tipos de comportamentos elétricos dos sólidos: isolante, semicondutores, condutores, condutores superiônicos e supercondutores (VILLEGAS, 2006).

Sua estrutura é do tipo ABO_3 (Figura 4) em que A normalmente pertence à família dos alcalinos terrosos, alcalinos e lantanídeos e B pertence à família dos metais de transição. A valência positiva total dos cátions A e B são iguais à valência total negativa dos ânions de oxigênio. No entanto, este é um conceito teórico, pois na realidade a perovskita existe como $ABO_{3\pm\delta}$, sendo que δ representa a deficiência ou excesso de cargas do oxigênio dependendo da quantidade total de valência de A e B. Sabe-se que o cátion A é o maior (em volume) da estrutura e tem número de coordenação igual a 12, sendo rodeado por 12 átomos de oxigênios, enquanto o cátion B (menor) possui número de coordenação igual a 6, ou seja, em sua volta há seis oxigênios (BHALLA, 2000 *apud* SUNARSO *et al*. 2017).

FIGURA 4 - Estrutura da perovskita ABO_3.



Segundo a literatura, a perovskita ideal é denominada de aristópica, referente à sua alta simetria, a qual pode ser derivada a outras estruturas a partir da redução de sua simetria. Essas outras estruturas são chamadas de heptotícas as quais são obtidas por variações termodinâmicas (Temperatura e Pressão). Para a definição das formações heptotícas existe um fator de tolerância (t) definido por Goldschmidt, apresentado pela Equação 2 (MEGAW, 1946 *apud* BARBOSA, 2011). Esse fator de tolerância (t) é a medida da distorção de uma estrutura

heptotípica em relação à aristotípica, assim ele estima como os raios envolvidos na estrutura podem diferir do ideal sem destruir a estrutura perovskita (GOLDSCHMIDT, 1927 *apud* BARBOSA, 2011). Para uma perovskita estável este fator está definido entre $0,8 < t < 1$, sendo 1 o valor de uma estrutura cúbica ideal e quando este fator diminui indica que há uma distorção na rede, em que as mais conhecidas e estudadas são as distorções ortorrômbicas e romboédricas. Para as ortorrômbicas o fator de tolerância assume intervalo de $0,75 < t < 0,90$, já para o intervalo de $0,9 < t < 1$ não há dobramento octaédrico e ocorre uma pequena deformação da simetria cúbica para romboédrica (SILVA, 2010). Essas distorções ocorrem devido ao desajuste do tamanho do cátion e, pelo efeito Jahn-Teller, há uma distorção do octaédrico de oxigênio em torno do cátion B e o nível de energia do orbital "d" são divididos em uma tripla degeneração t_{2g} (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) e dupla degeneração e_g (d_z^2, $d_{x^2-y^2}$), o que reduz a energia tornando a estrutura mais estável (DROGA; JUNQUEIRA, 2003).

$$t = \left(R_A + R_X/\sqrt{2}(R_B + R_X)\right) \qquad \text{Equação 2}$$

Sendo: R_A, R_B e R_X são os raios iônicos dos átomos formadores de perovskita ABX_3, respectivamente.

Nas perovskitas é comum ocorrer vacâncias de oxigênios (defeitos estruturais) o que é de alta importância para a condução iônica do oxigênio. Elas permitem que os íons de oxigênio sejam transportados seletivamente através da rede por um mecanismo de salto, sendo necessária a existência do gradiente de potencial químico do oxigênio e a energia térmica deve ser suficiente para superar a barreira energética para transferir o íon de uma rede para a outra. Porém, isso só acontece em altas temperaturas (SUNARSO *et al*, 2008 *apud* SUNARSO *et al*, 2017).

A atividade catalitica dos materiais do tipo ABO_3 está intimamente ligada à natureza dos íons dos elementos A e B e do estado de valência do íon B, o qual pode ser modificado ao se escolher um íon adequado A (MARCHETTI; FORNI, 1997). Os íons A são, geralmente, cataliticamente inativos, enquanto os íons B são situados a distâncias relativamente grandes (proximas de 0,4 nm) um do outro, assim uma molécula reagente interage somente com um sítio ativo. Os defeitos estruturais nestes materiais causam mudanças nas propriedades físico-químicas, favorecendo o transporte de íons na estrutura. Dessa forma, a atividade catalítica não irá depender somente da área superficial destes materiais, tendo em vista que são

geralmente baixas, mas sim aos defeitos estruturais eletrônicos gerados, os quais dependem do método de preparo escolhido (NASCIMENTO, 2007).

O meio mais fácil de preparo de perovskitas envolve apenas uma mistura de óxidos, hidróxidos ou carbonatos. No entanto, essa metodologia gera materiais com tamanho de partículas grandes e se faz necessário etapas prolongadas a altas temperaturas, para gerar um material homogêneo e constituido apenas de uma fase (CONCEIÇÃO, 2008). Além desse método de síntese, há outros como o processo sol-gel, coprecipitação de pó, decomposição de nitratos e combustão de solução, (MISHRA; PRASAD, 2015, LÓPEZ-SUÁREZ *et al*, 2009). Porém, essas técnicas requerem, também, tempo e temperatura elevados.

Sabe-se que é desejavel que os materiais sejam mais densos com microestrutura definida, estequiometria controlada e baixa temperatura de processamento. O método dos precursores polímericos, desenvolvido por Pechini em 1967, veem sendo bastante utilizado e produz materiais com estas características, porém, com qualidade superior em comparação aos pós calcinados em estado sólido (POPA; KAKIHANA, 2002).

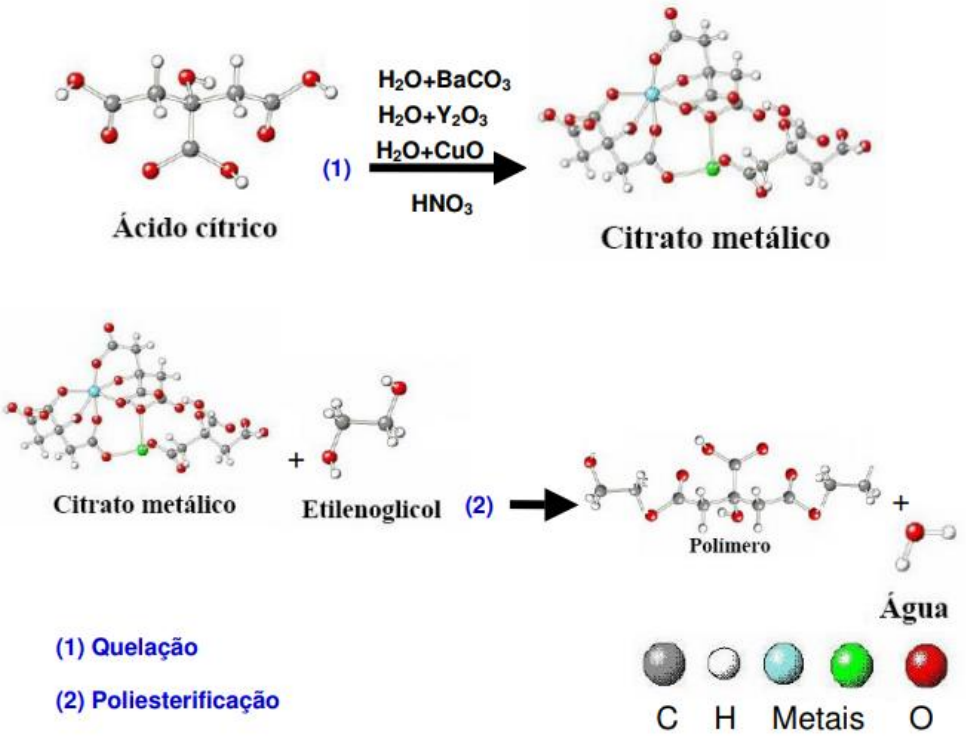
O método Pechini baseia-se na formação de um polímero no qual se incorporam cátions metálicos distribuídos homogeneamente na rede polimérica. Devido à alta estabilidade térmica desses complexos de metais em ácido cítrico, em temperaturas próximas de 130 °C, estes citratos metálicos podem ser fixados em uma rede polimérica. A metodologia inicia-se com a formação de um quelato entre o cátion do metal e o ácido cítrico, posteriormente adiciona-se o etileno glicol e ocorre uma reação de esterificação, ocasionando a liberação de água pela reação entre um ácido carboxílico e um poliálcool formando um poliéster. Assim, o ácido cítrico atua como material quelante e o etileno glicol como polimerizante. A química básica deste processo envolve a reação de desidratação entre um ácido carboxílico e um álcool. A esterificação do ácido cítrico ocorre em temperaturas moderadas entre 100 a 150 °C por um aquecimento prolongado da solução, ocorrendo evaporação continua de excesso de etileno glicol, formando uma resina polimérica (AMARAL, 2007). A Figura 5 apresenta as etapas envolvidas nesta metodologia.

As perovskitas possuem diversas aplicações industriais, por exemplo: Zhang e colaboradores (2017) apresentaram um estudo para avaliar e comparar o ciclo de vida e impactos ambientais causados por tecnologia da utilização de células solares de perovskitas; García e colaboradores (2011) produziram perovskitas do tipo $LaCo_{0.6}Fe_{0.4}O_3$, $LaCO_{0.4}Fe_{0.6}O_3$ e $La_{0.9}Ce_{0.1}CO_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ suportadas em estruturas cônicas de uma malha de aço ioxidavel 316 a fim de estudar o efeito da estrutura metálica na reação de reforma do metano com dióxido

de carbono e oxigênio; em outro estudo foram sintetizados materiais com estrutura $CaZrO_3$ e $Ca_{0.9}Li_{0.}6Zr_{0.9}O_3$ para avaliar a atividade catálitica na transesterificação do acetato de metila (reação modelo) e óleo de soja com etanol para produção de biodiesel (GONÇALVES *et al*, 2017).

É importante ressaltar que, até o momento, na literatura não há relatos do uso de perovskitas como catalisador para a oxidação da anilina em fase líquida.

FIGURA 5 - Rota da metodologia do método pechini.



Fonte - AMARAL, 2007.

2.4 MAGNÉSIO, CÉRIO E NIÓBIO

O **magnésio** metálico é extraído da magnesita que apresenta fórmula química $MgCO_3$ (carbonato de magnésio). Também é possível obtê-lo através de olivinas e salmouras provenientes de lagos salgados e da própria água do mar, no entanto a obtenção de óxido de magnésio a partir da magnesita é relativamente mais barato do que das outras fontes (COSTA; CORREIA, 2008).

De acordo com o Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM (2015) o Brasil possui a quarta maior reserva de magnesita, sendo a maior parte desta reserva localizada na Serra das Éguas na cidade de Brumadinho – BA. Em relação à produção mundial, o Brasil ocupa o segundo lugar, sendo o primeiro ocupado pela China.

No Brasil a utilização do magnésio é realizada como material refratário no revestimento de fornos das indústrias siderúrgicas nacionais, correspondendo a 80 % do seu consumo e os 20 % restantes sendo consumidos pelas indústrias de cimento, metais não-ferrosos, fundições, vidro e petroquímica (DNPM, 2015).

No campo da catálise heterogênea o uso deste metal é amplo. Zheng e Sun (2012) modificaram uma alumina fluorada com diversos metais alcalinos e alcalinos-terrosos e, dentre eles, o modificado com magnésio apresentou maior destaque na reação de condensação da anilina em difenilamina. Elkhalifa e Friedrich (2014) utilizaram o óxido de magnésio como catalisador para a desidrogenação de n-octano.

Metais de terras raras recebem este nome devido a sua ocorrência na forma de óxidos ou “terras” (uma nomenclatura antiga), sendo uma mistura de óxidos. Porém, hoje se sabe que estes materiais não são tão raros e são encontrados com relativa facilidade. O **cério** é um metal de terras raras (elemento mais abundante deste grupo) e, assim como a magnesita, o Brasil possui a segunda maior reserva domundo (16 %), a primeira encontra-se na China (40 %) (ABRÃO, 1994; ANDRADE, 2014).

A química dos elementos de terras raras é predominantemente iônica e determinada principalmente pelo tamanho dos seus cátions trivalentes que são altamente eletropositivos. O cério pode apresentar configuração +3 ou +4, sendo a única espécie tetrapositiva de seu grupo, estável para subsistir em soluções aquosas ou em compostos sólidos (ABRÃO, 1994).

Uma excelente propriedade do óxido de cério é a sua capacidade de armazenar oxigênio que está intimamente ligada ao seu poder de mudar de estado de oxidação, além de permitir que os oxigênios de sua rede atuem nas reações de oxidação em que, devido às perdas de oxigênio de sua estrutura, ocorrem as famosas vacâncias de oxigênio (Ricken *et al.*, 1984). O óxido de cério possui uma ampla faixa de aplicação como células combustíveis, baterias recarregáveis, indústria de vidro, aplicações metalúrgicas, fungicidas, na indústria têxtil, entre outros. Um campo bastante usual é a catálise heterogênea, porém sua aplicação em tecnologias ambientais como na degradação de poluentes orgânicos ainda é pouco explorada (MARTINS, HEWER e FREIRE, 2007).

O **nióbio,** descoberto por Charles Hatchett no século XIX, é um elemento químico de número 41 na tabela periódica, classificado como um metal de transição e possui densidade de 8,57 g/cm^3. É um material que possui forte afinidade geoquímica com o tântalo, ou seja, eles são encontrados juntos na maioria das rochas e dos minerais em que ocorrem (PEREIRA JUNIOR, 2010).

A aplicação do nióbio é bastante vasta e abrange principalmente o setor siderúrgico. Em aços, para aumentar sua resistência, é necessário elevar o número de carbono em sua estrutura, no entanto esta atitude coloca em risco sua tenacidade, sodabilidade e a confomabilidade do material. Dessa forma, a indústria adiciona o nióbio à liga, sendo possível manter suas propriedades inalteradas. Em estado puro, o nióbio é empregado em aceleradores de partículas subatômicas. Na indústria aeroespacial a liga C-103 é composta por nióbio, háfnio e titânio, sendo utilizada como material refratário em propulsores e bocais de foguetes. Além dessas aplicações, no ramo da catálise, os compostos de nióbio têm sido utilizados para diversas reações de interesse industrial (PEREIRA JUNIOR, 2010).

De acordo com o DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM), em seu anuário estatístico, destaca-se que no ano de 2015 as substâncias da classe dos metálicos corresponderam por aproximadamente 76 % do valor total da produção mineral brasileira comercializada, e 98 % desta produção correspondem a apenas oito metais o nióbio correspondeu a 1 % de 67,5 bilhões de reais.

O Brasil possui a maior reserva mineral de nióbio do mundo, sendo as reservas lavráveis localizadas nos Estados de Minas Gerais, Amazonas, Goiás, Rondônia e Paraíba. Em Minas Gerais, as principais reservas encontram-se em Araxá, com uma reserva lavrável de 395,6 Mt de minério de pirocloro [$(Na,Ca)_2Nb_2O_6(OH,F)$] (DNPM, 2015). A Tabela 2 mostra a produção beneficiada de nióbio no Brasil no ano de 2015, podendo observar que Minas Gerais foi o responsável por quase 76 % da produção.

TABELA 2 - Produção Beneficiada de Nióbio no Brasil em 2015.

Substância	**Quantidade em toneladas**
Nióbio	174683
Minas Gerais (pirocloro)	132501
Goiás (pirocloro)	20208
Amazonas (columbita-tantalita)	16815
Rondônia (columbita-tantalita)	5260

Fonte – DNPM, 2016 (Adaptada).

O Brasil é autossuficiente em nióbio e toda a demanda interna é atendida pelo estado de Minas Gerais (DNPM, 2015). O valor do nióbio é determinado pelo desempenho da siderurgia e a necessidade mundial a qual é restrita e cíclica, integrada à realização de grandes projetos que utilizam aços fortalecidos pelo nióbio (PEREIRA JÚNIOR, 2010).

O óxido de nióbio tem sido empregado cada vez mais como base na produção de catalisadores, tendo em vista suas vantajosas propriedades físico-químicas, como estabilidade, forte interação metal-suporte e acidez. Inúmeros são os tipos de reações em que esse catalisador é utilizado, tais como esterificação, alquilação, hidrogenação, isomerização, oxidação, entre outras, atuando como fase ativa, suporte ou promotor de catalisadores (NOWAK; ZIOLEK, 1999).

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

As perovskitas são excelentes catalisadores para diversas reações, porém não há relatos na literatura sobre o seu uso para a oxidação da anilina. Além disso, esta reação de oxidação ainda é pouco explorada.

Diante do exposto, aproveitando as propriedades dos materiais à base de nióbio, magnésio e cério, o objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar perovskitas do tipo $MgNb_2O_6$ e $CeNb_3O_9$ (preparadas pelo método Pechini) em diferentes temperaturas e avaliar o desempenho desses materiais na reação de oxidação da anilina em fase líquida para a produção de produtos de alto valor agregado.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Sintetizar as perovskitas pelo método Pechini com estruturas do tipo $MgNb_2O_6$ e $CeNb_3O_9$ em diferentes temperaturas (600, 800 e 900 °C para os materiais à base de Mg e 600, 800 e 1000 °C, para os materiais à base de Ce);

- Caracterizar as resinas viscosas precursoras das pesrovskitas por análise termogavimétrica e termo diferencial;
- Caracterizar os materiais por difração de raios X (DRX), fisissorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise química por EDS (acoplado no MEV), espectroscopia por refletância difusa na região do UV-visivel (ERD UV-vis), espectroscopia Ramam e medida de acidez por titulação direta.
- Avaliar a atividade catalítica dos materiais através da reação de oxidação da anilina em fase líquida, usando como agente oxidante o peróxido de hidrogênio em diferentes faixas de concentrações e utilizando três diferentes solventes (acetonitrila, etanol e acetona).

4. MATÉRIAIS E MÉTODOS

4.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES

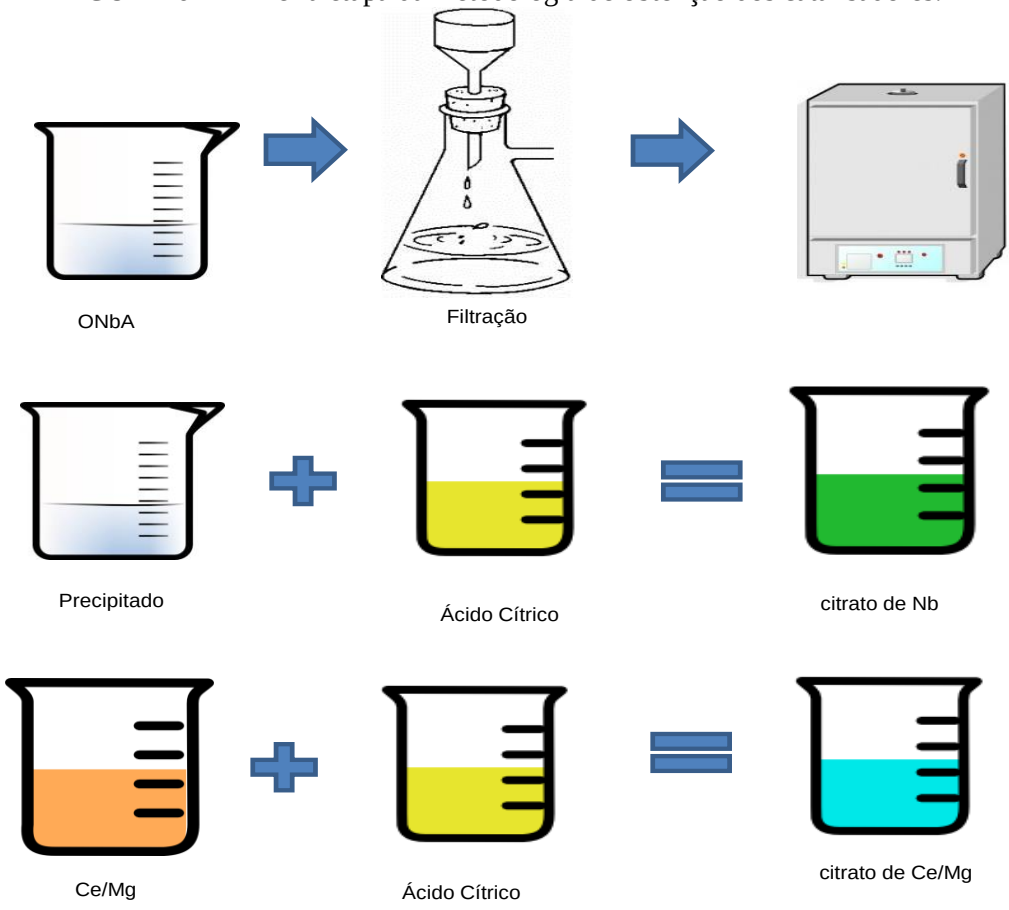
Os materiais foram preparados nos laboratórios de engenharia química da Universidade Federal de São Jõao Del-Rei (*Campus* alto Paraopeba) e no laboratório de química orgânica do Centro Universitário de Belo Horizonte (*Campus* Estoril). Os catalisadores foram obtidos pelo método Pechini seguindo a metodologia descrita por Carmargo, Leite e Longo (1999). As especificações dos reagentes utilizados encontram-se na Tabela 3.

TABELA 3 – Reagentes utilizados na síntese dos catalisadores.

Reagentes	**Marca**
Hidroxido de amônio P.A	VETEC
Ácido citríco P.A	DINÂMICA
Nitrato de magnésio hexahidratado	VETEC
Etileno glicol P.A	DINÂMICA
Oxalato de nióbio amoniacal	CBMM
Nitrato de cério Amoniacal P.A	SIGMA-ALDRICH

A primeira etapa de preparo (Figura 6) foi realizada por meio da dissolução em água do oxalato de nióbio amoniacal (ONbA), sob agitação e aquecimento a 70 °C. Em seguida, o pH foi ajustado com hidróxido de amônia até 9,0, ocorrendo a formação de um precipitado branco ($Nb_2O_5.H_2O$) o qual foi filtrado e lavado até que o odor de amônia não fosse mais sentido. O precipitado foi seco em estufa a 120 °C por 30 minutos, e ao término desse período pesou-se a massa obtida para a obtenção da proporção estequiométrica dos demais reagentes, sendo **1:4** (Nb/AC), **1:4** (Metal/Ac) e **1:8** (Nb/EG). Em seguida, dissolveram-se o precipitado e o ácido cítrico em água, separadamente, ambos sob agitação e aquecimento a 70 °C. Após a completa dissolução, juntaram-se as duas soluções formando o citrato metálico de nióbio, e em outro béquer dissolveu-se o ácido cítrico juntamente com o nitrato metálico, ocorrendo a formação do citrato metálico de cério ou magnésio.

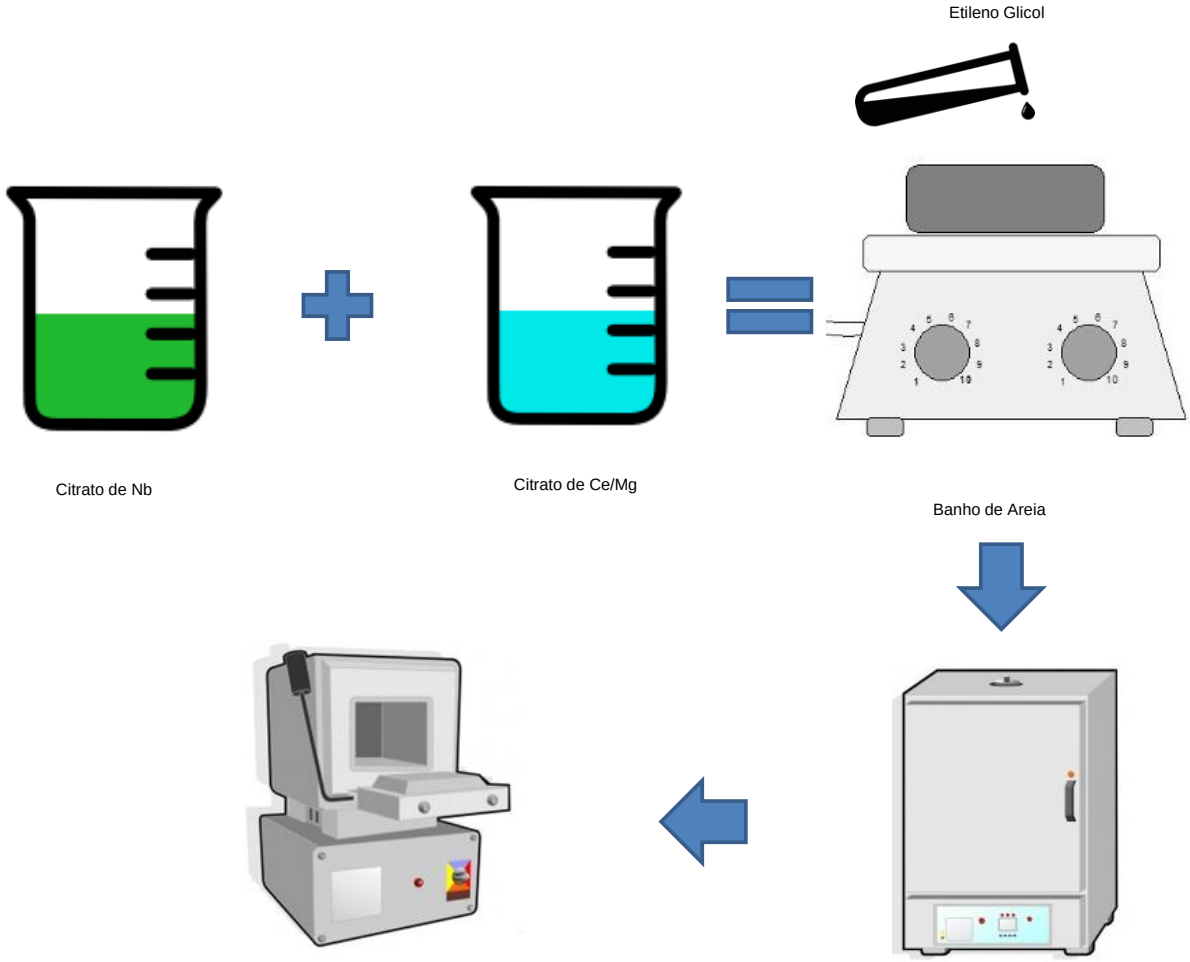
FIGURA 6 – Primeira etapa da metodologia de obtenção dos catalisadores.



A segunda etapa (Figura 7) foi conduzida pela junção dos citratos metálicos obtidos anteriormente, realizando o ajuste do pH para 3,5. Então, a solução permaneceu em banho de

areia por 3 horas a 120 °C. Após esse período, adicionou-se o etileno glicol para a formação do polímero, deixando a amostra por mais 12 horas em banho de areia a 120 °C. Em seguida, verificou-se que houve a formação de um gel escuro o qual foi levado para a estufa a 120 °C para completa remoção de água e término da reação de polimerização, formando uma resina viscosa. A resina seguiu para uma primeira calcinação a 300 °C por duas horas (para sua remoção do béquer), seguida de uma segunda calcinação em diferentes temperaturas de 600, 800 e 1000 °C para o material à base de Cerio e Nióbio e 600, 800 e 900 °C para o material à base de Magnésio e Nióbio. Todas as calcinações foram conduzidas por 4 horas, sendo que tanto a primeira quanto a segunda calcinação foram realizadas com rampa de aquecimento de 5 °C/min.

FIGURA 7 – Segunda etapa da metodologia de obtenção dos catalisadores.



A nomenclatura utilizada para os materiais obtidos nesse trabalho está apresentada na Tabela 4.

TABELA 4 - Nomenclatura das amostras obtidas e suas respectivas temperaturas de calcinação.

Estrutura Desejada	Nomenclatura	Temperatura de Calcinação (°C)
$CeNb_3O_9$	CN#600	600
$CeNb_3O_9$	CN#800	800
$CeNb_3O_9$	CN#1000	1000
$MgNb_2O_6$	MN#600	600
$MgNb_2O_6$	MN#800	800
$MgNb_2O_6$	MN#900	900

4.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E TERMODIFERENCIAL (TG/DTG)

A termogavimetria consiste em uma pesagem contínua de determinado material à medida que a temperatura é alterada (aquecida ou resfriada). O resultado da análise indica a variação da massa em função da temperatura que está, geralmente, associada à perda de massa e permite identificar a estabilidade térmica da amostra, composição e estabilidade dos compostos intermediários e sobre a composição do resíduo (IONASHIRO; CAIRES; GOMES, 2004). Os objetivos desta análise podem ser classificados em quatro formas: decomposição (diminuição de massa durante a calcinação); combustão (perda de massa por queima de carbono); produção de coque (perda ou ganho de massa por deposição de coque); redução de óxidos na presença de hidrogênio ou oxidação na presença de oxigênio (SCHMAL, 2011).

A análise da resina do material à base de magnésio e nióbio foi realizada no departamento de Ciências Naturais, no *campus* Dom Bosco da Universidade Federal de São João Del Rei no equipamento DTG-60H da marca Shimadzu®. A análise da resina do material à base de cério e nióbio foi realizada no laboratório de ciência e tecnologia de polímeros da UFMG, no aparelho SHIMADZU TGA-50. Ambas a análises foram realizadas sob atmosfera oxidante da temperatura ambiente até 1000 °C com uma rampa de aquecimento de 5 °C/min.

4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A difração de raios X tem por finalidade a determinação da estrutura de materiais, identificação de fases em amostras desconhecidas, análise quantitativa de fases, avaliação do tamanho de cristalitos e da cristalinidade de um material (SCHMAL, 2011). A determinação das fases cristalinas dos catalisadores foi realizada no laboratório de difração de raios X do Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN, *campus* UFMG). Com o equipamento Difratometro de Raios X, fabricante RIGAKU, modelo D/MAX – ULTIMA PLUS, 40kV e 30 mA, ânodo de cobre (radiação primária Cu Kα1 = 1.5405 Å e Cu Kα2 = 1.5443 Å), goniômetro em configuração θ-θ e monocromador de grafite. A faixa angular de obtenção dos difratogramas e passo de avanço foram: 2θ variando de 4 a 80° em velocidade de 4°/min e passo de 0,02°. Por meio da Equação 3 e após a obtenção dos difratogramas foi possível estimar o diâmeto médio dos cristais (BOND, 1987).

$$l_{hkl} = \frac{K.\lambda}{\cos(\theta_{hkl}).\Delta 2\theta_{hkl}} \qquad \text{Equação 3}$$

Em que, K é a constante de Scherrer e depende da forma do cristal, admitindo-se k = 0,893 para partículas cúbicas; λ= 1,5418 Å; θ_{hkl} é o ângulo de Bragg do plano, dividindo por 2 e $\Delta 2\theta_{hkl}$ (Equação 4) é a largura do pico de difração, em radianos (Equação 3), ou seja:

$$\Delta 2\theta_{hkl} = \frac{FWHM.\pi}{180} \qquad \text{Equação 4}$$

4.4 FISISSORÇÃO DE NITROGÊNIO

Brunauer, Emmett e Teller foram os responsáveis pelo estudo da adsorção multicamadas de gases em superfícies sólidas. Essa teoria se tornou conhecida como modelo BET, a qual é possível à avaliação da área superficial de um sólido através da técnica de fisissorção de N_2, utilizando a Equação 5 (ALLEN, 1997; GREGG e SING, 1982 *apud* REIS, 2013). A técnica utiliza um detector de alta sensibilidade de condutividade térmica para medir a mudança na concentração de uma mistura de gás adsorvente/inerte transportada à medida que a adsorção e a dessorção prosseguem, o detector 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. As amostras foram analisadas no aparelho Monosorb Quantachrome na empresa Hindalco na cidade de Ouro Preto – MG.

$$V_A = \frac{V_m C_T P}{(P_0 - P)[1 + (C_T - 1)P/P_0]} \qquad \text{Equação 5}$$

Em que: C_T = Constante relacionado com o tamanho do poro; P = Pressão; P_0 = Pressão de saturação do gás; V_A = Quantidade de gás adsorvido em ml; V_m = Capacidade de adsorção multicamada.

4.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é proveniente do fenômeno de difusão inelástica da luz. Geralmente, a luz utilizada é um laser que interage com a amostra e produz dois tipos de luz difusa: elástica e inelástica. O espalhamento elástico (Rayleigh) acontece sem alteração na frequência de fótons, já o espalhamento inelástico ou espalhamento Raman pode resultar em um fóton de maior ou menor energia; quando ocorre de menor energia o fóton incidente encontra a molécula em um estado vibracional fundamental e, consequentemente, o fóton espalhado deixa a molécula em um estado excitado, e a diferença desta energia é a necessária para excitar esse nível vibracional. Em contrapartida, quando há moléculas que, mesmo nas condições ambientes, se encontram no estado excitado, o fóton ao incidir com essas moléculas será espalhado com maior energia. Assim, denomina-se como região Stokes o fóton espalhado com menor energia, e ao contrário, como região anti-Stokes. Desse modo, os espectros são registrados e irão apresentar significativas diferenças de intensidade, pois na região anti-Stokes a intensidade de uma banda é diretamente proporcional à população do nível vibracional correspondente que, por conseguinte, é inversamente proporcional à energia necessária para ocupar este nível (ALULA; MENGESHA; MWENESONGOLE, 2018; FARIA; SANTOS, 1996).

A técnica de espectroscopia Raman possui uma série de vantagens, sendo que a possibilidade de análise em meio aquoso é a principal vantagem, além de maiores detalhes proporcionados pelos níveis de energia vibracional, frente aos níveis de energia eletrônica (FARIA; SANTOS, 1996). A espectroscopia Raman foi realizada no laboratório da

Universidade Federal de Ouro Preto, equipamento Laser de íons de linha verde, 514 nm, Horiba, LABRAM-HR, Japão.

4.6 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (IV) COM REFLETÂNCIA DIFUSA POR TRANSFORMADA DE FOURIER

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica relativamente fácil e versátil 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 podem ser examinados com uma escolha criteriosa da técnica de amostragem. Os espectrometros com Transformada de Fourier fornecem melhor resultado, pois o instrumento possui um interferômetro e explora o processo matemático bem estabelecido, o que proporciona uma melhora acentuada nos espectros obtidos. Esta técnica é baseada por meio das vibrações dos átomos de uma molécula, sendo possível identificar um composto ou investigar sua composição química. Os espectros podem ser divididos em três regiões principais: o infravermelho distante (<400 cm^{-1}), o infravermelho médio (4000-400 cm^{-1}) e o infravermelho próximo (13 000–4000 cm^{-1}) (STUART, 2004).

A análise foi realizada no laboratório da Universidade Federal de Ouro Preto. Foram pasadas 2 mg de cada amostra, previamente seca, misturando-as com KBr de grau espectroscópico. A mistura foi macerada, seca e prensada na forma de pastilha (13 mm) usando 8 toneladas de pressão por 60 s, para posterior leitura em espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (ABB Bomen, modelo MB3000), com resolução do detector em 4 cm^{-1} e 32 varreduras por amostra.

4.7 MEDIDAS DE ACIDEZ

Para a análise de acidez dos catalisadores foi utilizado o método de titulação direta. Inicialmente pesou-se 30 mg do catalisador e adicionou-se 60 mL de solução de 0,01 mol/L de hidróxido de sódio, deixando sob agitação e temperatura ambiente por 24 horas. Após este período foi realizada a centrifugação para a separação dos particulados sólidos e com o sobrenadante realizou-se a titulação, sendo o titulante uma solução de 0,01 mol/L de ácido clorídrico. A quantidade de sítios ácidos foi determinada pela Equação 6.

$$n_{SA} = [(QI - QC) x\ constantede\ Avogrado] \qquad \text{Equação 6}$$

Em que: n_{SA} = número de sítios ácidos, QI = quantidade inicial de NaOH e QC = quantidade de HCl consumida.

A titulação foi realizada em triplicata e realizada no laboratório de biotecnologia e engenharia de bioprocessos no *campus* Alto Paraopeba da Universidade Federal de São João Del-Rei.

4.8 ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS) ACOPLADA AO MICROSCÓPIO ELETRÊNICO DE VARREDURA (MEV)

Na microscopia eletrônica de varredura as imagens formadas são diferentes de um microscópico ótico. No MEV o caminho ótico entre a amostra e a imagem não existe e o que se observa é o resultado das interações entre os elétrons do feixe primário e a superfície da amostra (SCHMAIL, 2011). Essa técnica é utilizada para a produção de imagens de alta resolução e ampliação da superfície dos materiais, em que as imagens possuem uma aparência tridimensional características, assim é possível avaliar a estrutura superficial da amostra. O EDX (*energy dispersive x-ray detector*, ou EDS) é um acessório que determina quais elementos químicos existe em determinado local do material.

A análise foi realizada no laboratório de ciência e tecnologia de polímeros da Universidade Federal de Minas Gerais, utilizando-se o Microscópio de bancada modelo TM3030 com uma ampliação de 15x até 30.000x.

4.9 ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO UV-vis (ERD-UV vis)

A espectroscopia de refletância difusa na região do UV-vis é bastante empregada na caracterização de catalisadores, em que a absorção de luz está intimamente ligada com a alteração no estado energético dos elétrons de valência, que são promovidos do seu estado fundamental para um estado de energia mais elevada. Quando o material absorve a radiação ocorre a excitação dos elétrons participantes de ligação química. Os comprimentos de onda dos picos de absorção podem ser relacionados com os centros metálicos que envolvem metais de primeira e segunda série de transição, ou seja, o orbital d encontra-se parcialmente ocupado, ocorrendo na faixa do visível e são chamados de transições d-d. Grande parte desses metais compõem diversos tipos de catalisadores, o que torna o conhecimento dos estados de

oxidação e da geometria de coordenação muito relevante no entendimento das propriedades e desempenho de um catalisador (SCAMAL, 2011). A análise foi realizada no departamento de Ciências Naturais, no *campus* Dom Bosco da Universidade Federal de São João Del-Rei, equipamento UV 3600 da Shimadzu®, utilizando uma esfera de refletância de 60 mm revestida com sulfato de bário.

4.10 OXIDAÇÃO DA ANILINA EM FASE LÍQUIDA

Os ensaios catalíticos foram realizados em um reator de batelada acomodado em uma placa de aquecimento e agitação magnética, sob pressão atmosférica, 25 °C (monitorada por um termômetro acoplado ao reator) e por um período de 24 horas. Neste reator adicionou-se 10 mg do catalisador, 100 μL anilina, 3 mL do solvente específico (acetona, acetonitrila ou etanol) e peróxido de hidrogênio (35 %v/v), utilizado como o agente oxidante, nas seguintes quantidades: 0,25, 0,50 e 0,75 mL. Ao término da reação a amostra foi centrifugada para posterior injeção no cromatógrafo gasoso. Os reagentes utilizados encontram-se especificados na Tabela 5.

TABELA 5 - Reagentes utilizados nos ensaios catalíticos.

Reagentes	**Marca**
Acetonitrila P.A	Synth
Etanol P.A	Synth
Acetona P.A	Synth
Clorofórmio P.A	Sigma Aldrich
Peróxido de Hidrogênio 35 % v/v	Synth

As quantidades de cada composto presente no meio reacional foram determinadas por meio das respectivas curvas de calibração (Apêndice), com base nas áreas de cada pico dos cromatogramas obtidos. O tempo de retenção de cada produto formado e da anilina encontra-se relatado na Tabela 6 e os reagentes utilizados para a construção da curva de calibração estão listados na Tabela 7.

A análise da conversão do reagente e a seletividade dos produtos 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 7 e 8, respectivamente. O rendimento foi calculado multiplicando-se a seletividade pela conversão.

As quantidades de cada espécie presente no meio reacional foram determinadas por meio das respectivas curvas de calibração, com base nas áreas de cada pico dos cromatogramas obtidos.

$$Conversão\% = \frac{Q_i - Q_F}{Q_i} x\ 100 \qquad \text{Equação 7}$$

$$Seletividade\% = \frac{Q_P}{Q_i - Q_F} x100 \qquad \text{Equação 8}$$

Em que: Q_i = Quantidade inicial em mols de entrada de reagente no reator; Q_F = Quantidade de reagente (Anilina) em mols ao final do tempo de reação; Q_P = Quantidade em mols de cada produto.

TABELA 6 - Tempo de retenção dos picos dos cromatogramas.

Componente	**Tempo (minutos)**
Anilina	10,3
Nitrosobenzeno	7,6
Nitrobenzeno	13,6
Fenilhidroxilamina	15,3
Azobenzeno	22,3
Azoxibenzeno	24,8

TABELA 7 – Reagentes utilizados para a construção da curva de calibração.

Reagente	**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

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES

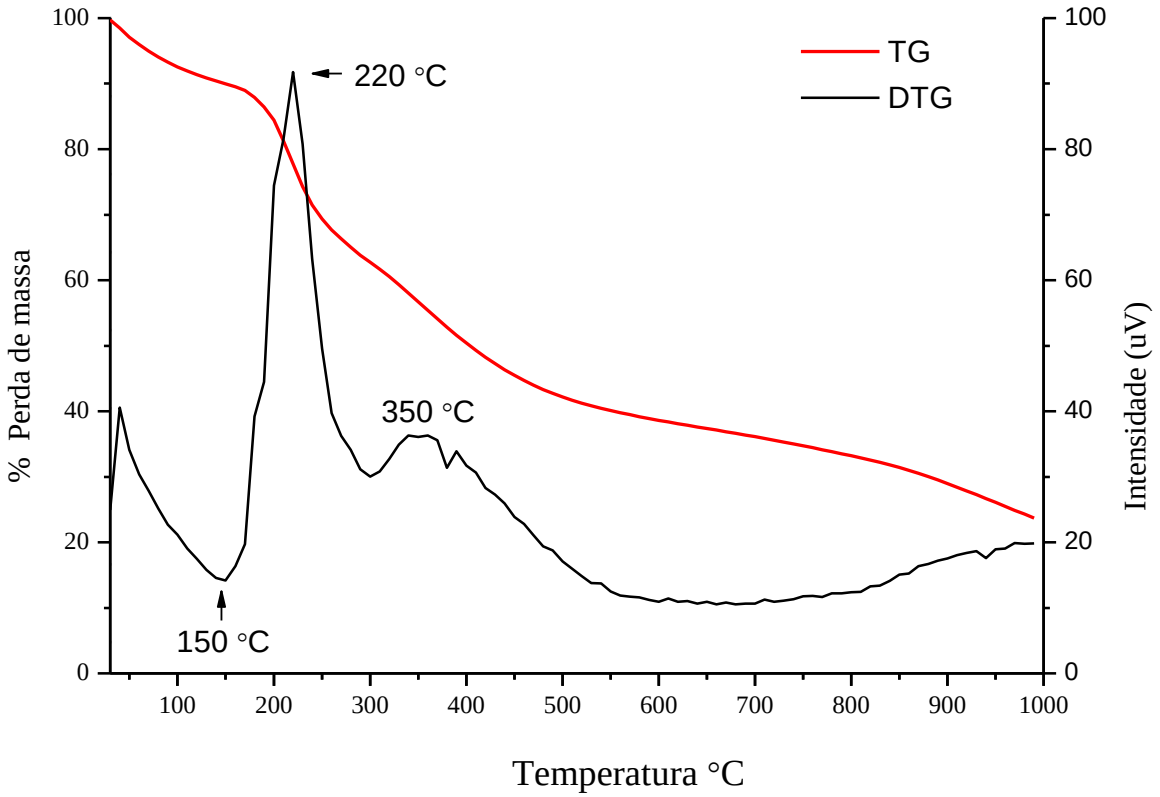
Conforme descrito no **item 2.3**, para verificar a possível formação das perovskitas, calculou-se o fator de tolerância (t) para a perovskita do tipo $MgNb_2O_6$ e $CeNb_3O_9$, obtendo-se os valores de 0,75 e 0,88, respectivamente. Como já relatado nesse mesmo item, esses valores estão dentro da faixa de formação de suas respectivas estruturas, em que ambas as perovskitas são do tipo ortorrômbica. Vasala e Karppinen (2015) afirmam que o fator de tolerância calculado usando raios iónicos tabelados nem sempre são precisos, mas os comprimentos de ligação corretos não são conhecidos antes da formação do material. Portanto, usar valores tabelados pode ser a única opção para prever a estabilidade e possíveis distorções estruturais de um composto.

5.2 ANÁLISE TERMOGAVIMÉTRICA E TERMODIFERENCIAL (TG-DTG)

A análise termogavimetrica teve como objetivo avaliar as temperaturas nas quais ocorreram as transformações físicas e químicas dos compostos precursores que formaram a estrutura das perovskitas. As curvas de TG e DTG das resinas obtidas após secagem em estufa, de acordo com a metodologia descrita anteriormente dos materiais de CN# e MN#, são mostradas nas Figuras 8 e 9, respectivamente. As curvas em vermelho representam a TG, as quais relacionam a perda de massa com o aumento da temperatura, já as curvas na cor preta representam a DTG, ou seja, a análise da derivada da massa em relação à temperatura (dm/dT).

A análise termogavimetrica da amostra CN# (Figura 8) apresenta três regiões principais de perda de massa: a primeira referente a 10 % da massa observada de 30 a 155 °C pode ser atribuída à perda de água e materiais voláteis; o segundo evento, de 170 a 600 °C (38,8 % da massa) pode ser atribuído à perda de material orgânico, uma vez que a rede polimérica possui em sua composição maiores quantidades de material orgânico, e em torno de 600 °C à decomposição dos citratos metálicos em óxidos; a terceira região representa perda de 20 % da massa que pode ser atribuída à perda de material precursor da perovskita $CeNb_3O_9$.

FIGURA 8 - Curvas TG/TGA da resina do catalisador à base de cério e nióbio.

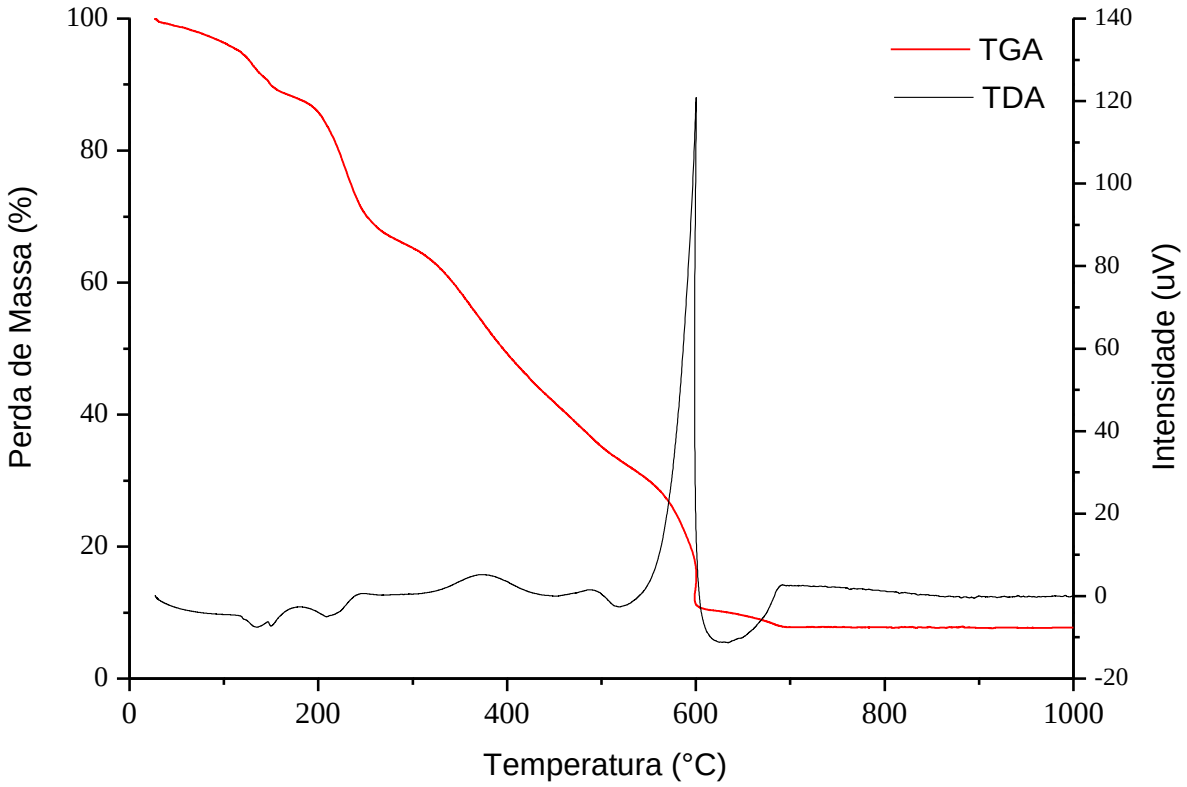


A amostra à base de magnésio e nióbio (MN#) exibe quatro regiões de perda de massa (Figura 9), porém não muito bem definidas: a primeira região é caracterizada pela remoção de água, correspondendo a 12,5 %; a segunda e terceira não estão bem definidas, mas somam uma perda de massa de 77 %, justificando a decomposição devido à oxidação dos quelatos metálicos, além do pico exotérmico bem expressivo em 580 a 600 °C. Geralmente esse último pico é associado à oxidação dos quelatos (DURAN *et al.* 2004); a quarta região de 600 a 680 °C (cerca de 3 % de perda de massa) pode ser devido à liberação de oxigênio que, de acordo com os dados de análise química (relatado adiante) diminuiu com aumento da temperatura. Nesse intervalo, pode-se inferir que ocorre o início da formação da estrutura da perovskita $MgNb_2O_6$.

Camargo, Leite e Longo (1999) sintetizaram a perovskita do tipo $MgNb_2O_6$, também pelo método Pechini. Pela análise termogravimétrica esses autores observaram três regiões distintas, as quais se assemelham com os resultados obtidos neste trabalho, em que a primeira região indica a perda de água próximo de 105 °C, e a maior perda de massa encontrada foi observado por um forte pico exotérmico a 474 °C, indicando a decomposição de material orgânico. A amostra MN# apresenta várias oscilações até próximo de 500 °C, inclusive em

regiões a 198 °C, que podem ser relacionadas ao excesso de etileno glicol (Camargo, Leite e Longo, 1999). Esses mesmos autores relatam um evento endotérmico em 670 °C relacionando-o com a temperatura mínima para a formação da perovskita ($MgNb_2O_6$). Na Figura 9 é possível verificar um evento semelhante, porém, em torno de 610 °C para a amostra de MN#. É importante ressaltar que esses autores que utilizaram carbonato e neste trabalho utilizaou-se nitrato de magnésio.

FIGURA 9 - Curvas TG/TGA da resina do catalisador à base de magnésio e nióbio.

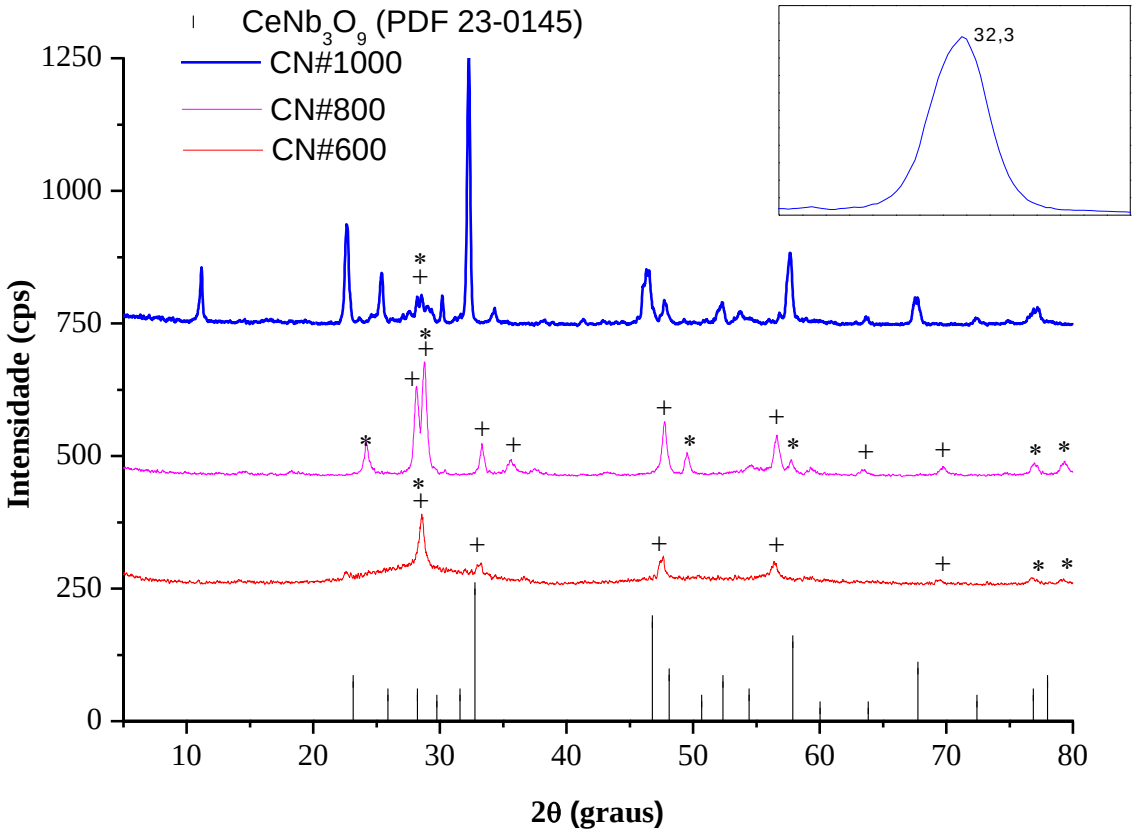


5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

As análises de DRX das amostras CN# e MN# sintetizadas pelo método Pechini e calcinadas em diferentes temperaturas são mostradas nas Figuras 10 e 11, respectivamente. Para os sólidos de cério, somente a amostra calcinada em 1000 °C (Figura 10) apresentou a formação da estrutura $CeNb_3O_9$, de acordo com os dados da ficha PDF 23-0145, em que os

picos mais intensos e evidentes estão em 22,6; 32,3; 46,5; 57,5; 67,5 °(2θ). Os demais materiais CN#600 e CN#800, preparados a 600 e 800 °C mostram picos de uma mistura de CeO_2-Nb_2O_5, precursores da formação da estrutura da perovskita, de acordo com os padrões PDF 01-0800 e PDF 07-0061, respectivamente para CeO_2 e Nb_2O_5. O pico em 11,1 não é relatado no padrão da perovskita, no entanto, um difratograma semelhante é relatado por Ruiz-Trejo e Gómez-García (2008), que também encontram os mesmos picos e afirmam a formação da estrutura perovskita $CeNb_3O_9$.

FIGURA 10 – Difratogramas das amostras CN#. (|) $CeNb_3O_9$, (*) CeO_2 (PDF 01-0800) e (+) Nb_2O_5 (PDF 07-0061).



Ebisu e colaboradores (2000) sintetizaram a perovskita $CeNb_3O_9$, porém o método de preparação desse material consistiu na mistura de óxido de cério e óxido de nióbio na devidas proporções, seladas em tubos de quartzo sob vácuo e calcinado em temperaturas acima de 1200 °C por 20 horas. O método de mistura de óxidos para formação da perovskita é simples, no entanto necessita de elevadas temperaturas de calcinação e tempo muito longo para chegar

à formação da estrutura, o que agrega um grande gasto energético. Dessa forma, a metodologia utilizada nesse trabalho se apresenta como uma alternativa interessante para se obter esse tipo de material em temperaturas de calcinação mais baixas. De acordo com Merino e colaboradores (2006) o pico de maior intensidade indica se a estrutura é ortorrômbica ou romboédrica, caso o pico seja simples ou um dupleto, respectivamente. Assim, confirma-se o cálculo teórioco do fator de tolerância, sendo que ambas as perovskitas possuem o pico de maior intensidade simples.

Por meio das análises de DRX das amostras de MN# (Figura 11) é possível verificar que apenas a amostra MN#600 não formou completamente a estrutura da perovskita desejada, de acordo com os dados da ficha JCPDS 2505-26, no entanto pode-se inferir que há uma mistura de fases dos óxidos e a perovskita. É possível observar que o aumento da temperatura de calcinação influenciou bastante na cristalinidade dos materiais, pois a amostra calcinada em 600 °C apresenta picos de baixa cristalinidade, com alguns indícios do início da formação da respectiva perovskita. Através dos picos observados nos difratogramas das amostras MN#800 e MN#900 é possível evidenciar a formação da estrutura $MgNb_2O_6$ de acordo com o padrão JCPDS 2505-26, e com resultados encontrados na literatura (QI-FANG; SU-WEN, 2011; CAMARGO; LEITE; LONGO, 1999; SANTOS *et al.,* 2007; SANTOS *et al.,* 2015). Camargo e Leite (1999) relatam que a formação da estrutura $MgNb_2O_6$ ocorre somente a partir de 800 °C, no entanto eles afirmam que a 700 °C se inicia o processo de formação da perovskita. Os picos mais evidentes e intensos dos materiais MN#800 e MN#900 estão em 30,2; 24,3; 53,4; 65 e 12 °(2θ), típicos da fase pura da perovskita $MgNb_2O_6$, conforme será relatado nos resultados de espectroscopia Raman.

Na Tabela 8 são apresentados os valores para os diâmetros médios dos cristalitos calculados a partir da equação de Scherrer. Esses diâmetros médios (D) foram calculados através dos picos mais intensos dos materiais CN#600 e CN#800 (28,5 °), CN#1000 (32,2 °), MN#800 e MN#900 (30,2 °) e MN#600 (24,3 °) utilizando-se a largura a meia altura do pico (FWHM). Nota-se que o diâmetro médio do cristalito do MN#600 foi calculado em um pico diferente dos catalisadores MN#800 e MN#900, pois a amostra não formou a estrutura de perovskita e se apresentou diferente das outras apresentando menor diâmetro do cristalito. Observa-se que para os dois tipos de materiais CN# e MN# o aumento da temperatura de calcinação promoveu a aglutinação das partículas, aumentando o seu tamanho médio, consequentemente, diminuindo a área superficial específica do material.

FIGURA 11 - Difratogramas das amostras MN#600, MN#800 e MN#900.

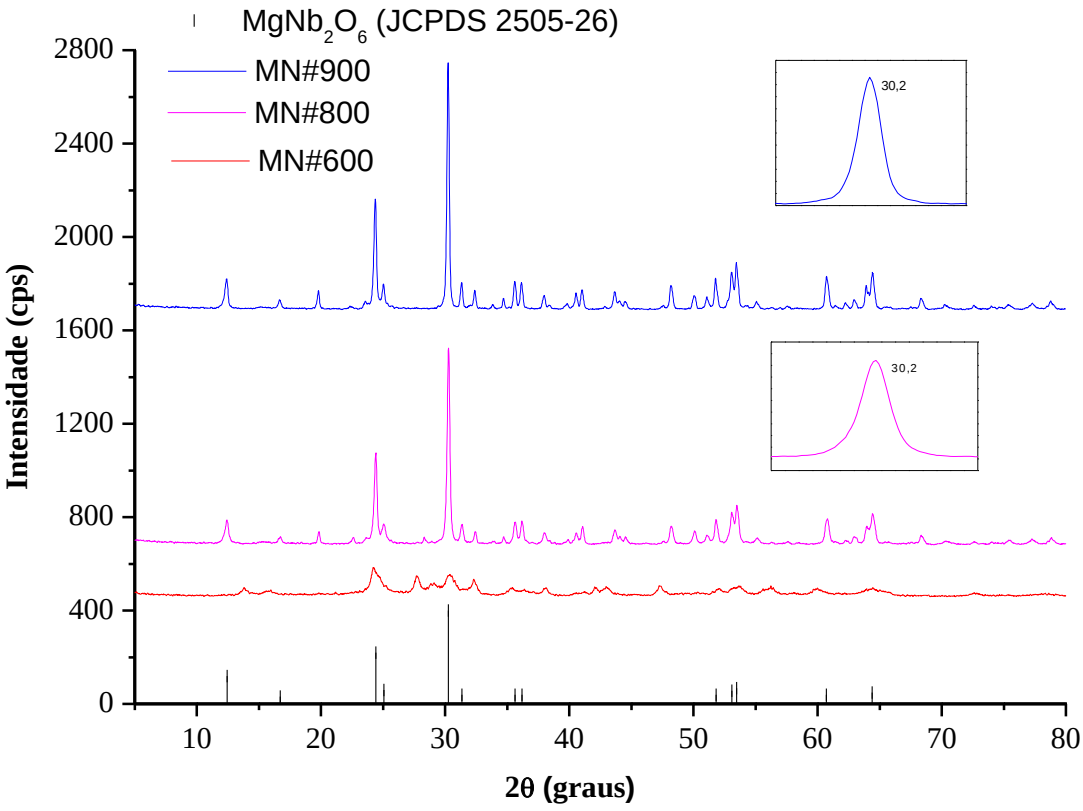


TABELA 8 - Diâmetro médio do cristalito referente aos sólidos CN# e MN#.

Catalisador	2Θ	FWHM	D (nm)
CN#600	28,5	$1x10^{-2}$	14,1
CN#800	28,5	0,452	17,9
CN#1000	32,3	0,021	396,6
MN#600	24,3	0,015	9,1
MN#800	30,2	0,205	39,5
MN#900	30,2	0,164	49,4

5.4 FISISSORÇÃO DE NITRÔGENIO

Os resultados da análise de área superficial específica dos materiais CN# e MN# (Tabela 9) demonstraram que à medida que se aumenta a temperatura de calcinação sua área reduz drasticamente (até 80 % para #MN calcinada a 900 °C e 92 % para #CN calcinada a 1000 °C), o que está associado ao processo térmico o qual ocorre desidratação, queima de material orgânico, cristalização e o crescimento dos aglomerados devido à sinterização das amostras. Camargo, Leite e Longo (1999) relatam que as áreas superficiais do niobato de magnésio calcinado a 700, 800 e 900 °C apresentaram valores de 25, 12 e 7 m^2/g, respectivamente. Comparando as amostras obtidas nesse trabalho, pode-se verificar que a síntese pelo mesmo método (Pechini) proporcionou materiais com áreas menores que os relatados por estes autores.

Segundo Porta e colaboradores (1999), materiais do tipo perovskitas são altamente resistentes a temperaturas elevadas, no entanto seu impasse na catálise se da à sua baixa área específica e temperatura de calcinação. Caso o preparo da perovskita seja em temperaturas maiores que 1100 °C, com a reação no estado sólido a partir de óxidos mistos, a área superficial será menor do que 5 m^2/g. Neste tipo de preparo ocorrem sinterizações fortes, formando partículas grandes e, por consequência, baixa área superficial específica (LIMA, 2008).

Comparando as amostras de MN# com as de CN# é possível verificar que as primeiras apresentam áreas especificas maiores, fato que pode estar relacionado ao tipo de estrutura e do material envolvido (Ce ou Mg) na perovskita.

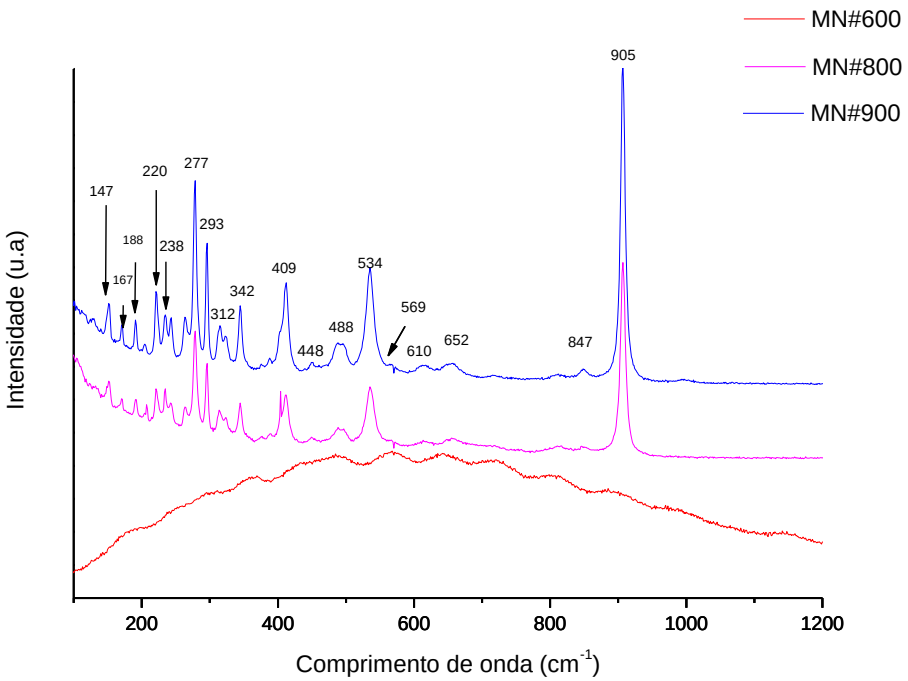
TABELA 9 - Área superficial específica dos materiais.

Amostras	**S_{BET} (m^2/g)**
CN#600	18,5
CN#800	6,2
CN#1000	1,3
MN#600	37,5
MN#800	7,7
MN#900	5,0

5.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A Figura 12 representa os espectros Raman dos materiais à base de magnésio e nióbio. Dessa Figura, é possível observar que a temperatura de calcinação está intimamente ligada à desordem estrutural da perovskita. Maiores temperaturas de calcinação provocaram a diminuição da desordem dos materiais, visto que em 600 °C não é possível a formação de picos de identificação no espectro devido a sua desordem de curto alcance e, mais uma vez, estes resultados corroboram com a análise de DRX em que a amostra MN#600 não formou a fase perovskita. Não é possível observar picos que indicam a fase Nb_2O_5 e os picos encontrados indentificaram somente a fase da perovskita $MgNb_2O_6$, mostrando que houve uma reação completa do Nb_2O_5 com o óxido de magnésio. Resultados semelhantes são reportados na literatura (SANTOS *et al.*, 2007; SANTOS *et al.*, 2015).

FIGURA 12 - Espectros Raman das amostras MN#600, MN#800 e MN#900.



Santos e colaboradores (2015) encontraram um espectro semelhante das amostras calcinadas a 800 e 900 °C, no entanto seu espectro é de uma calcinação a 1000 °C. Esses autores afirmam que os picos relativos aos comprimentos de onda em 847 e 905 cm^{-1} são característicos ao modo de vibração da ligação O-Nb-O. Os picos encontrados neste trabalho

são os mesmos encontrados por Santos e colaboradores (2007). A amostra CN#600 não apresentou esses picos, podendo atribuir à maior desordem estrutural desta amostra, que foi melhorada de acordo com o aumento da temperatura de calcinação influenciando diretamente na cristanilidade destes materiais (SANTOS *et al.*, 2015).

5.6 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV) COM REFLETÂNCIA DIFUSA POR TRANSFORMADA DE FOURIER

As Figuras 13, 14 e 15 apresentam os espectros de IV com refletância difusa por transformada de Fourier dos sólidos MN#600, MN#800 e MN#900, respectivamente.

As amostras MN#800 e MN#900 apresentaram bandas mais visíveis nos intervalos de 1000-400 cm^{-1}. As vibrações em 897, 795 e 722 cm^{-1} são referentes às ligações Nb-O e foram próximas aos valores relatados por Qi-Fang e Su-Wen (2011), podendo confirmar essas ligações nas estruturas dos materiais MN#800 e MN#900. No entanto, a amostra MN#600 apresenta apenas uma banda entre 600 – 400 cm^{-1}, não sendo possível observar bandas características da vibração Nb-O. Segundo esses autores, bandas nos comprimentos de onda entre 600 – 400 cm^{-1} são característicos das vibrações Mg-O.

Por meio da Figura 13, para a amostra MN#600, é possível observar duas bandas próximas em 3400 e 2337 cm^{-1} as quais diminuiram à medida que a temperatura de calcinação foi elevada (Figuras 14 e 15). Confirma-se, mais uma vez, como relatado no **item 5.2.2**, que a 600 °C não houve formação da estrutura perovskita. De acordo com Wang e colaboradores (2009), bandas em 3400 cm^{-1} estão associadas com a água adsorvida na superfície dos sólidos, sendo possível notar que com aumento da temperatura de calcinação a banda se torna menos intensa. Essa mesma banda e comportamento são observados, também, nos catalisadores à base de cério e nióbio.

Rai e colaboradores (2009) sintetizaram a perovskita do tipo $Ba_{1-2x}Ca_xSr_xTiO3$ e em seus espectros aparcem bandas em tordo de 3434, 2958, 1380 cm^{-1}, os quais são referentes as vibrações O-H, C-H e OH, respectivamente. Eles relatam que com aumento da temperatura de calcinação as intensidades das bandas enfraqueceram. Neste trabalho, para todos os materiais, observam-se picos próximos aos relatados por estes autores e possuem o mesmo comportamento ao aumentar a temperatura de calcinação. Essas bandas indicam que mesmo após a secagem do material é esperado detecção de pontes de hidrogênio geradas durante a

formação do estado ativado da perovskita. Esse comportamento, também é esperado devido à forte hidratação para materiais produzidos por via hidrotérmica (MOREIRA, 2010). As bandas encontradas em torno de 1600 cm^{-1} são atribuídas aos modos vibracionais H-O-H (NAKAMOTO, 1980 *apud* MELO, 2007).

FIGURA 13 – Espectro de infravermelho com trasnformada de Fourier do sólido MN#600.

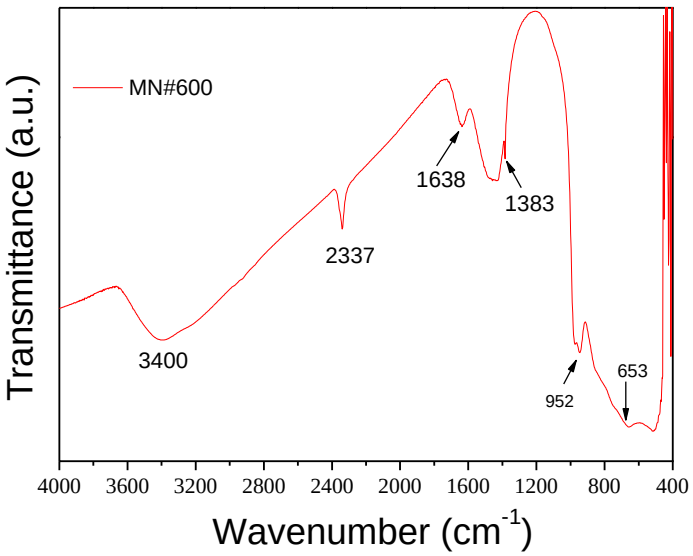


FIGURA 14 – Espectro de infravermelho com trasnformada de Fourier do sólido MN#800.

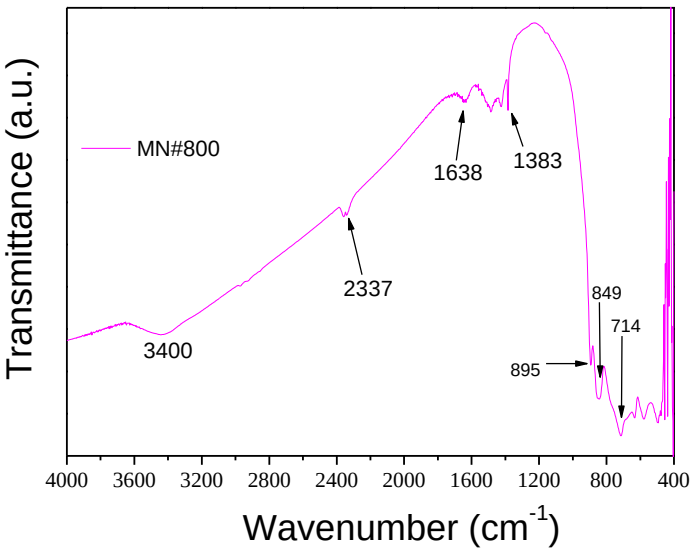
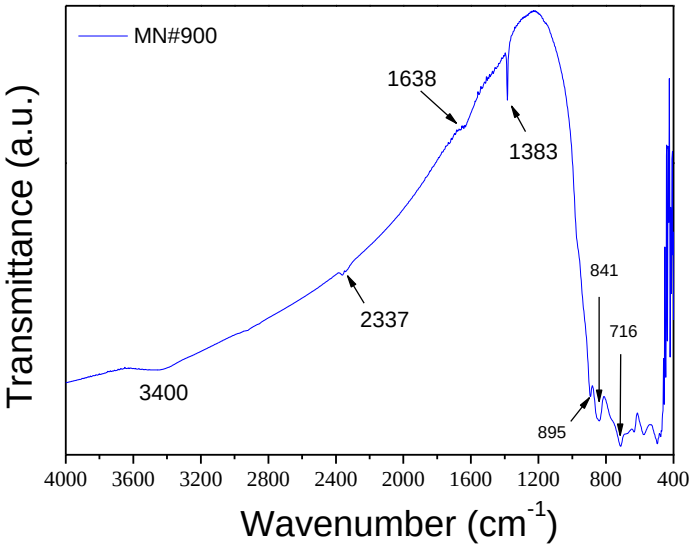


FIGURA 15 - Espectro de infravermelho com trasnformada de Fourier do sólido mn#900.



As Figuras 16, 17 e 18 apresentam os espectros de IV com refletância difusa por transformada de Fourier dos sólidos CN#600, CN#800 e CN#1000, respectivamente.

FIGURA 16 – Espectro de infravermelho com trasnformada de Fourier do sólido CN#600.

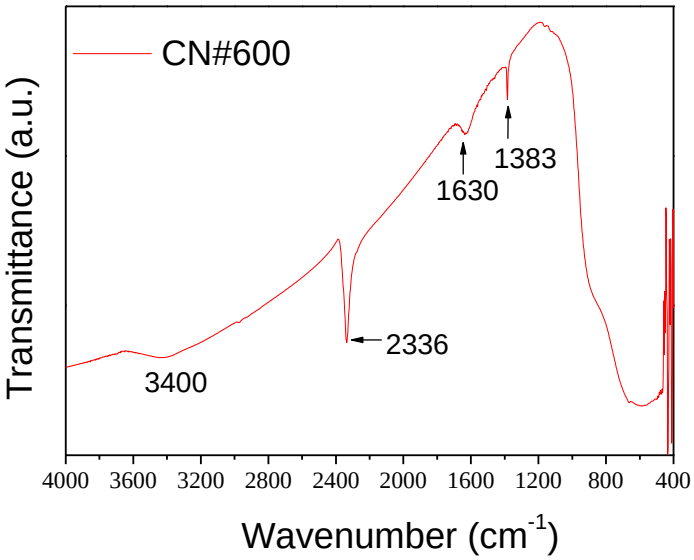


FIGURA 17 – Espectro de infravermelho com trasnformada de Fourier do sólido CN#800.

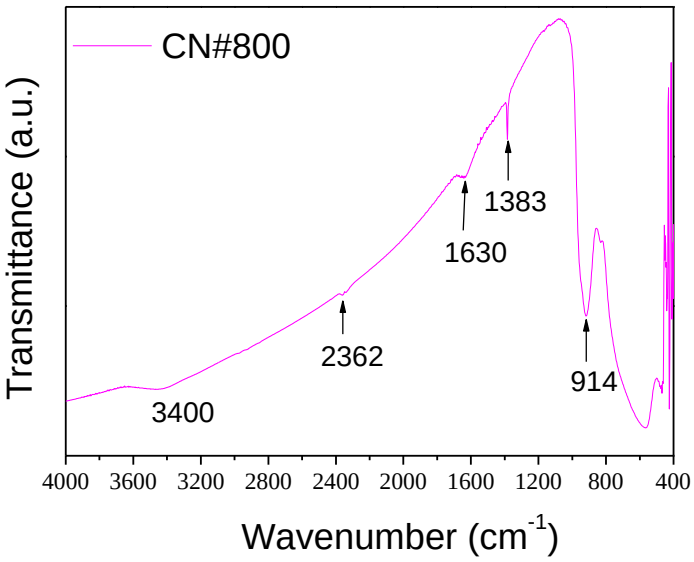
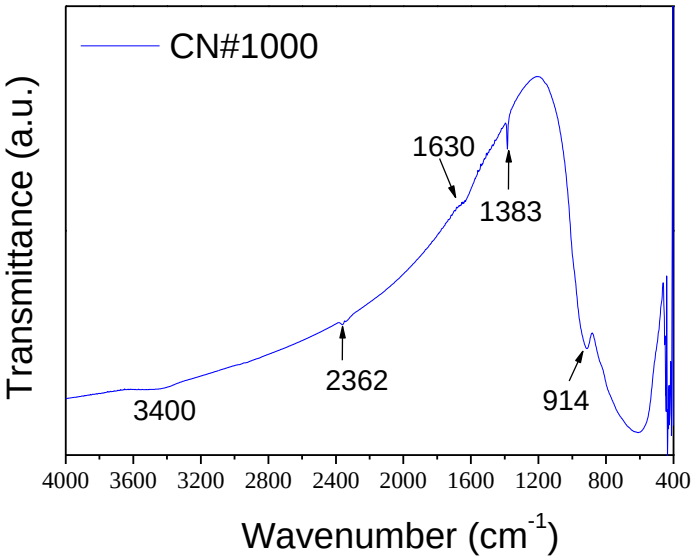


FIGURA 18 – Espectro de infravermelho com trasnformada de Fourier do sólido CN#1000.



A amostra CN#600 apresenta uma banda intensa em 2336 cm^{-1}, Figura 16, a qual foi desaparecendo com aumento da temperatura de calcinação (Figuras 17 e 18) e a banda em 1383 permanece em todos os sólidos. A partir dessas Figuras é possível reafirmar que somente a amostra CN#1000 formou a estrutura da perovskita $CeNb_3O_9$.

Liu e colaboradores (2011) realizaram a produção de fibras nano-cristais de niobato de cério, conseguindo a estrutura ideal em temperaturas de calcinação de 900 °C. Esses autores relatam que a forte banda entre 667 – 551 cm-1 se deve às tentativas de vibração Nb-O-Ce, as quais podem ser identificadas na amostra CN#800 (Figura 17). Por meio dos resultados apresentados na Figura 18 é possível verificar que há um aumento na intensidade desta banda, para a amostra CN#1000, podendo atribuir à vibração Nb-O-Ce que, segundo estes autores, se formam em temperaturas superiores a 900 °C. As amostras CN#800 e CN#1000 apresentam uma banda em 914 cm-1, podendo ser atribuída à vibração Nb-O (Liu et al., 2011).

5.7 MEDIDAS DE ACIDEZ

A Tabela 10 apresenta os resultados da análise de acidez dos catalisadores MN# e CN# realizada por titulação ácido-base em solução aquosa.

TABELA 10 – Acidez dos catalisadores.

Catalisadores	**Quantidade de sítios ácidos (sítios H^+/g)**
CN#600	$8{,}2x10^{18}$
CN#800	$2{,}6x10^{18}$
CN#1000	$3{,}5x10^{18}$
MN#600	$3{,}2x10^{18}$
MN#800	$1{,}4x10^{18}$
MN#900	$1{,}4x10^{18}$

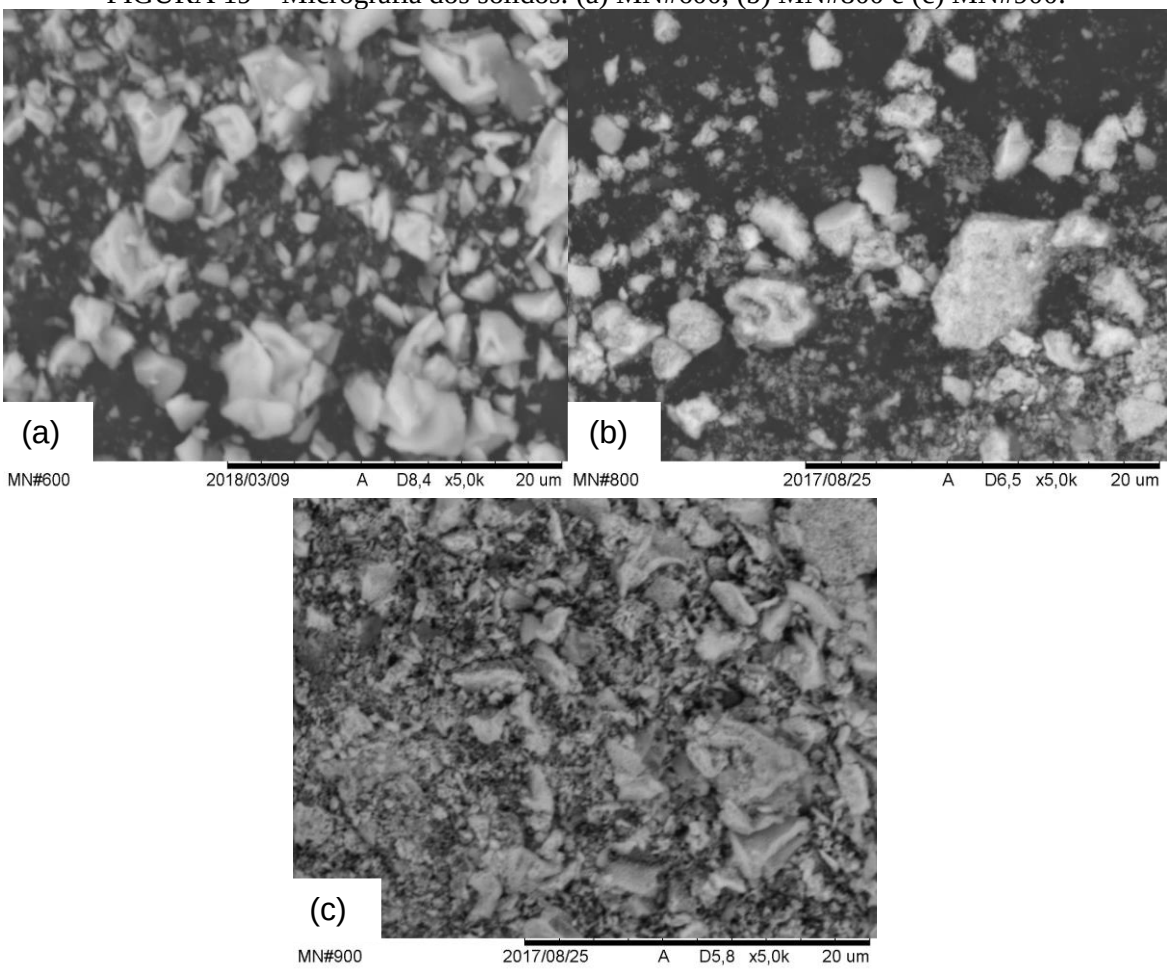
A partir dos dados obtidos dessa Tabela é possível observar que ao se aumentar a temperatura de calcinação (aumento da cristalinidade) há uma tendência de diminuição na concentração de sítios ácidos. Dentre todos os catalisadores a amostra CN#600 apresentou maior concentração de sítios ácidos ($8{,}2x10^{18}$ sítios H^+/g). Para os materiais CN# verifica-se que houve um ligeiro aumento de acidez entre os materiais preparados a 800 e 1000 °C e, para os catalisadores MN#800 e MN#900 essas amostras apresentaram a mesma quantidade de sítios ácidos, o que pode ser justificado por ambos os materiais estarem na forma cristalina da estrutura da perovskita, enquanto que a amostra de MN#600 apresentou menor cristalinidade, conforme análise de DRX. Dessa forma, pode-se inferir que a temperatura de calcinação, tipo

de material empregado (Ce ou Mg) e formação da estutura da perovskita pode influenciar diretamente nas características superficiais de cada material.

5.8 ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS) ACOPLADA AO MICROSCÓPIO ELETRÊNICO DE VARREDURA (MEV)

As Figuras 19 e 20 apresentam as micrografias dos catalisadores MN# e CN#, respectivamente. Dessa Figura é possível observar que os materiais apresentaram morfologia irregular e distribuição heterogênea no tamanho dos cristais e com aumento da temperatura de calcinação as amostras foram se aglomerando, diminuíndo o tamanho da área desses materiais, o que corrobora com os resultados da análise de área superficial.

FIGURA 19 – Micrografia dos sólidos: (a) MN#600, (b) MN#800 e (c) MN#900.



A Figura 21 apresenta as proporções atômicas e mássicas referente aos materiais CN# e seu respectivo valor nominal. A partir dessa Figura é possível verificar que a amostra CN#1000 apresentou a proporção atômica mais próxima da nominal, com 1 % de diferença para os elementos de nióbio e oxigênio, já o cério apresentou a mesma porcentagem quando comparada à nominal (8 %). As outras amostras apresentaram variação um pouco maior, o que pode ser justificado pela não formação da estrutura da perovskita nas respectivas temperaturas de calcinação.

A Figura 22, por sua vez, apresenta as proporções atômicas e mássicas referentes aos materiais MN# e seu respectivo valor nominal. A amostra calcinada a 900 °C (MN#900) apresentou praticamente a mesma proporção atômica nominal, já a amostra MN#800 tem uma variação 3 % para o oxigênio, 1 % para o nióbio e 2 % para o magnésio e a amostra MN#600 apresentou-se a mais distante da nominal. A diferença verificada na amostra MN#600 deve ser pela baixa formação da estrutura cristalina perfeita nesta temperatura, corroborando, novamente, com os resultados encontrados na análise de DRX.

FIGURA 20 – Micrografia dos sólidos: (a) CN#600, (b) CN#800 e (c) CN#1000.

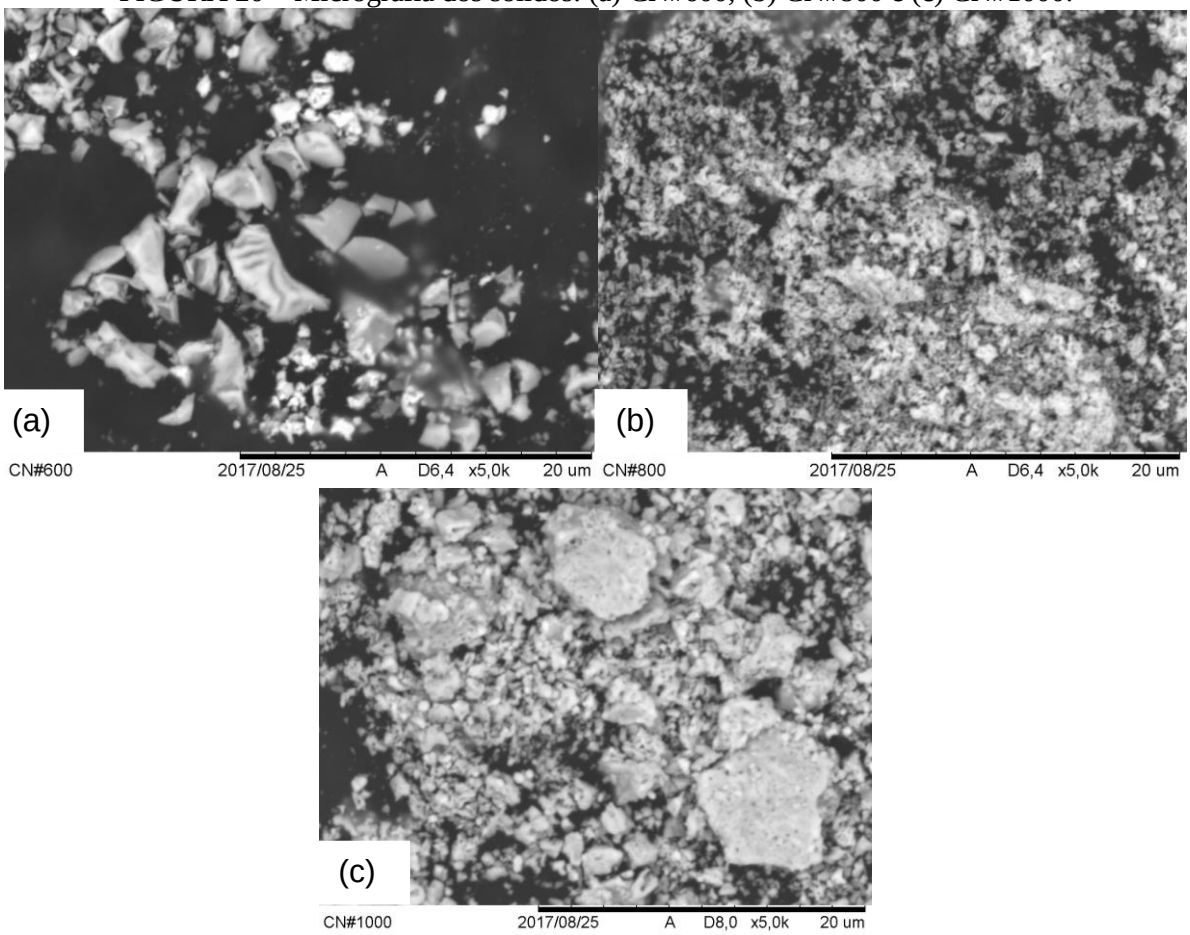
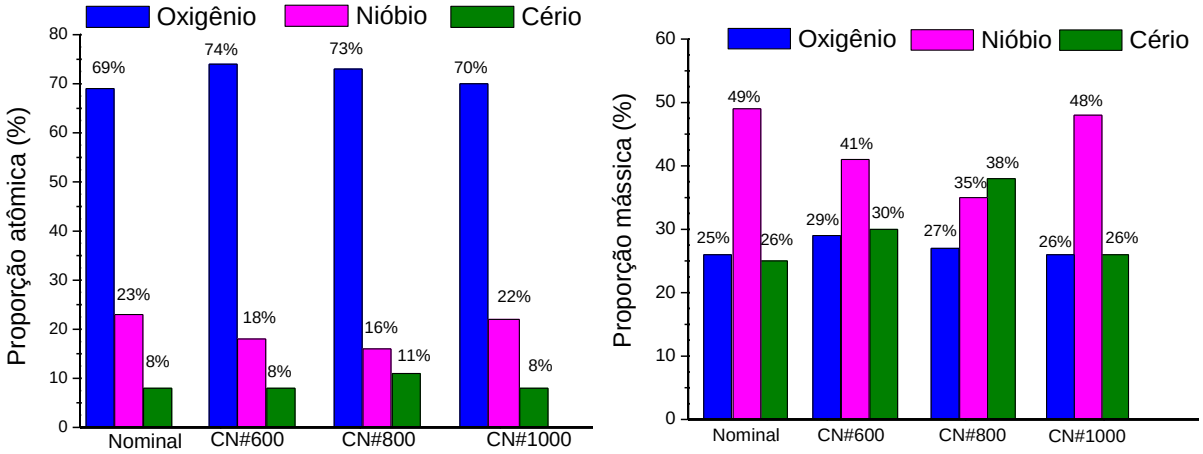


Figura 21 – Proporções (a) atômicas e (b) mássicas da análise de EDS dos sólidos CN#.

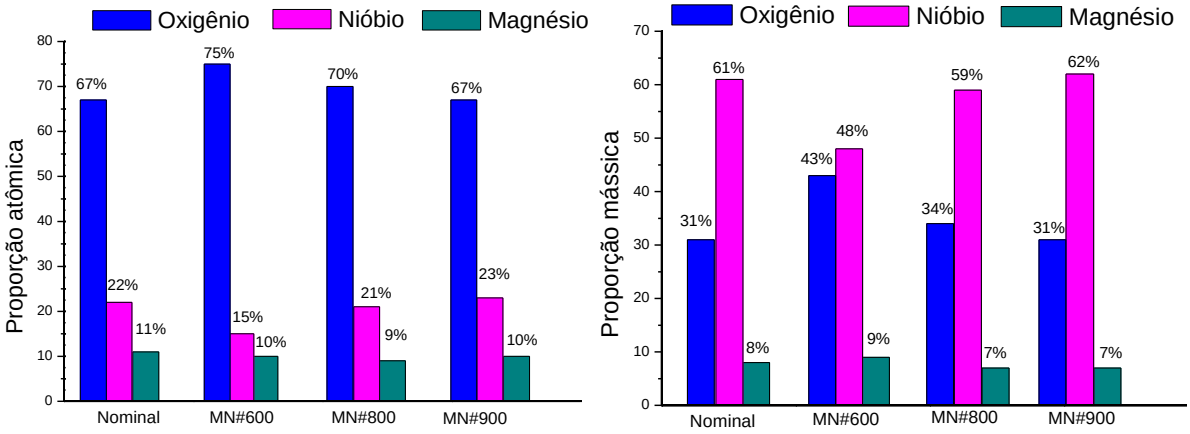
(a) (b)



Em ambos os sólidos à medida que aumenta a temperatura de calcinação o teor de oxigênio diminui o que justifica a pequena variação de massa na análise termogavimétrica em que após 600 °C a perda de massa é relativamente baixa, tendo em vista que acima desta temperatura já é esperado toda a oxidação dos quelatos.

FIGURA 22 – Proporções (a) atômicas e (b) mássicas da análise de EDS dos sólidos MN#.

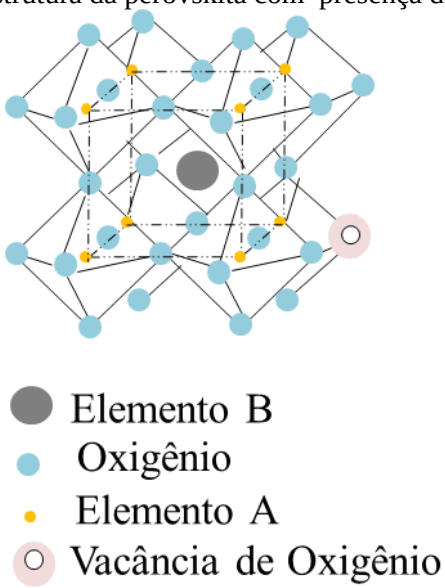
(a) (b)



Wang, Hsiao e Huang (2003) sintetizaram catalisadores do tipo Ni/Y_2O_3-CeO_2. Esses autores verificaram que menores áreas superficias, além de estar diretamente ligado a maiores temperaturas de calcinação, também se relacionam com o aumento do número de vacâncias de oxigênio as quais ocorrem devido à falta de oxigênio na estrutura do material, como representado didaticamente na Figura 23. É notório que com aumento da temperatura de

calcinação houve diminuição da proporção de oxigênio nos catalisadores, o que confirma que o aumento da temperatura e a diminuição da aréa superficial estão relacionados com maiores quantidades de vacâncias. É importante ressaltar que existem oxigênios não ligados a estrutura, conforme a análise de infravermelho (item 5.2.6), em que havia bandas mais intensas de grupos OH em menores temperaturas.

FIGURA 23 - Estrutura da perovskita com presença de vacância de oxigênio



5.9 ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO UV-VIS (ERD UV-VIS)

A Figura 24 mostra os espectros de absorção dos catalisadores à base de nióbio e magnésio (MN#) e do nióbio puro e magnésio puro obtidos a partir da calcinação a 600 °C. Nessa Figura é possível observar que o óxido de magnésio apresenta duas bandas próximas de 210 e 300 nm, sendo a primeira mais intensa. Para o óxido de nióbio é possível verificar apenas uma banda em 310 nm. No caso dos catalisadores MN#, observa-se que todos possuem três bandas, a primeira encontra-se em 210 nm, a segunda em 268 nm para as amostras MN#800 e MN#900 e em 275 nm para a amostra MN#600. A terceira banda encontra-se em 340 nm, no entanto é evidente que com aumento da temperatura de calcinação a intensidade dessas bandas diminuiram, além do comprimento de absorção.

A Figura 25 mostra os espectros de absorção dos catalisadores à base de nióbio e cério (CN#) e do óxido de cério e nióbio calcinados a 600 °C. Todas as amostras

apresentaram perfis semelhantes, caracterizadas por duas bandas de absorção. Observa-se também que o aumento de temperatura ocasionou absorção em maiores comprimentos de onda, comportamento contrário dos catalisadores MN#, o qual pode estar relacionado aos valores de *bang gap*, ou seja, quanto maior o comprimento de onda, menor valor de energia (*band gap*) é encontrado. Bellido (2008) relata que o deslocamento para maiores comprimentos de onda é atribuído ao aumento do número de transições eletrônicas e menores energias, promovendo elétrons mais facilmente para o estado excitado.

FIGURA 24 - Espectros de absorção ERD UV-vis das perovskitas de magnésio, óxido de magnésio e nióbio.

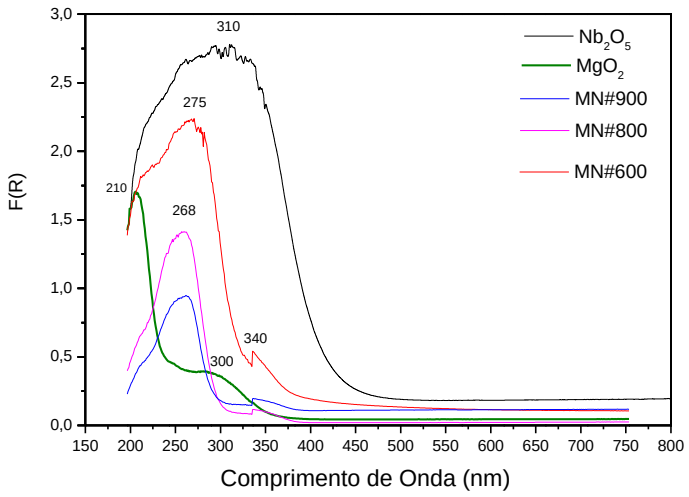
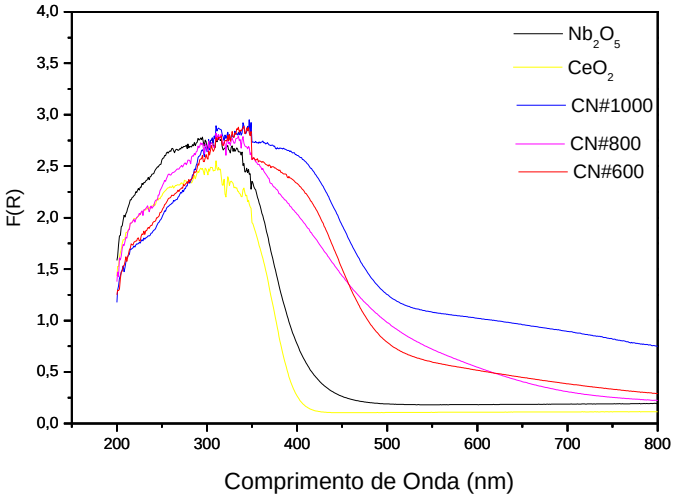


FIGURA 25 - Espectros de absorção ERD UV-vis das perovskitas de Cério, óxido de cério e nióbio.

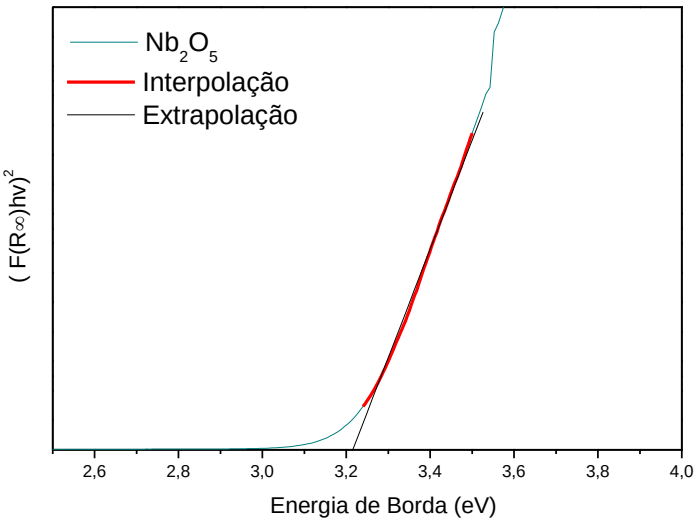


A partir dos dados obtidos pela análise de ERD foi possível construir os gráficos apresentados nas Figuras 26-28, nos quais apresentam a energia de borda para cada material. Na Tabela 10 estão apresentados os valores de *band gap* desses materiais, as quais foram calculadas segundo a Equação 9.

$$\alpha hv = C_1\left(hv - E_{gap}\right)^n \qquad \text{Equação 9}$$

Em que: α= Coeficiente de absorção linear; h= Constante de Planck; C_1= Constante de Proporcionalidade; v= frequência; E_{gap}= Intervalo de banda ótica e n= ½.

FIGURA 26 - Energia de Borda (eV) para o Nb_2O_5 puro.

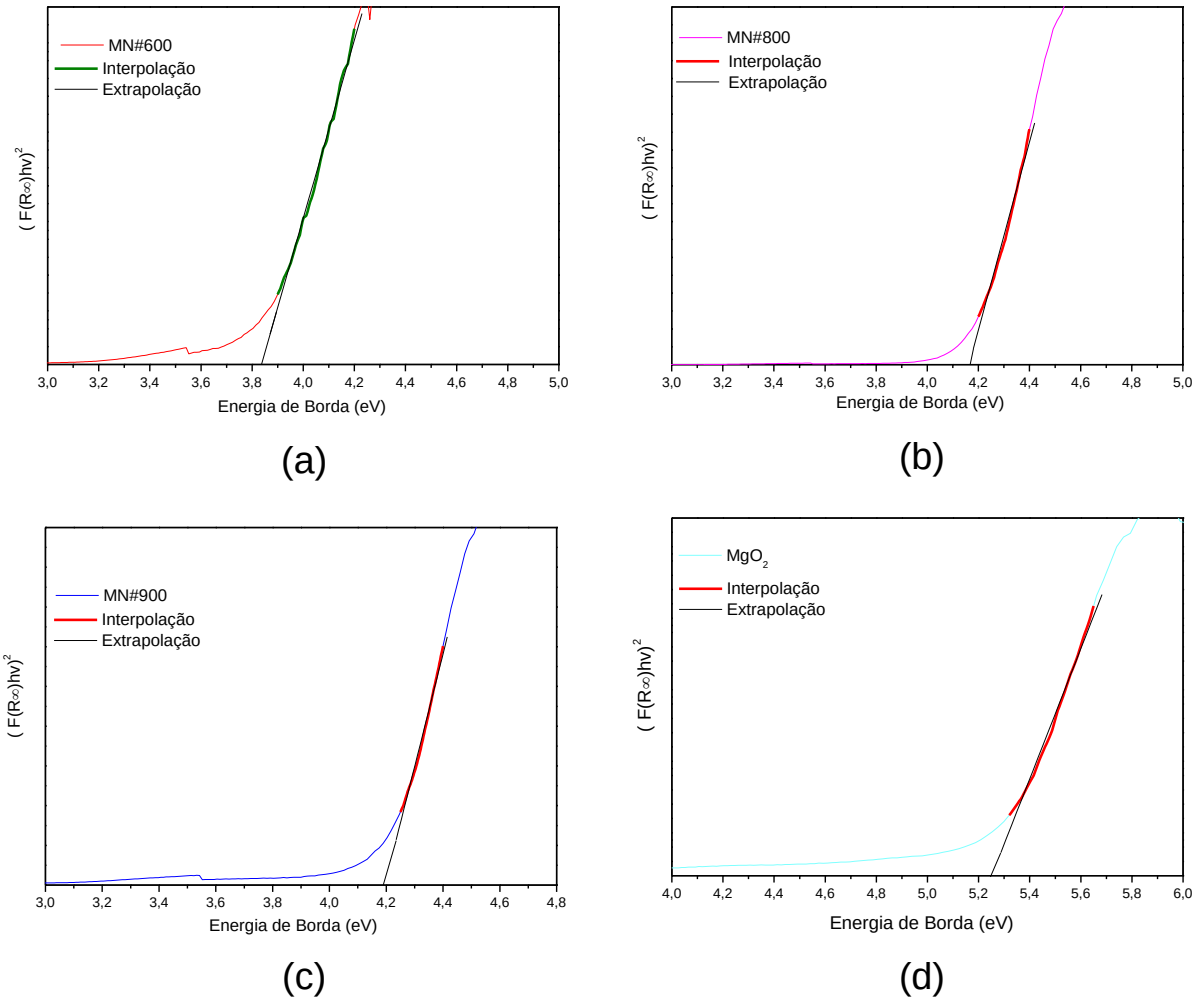


Por meio da Figura 27 é possível verificar que as amostras MN#800 e MN#900 (Figura 27 b e c) possuem valores de energia de borda (4.17 e 4.19 eV), muito próximos aos reportados na literatura. Santos e colaboradores (2015) sintetizaram perovskitas de magnésio e nióbio em temperaturas de 700 e 1000 °C, encontrando valores de energia de *band gap* iguais a 4,15 e 4,06 eV, respectivamente. Sabe-se que os estados de energia são formados de orbitais do oxigênio (2p) próximo da banda de valência (VB), bem como orbitais do nióbio (4d) e orbitais do magnésio (3s) abaixo da banda de condução (CB). A origem desses níveis de energia em relação aos seus respectivos orbitais moleculares está diretamente relacionada à desordem/ordem estrutural na rede aleatória, devido à quebra de simetria entre ligações O-

Mg-O, O-Nb-O (vacâncias de oxigênio) e/ou distorções nos aglomerados octaédricos [MgO_6]/[NbO_6] (VELIKOKHATNYI *et al* (2012) *apud* SANTOS *et al* (2015)).

Na literatura, não foi possível encontrar dados concretos sobre os materiais à base de cério-nióbio. Porém, ao se comparar os resultados obtidos para a perovskita à base de magnésio, podemos inferir que os orbitais de cério (6s) se encontram abaixo da banda de condução e que a ruptura das ligações O-Ce-O e O-Nb-O causam a desordem/ordem da estrutura, influenciando nos níveis de energia.

FIGURA 27 - Energia de borda (eV) (a) MN#600, (b) MN#800, (c) MN#900 e (d) óxido de magnésio.

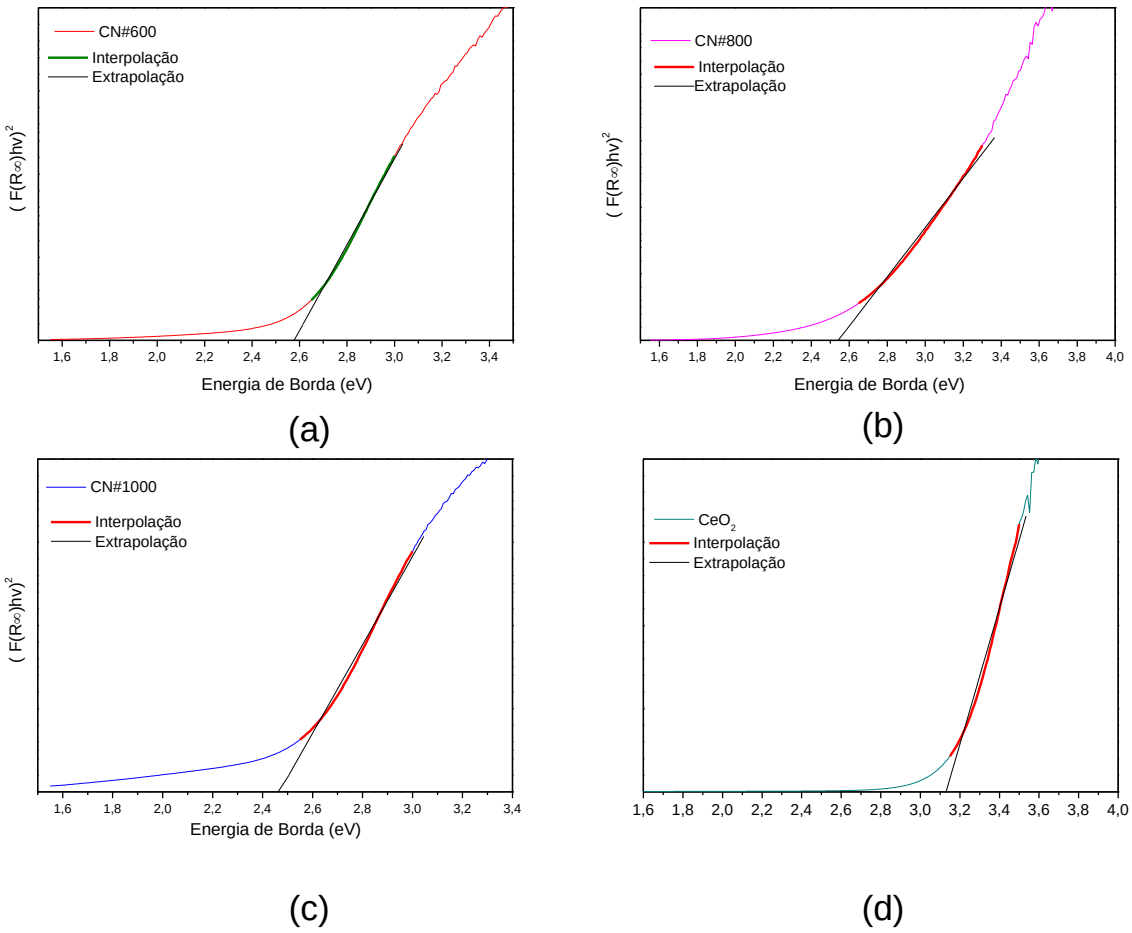


De acordo com Santos e colaboradores (2015), o aumento da temperatura provoca uma melhora nos defeitos estruturais, os quais estão intimamente ligados a na energia de *band gap*. No entanto, defeitos estruturais de médio alcance podem permanecer na estrutura mesmo sendo calcinada em maiores temperaturas. No tabalho desses autores, o aumento da

temperatura ocasionou na diminuição da energia de borda, o que difere dos resultados deste trabalho para os materiais MN#. Essa tendência não ficou evidenciada, pois para as perovskitas preparadas em temperaturas de calcinação iguais a 800 e 900 °C as energias de borda encontradas foram maiores (4,17 e 4,19 eV, respectivamente) quando comparadas ao material calcinado a 600 °C (3,84 eV).

Segundo Mendes (2013), valores de "*band gap*" menores são obtidos para materiais que possuem alto grau de desordem, devido à existência de estados eletrônicos na região entre a banda de maior e menor energia. Esse autor relata, ainda, que o aumento da temperatura para síntese de perovskitas leva à maior organização do sistema, promovendo aumento nos valores de *band gap*, o qual é controlado pelo grau de desordem, estrutural e térmico, na rede do composto, bem como que a absorção está associada aos novos estados localizados no *band gap*.

FIGURA 28 – Energia de borda (eV) (a) CN#600, (b) CN#800, (c) CN#1000 e (d) óxido de cério.



De acordo com Filho (2012), as distorções na rede da perovskita podem ser causadas por defeitos estruturais, o que pode gerar níveis intermediários na região do *band gap*, facilitando a transição dos elétrons e que menores valores indicam maior desordem de curto alcance.

Os materiais CN# apresentaram um comportamento contrário dos catalisadores MN# e, conforme relatado por Santos e colaborados (2015), ao aumentar a temperatura de calcinação a energia de *band gap* diminuiu. Comparando os dados apresentados na Tabela 11 é possível verificar que os materiais a base de cério, em relação aos de magnésio, apresentam energia menor, evidenciando que os materiais à base de Ce possuem maiores defeitos estruturais, consequentemente, maior concentração de vacâncias de oxigênio. Esse comportamento pode ser interessante para a aplicação desses materiais em reações de oxidação.

TABELA 11 - Energia de borda dos óxidos e dos catalisadores.

Amostras	**Borda de Absorção (eV)**
Nb_2O_5	3,22
CeO_2	3,13
MgO	5,24
MN#600	3,84
MN#800	4,17
MN#900	4,19
CN#600	2,58
CN#800	2,54
CN#1000	2,46

5.10 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

Todos os catalisadores foram avaliados na reação de oxidação da anilina em fase líquida a 25 °C e 1 atm. Previamente aos testes catalíticos, foram conduzidos alguns experimentos sem a presença dos catalisadores, com o objetivo de verificar se a reação ocorre somente na presença de peróxido de hidrogênio e solventes, inclusive um teste com 1 mL de peróxido em solvente acetonitrila foi realizado, não encontrando, também, conversão da anilina (Figura A7 – Apêndice). Durante essa etapa de avaliação não foram observados

consumo de anilina em quaisquer proporções de H_2O_2 utilizadas (0,25, 0,50 e 0,75 mL) e tipo de solvente (acetonitrila, acetona e etanol), confirmando a necessidade de utilização de catalisadores para que a reação ocorra. Dessa forma, as reações foram conduzidas adicionando-se 10 mg do catalisador, 1 μL de anilina e 0,25, 0,50 e 0,75 mL de H_2O_2.

A Tabela 12 apresenta informações sobre as conversões e seletividades obtidas para os catalisadores à base de magnésio e nióbio (MN#) com variação do peróxido de hidrogênio (0,25; 0,50; 0,75 mL). A reação foi realizada em batelada a 25 °C por 24 horas utilizando a acetonitrila como solvente. Através dessa Tabela é possível observar que os catalisadores apresentaram aumento na conversão da anilina com aumento da concentração do agente oxidante, atingindo conversões acima de 84 % com 0,75 mL de H_2O_2. O produto principal obtido foi o azoxibenzeno, cuja seletividade também foi favorecida com aumento do agente oxidante.

TABELA 12 – Conversões e seletividades dos ensaios com variação do H_2O_2 em solvente acetonitrila para os catalisadores MN#.

Catalisador	**Quant. H_2O_2 (mL)**	**Conversão (%)**	**Seletividade (%)**				
			AZO*	**NTB***	**NSB***	**AZOX***	**FEN***
MN#600	0,25	54,0	0,0	29,5	22,5	48,0	0,0
	0,50	68,3	0,0	8,7	17,2	72,6	1,5
	0,75	84,6	0,3	1,9	6,6	91,1	0,0
MN#800	0,25	58,8	0,0	21,0	36,4	31,5	11,0
	0,50	69,8	0,3	3,1	7,7	88,1	0,8
	0,75	90,2	0,4	1,9	4,9	92,7	0,0
MN#900	0,25	59,0	0,0	25,0	39,0	10,5	25,5
	0,50	70,0	0,3	4,6	16,6	77,3	1,1
	0,75	89,5	0,2	1,7	6,1	91,8	0,0

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

Os catalisadores MN#800 e MN#900 apresentam valores semelhantes, tanto na conversão quanto na seletividade, tendo em vista que as propriedades desses catalisadores são similares. O catalisador MN#600 apresentou conversões menores em todos os ensaios, porém mostrou o mesmo comportamento que os outros; a conversão e a seletividade também foram favorecidas com aumento da concentração do agente oxidante. Este catalisador (MN#600)

apresentou maior quantidade de sítios ácidos, menor valor de *band gap*, maior desordem na estrutura e área especifíca cerca de 7,5 e 4,8 vezes maior do que os catalisadores MN#900 e MN#800, respectivamente.

O catalisador MN#600 apresentou conversão de 54,0 % com 0,25 mL de agente oxidante, obtendo como produtos principais o azoxibenzeno (48,0 %), nitrobenzeno (29,5 %) e nitrosobenzeno (22,5 %). Ao se aumentar a concentração de H_2O_2 para 0,5 mL, observa-se aumento na conversão (68,3 %) e seletividade ao azoxibenzeno (72,6 %). Verifica-se, também, diminuição da seletividade dos produtos nitrosobenzeno (17,2 %) e nitrobenzeno (8,7 %) e alguns traços de fenilhidroxilamina. Utilizando-se 0,75 mL de H_2O_2 é possível verificar que a conversão e seletividade ao azoxibenzeno aumentaram (84,6 e 91,1 %, respectivamente), a seletividade a nitrosobenzeno (6,6 %) e nitrobenzeno (1,9 %) diminuiram e ocorre o aparecimento de traços de azobenzeno.

Os catalisadores MN#800 e MN#900 apresentaram o mesmo comportamento do MN#600, no entanto é importante ressaltar que estes dois materiais possuem menor quantidade de sítios ácidos e, ao se realizar a reação com 0,25 mL de H_2O_2, eles levaram à produção de fenilhidroxilamina, indicando que a reação de oxidação deste composto para nitrosobenzeno ou sua reação de condensação com nitrosobenzeno foi parcialmente inibida em menores quantidades de H_2O_2. Assim, pode-se supor que a maior quantidade de sítios ácidos na amostra MN#600, ao se trabalhar com menores quantidades de agente oxidante, é favorável para promover a oxidação da fenilhidroxilamina, permitindo o caminho de formação de azoxibenzeno.

A Tabela 13 apresenta os rendimentos dos produtos obtidos para os catalisadores MN# em 24 h de reação a 25 °C: (AZO) azobenzeno, (NTB) nitrobenzeno, (NSB) nitrosobenzeno, (AZOX) azoxibenzeno e (FEN) fenilhidroxilamina. Dessa Tabela, é possível verificar que à medida que se aumenta o teor de peróxido de hidrogênio maior é o rendimento à azoxibenzeno, chegando ao máximo com 0,75 mL de H_2O_2 para os catalisadores MN#900 (82,2 %) e MN#800 (83,6 %).

Com o aumento do peróxido de hidrogênio nas reações verifica-se que os catalisadores MN# favorecem três possíveis caminhos de reação, conforme apresentado pela Figura 3: **caminho (2)** indica a reação de condensação entre a fenilhidroxilamina (A) e a anilina ainda não convertida formando o composto azobenzeno (E), o qual é oxidado dando origem ao azoxibenzeno (F); **caminho (3)** onde pode ocorrer uma reação de condensação entre a fenilhidroxilamina e o nitrosobenzeno (C) formando diretamente o azoxibenzeno; e o

caminho (4) que, segundo Faessinger e Brown (1950) *apud* Selvam e Ramaswamy (1994) a anilina não convertida pode se condensar com nitrosobenzeno formando o composto azobenzeno que, por sua vez, pode sofrer oxidação formando o composto azoxibenzeno.

TABELA 13 – Rendimento das reações variando o H_2O_2 dos catalisadores MN#.

Catalisador	**Quant. H_2O_2 (mL)**	**Rendimento (%)**				
		AZO*	**NTB***	**NSB***	**AZOX***	**FEN***
MN#600	0,25	0,0	16,9	12,2	25,9	0,0
	0,50	0,0	5,9	11,7	49,6	0,0
	0,75	0,3	1,6	5,6	77,1	0,2
MN#800	0,25	0,0	12,3	21,4	18,5	0,0
	0,50	0,2	2,2	5,4	61,5	0,1
	0,75	0,4	1,7	4,4	83,6	0,3
MN#900	0,25	0,0	14,8	23,0	6,2	0,0
	0,50	0,2	3,2	11,6	54,1	0,1
	0,75	0,2	1,5	5,5	82,2	0,2

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

A Tabela 14 apresenta informações sobre as conversões e seletividades obtidas para os catalisadores CN# com variação do peróxido de hidrogênio (0,25; 0,50 e 0,75 mL). A reação foi realizada em batelada a 25 °C por 24 horas em solvente acetonitrila.

Para todas as quantidades de agente oxidante utilizada os catalisadores apresentaram conversões elevadas, próximas de 100 % e produto principal o azoxibenzeno. A melhor quantidade de peróxido de hidrogênio para todos os catalisadores foi 0,25 mL, pois ao aumentar a quantidade de peróxido houve diminuição da seletividade ao azoxibenzeno, comportamento contrário aos catalisadores MN#. O composto fenilhidroxilamina não aparece em nenhum dos testes o que leva a hipótese de que a mesma foi totalmente oxidada a nitrosobenzeno ou consumida nas reações de condensação. Para o catalisador CN#1000 é possível verificar apenas vestígios de azobenzeno. Esse resultado pode ser o indício de que esse composto se formou durante a reação, sendo quase totalmente oxidado a azoxibenzeno.

Pelos resultados obtidos é possível verificar (Tabela 14) que os produtos nitrobenzeno e nitrosobenzeno aumentam para volumes de 0,50 e 0,75 mL, indicando que em

maiores quantidades de agente oxidante há um favorecimento, mesmo que pequeno, do caminho de oxidação da anilina, conforme apresentado na Figura 3, em que a anilia é oxidada em (B) fenilhidroxilamina, que por sua vez se oxida a (C) nitrosobenzeno, o qual sofre oxidação formando o composto (D) nitrobenzeno. No entanto, esses catalisadores favorecem fortemente os caminhos de reação que levam a produção de azoxibenzeno.

TABELA 14 – Conversões e seletividades dos ensaios varioando o H_2O_2 em solvente acetonitrila para os catalisadores CN#.

Catalisador	**Quant. H_2O_2 (mL)**	**Conversão (%)**	**Seletividade (%)**				
			AZO*	**NTB***	**NSB***	**AZOX***	**FEN***
CN#600	0,25	100	0,0	4,5	16,2	79,3	0,0
	0,50	100	0,0	10,3	16,4	73,3	0,0
	0,75	100	0,0	20,7	19,4	59,9	0,0
CN#800	0,25	96,3	0,0	2,7	11,0	86,3	0,0
	0,50	100	0,0	6,1	5,9	88,0	0,0
	0,75	100	0,0	11,8	10,3	77,9	0,0
CN#1000	0,25	99,9	0,2	5,6	11,5	82,7	0,0
	0,50	100,0	0,2	11,0	19,4	69,4	0,0
	0,75	99,9	0,2	12,4	9,8	77,6	0,0

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

É notório que, mesmo para os catalisadores que não formaram a estrutura perovskita (MN#600, CN#600 e CN#800), estes também se apresentaram promissores para essa reação. Pelas análises de infravermelho, é possível verificar que estes materiais apresentaram bandas mais intensas para os grupos funcionais –OH, os quais podem ter favorecido maiores quantidades de espécies reativas de oxigênio. Conforme verificado pela análise de infravermelho em todos os catalisadores (MN# e CN#) existe grupos funcionais OH na superfície, os quais permitem maiores interações com o H_2O_2. Estudos sugerem que óxido de nióbio amorfo possui alta capacidade de formar espécies reativas de oxigênio, superoxo, peroxo e hidroxila, na presença de peróxido de hidrogênio (ZIOLEK *et al*. 2013 e 2015).

A Tabela 15 apresenta os rendimentos dos testes catalíticos dos catalisadores CN# com variação do volume do agente oxidante. Dessa Tabela observa-se que o maior rendimento a azoxibenzeno foi alcançado para o catalisador CN#800 (88,0 %) com 0,5 mL de

peróxido de hidrogênio. No entanto, altos valores de rendimento também foram encontrados para os catalisadores CN#600 (79,3 %), CN#800 (83,1 %) e CN#100 (82,6 %), em quantidades menores do agente oxidante (0,25 mL de H_2O_2). Esses valores são maiores ou próximos aos rendimentos obtidos pelos catalisadores MN#800 (83,6 %) e MN#900 (82,2 %), porém para esses catalisadores foi necessária maior quantidade de peróxido (0,75 mL).

Jagtap e Ramaswamy (2006) realizaram testes com variação da razão H_2O_2/anilina de 1, 2 e 3, com 200 mg de catalisador, 10 mL de solvente, 3 mmol de anilina e 35% v / v de H_2O_2 durante 8 horas de reação. Esses autores não relataram alterações significativas na conversão de anilina com o aumento dessa razão, encontrando valores de 50, 54 e 56%, respectivamente. Os autores obtiveram 99 % de seletividade a azoxibenzeno, o que provavelmente se deve a outros parâmetros experimentais, como temperatura, pressão e natureza do catalisador. As características estruturais dos catalisadores também devem influenciar na rápida formação de azoxibenzeno, uma vez que esses autores relataram que após 2 horas de reação, a formação de nitrosobenzeno não é mais observada, dificultando o consumo de anilina. Isso pode explicar as baixas conversões obtidas por eles.

TABELA 15 – Rendimentos dos ensaios variando o H_2O_2 para os catalisadores CN#.

Catalisador	**Quant. H_2O_2 (mL)**	**Rendimento (%)**				
		AZO*	**NTB***	**NSB***	**AZOX***	**FEN***
CN#600	0,25	0,0	4,5	16,2	79,3	0,0
	0,50	0,0	10,3	16,4	73,3	0,0
	0,75	0,0	20,7	19,4	59,9	0,0
CN#800	0,25	0,0	2,6	10,6	83,1	0,0
	0,50	0,0	6,1	5,9	88,0	0,0
	0,75	0,0	11,8	10,3	77,9	0,0
CN#1000	0,25	0,2	5,6	11,5	82,6	0,0
	0,50	0,2	11,0	19,4	69,4	0,0
	0,75	0,2	12,4	9,8	77,5	0,0

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

Na Tabela 16 apresentam-se conversões e seletividades e na Tabela 17 os rendimentos dos ensaios catalíticos com variação do solvente, por 24 horas, 0,5 mL de agente

oxidante a temperatura de 25 °C. Em acetona, somente o material MN#900 produziu azoxibenzeno (6 %), já o azobenzeno não foi produzido em nenhum catalisador. Esse comportamento pode estar relacionado pela inibição das reações de condensação ocasionada por esse solvente. Além disso, a fenilhidroxilamina foi o produto de maior seletividade, chegando em 48; 41,9 e 36,9 % para os catalisadores MN#600, MN#800 e MN#900, respectivamente.

TABELA 16 - Conversões e seletividades dos ensaios com os catalisadores MN# variando o solvente e 0,5 mL de H_2O_2.

Catalisador	**Solvente**	**Conversão (%)**	**Seletividade (%)**				
			AZO*	**NTB***	**NSB***	**AZOX***	**FEN***
MN#600	Acetonitrila	68,3	0,0	8,7	17,2	72,6	1,5
	Acetona	81,6	0,0	18,8	33,0	0,0	48,2
	Etanol	79,6	0,0	25,8	25,3	24,4	25,5
MN#800	Acetonitrila	69,8	0,3	3,1	7,7	88,1	0,8
	Acetona	78,6	0,0	24,2	33,9	0,0	41,9
	Etanol	80,2	0,0	28,4	29,8	14,0	27,8
MN#900	Acetonitrila	70,0	0,3	4,6	16,6	77,3	1,1
	Acetona	78,2	0,0	28,1	29,0	6,0	36,9
	Etanol	77,3	0,0	20,1	18,9	45,5	15,5

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

Em etanol, os catalisadores apresentaram quantidades maiores de azoxibenzeno em relação à reação com acetona. No entanto, verifica-se a formação dos produtos nitrobenzeno, nitrosobenzeno e fenilhidroxilamina em quantidades bem próximas uma das outras. Pelos resultados apresentados na Tabela 16 é possível verificar que mesmo com conversões menores os catalisadores MN# apresentram-se mais seletivos a azoxibenzeno para o solvente acetonitrila.

A Tabela 18 apresenta os resultados de conversão e seletividade para os catalisadores CN# para os solventes acetonitrila, acetona e etanol, 0,50 mL de agente oxidante e 24 horas de reação a 25 °C. Dessa Tabela, observa-se que para todos os solventes foi possível obter altas conversões, maiores que as apresentadas pelos catalisadores MN#. As menores

conversões obtidas foram para os catalisadores CN#800 (95 %) e CN#1000 (98,6 %) em acetona. Não foi possível observar a presença de fenilhidroxilamina em nenhum dos ensaios.

TABELA 17 - Rendimentos dos ensaios com os catalisadores MN# variando o solvente e 0,5 mL de H_2O_2.

Catalisador	**Solvente**	**Rendimento (%)**				
		AZO*	**NTB***	**NSB***	**AZOX***	**FEN***
MN#600	Acetonitrila	0,0	5,9	11,7	49,6	1,0
	Acetona	0,0	15,3	26,9	0,0	39,3
	Etanol	0,0	20,5	20,1	19,4	20,3
MN#800	Acetonitrila	0,2	2,2	5,4	61,5	0,6
	Acetona	0,0	19,0	26,6	0,0	32,9
	Etanol	0,0	22,8	23,9	11,2	22,3
MN#900	Acetonitrila	0,2	3,2	11,6	54,1	0,8
	Acetona	0,0	22,0	22,7	4,7	28,9
	Etanol	0,0	15,5	14,6	35,2	12,0

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

TABELA 18 - Conversões e seletividades dos catalisadores CN# variando o solvente e 0,5 mL de H_2O_2.

Catalisador	**Solvente**	**Conversão (%)**	**Seletividade (%)**				
			AZO*	**NTB***	**NSB***	**AZOX***	**FEN***
CN#600	Acetonitrila	100	0,0	10,3	16,4	73,3	0,0
	Acetona	100	0,2	2,4	4,2	93,2	0,0
	Etanol	100	0,2	7,3	9,4	83,1	0,0
CN#800	Acetonitrila	100	0,0	6,1	5,9	88,0	0,0
	Acetona	95	0,2	2,3	3,7	93,8	0,0
	Etanol	99,9	0,3	4,5	2,6	92,6	0,0
CN#1000	Acetonitrila	100	0,2	11,0	19,4	69,4	0,0
	Acetona	98,6	0,2	2,6	3,5	93,7	0,0
	Etanol	100	0,3	4,4	2,5	92,8	0,0

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

Ao se utilizar a acetona como solvente, os resultados dos ensaios foram bem próximos para todos os catalisadores, com elevadas seletividades ao azoxibenzeno. Em etanol o catalisador CN#600 apresentou menor seletividade ao azoxibenzeno em relação aos CN#800 e CN#1000 que obtiveram resultados maiores. Diferente do observado para os catalisadores MN#, ao se utilizar a acetonitrila como solvente os catalisadores CN# apresentaram as menores seletividades a azoxibenzeno.

A Tabela 19 apresenta os rendimentos dos ensaios dos catalisadores CN# com variação do solvente. Dessa Tabela é possível verificar que o catalisador CN#600 apresentou o melhor rendimento para o composto azoxibenzeno (93,2 %) ao se utilizar a acetona, porém os demais ensaios, também, apresentaram elevados rendimentos a este produto. Segundo Tuel *et al.* (1991), a acetona é um solvente capaz de prevenir o envenenamento de catalisadores do tipo zeolita, no entanto deve-se ainda realizar um estudo mais aprofundado para observar se há este mesmo comportamento nos catalisadores deste trabalho.

TABELA 19 - Rendimentos dos catalisadores CN# variando o solvente e 0,5 mL de H_2O_2.

Catalisador	**Solvente**	**Rendimento (%)**				
		AZO*	**NTB***	**NSB***	**AZOX***	**FEN***
CN#600	Acetonitrila	0,0	10,3	16,4	73,3	0,0
	Acetona	0,2	2,4	4,2	93,2	0,0
	Etanol	0,2	7,3	9,4	83,1	0,0
CN#800	Acetonitrila	0,0	6,1	5,9	88,0	0,0
	Acetona	0,2	2,2	3,5	89,1	0,0
	Etanol	0,3	4,5	2,6	92,5	0,0
CN#1000	Acetonitrila	0,2	11,0	19,4	69,4	0,0
	Acetona	0,2	2,6	3,5	92,4	0,0
	Etanol	0,3	4,4	2,5	92,8	0,0

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

Mesmo em diferentes solventes todos os catalisadores (CN#) mantiveram como produto principal o azoxibenzeno apresentando maiores conversões que os catalisadores MN#, mesmo nos solventes acetona e etanol. Sabe-se que esses solventes possuem maior polaridade do que acetonitrila, e devido à presença de grupos funcionais OH na superfície dos

catalisadores CN#, esses grupos permitem que o catalisador tenha maior afinidade por espécies polares. Assim a polaridade maior favoreceu a formação de azoxibenzeno nos catalisadores CN#.

Os catalisadores CN# e o MN#600 apresentaram maiores quantidades de sítios ácidos e observa-se que em menores quantidades de agente oxidante prevaleceu a seletividade a azoxibenzeno. Diante desse comportamento pode-se inferir que houve um favorecimento dos caminhos de formação a azoxibenzeno devido aos sítios ácidos nos catalisadores.

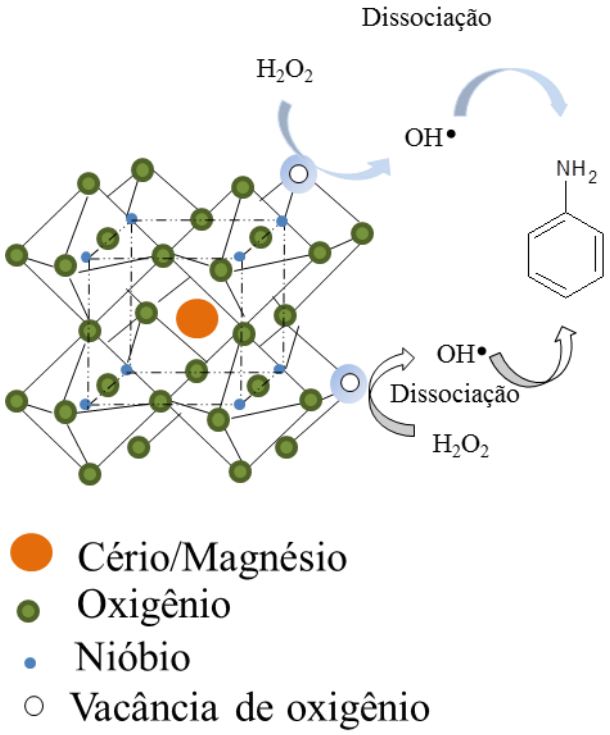
Wang *et al*. (2018) sintetizaram a perovskita do tipo $LaAlO_3$ dopada com Cu com o objetivo de avaliar sua atividade catalítica na degradação de contaminantes orgânicos através da reação Fenton. Esses autores propuseram um mecanismo de reação no qual afirmam que as vacâncias de oxigênio presentes na estrutura da perovskitas foram importantes para adsorver o peróxido de hidrogênio e dissociá-lo em radicais hidroxilas, comprovando através de XPS que houve a dissociação de H_2O_2 por meio das vacâncias de oxigênio. Sabe-se que estes radicais são altamente reativos e são fundamentais para reações de oxidação, podendo justificar as altas conversões obtidas pelos nossos catalisadores, contudo, necessita-se de estudos mais adequados para quantificar essas vacâncias. Eles relatam que as vacâncias de oxigênio são ricas em elétrons as quais promovem a ativação ou dissociação de moléculas pequenas, portanto a doação de carga das vacâncias para o peróxido de hidrogênio adsorvido provoca o rompimento da ligação O-O e, consequentemente, aumenta o número de radicais hidroxilas.

De acordo com a análise de UV-vis inferiu-se que os catalisadores a base de cério possuem maiores quantidades de vancâncias de oxigênio, devido aos seus valores de *band gap* serem menores, conforme discutido no tópico 5.2.8. Dessa forma, pode-se dizer que esses catalisadores foram capazes de promover maiores dissociações do agente oxidante, conforme ilustrado na Figura 29. Nessa Figura é possível observar que o peróxido de hidrogênio se dissocia em radicais hidroxilas não só pelo metal ativo nióbio como também nos defeitos estruturais gerados (vacâncias de oxigênio). Consequentemente pode-se associar que as maiores conversões obtidas para os catalisadores CN# ocorrem devido às suas propriedades superficiais particulares (maior quantidade de vacâncias de oxigênio).

A atividade catalitica das perovskitas (ABO_3) está diretamente relacionada com a natureza dos íons dos metais (B) e do íon do elemento A (que geralmente são cataliticamente inativos) (MARCHETTI; FORNI, 1997; NASCIMENTO, 2007). Em ambas perovskitas o elemento B utilizado foi o nióbio.

No estudo de Ventura e colaboradores (2017) com a utilização de catalisadores à base de nióbio, relatado no tópico 2.3, os principais produtos obtidos por eles foram o nitrobenzeno e a fenilhidroxilamina, e o nitrosobenzeno como produto secundário. Comparando seus resultados com os aqui obtidos é possível observar que a estrutura da perovskita e suas propriedades são fortemente influenciadas pela adição do componente A, tendo em vista que o metal ativo é o nióbio, pois nas reações com os catalisadores CN# e MN# ao se utilizar 0,5 mL de agente oxidante em solvente acetonitrila (a mesma quantidade utilizada por estes autores) o composto principal obtido foi o azoxibenzeno (maior valor agregado) para todos os catalisadores. Esses autores utilizaram seis tipos de solvente (água, etanol, acetona, acetonitrila, clorofórmio e tetrahidrofurano) e afirmam que, usando o etanol como solvente, obteve-se apenas fenilhidroxilamina, indicando que a oxidação de fenilhidroxilamina para nitrosobenzeno é inibida em etanol. Em solvente do tipo acetona, eles relatam que a seletividade a fenilhidroxilamina foi de 92,8 % e, para a acetonitrila, verificaram aumento na seletividade de nitrobenzeno (27 %) e diminuição da fenilhidroxilamina (56,7 %).

FIGURA 29 - Dissociação do peróxido de hidrogênio na estrutura da perovskita.



Como relatado no Tópico 2.3, Selvam e Ramaswamy (1995) avaliaram seus catalisadores frente à reação de oxidação da anilina em temperaturas de 50 e 80 °C e concluíram que para os seus catalisadores a temperatura foi fundamental para o aumento da seletividade a azoxibenzeno, chegando a 88,1 % a 80 °C. No presente trabalho, com a razão molar H_2O_2/anilina próximo a 3 (2,9), obtivemos altas conversões e seletividade ao produto azoxibenzeno, obtendo uma seletividade máxima de 93,8 % a azoxibenzeno, em condições de temperatura ambiente (25 °C) e pressão atmosférica (1 atm), que é vantajoso devido à economia de energia.

Gosh e colaboradores (2015) estudaram a atividade catalítica de um catalisador nanoestruturado Ag/WO_3 para a oxidação da anilina em azoxibenzeno utilizando acetonitrila como solvente. Seus resultados mostraram que o catalisador proporcionou o máximo de seletividade a azoxibenzeno de 91 % com conversão de anilina de aproximadamente 87 % em 24 horas. Os resultados indicaram que após 24 h a seletividade do azoxibenzeno caiu para próximo de 78% devido à formação de nitrobenzeno. Comparando com as condições adotadas por esses autores com as deste trabalho, em que a relação catalisador/anilina também foi igual a 10 molar e com a razão H_2O_2 (0,25 mL) próxima a 3 molar, os catalisadores CN# apresentaram 100 % de conversão e seletividade ao azoxibenzeno 73, 88 e 64,9% para os catalisadores CN#600, CN#800 e CN#1000, respectivamente.

Sabe-se que a atividade catalítica das perovskitas depende do número de sítios ativos na superfície desse material. Dessa forma, uma comparação da conversão por unidade de área (CMA) foi calculada (Equação 10). As Tabelas 20, 21 e 22 apresentam os resultados em 24 horas de reação com variação do peróxido de hidrogênio e solventes acetonitrila, acetona e etanol, respectivamente.

$$CMA = \frac{Conversão\ x\ 1{,}05\ mmol\ anilina\ x\ g\ de\ catalisador}{área\ superficial} = \frac{mmol\ x\ g}{m^2} \qquad \text{Equação 10}$$

Observa-se que em acetonitrila os catalisadores MN# (Tabela 20) a razão CMA aumentou com o aumento da quantidade de peróxido de hidrogênio, enquanto os catalisadores CN# mantiveram seus valores próximos, ou seja, não é necessário maiores quantidade de peróxido para melhores conversões.

Em solvente acetona (Tabela 20) os catalisadores MN#600 e MN#800 apresentaram melhor razão CMA em relação ao solvente acetonitrila e razões próximas comparadas ao solvente etanol (Tabela 20). O catalisador CN#600 apresentou a mesma razão em todos os solventes (0,50 mL de H_2O_2) e os catalisadores CN#800 e CN#1000 mantiveram valores semelhantes em todos os solventes.

TABELA 20 – Razão CMA dos catalisadores MN# e CN# em acetonitrila com variação do peróxido de hidrogênio.

Solvente Acetonitrila			
Catalisadores	**H_2O_2 (mL)**	**MMols de anilina convertida**	**CMA (mmol.g.m^{-2})**
MN#600	0,25	0,5670	0,015
	0,50	0,7172	0,019
	0,75	0,8883	0,024
MN#800	0,25	0,6174	0,080
	0,50	0,7329	0,095
	0,75	0,9471	0,122
MN#900	0,25	0,6195	0,123
	0,50	0,7350	0,146
	0,75	0,9398	0,187
CN#600	0,25	1,050	0,057
	0,50	1,050	0,057
	0,75	1,050	0,057
CN#800	0,25	1,011	0,163
	0,50	1,050	0,170
	0,75	1,050	0,170
CN#1000	0,25	1,049	0,783
	0,50	1,050	0,784
	0,75	1,049	0,783

TABELA 21 – Razão CMA dos catalisadores MN# e CN# em acetona com 0,50 mL de peróxido de hidrogênio.

Solvente Acetona			
Catalisadores	**H_2O_2 (mL)**	**MMols de anilina convertida**	**CMA (mmol.g.m^{-2})**
MN#600	0,50	0,8568	0,023
MN#800	0,50	0,8253	0,106
MN#900	0,50	0,8211	0,164
CN#600	0,50	1,0500	0,057
CN#800	0,50	0,9975	0,161
CN#1000	0,50	1,0353	0,773

Pelos resultados obtidos de conversão da anilina sobre os catalisadores foi possível verificar que a seletividade é fortemente dependente do tipo de catalisador, metodologia de preparo e das condições do meio reacional (proporção de H_2O_2), e que para os catalisadores deste trabalho a diminuição da área específica dos catalisadores não provocou resultados negativos para as reações de oxidação da anilina e sim aumento dos sítios ativos expostos, os quais ocasionaram maiores conversões por área do catalisador (maiores razões CMA).

Diante dos resultados obtidos pode-se verificar que, para todos os catalisadores MN# e CN#, foram alcançadas altas conversões de anilina e altas seletividades ao produto azoxibenzeno em condições brandas de temperatura (25 °C) e pressão ambiente, o que é vantajoso devido à economia energética para as reações.

TABELA 22 – Razão CMA dos catalisadores MN# e CN# em etanol com 0,50 mL de peróxido de hidrogênio.

Solvente Etanol			
Catalisadores	**H_2O_2 (mL)**	**MMols de anilina convertida**	**CMA ($mmol.g.m^{-2}$)**
MN#600	0,50	0,8358	0,022
MN#800	0,50	0,8421	0,109
MN#900	0,50	0,8117	0,162
CN#600	0,50	1,0500	0,057
CN#800	0,50	1,0490	0,169
CN#1000	0,50	1,0500	0,784

6. CONCLUSÕES

No presente trabalho foi apresentado o desenvolvimento para a obtenção de perovskitas ($MgNb_2O_9$ e $CeNb_3O_9$) seguindo o método Pechini. Os resultados apresentados pelas analises de DRX e EDS mostraram que este método foi altamente eficaz para produção de materiais com alto nível de pureza e cristalinidade. Até o momento, não foram encontrados relatos na literatura sobre a obtenção da perovskita do tipo $CeNb_3O_9$ através dessa metodologia, nem com formação da estrutura deseja em temperaturas iguais ou inferiores a 1000 °C, indicando que a metodologia utilizada permite obter materiais com menor gasto energético. Ficou evidente que a formação da perovskita depende não somente de seu método de preparo, mas também da temperatura e da concentração dos metais utilizados.

Os resultados obtidos pelas análises de Raman e FT-IR permitiram identificar em quais temperaturas as perovskitas foram formadas; para os catalisadores a base de magnésio e nióbio a formação se deu a partir de 800 °C, já para os materiais a base de cério e nióbio a formação da estrutura de sua respectiva perovskita se deu somente em 1000 °C.

Os espectros de refletância difusa demonstraram os valores das enegias de *band gap*, mostrando a relação com a ordem/desordem estrutural para cada perovskita.

Por meio das análises de fisissorção de nitrogênio verificou-se que os materiais apresentaram áreas específicas baixas, principalmente quando foram calcinadas em temperaturas acima de 900 °C, comportamento característico deste tipo de material. Por MEV, as micrografias obtidas para os materiais CN# e MN# permitiram constatar que os materiais estão na forma de cristais heterogêneos e irregulares e conforme a temperatura é aumentada eles se tornam menores e tendem à homogeneidade.

A metodologia de titulação direta permitiu quantificar a acidez para cada sólido, porém não foi possível verificar uma relação direta entre a concentração de sítios ácidos e o comportamento catalítico desses materiais.

Todos os catalisadores inclusive os que não formaram a estrutura da perovskita (MN#600, CN#600 e CN#800) foram avaliados frente a sua capacidade catalítica na oxidação da anilina em fase líquida. Através dos resultados obtidos e das caracterizações foi possível comprovar que eles apresentam propriedades texturiais e catalíticas bastante interessantes. A atividade e seletividade catalíticas variaram em função do tipo de catalisador utilizado, do tempo de reação, concentração de peróxido de hidrogênio e tipo de solvente.

Os catalisadores apresentaram propriedades diferentes, como área superficial específica, acidez, estequiometria, energia de *band gap* e cristalinidade devido às variáveis do processo, a temperatura de calcinação e tipo de material. Esses parâmetros influenciaram diretamente nos resultados das reações catalíticas e a afinidade com o solvente.

Os resultados obtidos pela avaliação catalítica permitiram verificar que todos os catalisadores apresentaram alto desempenho para o consumo da anilina, com conversões de até 100 % e seletividade a azoxibenzeno de 93 %. O azoxibenzeno é um composto interessate, pois pode ser empregado como corante, agente redutor, estabilizadores químicos, inibidores de polimerização, medicamentos e como cristal líquido para dispositivos eletrônicos.

Ficou evidente que a reação de oxidação da anilina depende, também, do tipo de solvente empregado. Os catalisadores MN#, embora apresentassem maiores conversões em acetona e etanol, tiveram baixa seletividade, indicando que o melhor desempenho para esses catalisadores foi em acetonitrila, comportamento contrário foi visto para os catalisadores CN# os quais atingiram elevadas conversões para todos os solventes, com melhor rendimento ao azoxibenzeno em acetona e etanol.

Diante dos resultados obtidos para esses materiais é possível concluir que todos os materiais à base de cério-nióbio (CN#), magnésio-nióbio (MN#) são promissores para a utilização na reação de oxidação da anilina em fase líquida, em condições brandas de temperatura e pressão.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando os resultados obtidos neste trabalho, sugere-se:

- Estudar profundamente as propriedades dos catalisadores quanto à acidez e sua relação com a reação de oxidação da anilina, sendo necessária uma análise de dessorção a temperatura programa com amônia.
- Realizar um estudo cinético da reação de oxidação da anilina, a fim de avaliar o tempo ótimo de reação para se obter altas conversões.
- Avaliar o mecanismo desta reação, para verificar a possibilidade de caminhos reversíveis.
- Avaliar a afinidade dos catalisadores em outros tipos de solvente.
- Avaliar a relação da variação da quantidade de catalisador por quantidade de anilina na reação.
- Avaliar os catalisadores CN# com quantidades menores que 0,25 mL de agente oxidante, pois os mesmo já apresentaram conversões altas nesta quantidade.
- Avaliar a influência da temperatura na reação.
- Avaliar a vida útil dos catalisadores.

8. REFERÊNCIAS

ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras-raras**. 1 ed. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994. 212 p.

ACHARYYA, S. S.; GHOSH, S.; BAL, R. Catalytic oxidation of aniline to azoxybenzene over $CuCr_2O_4$ 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.

AMARAL, D. **Otimização das condições de síntese de amostras cerâmicas do composto YBa2Cu3O7-*ε*- através do método Pechini.** 2007. 102 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho", Bauru, 2007.

ALMERINDO, G. I. **Preparação e caracterização de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel etílico.** 2010. 141 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, programa de pós-graduação em química, Santa Catarina, 2010.

ANDRADE, R. H. P.; **Terras raras**. Sumário Mineral do Departamento Nacional de Produção de Minério, 2014. Disponível em:< http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/terras-raras-sumario-mineral-2014> Acesso em 08 set. 2017.

ATKINS, P.; JONES, L. Pincipios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Tradução Ricardo Bicca de Alencastro. 3. ed. Porto Alegre: **Bookman**, 2006.

BARBOSA, D. A. B. **Síntese e caracterização vibracional de Perovskitas complexas com estequiometria $A(Ni_{1/3}B''_{2/3})O_3$ com A = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}; e B" = Nb^{5+}, Ta^{5+}.** 2011. Dissertação (Mestrado) – Universidade do Maranhão, Programa de Pós Graduação em Física, São Luiz, 2011.

BECKER, A. R.; STERNSON, L. A. General catalyzed condensation of nitrosobenzeno and phenylhydroxylamine in aqueous solution. **Journal of Organic Chemistry**, v. 45, p. 1708-1710, out. 1979.

BELLIDO, J. D. A**. Estudo de catalisadores de níquel suportados em ZrO_2 modificados aplicados em reações de reforma.** Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

BLASER, H. A Golden Boost to an Old Reaction. **Science**, v.313, p. 312-313, jul. 2006

BRILLAS, E.; MUR, E.; SAULEDA, R.; SÀNCHEZ, L.; PERAL, J.; DOMÈNECH, X.; CASADO, J. Aniline mineralization by AOP's: anodic, oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-fenton processes. **Applied Catalysis**, v. 16, p. 31-42, 1998.

BOND, G. C. Heterogeneous Catalysis: **Principles and applications**, 2 ed., Oxford, Clarendon Press, 1987.

CAMARGO, E. R.; LEITE, E.; LONGO, E. Synthesis of ultra-fine columbite poder $MgNb_2O_6$ by polymerized comples method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.17, p. 111–121, ago. 1999.

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.

CONCEIÇÃO, L. **Catodos a base de magnetitas de lantânio dopadas com estrôncio para células a combustível de óxido de sólido: avaliação de metodologia de síntese e caracterização.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do rio de Janeiro, Programa de Pós Graduação em ciências em tecnologia de processos químicos e bioquímicos, Rio de Janeiro, 140 f. 2008.

COSTA, A. C. M.; CORREIA, D. M. B.; **Magnesita**. Departamento Nacional de Produção Mineral - (DNPM), 2008. Disponível em:<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/outras-publicacoes-1/6-4-magnesita> Acesso em: 08 set. 2017.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. 1 ed. São Paulo: Editora Moderna, 1981. 362 p.

DNPM – DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. Anuário Mineral Brasileiro: Principais substâncias metálicas. Brasília, 2016. v. 1.

DNPM – DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. Sumário Mineral. Brasilia, 2015. 146 p. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2015> Acesso em: 08 set. 2017.

DNPM – DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. Sumário Mineral:

Nióbio. Brasilia, 2015. 2 p. Disponivel em: <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/niobio-sumario-mineral-2014/view> Acesso em: 04 maio 2017.

DOGRA, E.; JUNQUEIRA, A. C. Characterizing transition metal perovskites with PAC spectroscopy. **Indian Journal of Engineering & Materials Sciences**, v.10, p. 403-412. 2003.

DURAN, P.; TARTAJ, J.; CAPEL, F.; MOURE, C. Formation, sintering and thermal expansion behaviour of Sr- and Mg-doped LaCrO3 as SOFC interconnector prepared by the ethylene glycol polymerized complex solution synthesis method. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p.2619–2629, 2004.

ELKHALIFA, E. A.; FRIEDRICH, H. B. Magnesium oxide as a catalyst for the dehydrogenation od n-octane. **Arabian Journal of Chemistry**, out. 2014.

EBISU, S.; SOGABE, T.; HAYASHI, M.; NAGATA, S. Electrical resistitity in carrier-doped RNb_3O_9 (R= La, Ce, Pr and Nd). **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 61, p. 869-874, out. 1999.

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.

FILHO, A. D. **Perovskita de estanato de estrôncio dopada com níquel como catalisador na síntese do bio-óleo.** Dissertação (Mestrado) – Programa de pós-graduação em química da Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa. 76f. 2012.

GANIYU, S. O.; ZHOU, M.;MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: A critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 235, p. 103-129, 2018.

GARCÍA, A.; GARCÍA, L. V.; GOLDWASSER, M.; LÓPEZ, C. M. Estructura metálica de catalizadores baseados em perovskita $L_{1-y}Ce_yCo_{1-x}Fe_xO_3$ em metano reformado con CO_2 y O_2. **Avances en Ciencias e Ingeniería**, v. 2, p. 25-36, 2011.

GEORGI. C, KERN. H. Preparation of zirconium tungstate (ZrW_2O_8) by the amouphous citrate process. **Ceramics Intenational**. 35 (2009) 755-762.

GHOSH, S.; ACHARYYA, S. S.; SASAKI, T.; BAL, R. Room temperature selective oxidation of aniline to azoxibenzene over a silver supported tungsten oxide nanostructured catalyst.**Green Chemistry**, jan. 2015.

GONÇALVES, A. M.; LIMA-CORRÊA, R. A. B.; ASSAF, J. M.; NOGUEIRA, A. R. A.

Lithium and calcium based perovskite type for ethylic transesterification. **Catalysis Today**, v. 279, p. 177-186, Jan. 2017.

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.; GARCÍA, H. Gold-catalyzed synthesis of aromatic azo compounds from anilines and nitroaromatics. **Science**, v. 322, p. 1661-1662, dez. 2008.

HA, M. W.; JUNGW. Y.; LIM, K. T.; LEE, M. S.; HONG, S. S. Photocatalytic decomposition of methyl orange over nanosized perovskite-type oxides under visible light irradiation. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 13, p. 2320-2324, 2013.

JAGTAP, N.; RAMASWAMY, V. Oxidation of aniline over titania pillared montmorillonite clays. **Applied Clay Science**, v. 33, p. 89-98, maio 2006.

KATZ, K. C., RUHA, A., CURRY, S. C. Aniline and methanol toxicity after shoe dye ingestion, **The Journal of Emergency Medicine,** v. 27, pp. 367-369, 2004.

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.

LIDA, H.; FUKASAWA, K.; SEKINE, D.; IGARASHI, A. Supported fluoro-perovskite catalysis for bio-diesel fuel production from waste and non-edible oils. **Fuel Processing Technology**, v. 163, p.16-19, 2017.

LIMA, R. K. C. **Perovskitas contendo lantânio, ferro e cobalto – melhoramento de propriedades texturais via síntese por nanomoldagem e avaliação com catalisadores na redução de NO com CO.** Tese (Doutorado) – Programa de Pós Graduação em engenharia química. São Carlos. 134 f. 2008.

LIU, Y.; YANG, Z.; YU, 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, jan. 2011.

MARCHETTI, L.; FORNI, L. Catalytic combustion of methane over perovskites. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 15, p. 179-187, mar. 1998.

MARTINS, T. S.; HEWER, T. L. R. FREIRE, R. S. Cério: Propriedades, aplicações tecnológicas e ambientais. **Química Nova**, v. 30, No. 08, p. 2001-2008, mar. 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.

MENDES, S. B. **Síntese e Caracterização so $Sr_{1-x}La_xSnO_3$**. Dissertação (Mestrado) do Programa de Pós Graduação em química da Universidade Federal de Goias. Catalão. 74f. 2013.

MERINO, N. A.; BARBERO, B. P.; RUIZ, P.; CADÚS, L. E. Synthesis, characterisation, catalytic activity and structural stability of $LaCo_{1-y}Fe_yO_{3\pm\lambda}$ perovskite catalysts for combustion of ethanol and propane. **Journal of Catalysis**, v. 240, p. 245-257, 2006.

MISHRA, A.; PRASAD, R. Effect of Preparation method and calcination temperature on $LaCoO_3$ perovskite catalyst dor diesel soot oxidation. **Canadian Chemical Transactions**, v. 3, p. 95-107, mar. 2015.

MOREIRA, F. C., BOAVENTURA, R. A. R., BRILLAS, E., VILAR, V. J. P. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, pp. 217-261, 2017.

MOREIRA, M. L. **Titanatos de Alcalinos Terrosos: a ordem associada à desordem**. Tese (Doutorado) Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2010.

NASCIMENTO, M. R. **Síntese e caracterização catalítica do sistema $Sr_{1-x}Ni_xSnO_3$**. Tese (Doutorado) – Programa de Pós graduação em Química da Universidade Federal de Paraíba. João Pessoa, 148f. 2007.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M.Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. **ChemRev**, v. 99, p. 3603-3624, dez. 1999.

OLIVEIRA, A. C; RAMALHO, T. C; SOUZA, F. G; GONÇALVES, M; OLIVEIRA, D. Q. L; PEREIRA, M. C; FABRIS, JD. 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, set. 2008.

OLIVEIRA, J. S; DRUMM, F. C; MAZUTTI, M. A; FOLETTO, E. L; JAHN, S. L.

Preparação do sistema Fe_2O_3/ZSM-5 para uso como catalisador na reação foto-fenton. **Scielo**. v. 62, p. 281-287, 2016

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.

PEREIRA JÚNIOR, R. F. Nióbio. 2010. Disponivel em:<https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3976> Acesso em: 23 abr. 2017

POPA, M.; KAKIHANA, M. Syntesis of lanthanum cobaltite ($LaCoO_3$) by the polymerizable complex route.**Solid State Ionics**, v. 151, p. 251-257, 2002.

PORTA, P.; ROSSI, S.; FATICANTI, M.; MINELLI, G.; PETTITI, I.; LISI, LUCIANA.; TURCO, M. Structural, magnetic, and morphological properties of $LaMn_{1-x}Cu_xO_3$ and $LaCO_{1-x}Cu_xO_3$ solid solutions with large surfasse area. **Journal of Solid state Chemistry**, v. 146, p. 291-304, 1999.

QI-FANG, LU.; SU-WEN, LIU. Synthesis of MgNb2O6 ceramic fibers by electrospinning with sol-gel process. **Chinese Journal of Inorganic Chemistry**, v. 77, p. 2066-2070, jun. 2011.

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 $Ba_{1-2x}Ca_xSr_xTiO3$ (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.

RICKEN, M. NöLTING, J. RIESS, I. Specific heat and phase diagram of nonstoichiometric ceria (CeO_{2-x}). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 54, p. 89-99, ago. 1984.

ROBERTSON, P. K. J. Semiconductor photocatalysis: an environmentally acceptable alternative production technique and effluent treatment process. **Journal of Cleaner Production**. V. 4, p. 203-212, nov. 1996.

RUIZ-TREJO, E. GÓMES-GARCÍA, J. F. Defect Chemistry and Electricial Conductivity in the Mg and Y Doped-CeNb3O9 Perovskite. **ECS Transactions.** 15, p 99-110, 2008.

SANTOS, H; SILVA, L. P. C; PASSOS, F. B. Aplicação de óxidos mistos do tipo perovskitas para obtenção de gás de síntese a partir da conversão do metano. **Revista Virtual de Química**. v. 7, p. 1441-1468, mar. 2015.

SANTOS, L. P. S.; CAMARGO, E. R.; FABRRO, M. T.; LONGO, E.; LEITE, E. R. Wet-chemical synthesis of magnesium niobate nanoparticles powders. **Ceramics International**, v. 33, p. 1205-1209, aug. 2007.

SANTOS, L. P. S.; CAVALCANTE, L. S.; FABRRO, M. T.; BELTRÁN MIR, H.; CORDONCILLO, E.; ANDRÉS, J.; LONGO, E. Structural and optical properties of ZnS/$MgNb_2O_6$ heterostructures. **Superlattices and Microstructures**. V. 79, p. 180-192, 2015.

SCHMAL, M. **Catálise heterogênea.** Rio de Janeiro: Synergia, 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.

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 an electron acceptor. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v. 332, p. 54-59, ago, 2016.

SILVA, C. R. B. **Perovskitas a base de níquel para oxidação parcial do metano**. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do rio de Janeiro, programa de pós-graduação em processos químicos e bioquímicos, Rio de Janeiro, 2010.

SONG, M.; WANG, Y.; GUO, Y.; WANG, L.; ZHAN, W.; GUO, Y. Catalytic wet oxidation of aniline over Ru catalysts supported on a modified TiO_2.**Chinese Journal of Catalysis**, v. 38, p. 1155-1165, mar. 2017.

STUART, B. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. New Jersey: **John Wiley & Sons**, 2004. 204p.

SUNARSO, J; HASHIM, S. S; ZHU, N; ZHOU, W. Perovskite oxides applications in high temperature oxygen separation, solid oxide fuel cell and membrane reactor: A review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 61, p. 57-77, mar. 2017.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados.** Campinas: Universidade Federal de Campinas, 2004.

TUEL, A.; MOUSSA-KHOUZAMI, S.; BEN TAARIT, Y.; NACCACHE, C. Hydroxylation of phenol over TS-1: surface and solvent effects, **Journal of Molecular Catalysis**, 68 (1991) 45–52.

VASALA, S.; KARPPINEN, M. $A_2B_0B_{00}O_6$ Perovskite: Review. **Progress in solid State Chemistry**, v. 43, p. 1-36, set. 2015.

VENTURA, W. M. **Oxidação da aniline em fase líquida para a obtenção de compostos com alto valor agregado promovida por óxidos de cério, nióbio e alumínio.** 2017. 76 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Ouro Preto, programa de pós-graduação em química, Ouro Preto, 2017.

VENTURA, W. M.; BATALHA, D. C.; FARJADO, H. V.; TAYLOR, J. G.; MARINS, 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.

VILLEGAS, A. E. C. **Odenamento Magnético e de Carga nos Compostos $NdNiO_3$ e $EuNiO_3$**. 2006. 135 f. Dissertação (Mestrado) – Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 2011.

WANG, L.; KANG, H.; XUE, D.; LIU, C. Synthesis and characterization of Ba0,5Sr0,5TiO3 nanoparticles. Journal of Crystal Growth, 311, p.605-607, 2009.

WANG, H.; ZHANG, L.; HU, C.; WANG, X.; LYU, L.; SHENG, G. Enhanced degradation of organic pollutants over Cu-doped $LaAlO_3$ perovskite through heterogeneous Fenton-like reactions. **Chemical Engineering Journal**, v. 332, p. 572-581, 2018.

WANG, J.; HSIAO, S. Z.; HUANG, T. J. Study of carbon dioxide reforming of methane over Ni/yttria-doped ceria and effect of thermal treatments of support on the activity behaviors. **Applied Catalysis A: General**, v. 246, p.197-211, 2003.

YANG E. H.; NOH Y. S.; LIM S. S.; AHN B. S.; MOON D. J. The effect of Fe in perovskite catalysts sor steam CO2 reforming of methane. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, v. 16, p. 1938-1940, 2016.

YUE, D.; QIAN, X.; KAN, M.; FANG, M.; JIA, J.; YANG, X, ZHAO, Y. A metal-free visible light active photo-electro-fenton-like cell for organic pollutants degradation. **Applied Catalysis B: Evironmental**, v. 229, p. 211-217, ago. 2018.

YU, A.; WANG, Q.; WANG, J.; CHANG, CHANG´TANG. Rapid synthesis of colloidal silver triangular nanoprisms and their promotion of TiO_2 photocatalysis on methylene blue under visible light. **Catalysis Communications**, v. 90, p. 75-78, 2017.

ZHANG, J.; GAO, X.; DENG, Y.; ZHA, Y.; YUAN, C. Comparison of life cycle environmental impacts of different perovskite solar cell systems. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 166, p. 9-17, 2017.

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, Abr. 2013.

ZIOLEK, M.; SOBCZAK, I.; DECYK, P.; SOBANSKA, K.; PIETRZYK, P.; SOJKA, Z. Search for reactive intermediates in catalytic oxidation with hydrogen peroxide over amorphous niobium(V) and tantalum(V) oxides. Applied Catalysis B: **Environmental**, v. 164, p. 288-296, 2015.

9. APÊNDICE

FIGURA A1- Curva de calibração da anilina.

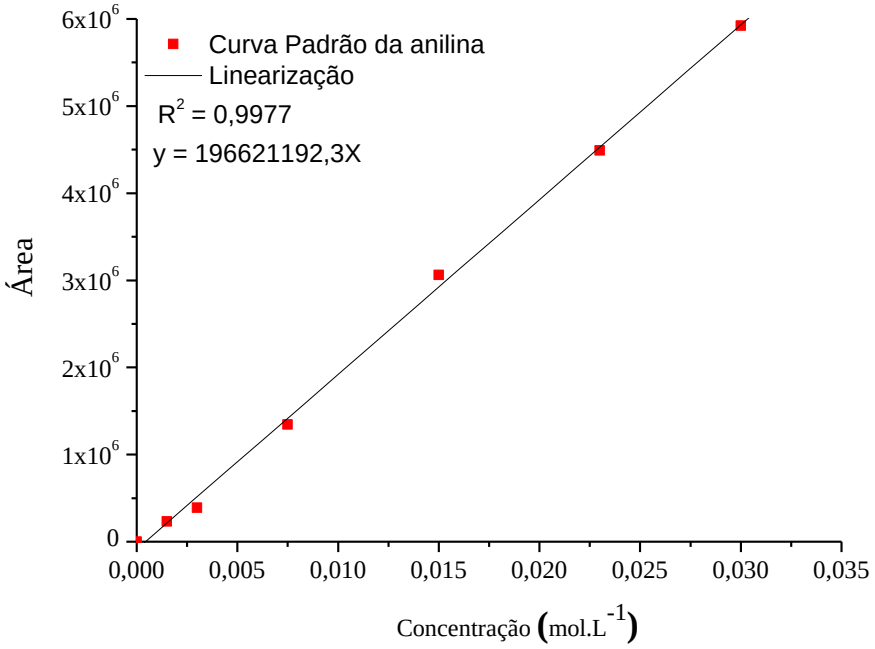


FIGURA A2 - Curva de calibração do nitrobenzeno

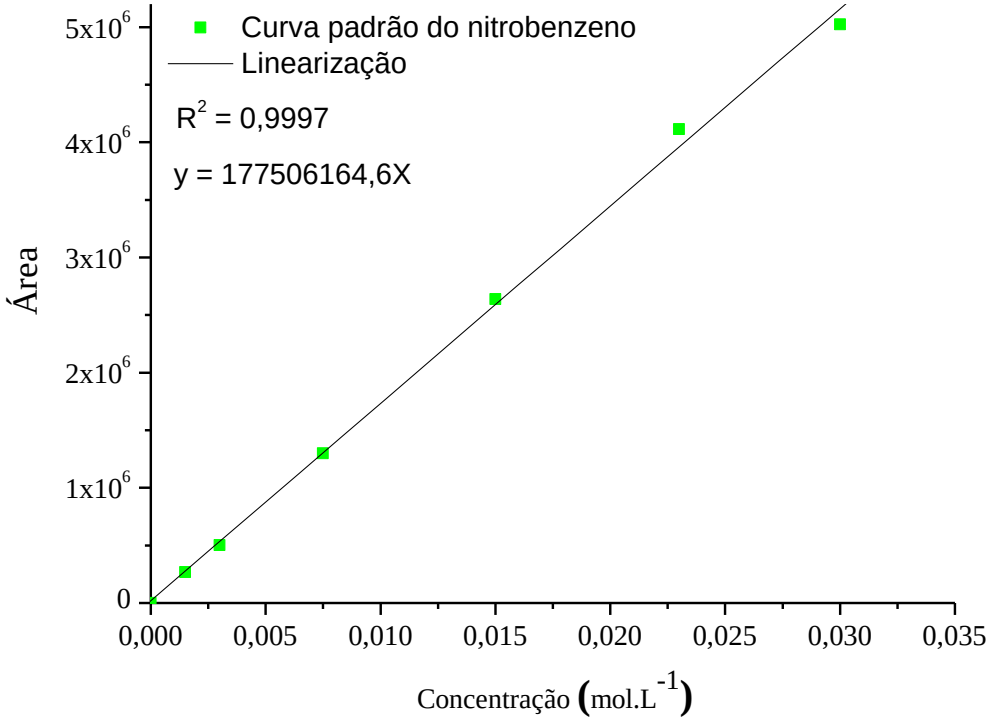


FIGURA A3 - Curva de calibração do nitrosobenzeno.

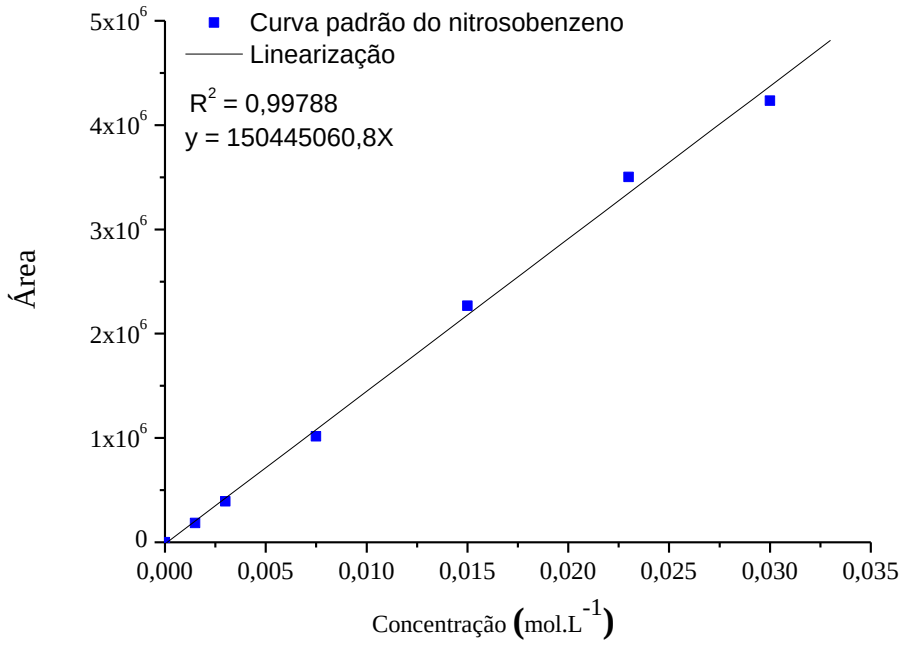


FIGURA A4 - Curva de calibração do azoxibenzeno.

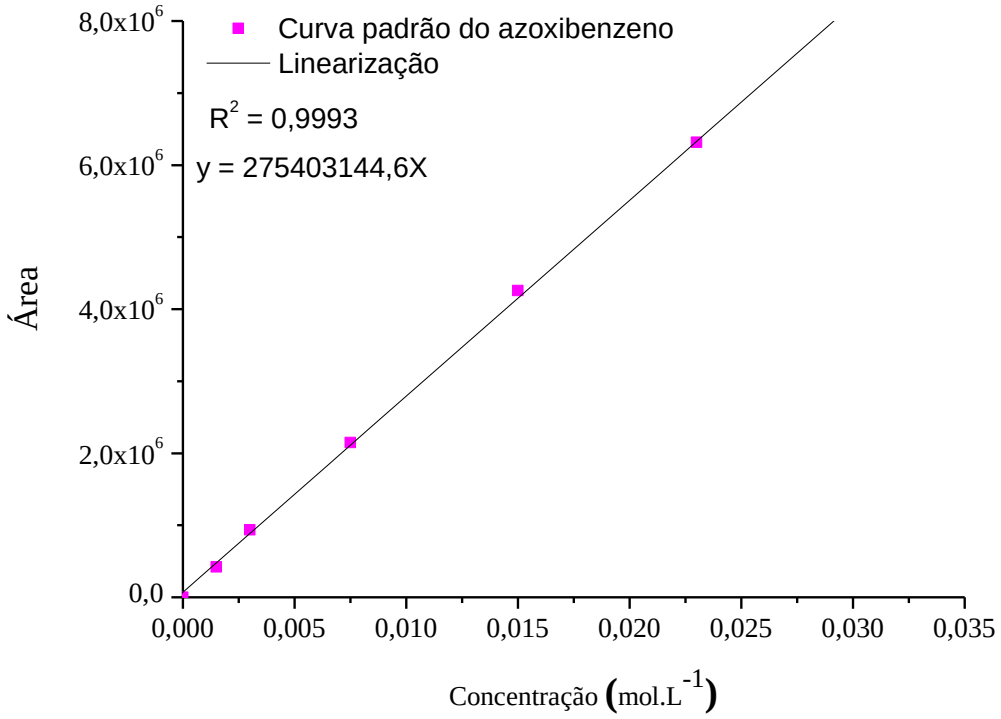


FIGURA A5 - Curva de calibração do azobenzeno.

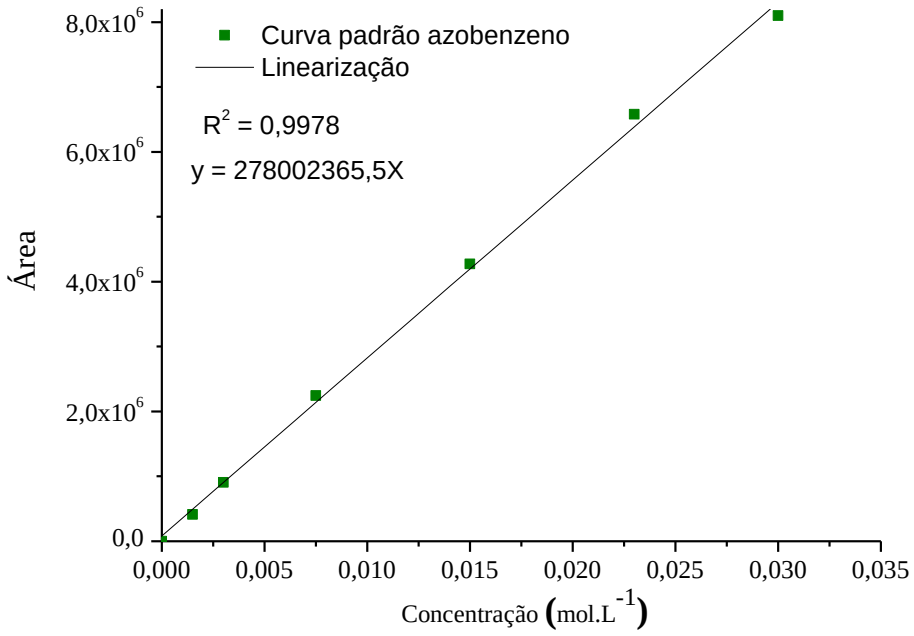


FIGURA A6 - Curva de calibração da fenilhidroxilamina.

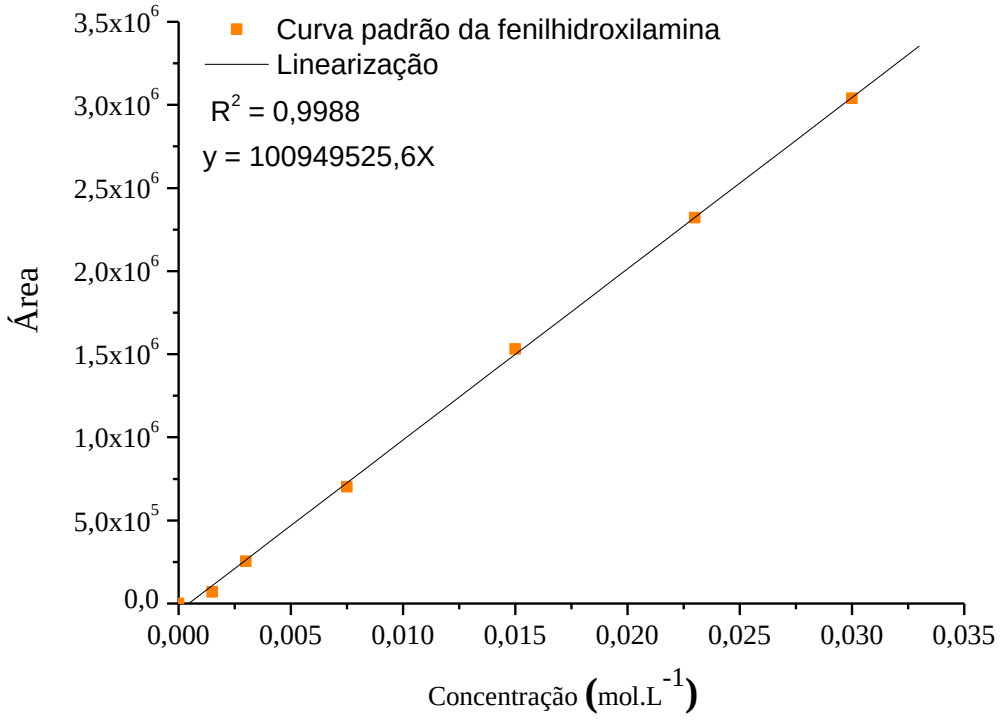


FIGURA A7 - Cromatograma do ensaio catalítico em branco, ou seja, sem catalisador em solvente acetonitrila com 1 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente.

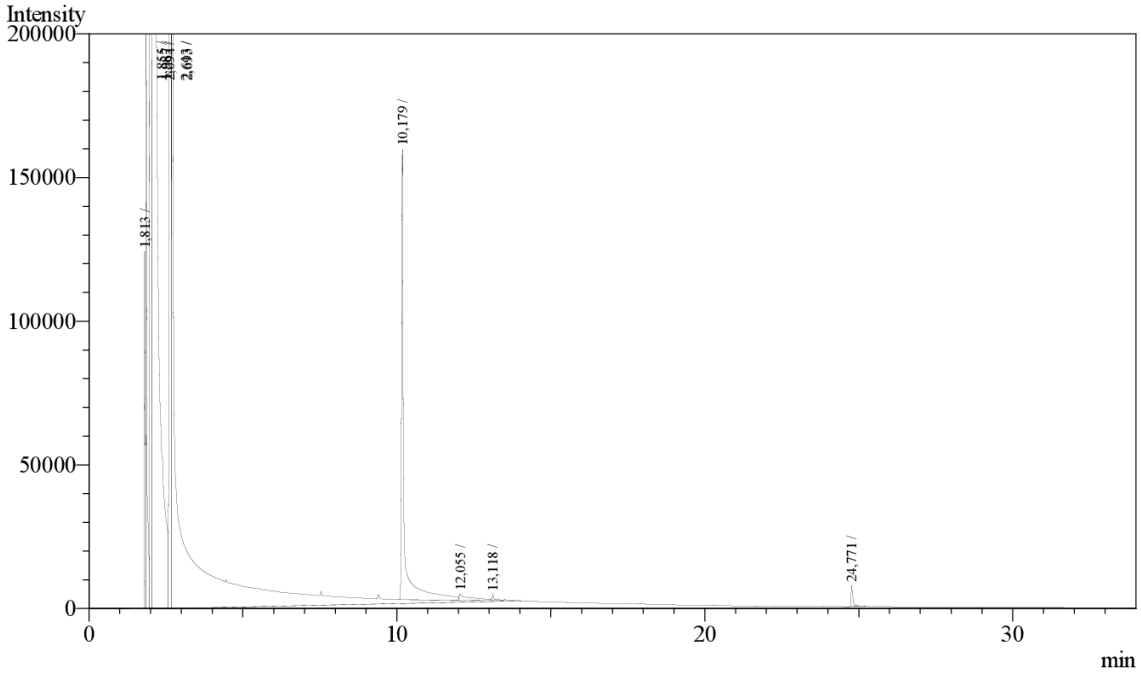


FIGURA A8 - Cromatograma do ensaio catalítico, catalisador CN#600, em solvente acetonitrila com 0,25 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente.

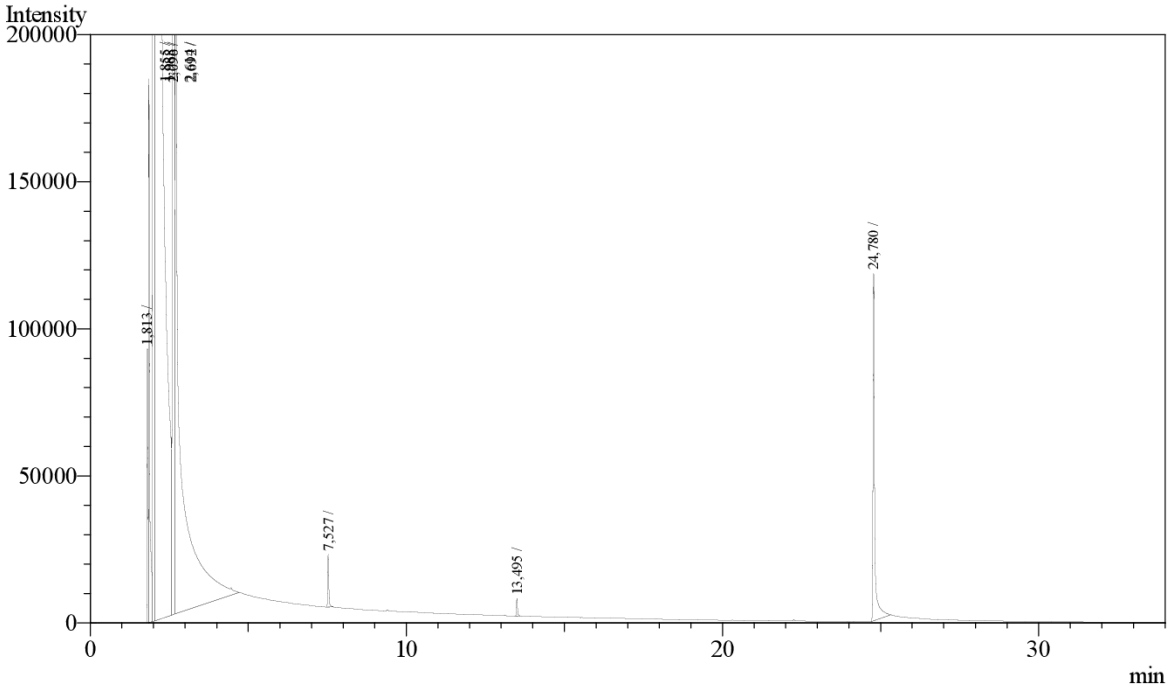


FIGURA A9 - Cromatograma, catalisador CN#800, do ensaio catalítico em solvente acetonitrila com 0,25 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente.

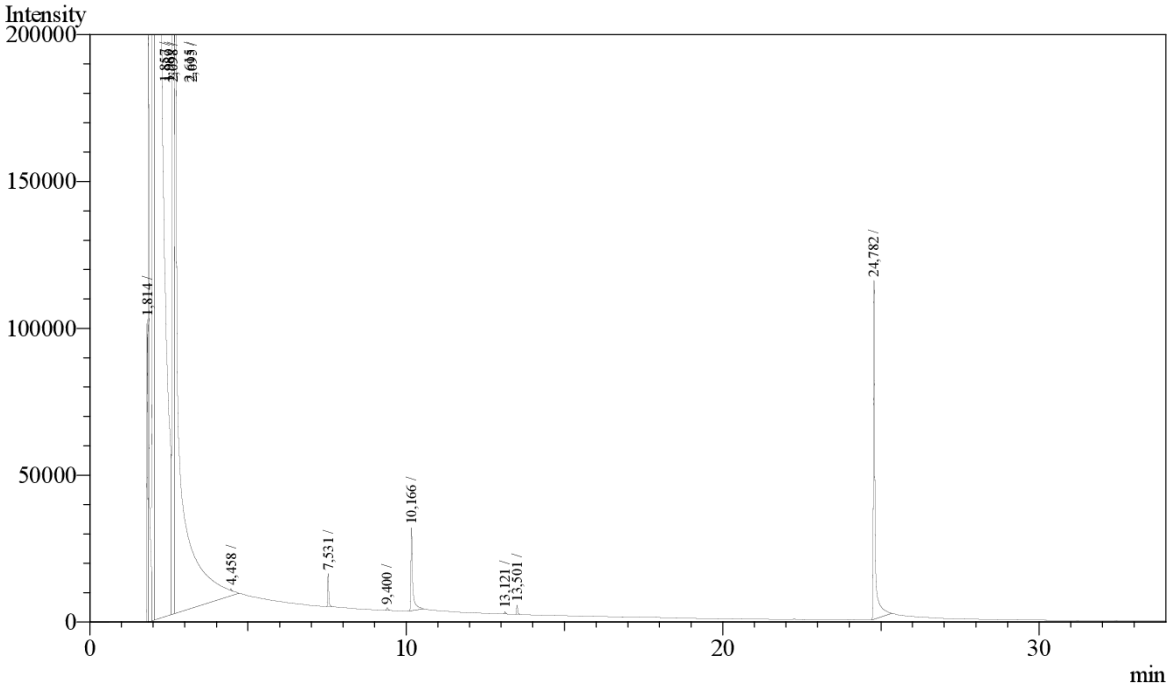


FIGURA A10 - Cromatograma, catalisador CN#1000, do ensaio catalítico em solvente acetonitrila com 0,25 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente.

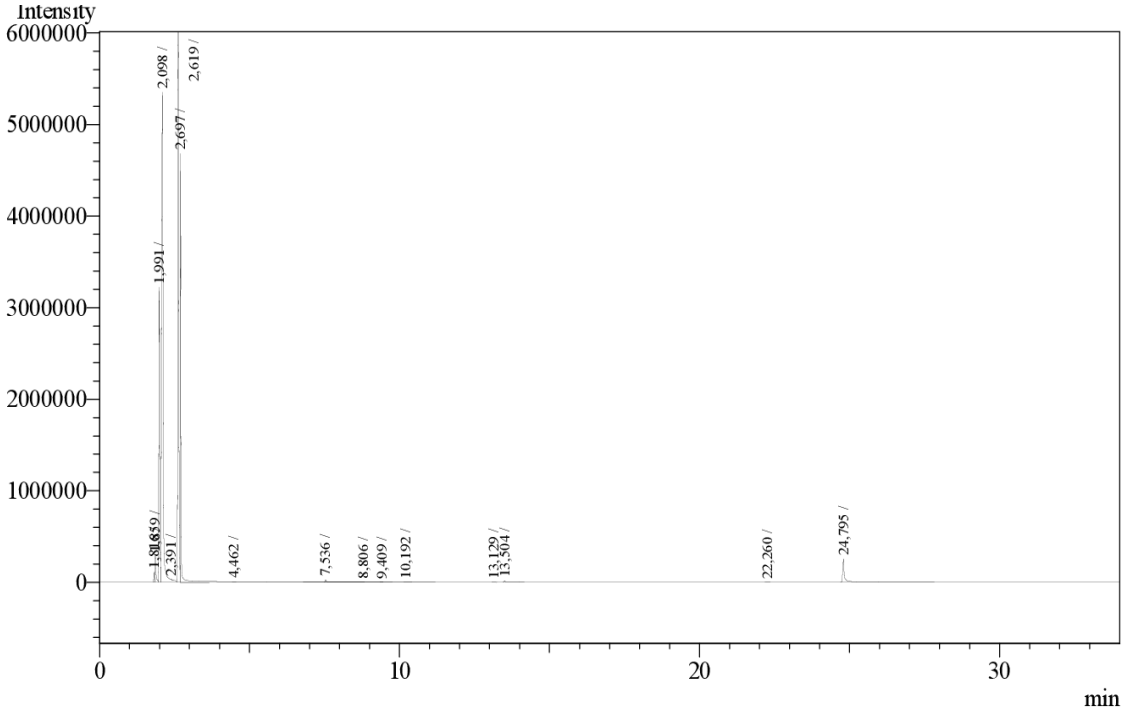


FIGURA A11 - Cromatograma, catalisador CN#600, do ensaio catalítico em solvente acetonitrila com 0,50 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente.

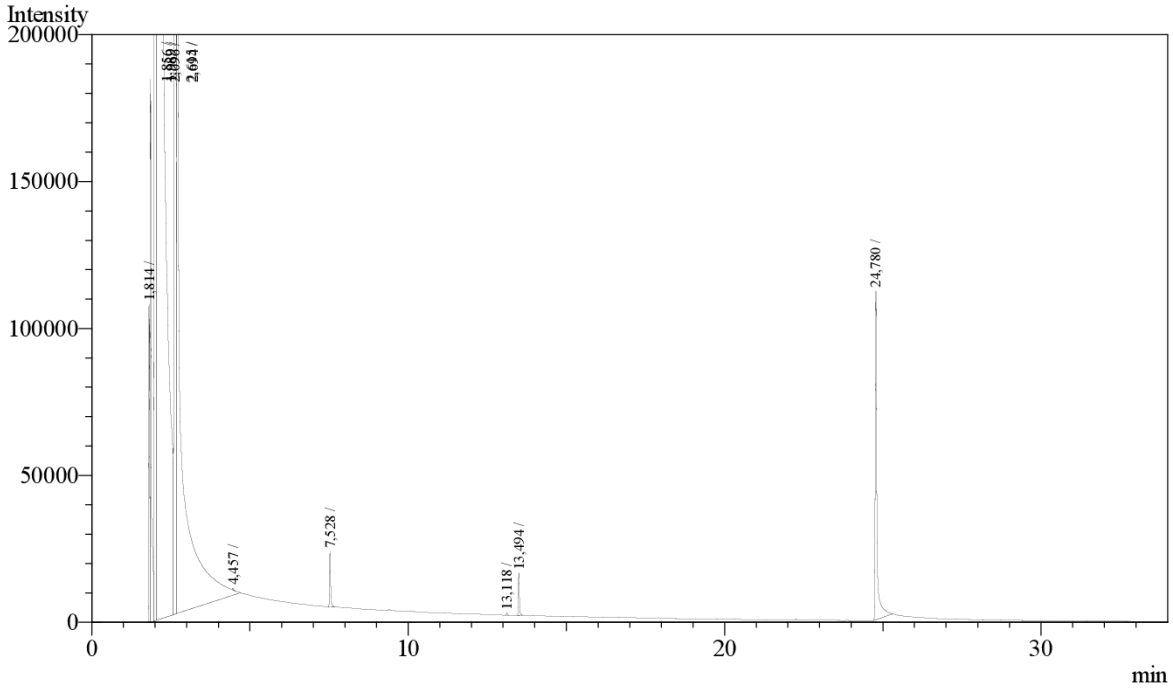


FIGURA A12 - Cromatograma, catalisador CN#800, do ensaio catalítico em solvente acetonitrila com 0,50 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente.

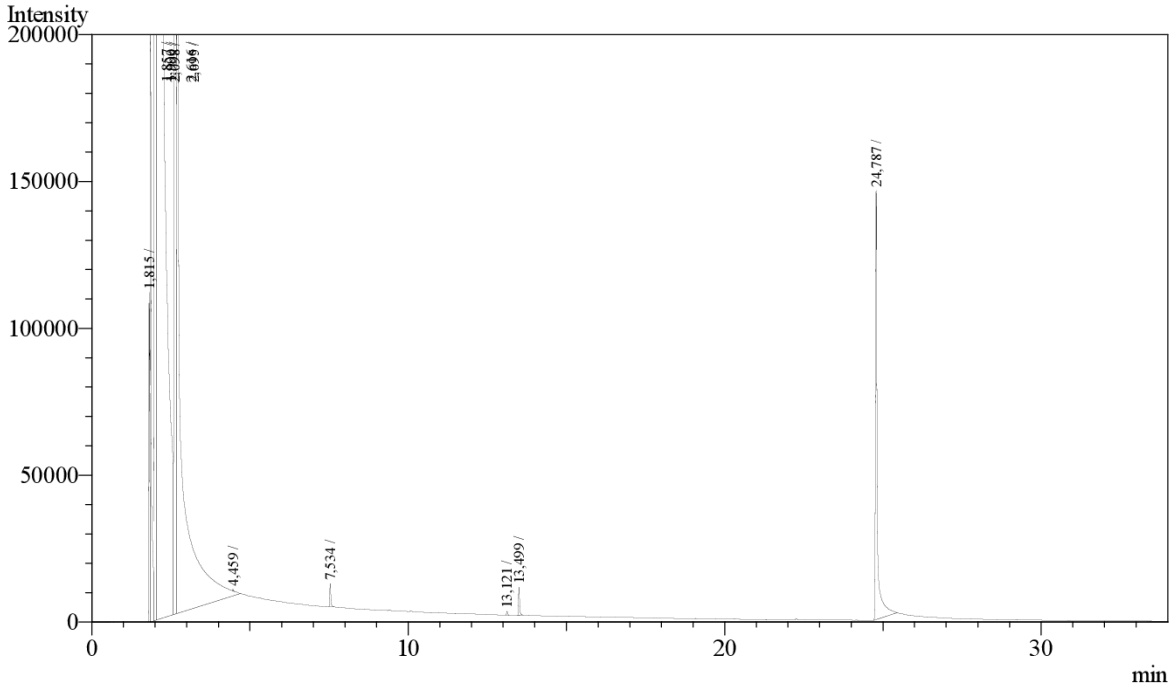


FIGURA A13 - Cromatograma, catalisador CN#1000, do ensaio catalítico em solvente acetonitrila com 0,50 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente.

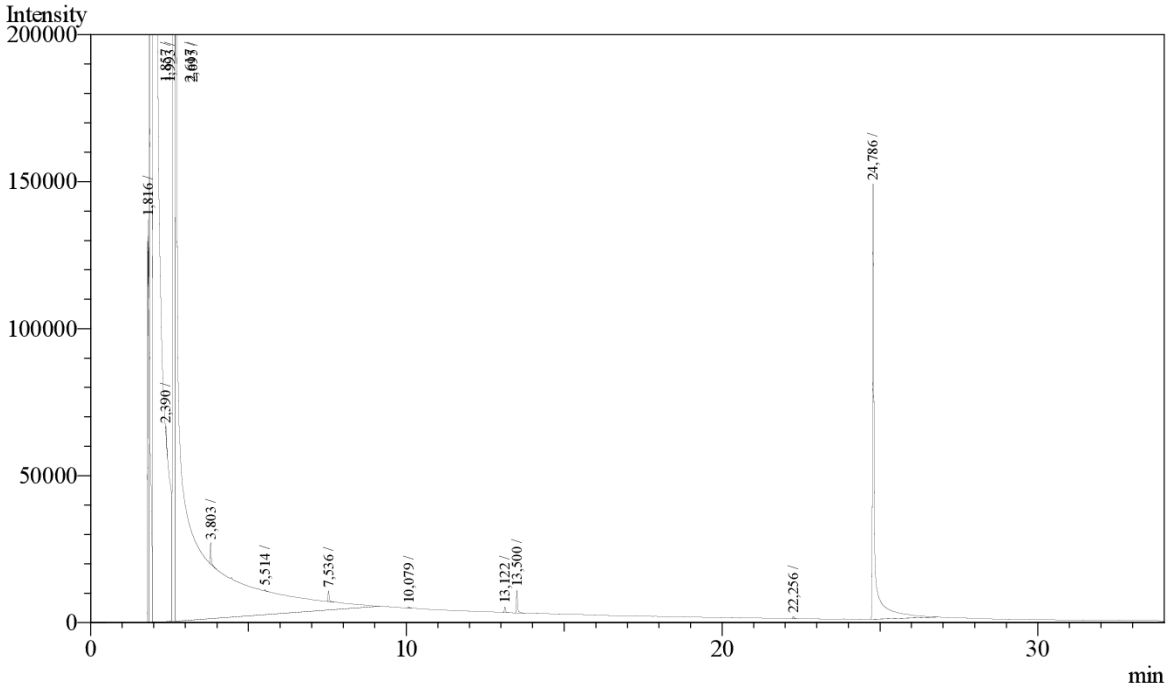


FIGURA A14 - Cromatograma, catalisador CN#600, do ensaio catalítico em solvente acetonitrila com 0,75 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente.

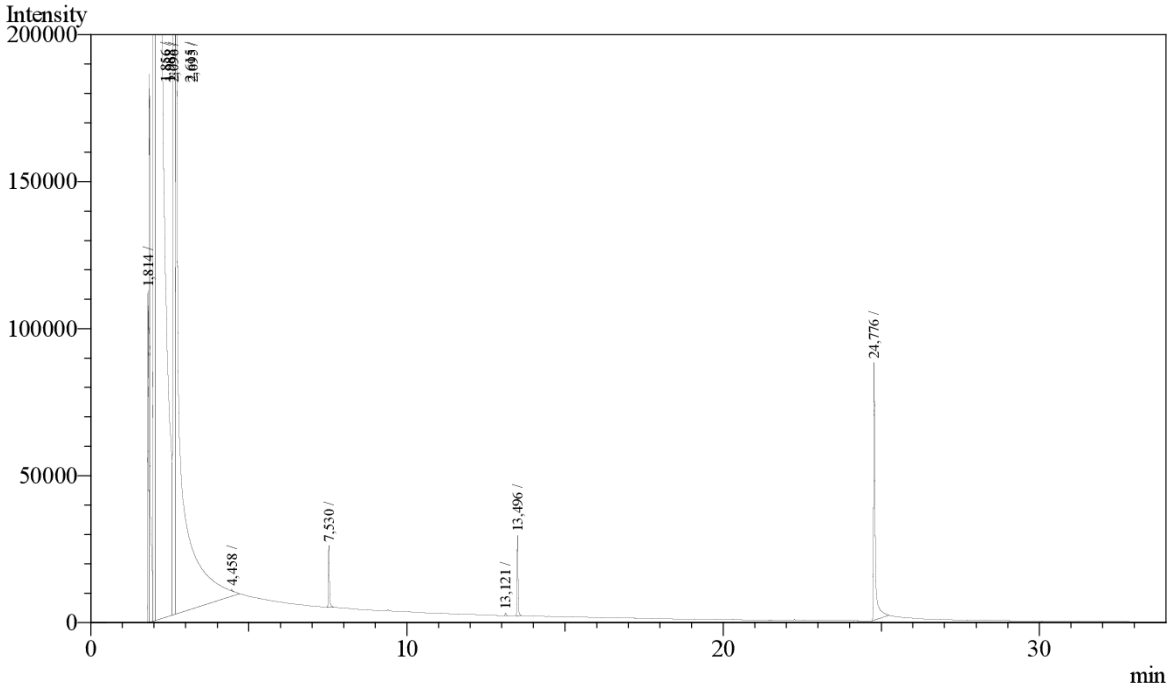


FIGURA A15 - Cromatograma, catalisador CN#800, do ensaio catalítico em solvente acetonitrila com 0,75 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente.

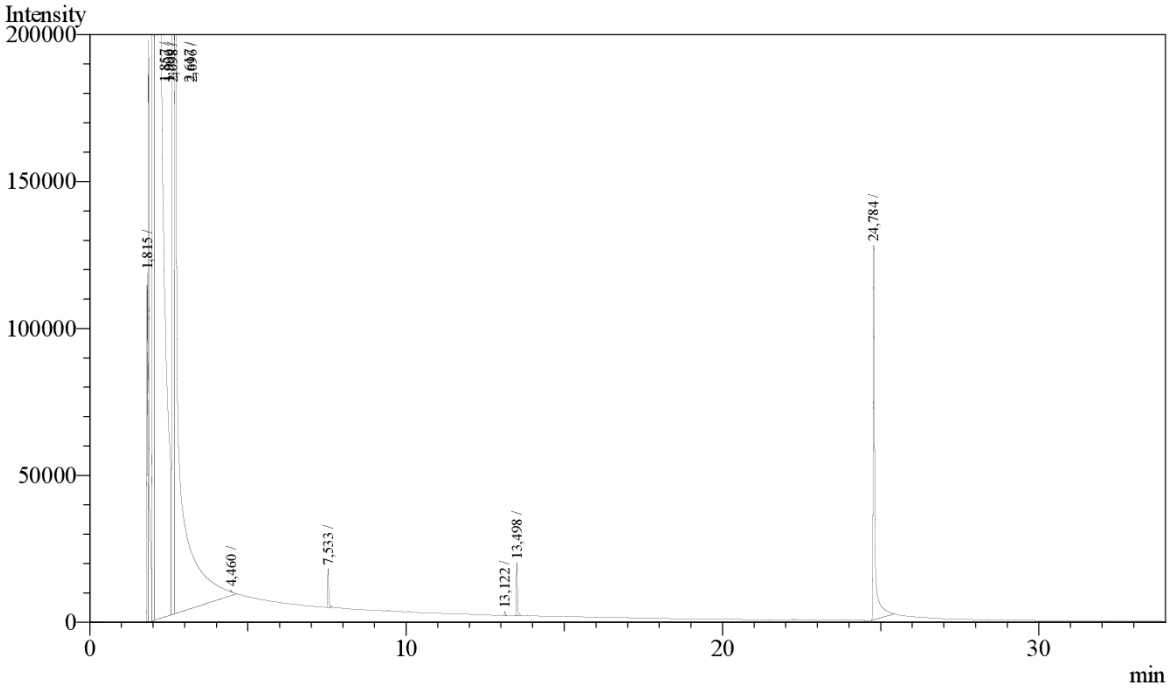


FIGURA A16 - Cromatograma, catalisador CN#1000, do ensaio catalítico em solvente acetonitrila com 0,75 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente.

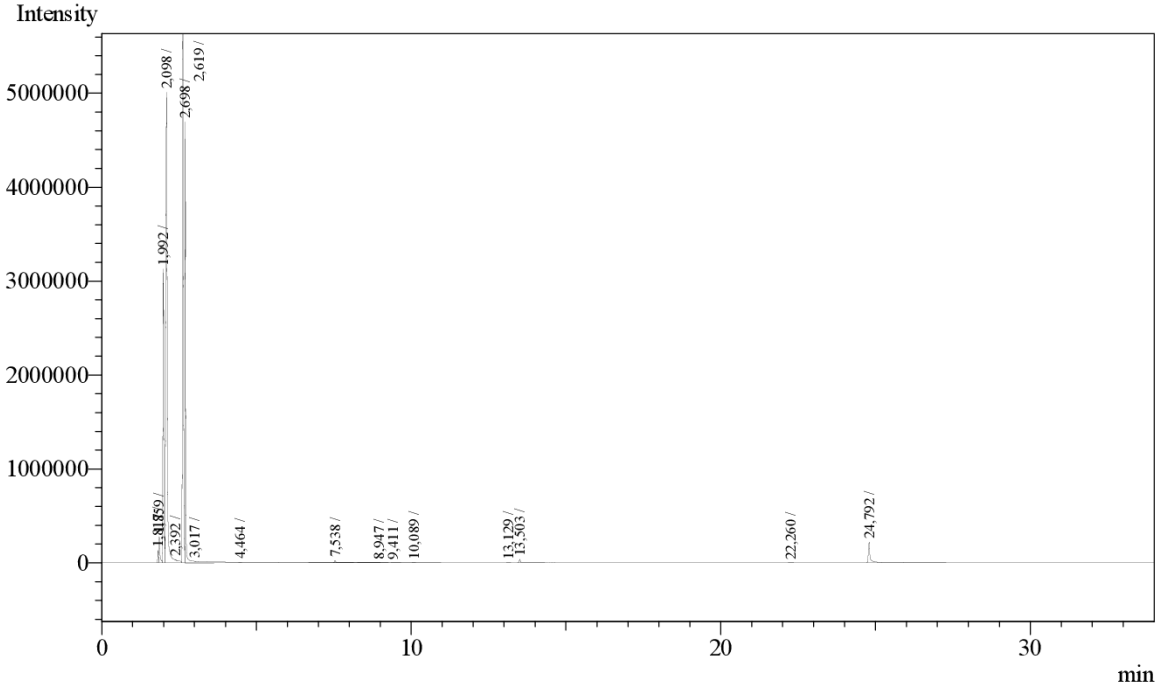


FIGURA A17 - Cromatograma, catalisador CN#600, do ensaio catalítico em solvente acetona com 0,50 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente.

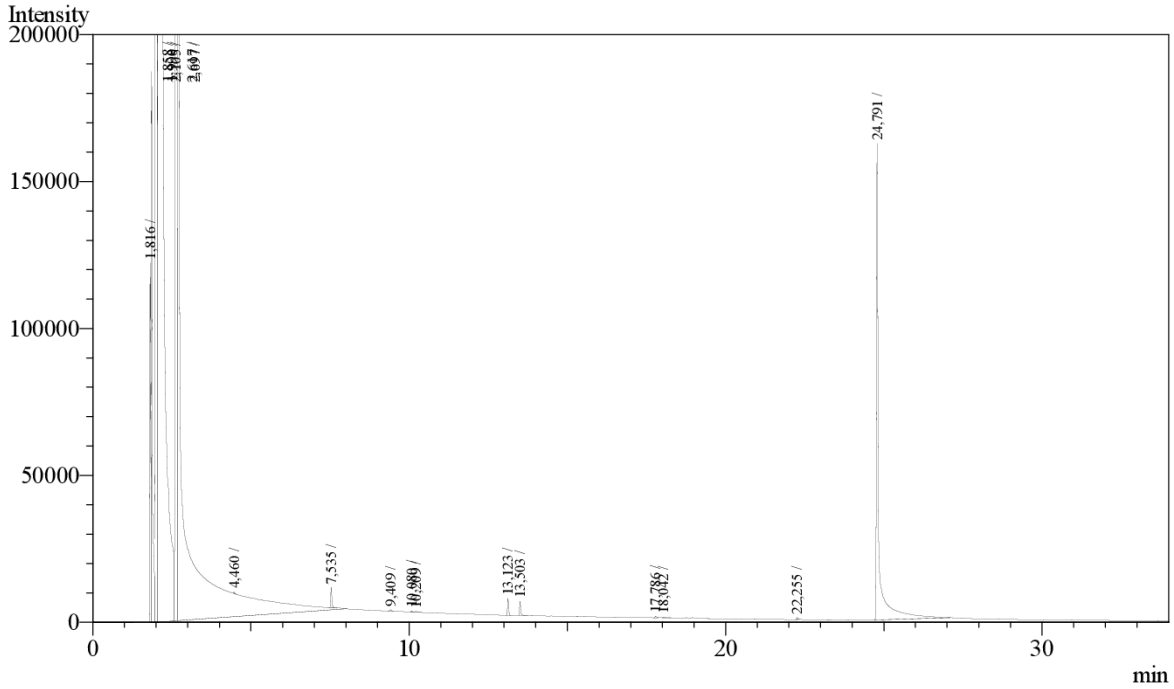


FIGURA A18 - Cromatograma, catalisador CN#800, do ensaio catalítico em solvente acetona com 0,50 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente.

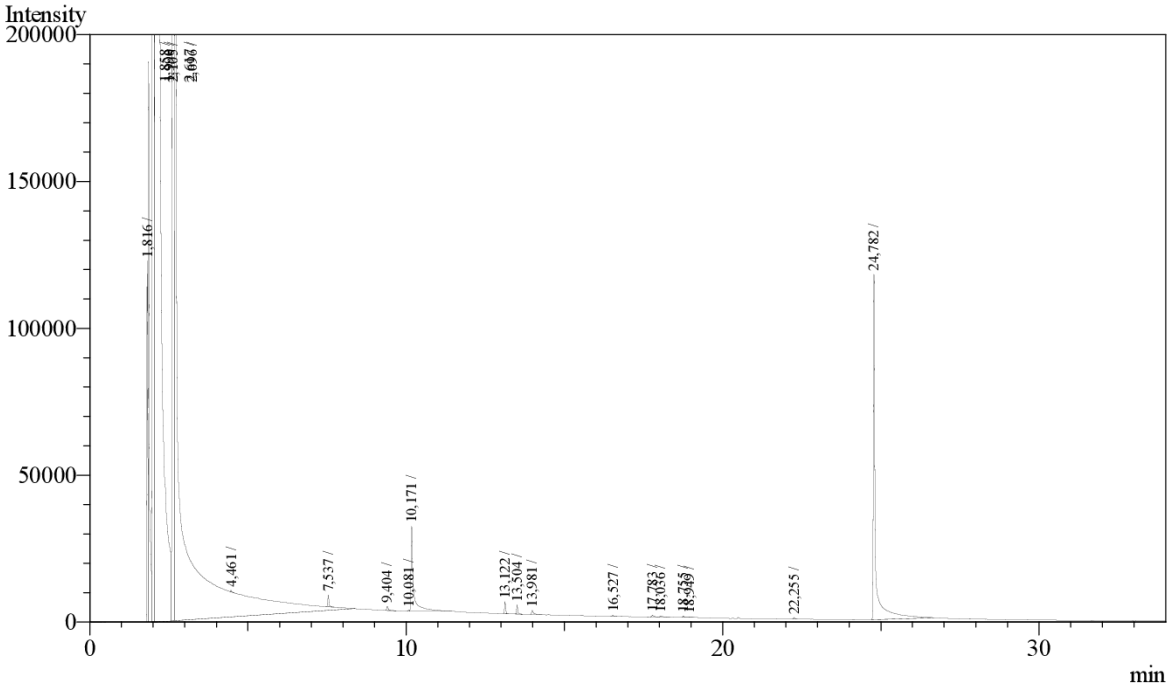


FIGURA A19 - Cromatograma, catalisador CN#1000, do ensaio catalítico em solvente acetona com 0,50 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente.

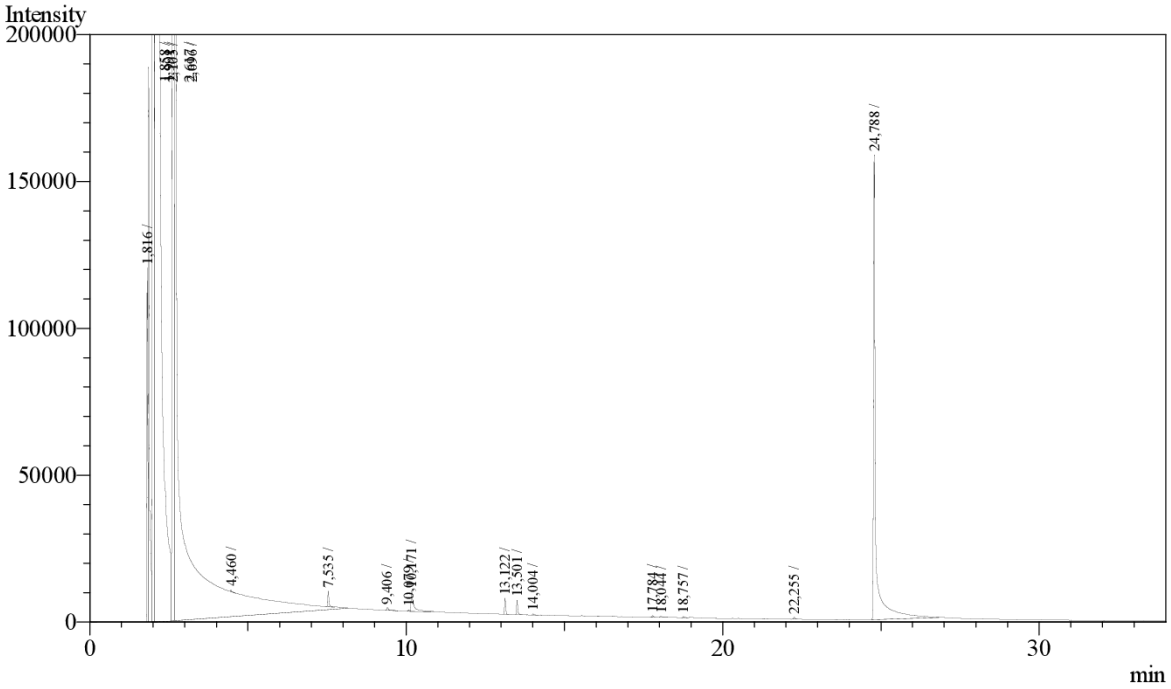


FIGURA A20 - Cromatograma, catalisador CN#600, do ensaio catalítico em solvente etanol com 0,50 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente.

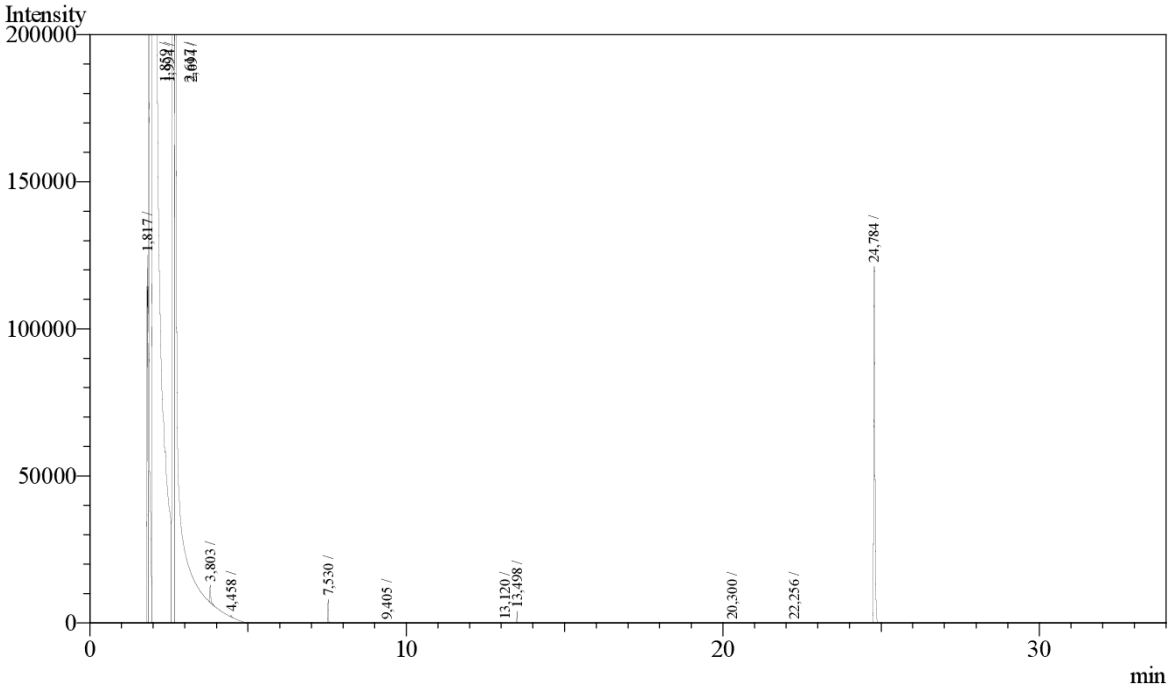


FIGURA A21 - Cromatograma, catalisador CN#800, do ensaio catalítico em solvente etanol com 0,50 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente.

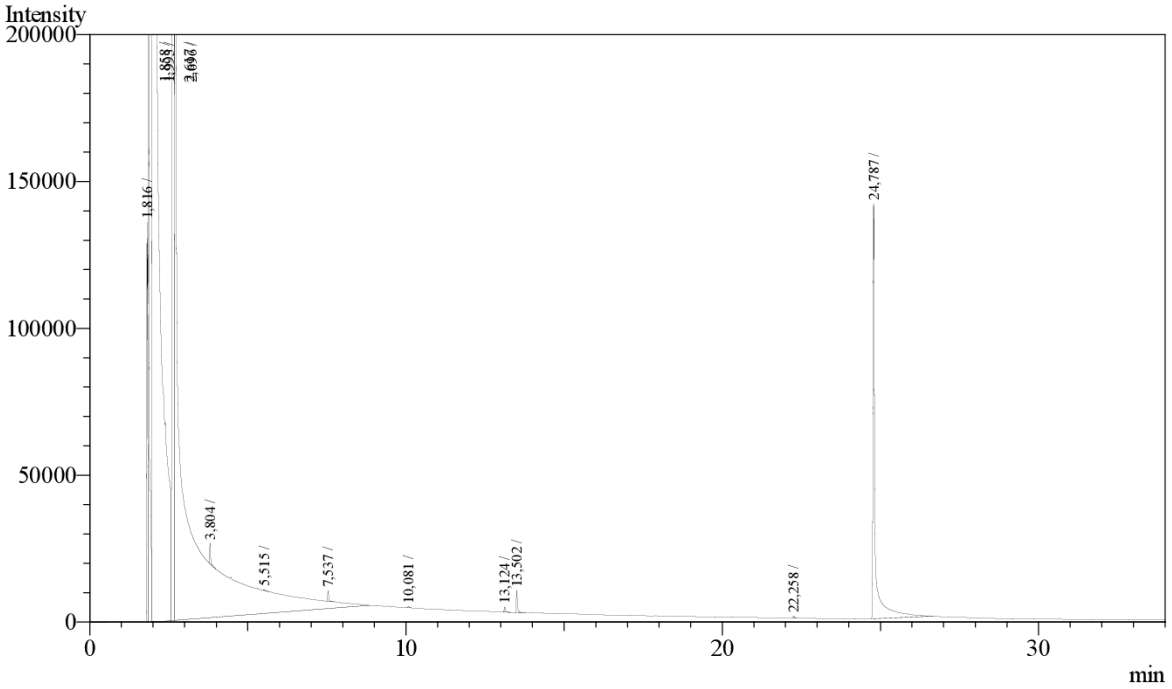


FIGURA A22 - Cromatograma, catalisador CN#1000, do ensaio catalítico em solvente etanol com 0,50 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente.

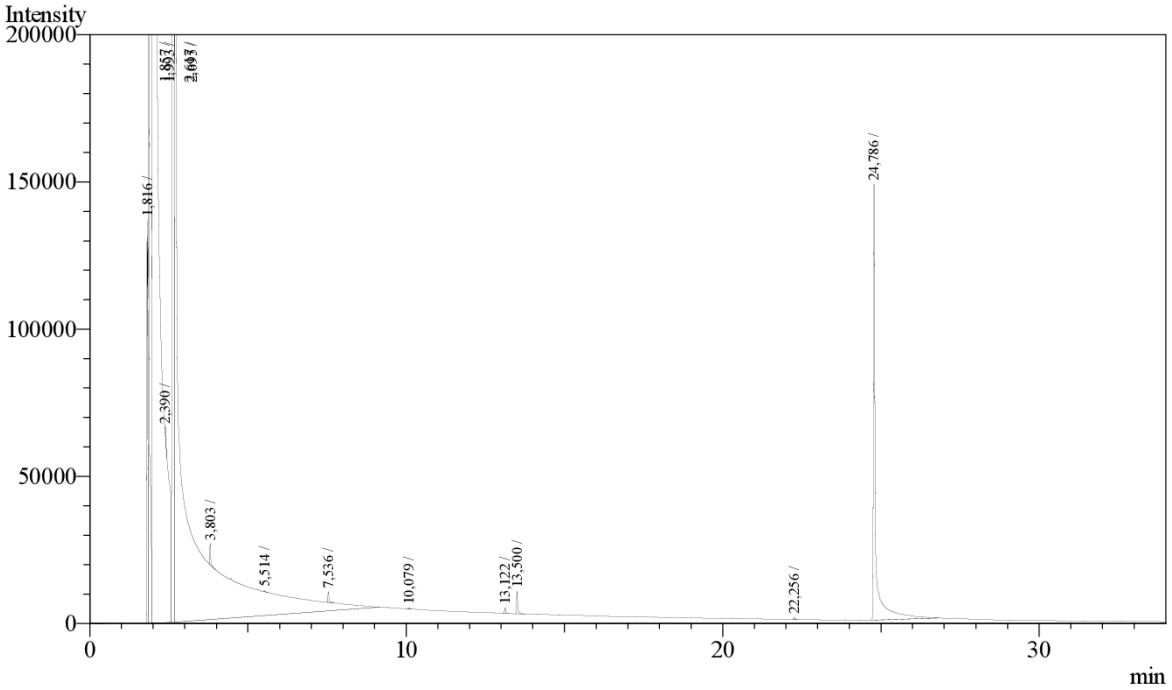


FIGURA A23 - Cromatograma, catalisador MN#600, do ensaio catalítico em solvente acetonitrila com 0,25 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente.

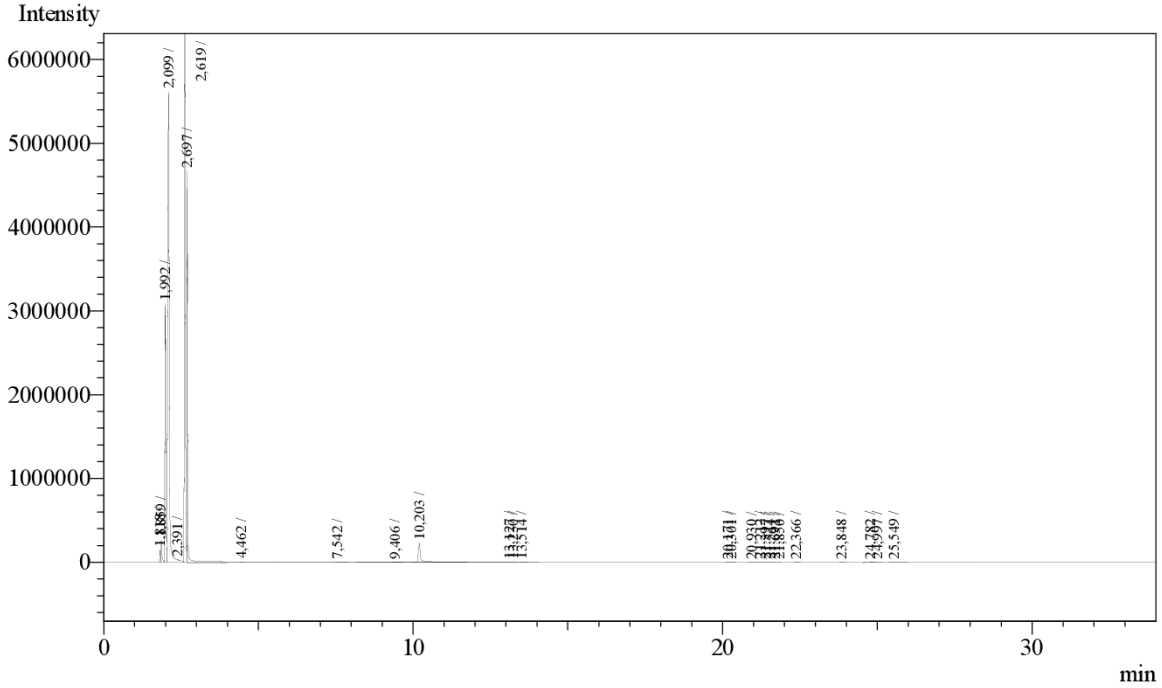


FIGURA A24 - Cromatograma, catalisador MN#800, do ensaio catalítico em solvente acetonitrila com 0,25 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente.

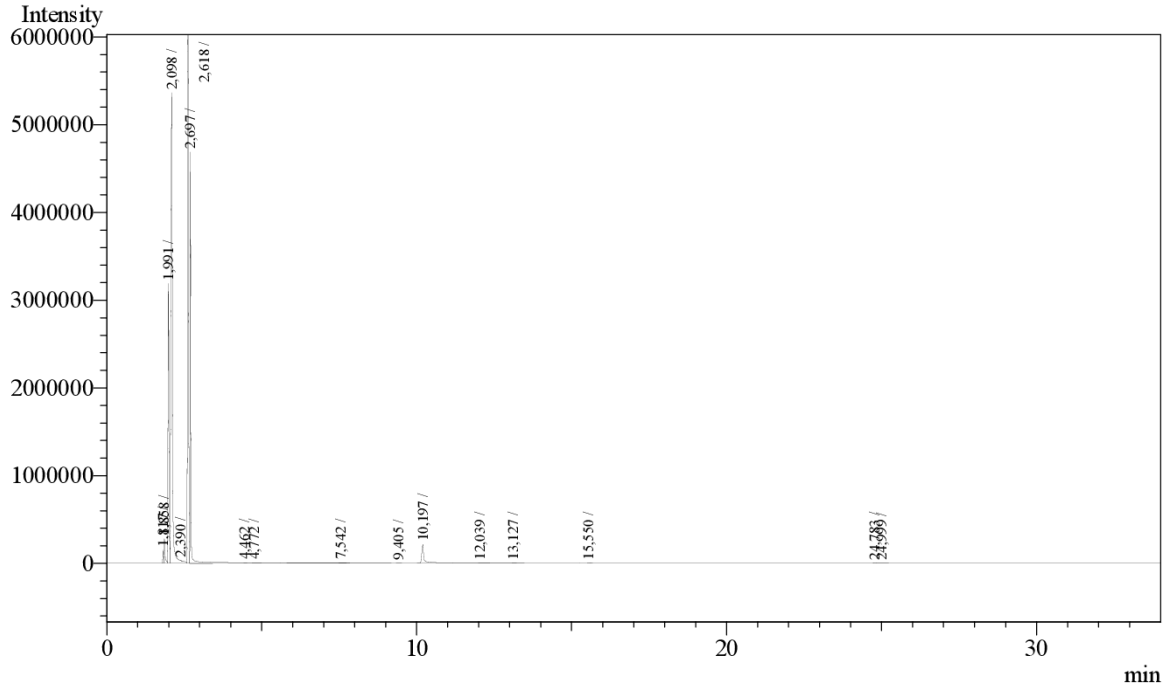


FIGURA A25 - Cromatograma, catalisador MN#900, do ensaio catalítico em solvente acetonitrila com 0,25 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente.

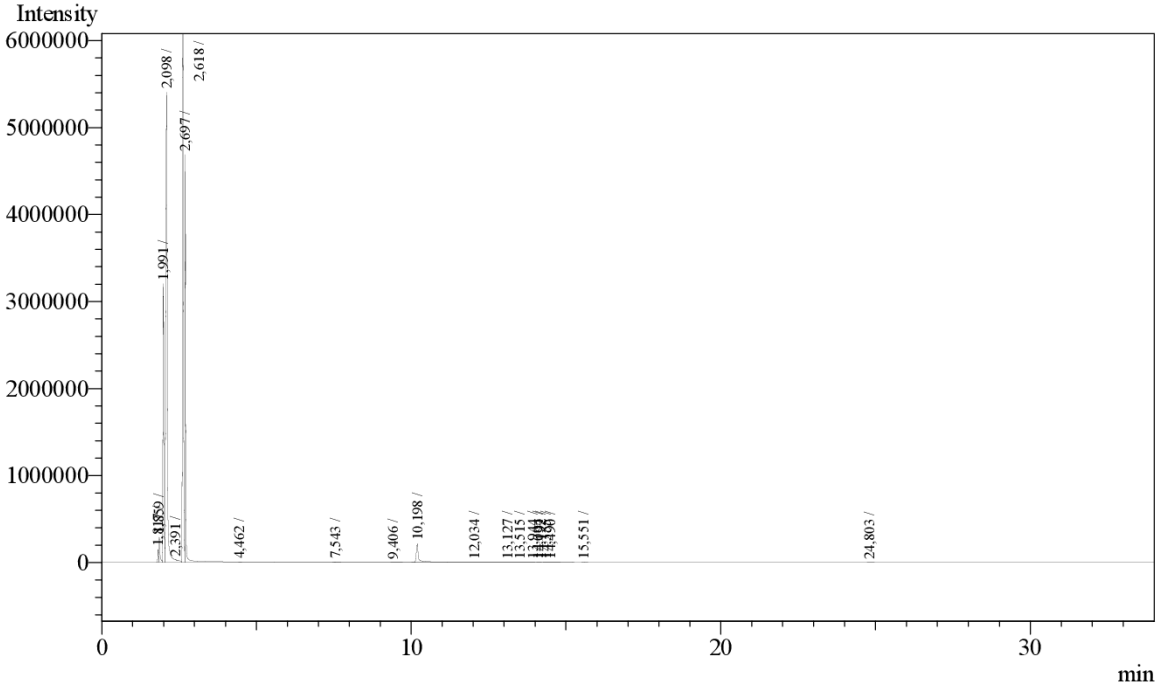


FIGURA A26 - Cromatograma, catalisador MN#600, do ensaio catalítico em solvente acetonitrila com 0,50 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente.

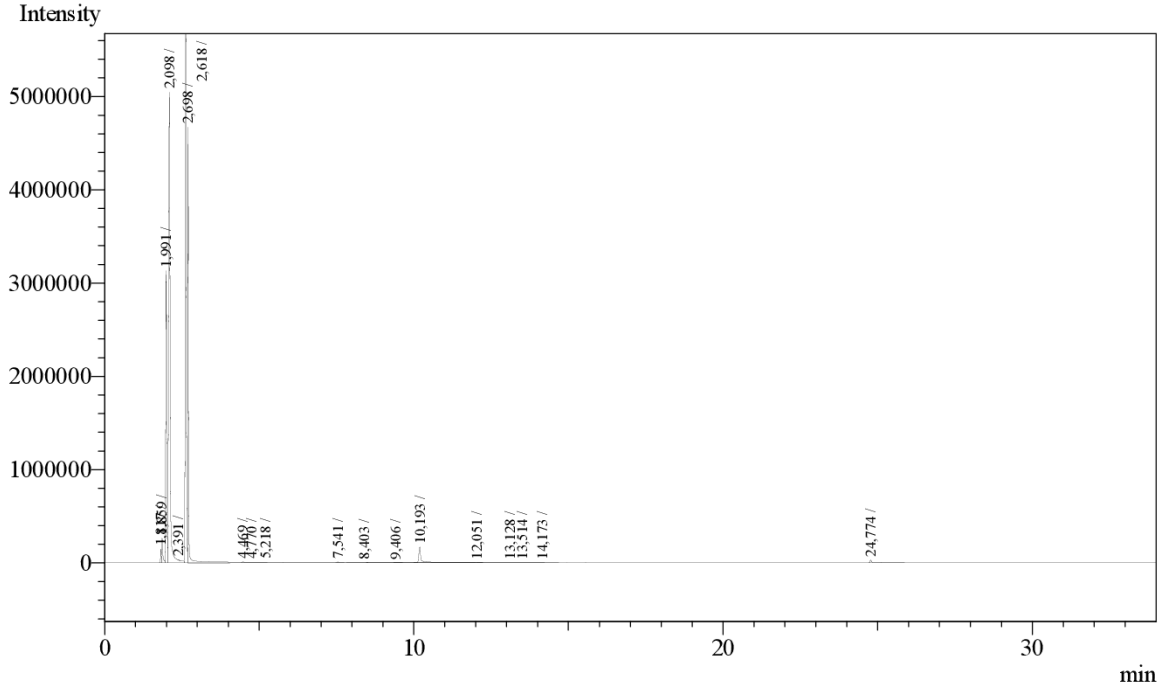


FIGURA A27 - Cromatograma, catalisador MN#800, do ensaio catalítico em solvente acetonitrila com 0,50 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente.

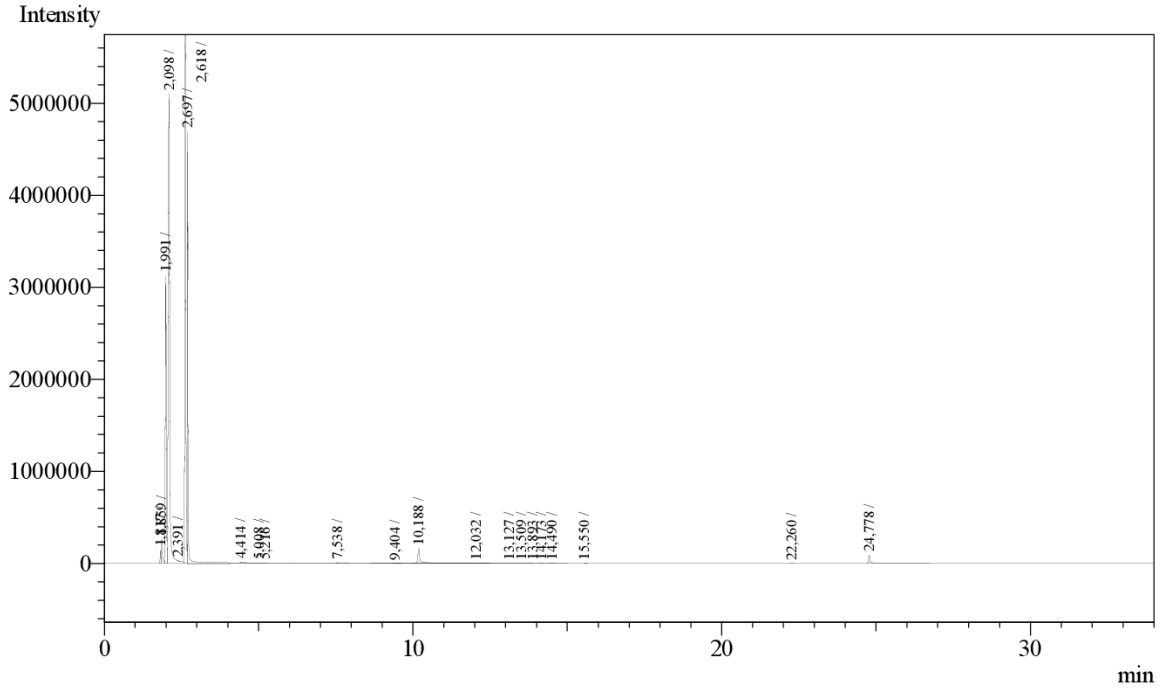


FIGURA A28 - Cromatograma, catalisador MN#900, do ensaio catalítico em solvente acetonitrila com 0,50 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente.

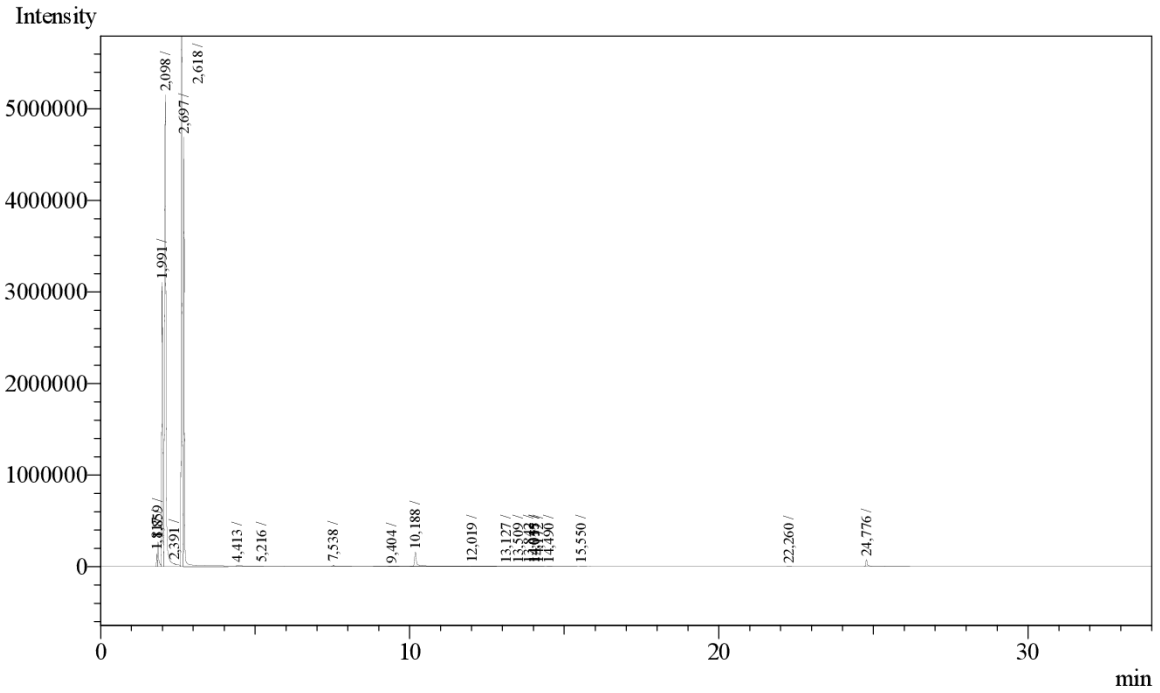


FIGURA A29 - Cromatograma, catalisador MN#600, do ensaio catalítico em solvente acetonitrila com 0,75 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente.

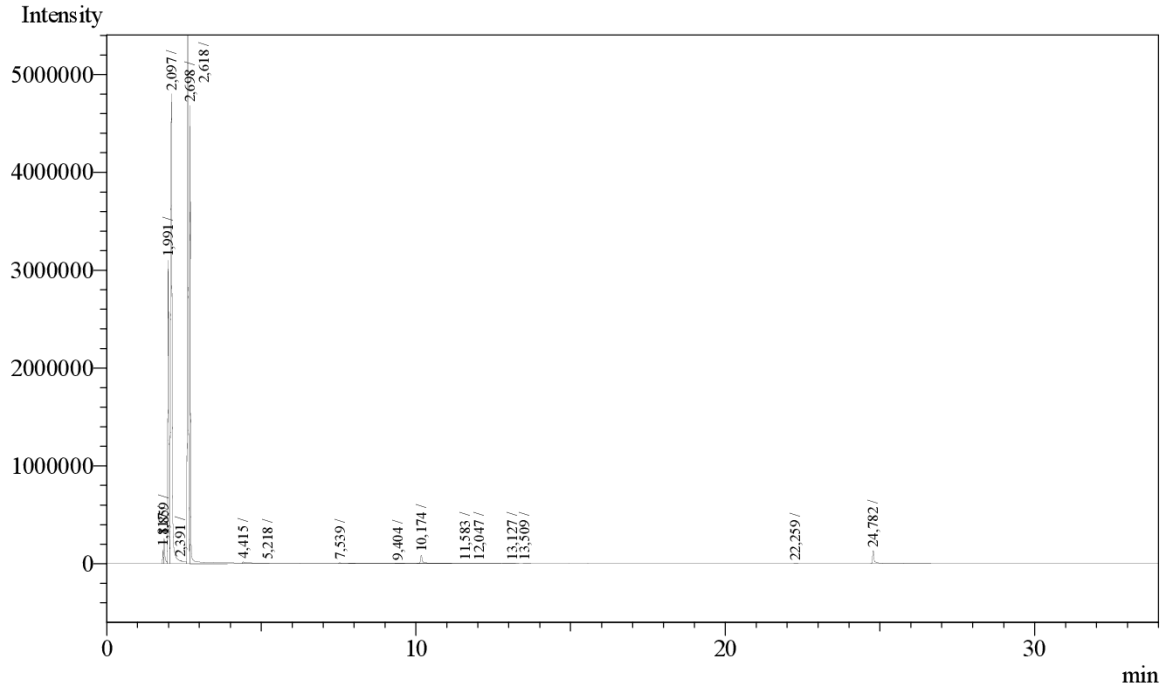


FIGURA A30 - Cromatograma, catalisador MN#800, do ensaio catalítico em solvente acetonitrila com 0,75 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente.

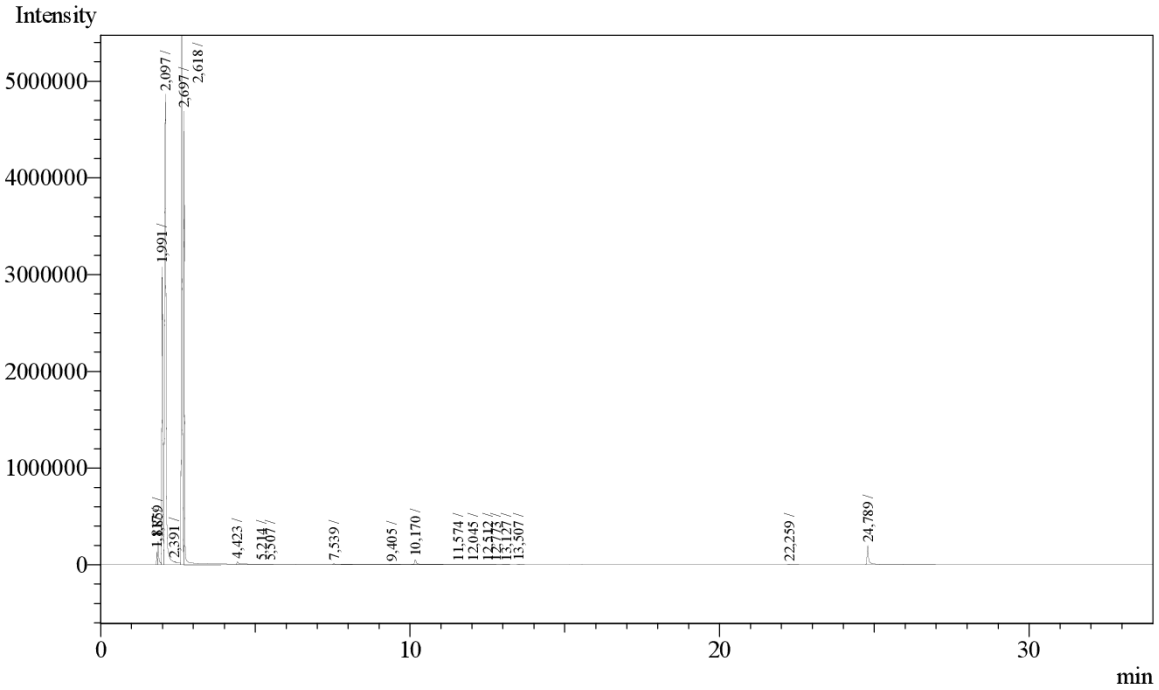


FIGURA A31 - Cromatograma, catalisador MN#900, do ensaio catalítico em solvente acetonitrila com 0,75 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente.

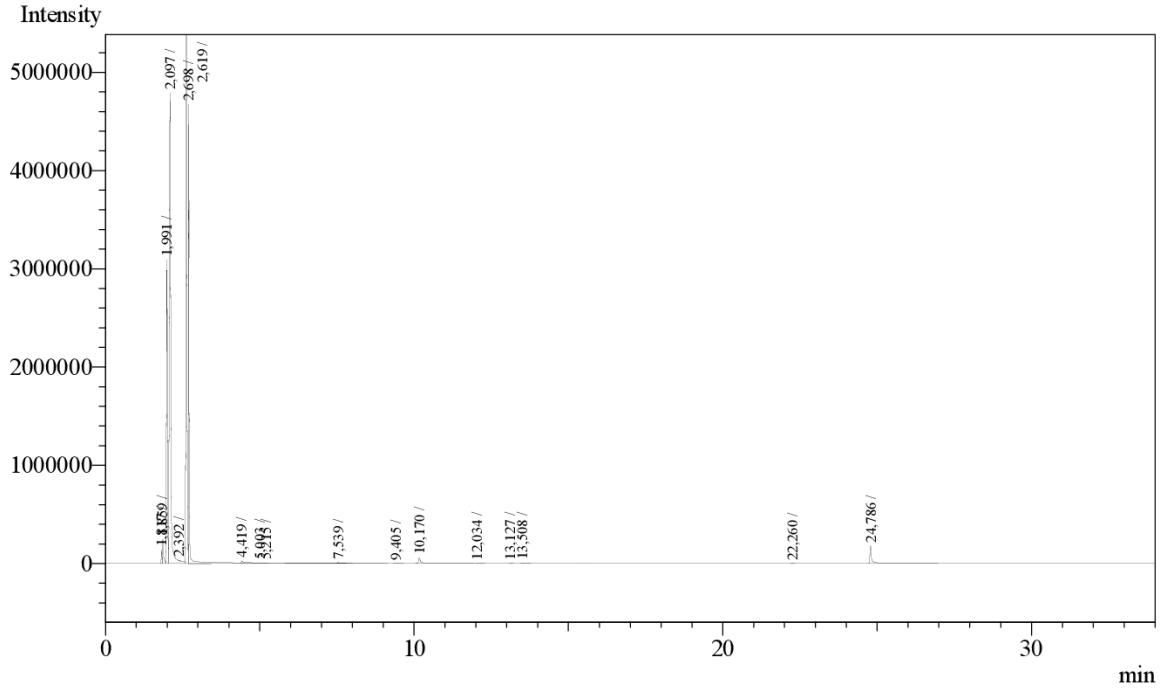


FIGURA A32 - Cromatograma, catalisador MN#600, do ensaio catalítico em solvente acetona com 0,50 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente.

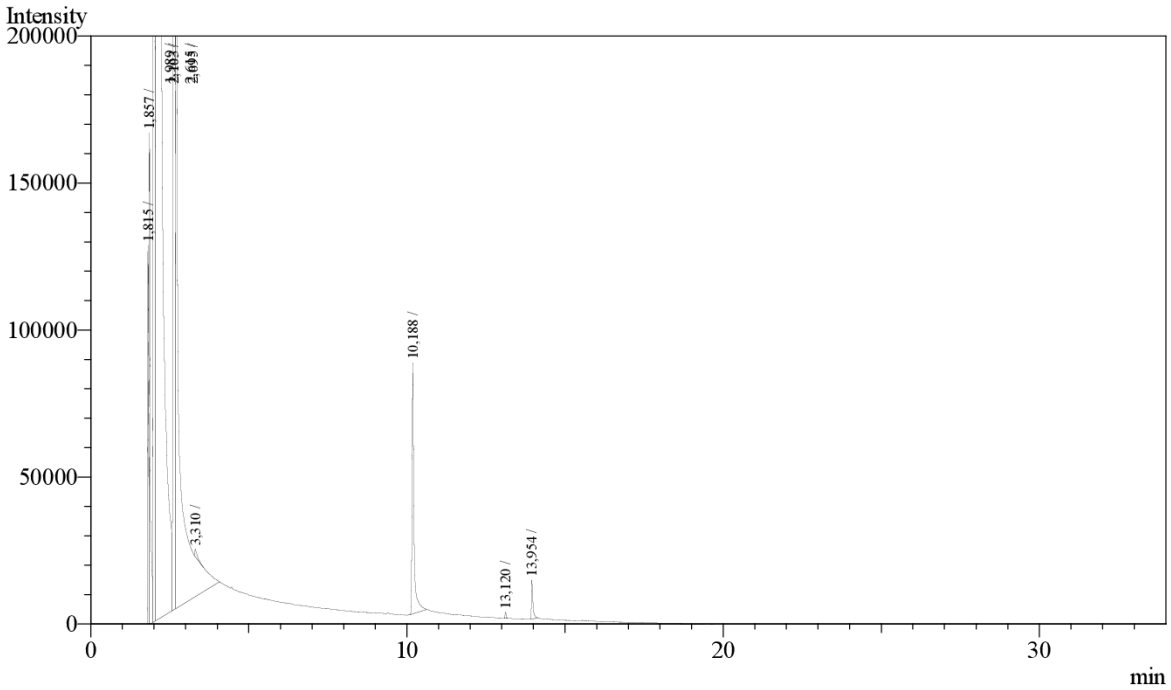


FIGURA A33 - Cromatograma, catalisador MN#800, do ensaio catalítico em solvente acetona com 0,50 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente.

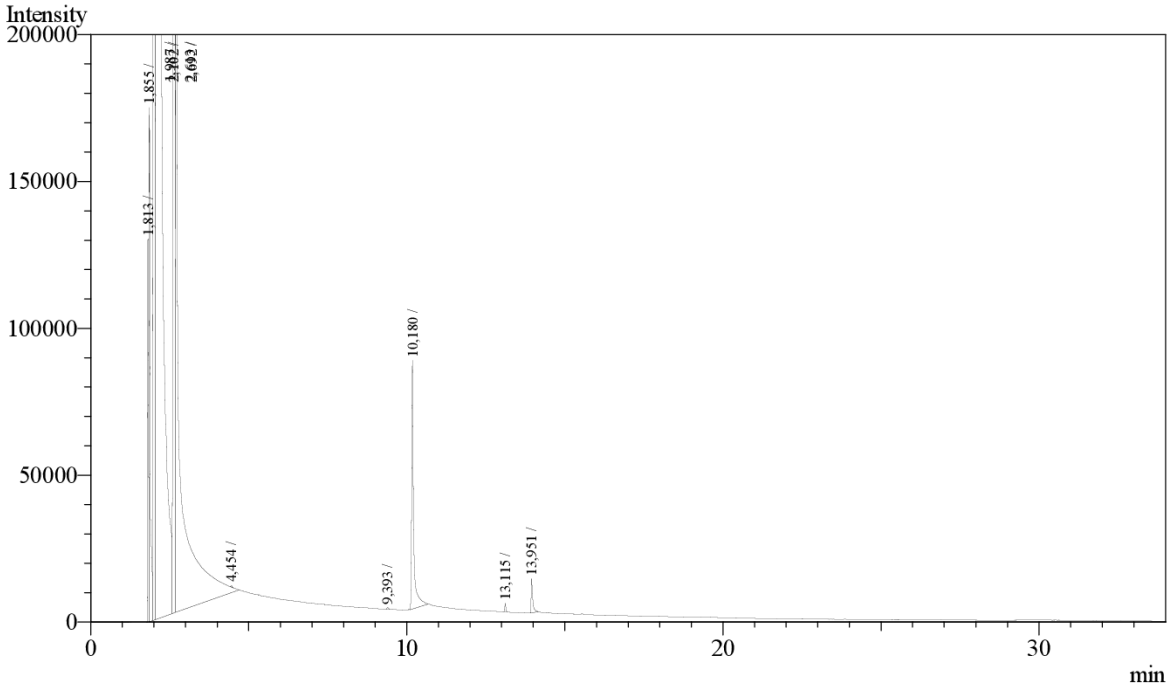


FIGURA A34 - Cromatograma, catalisador MN#900, do ensaio catalítico em solvente acetona com 0,50 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente.

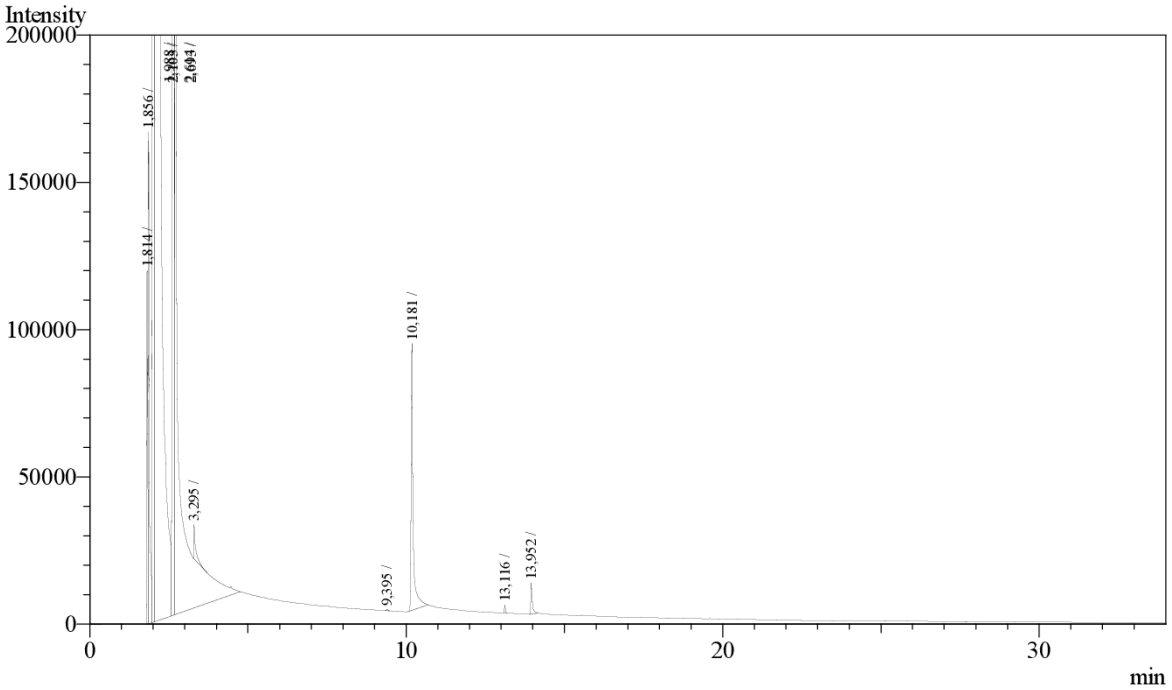


FIGURA A35 - Cromatograma, catalisador MN#600, do ensaio catalítico em solvente etanol com 0,50 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente.

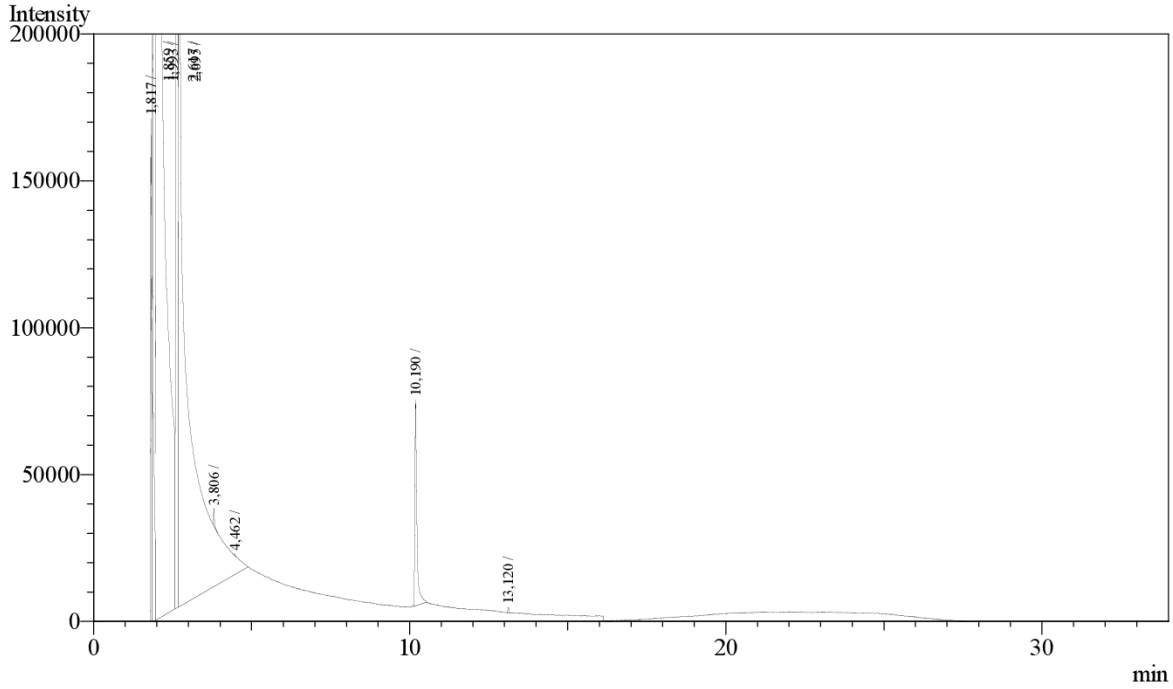


FIGURA A36 - Cromatograma, catalisador MN#800, do ensaio catalítico em solvente etanol com 0,50 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente.

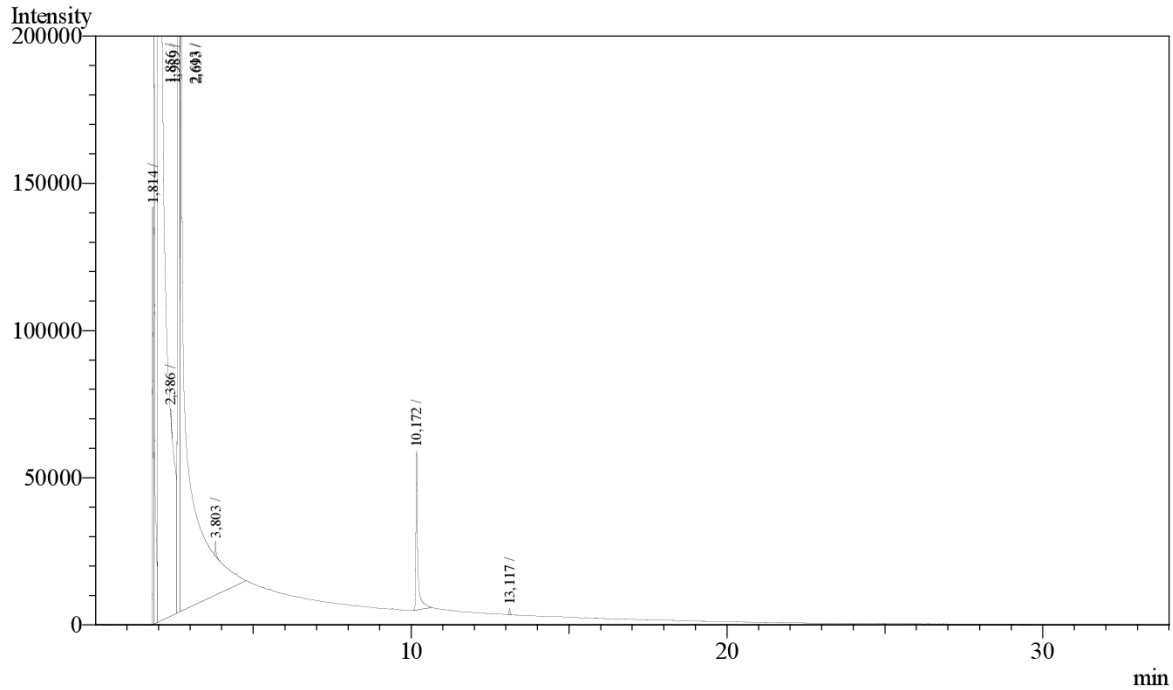


FIGURA A37 - Cromatograma, catalisador MN#900, do ensaio catalítico em solvente etanol com 0,50 mL de peróxido de hidrogênio, 24 horas de reação a temperatura ambiente.

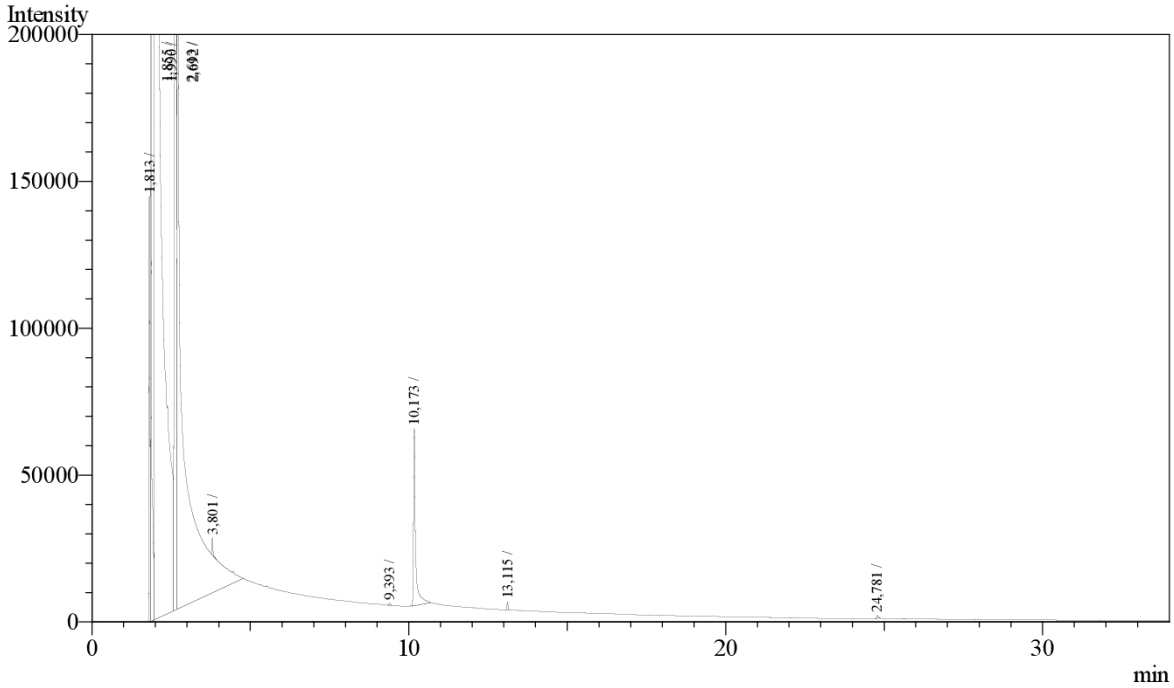


FIGURA A38 – EDS das amostras de CN#600.

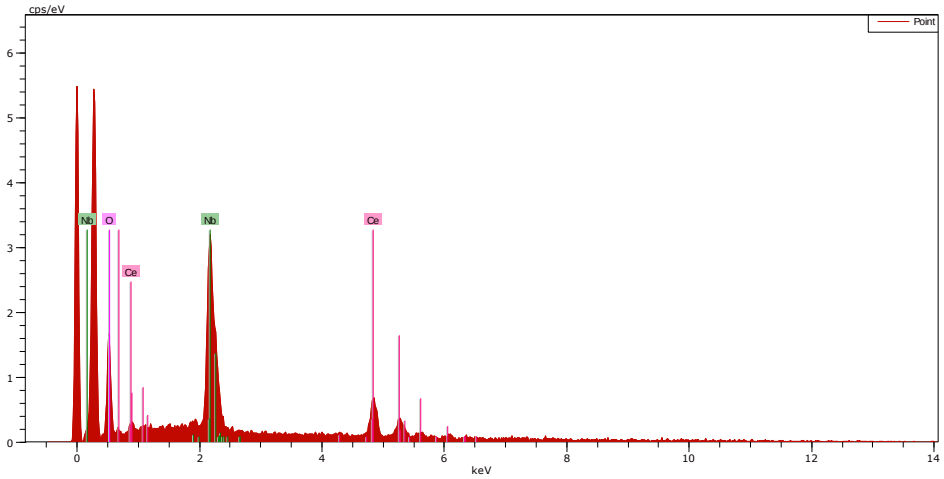


FIGURA A39 – EDS das amostras de CN#800.

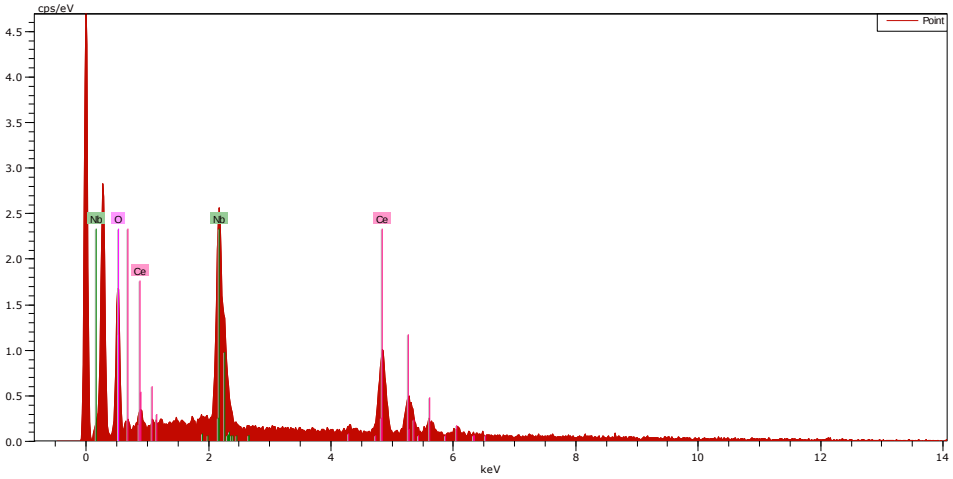


FIGURA A40 – EDS das amostras de CN#1000.

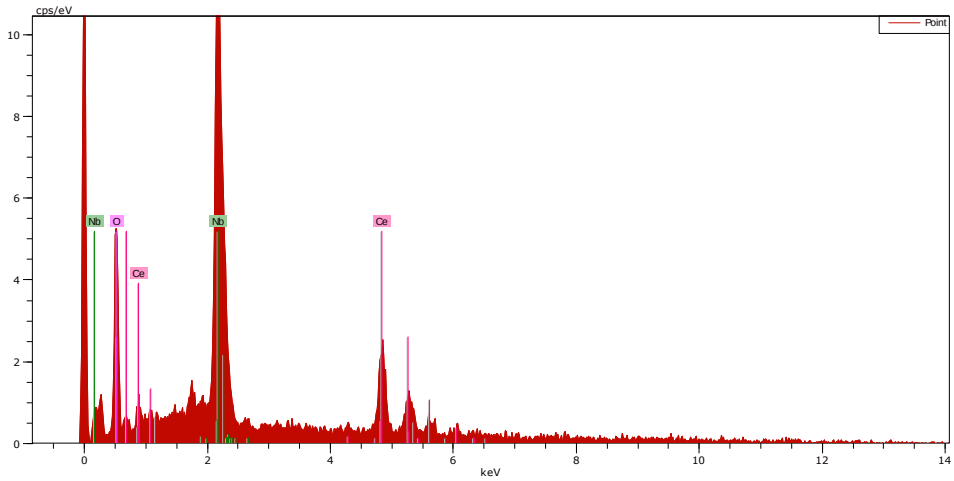


FIGURA A41 – EDS das amostras de MN#600.

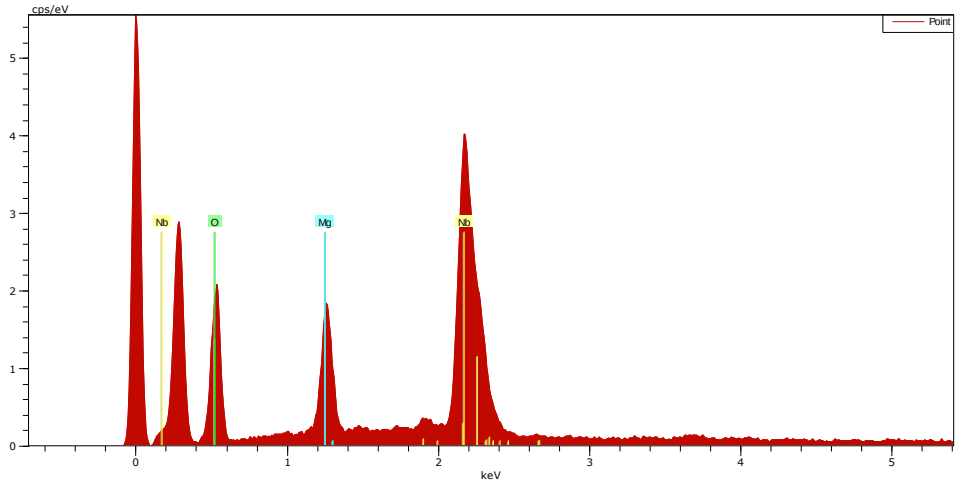


FIGURA A42 – EDS das amostras de MN#800.

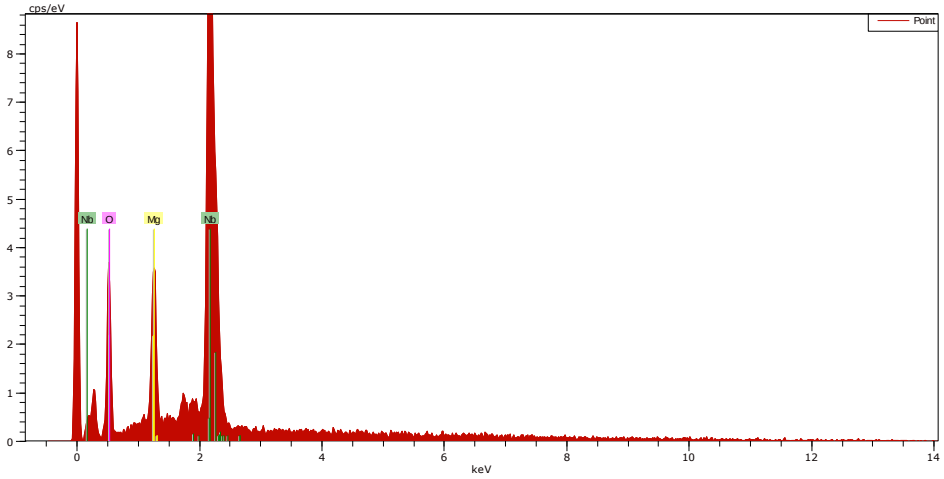
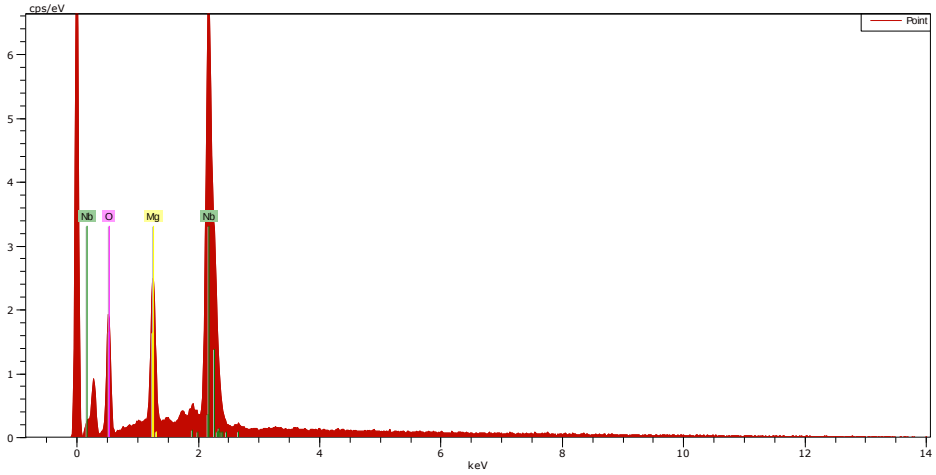



FIGURA A43 – EDS das amostras de MN#900.