



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Bruno Matassoli Braga

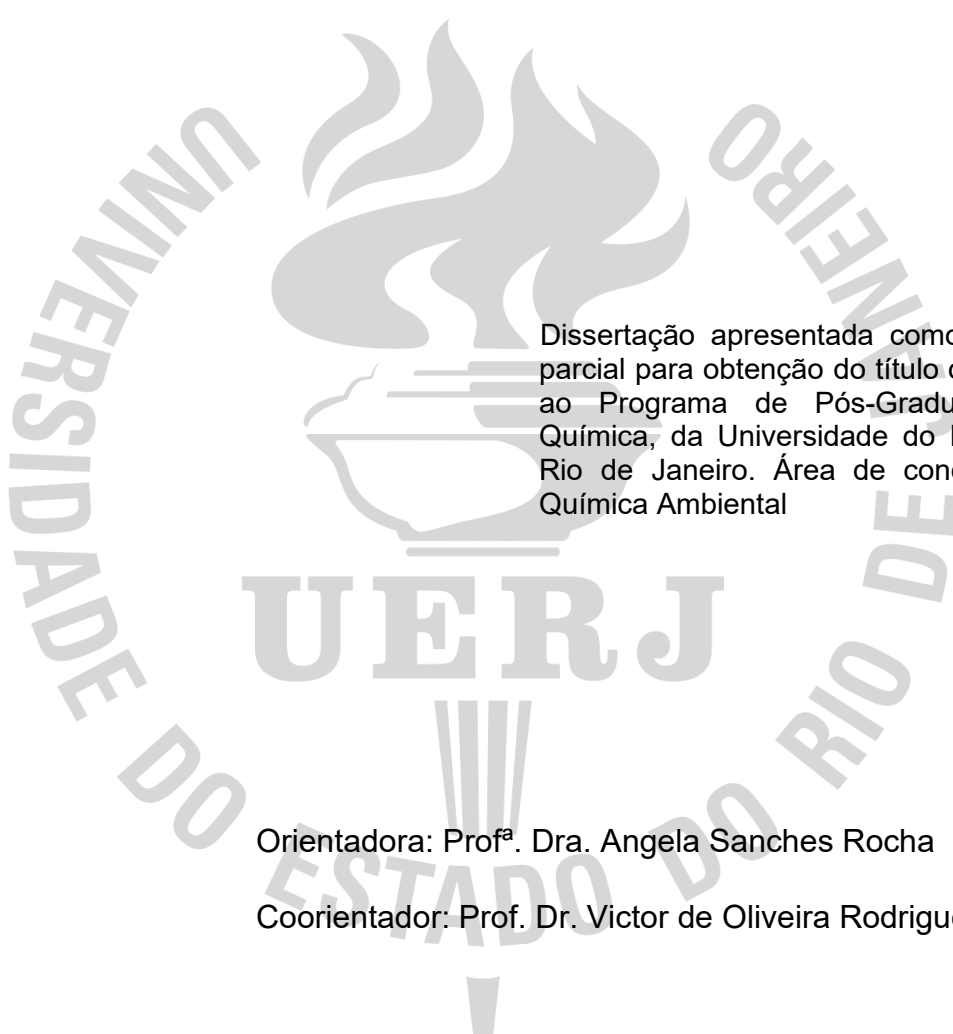
**Estudo exploratório da síntese de catalisadores à base de óxido de nióbio usando surfactantes por rota sol-gel**

Rio de Janeiro

2024

Bruno Matassoli Braga

**Estudo exploratório da síntese de catalisadores à base de óxido de nióbio  
usando surfactantes por rota sol-gel**



Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Química Ambiental

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Angela Sanches Rocha

Coorientador: Prof. Dr. Victor de Oliveira Rodrigues

Rio de Janeiro

2024

B813 Braga, Bruno Matassoli.

Estudo exploratório da síntese de catalisadores à base de óxido de nióbio usando surfactantes por rota sol-gel. – 2024.  
88 f.

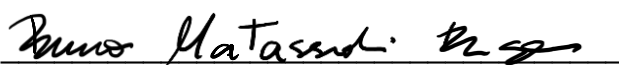
Orientador (a): Angela Sanches Rocha  
Coorientador (a): Victor de Oliveira Rodrigues

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.  
Instituto de Química.

1. Catalisadores – Teses. 2. Nióbio – Teses. I. Rocha, Angela Sanches. II. Rodrigues, Victor de Oliveira. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 544.47

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.



Assinatura

\_\_\_\_\_ Data

Bruno Matassoli Braga

**Estudo exploratório da síntese de catalisadores à base de óxido de nióbio  
usando surfactantes por rota sol-gel**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Área de concentração: Química Ambiental

Banca examinadora:

Prof<sup>a</sup>. Dra. Angela Sanches Rocha (Orientadora)

PPGQ – UERJ

Prof. Dr. Victor Oliveira Rodrigues (Coorientador)

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Grazieli Simões

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Luz Amparo Palacios Santos

PPGEQ – UERJ

Rio de Janeiro

2024

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a minha família, aos meus pais, Aureo e Ivana e minha irmã, Talita por me apoiarem plenamente durante toda a minha caminhada, por estar comigo e comemorar com cada pequena vitória. Aos meus avós, que sempre foram minha fonte de inspiração e motivação para realizar meus sonhos.

Agradeço aos professores do PPGQ por todo o conhecimento que foi me passado, e especialmente também ao funcionário Luiz Oliveira por toda dedicação ao programa da Pós e para com os alunos.

Ao meu coorientador Victor Oliveira e principalmente a minha Orientadora Angela Sanches, por toda dedicação e paciência durante a árdua realização desse presente trabalho. Agradeço por todo o vasto aprendizado que obtive e continuo obtendo dentro e fora de sala de aula, que foi fundamental na minha construção como educador, tanto na graduação quanto no Mestrado, um exemplo de profissional que carrego para a vida.

Aos amigos de laboratório e pesquisa que contribuíram muito para a conclusão desse trabalho.

A CBMM pelas amostras de nióbia concedidas para essa pesquisa.

A CAPES e FAPERJ pela bolsa concedida.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, meu muito obrigado.

## RESUMO

BRAGA, Bruno Matassoli. *Estudo exploratório da síntese de catalisadores à base de óxido de nióbio usando surfactantes por rota sol-gel*. 2024. 88 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

A maioria dos processos industriais para síntese de substâncias químicas passa pelo uso de catalisadores, e a substituição dos catalisadores homogêneos por heterogêneos, que são mais fáceis de serem separados e reutilizados, tem sido uma tendência mundial. Neste contexto, torna-se necessário o desenvolvimento de sólidos com propriedades catalíticas peculiares, e, como o Brasil é o maior produtor mundial de nióbio, desenvolver tecnologia para síntese de catalisadores contendo este elemento é estratégico para a nação. O óxido de nióbio (nióbia) é um sólido ácido, mas o material comercial possui área específica modesta, o que pode limitar seu uso como catalisador. Uma estratégia utilizada para obtenção de materiais com área elevada envolve uso de rotas que produzam materiais com estrutura de poros mais aberta, como as sínteses sol-gel. Existem estudos sobre a síntese de nióbias mesoporosas obtidas a partir de surfactantes, mas estes ainda são poucos e os precursores de nióbio utilizados são caros e sensíveis ao ar, tornando o processo mais caro. Com base no exposto, o objetivo deste trabalho é investigar a síntese de catalisadores sólidos ácidos à base de nióbio pela rota sol-gel, usando aminas como direcionadores de estrutura, de modo a gerar materiais com propriedades texturais melhores que o comercial. Como inovação utilizou-se o complexo oxaloamoniaco de nióbio, que é mais barato e fácil manipular do que o pentacloreto de nióbio e o pentaóxido de nióbio. A síntese hidrotérmica foi realizada em autoclave, usando-se a tetradecilamina e a dodecilamina como direcionadores de estrutura, e a remoção destes foi investigada. Para incrementar a acidez, realizou-se a sulfatação de três materiais com ácido sulfúrico. Os materiais envolvidos foram caracterizados por adsorção de nitrogênio, difratometria de raios X, Termogravimetria e Espectroscopia de absorção no Infravermelho. Alguns materiais foram testados na esterificação do ácido acético com etanol a 1 atm e 70 °C, por ser uma reação modelo simples que se enquadra dentre aquelas utilizadas no beneficiamento de bio-óleo. Os resultados indicaram que foi possível sintetizar uma nióbia mesoporosa a partir do complexo amoniaco de nióbio usando a tetradecilamina, apesar do procedimento de remoção do surfactante ser crítico. No entanto, quando se usa a dodecilamina, os resultados mostram que não se obteve a mesma estrutura porosa, apesar das áreas serem maiores do que a da nióbia comercial, e a remoção do surfactante é mais eficiente combinando-se lavagem ácida e tratamento térmico. As nióbias sintetizadas não apresentaram atividade na esterificação do ácido acético nas condições utilizadas, mas os materiais sulfatados foram ativos e um dos catalisadores teve uma conversão de quase 40% após 3 h de reação, mesmo usando-se apenas 0,5% em massa de sólido, abrindo a possibilidade de uso destes materiais como catalisadores ácidos.

Palavras-chave: sólidos mesoporosos; esterificação; nióbia; ácido acético.

## ABSTRACT

BRAGA, Bruno Matassoli. *Exploratory study of the synthesis of niobium oxide-based catalysts using surfactants via the sol-gel route*. 2024. 88 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

Most industrial processes for the synthesis of chemical substances involve the use of catalysts, and the replacement of homogeneous catalysts with heterogeneous ones, which are easier to separate and reuse, has been a global trend. In this context, it is necessary to develop solids with peculiar catalytic properties, and, as Brazil is the world's largest producer of niobium, developing technology for the synthesis of catalysts containing this element is strategic for the nation. Niobium oxide (niobia) is an acidic solid, but the commercial material has a modest specific area, which may limit its use as a catalyst. One strategy used to obtain materials with a high area involves the use of routes that produce materials with a more open pore structure, such as sol-gel synthesis. There are only a few studies on the synthesis of mesoporous niobia obtained from surfactants, and the niobium precursors used are expensive and sensitive to air, making the process more expensive. Based on the above, the objective of this work is to investigate the synthesis of niobium-based solid acid catalysts via the sol-gel route, using amines as structure drivers, to generate materials with better textural properties than commercial ones. As an innovation, the niobium oxoammonium complex was used, which is cheaper and easier to handle than niobium pentachloride and niobium pentaethoxide. The hydrothermal synthesis was carried out in an autoclave, using tetradecylamine and dodecylamine as structure drivers, and their removal was investigated. To increase acidity, three materials were sulfated with sulfuric acid. The materials involved were characterized by nitrogen adsorption, X-ray diffraction, thermogravimetry and infrared absorption spectroscopy. Some materials were tested in the esterification of acetic acid with ethanol at 1 atm and 70 °C, as it is a simple model reaction that fits among those used in the processing of bio-oil. The results indicated that it was possible to synthesize a mesoporous niobia from the ammoniacal niobium complex using tetradecylamine, although the surfactant removal procedure was critical. However, when dodecylamine is used, the results show that the same porous structure was not obtained, despite the areas being larger than that of commercial niobia, and surfactant removal is more efficient by combining acid washing and heat treatment. The synthesized niobias did not show activity in the esterification of acetic acid under the conditions used, but the sulfated materials were active and one of the catalysts had a conversion of almost 40% after 2 h of reaction, even using 0.5% by mass of the catalyst, opening the possibility of using these materials as acid catalysts.

Keywords: mesoporous solids; esterification; niobia; sol-gel synthesis.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Diagrama de Fases Nióbio- Oxigênio	19
Figura 2 - Patentes e artigos científicos gerados nos últimos doze anos sobre aplicações catalíticas de óxidos de nióbio.	22
Figura 3 - Exemplos de reações catalíticas utilizando compostos de nióbio	23
Figura 4 - Célula unitária da fase T do Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	26
Figura 5 - Superfície do Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> saturada com grupos hidroxila (-OH)	26
Figura 6 - Superfície do Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> com superfície sulfatada	27
Figura 7 - A adsorção de ácido acético em nióbia sulfatada	28
Figura 8 - Autoclave fechada usada na síntese	36
Figura 9 - Autoclave aberta após uma síntese	36
Figura 10 - Aparato Soxhlet montado para extração do surfactante do gel obtido	38
Figura 11 - Reator de vidro em U usado para tratamento térmico dos sólidos	39
Figura 12 - Forno de aquecimento	39
Figura 13 - Sistema e reator para a esterificação	48
Figura 14 - Perfil de TG, DTG da amostra OXA01	51
Figura 15 - Perfil de TG do surfactante tetradecilamina	52
Figura 16 - Espectros de FTIR da tetradecilamina, da amostra OXA01 e do Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	53
Figura 17 - Perfil de TG da amostra OXA01L	54
Figura 18 - Perfis de TG, DTG da amostra OXA01T	55
Figura 19 - Perfil de TG do oxalato amoniacal de nióbio	56
Figura 20 - Espectros de FTIR da tetradecilamina e do oxalato amoniacal de nióbio	57
Figura 21 - Espectros de FTIR do gel OXA01, OXA01L, OXA01T e Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	58

Figura 22 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para as amostras preliminares usando tetradecilamina	59
Figura 23 - Distribuição de volume de poros obtida na dessorção para as amostras preliminares	60
Figura 24 - Difratoograma da amostra OXA01L a baixo ângulo	62
Figura 25 - Difratoograma da amostra OXA01T	63
Figura 26 - Perfis de TG do gel da amostra OXA02	65
Figura 27 - Perfis de TG, DTG da amostra OXA03	66
Figura 28 - Perfil de TG do óxido de nióbio hidratado da CBMM	67
Figura 29 - Espectros de FTIR dos precursores	68
Figura 30 - Espectros de FTIR das amostras dos estudos preliminares	69
Figura 31 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos sólidos OXA05C e OXA06C	70
Figura 32 - Distribuição de volume de poros obtida na dessorção para os sólidos OXA01T, OXA05C, OXA06C e Nb2O5	71
Figura 33 - Espectros de FTIR das amostras OXA01T, OXA05C, OXA06C e Nb2O5	73
Figura 34 - Espectros de FTIR das amostras da série OXA06	74
Figura 35 - Espectros de FTIR das amostras OXA05 e OXA06 antes e depois da sulfatação	75
Figura 36 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos sólidos OXA05C e OXA06LTC antes e depois da sulfatação	79
Figura 37 - Distribuição de volume de poros obtida na dessorção e dessorção para os sólidos OXA05C e OXA06LTC antes e depois da sulfatação	80
Figura 38 - Perfis de DRX das amostras SO4/OXA05C e SO4/OXA06LTC	79
Figura 39 - Conversão de ácido acético a acetato de etila a 70 °C	80

## LISTA DE QUADROS E TABELAS

Equação 1 - Reação de esterificação genérica	31
Quadro 1 - Catalisadores sintetizados e variáveis empregadas nos métodos	
Tabela 1 - Representação das amostras com os tempos de retirada	49
Tabela 2 - Resultados de análise textural das amostras preliminares	61
Tabela 3 - Resultados de análise textural dos sólidos obtidos nos ensaios preliminares	64
Tabela 4 - Resultados de análise textural dos sólidos OXA01T, OXA05C e OXA06C	72
Tabela 5 - Resultados de análise textural dos sólidos OXA05C e OXA06C antes e depois da sulfatação	72

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CCC	Estrutura cúbica de corpo centrado
CFC	Estrutura cúbica de face centrado
DRX	Difratometria de raios X
DTG	Termogravimetria Derivativa
FTIR	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier
TG	Análise termogravimétrica
HAc	Ácido Acético
LAS	Sítio de ácido de Lewis (Lewis acid site)

## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	13
	<b>OBJETIVOS</b> .....	16
1	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	17
1.1	<b>O Nióbio – Contextualização histórica e abrangência no Brasil</b>	17
1.2	<b>Óxidos de nióbio</b> .....	18
1.3	<b>Óxidos de nióbio em catálise heterogênea</b> .....	21
1.4	<b>Síntese de óxidos de nióbio pela metodologia sol-gel</b> .....	28
1.5	<b>Reações de esterificação</b> .....	30
2	<b>METODOLOGIA</b> .....	35
2.1	<b>Síntese dos materiais</b> .....	35
2.1.1	<u>OXA01: Ensaio preliminares</u> .....	35
2.1.2	<u>OXA02:Ensaio preliminares</u> .....	37
2.1.3	<u>OXA03: Ensaio preliminares</u> .....	40
2.1.4	<u>OXA04: Ensaio preliminares</u> .....	41
2.1.5	<u>OXA05</u> .....	41
2.1.6	<u>OXA06</u> .....	42
2.2	<b>Sulfatação dos materiais</b> .....	45
2.3	<b>Caracterização dos sólidos</b> .....	45
2.3.1	<u>Análise</u> <u>Textural</u> .....	46
2.3.2	<u>Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivativa (DTG)</u> .....	46
2.3.3	<u>Difratometria de Raios X (DRX)</u> .....	47

2.3.4	<u>Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....</u>	47
2.4	<b>Medidas de atividade catalítica.....</b>	48
3	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	50
3.1	<b>Ensaio preliminar – OXA01.....</b>	50
3.2	<b>Ensaio preliminar – OXA02, OXA03 e OXA04 .....</b>	64
3.3	<b>Investigação dos catalisadores à base de nióbio.....</b>	69
	<b>CONCLUSÕES.....</b>	81
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	83

## INTRODUÇÃO

O Brasil é de longe o maior produtor mundial de nióbio, possuindo cerca de 95% das reservas mundiais deste elemento. Desta maneira, o desenvolvimento de tecnologia própria com o uso desta matéria-prima é de particular interesse para a nação, e passa pelo desenvolvimento de novos materiais.

O uso de materiais que contém nióbio ganhou destaque nas últimas décadas, seja na siderurgia, na forma de ligas como componente do aço, a liga ferro-nióbio, como também nas suas aplicações de alta tecnologia, especialmente nos setores aeroespaciais, com as superligas metálicas, e de eletroeletrônicos que são utilizados como microcapacitores (Lopes *et al.*, 2015).

Ainda no campo do estudo de materiais, catalisadores à base de nióbio têm sido investigados por diversos grupos, sendo que seu uso em reações catalíticas depende da fase ativa em que se encontra. Nos catalisadores heterogêneos, tipicamente materiais sólidos, o nióbio se apresenta na grande maioria das vezes na forma de óxido simples, óxido misto, fosfato, sulfeto, carbeto e compostos lamelares. Este grande conjunto de materiais a base de nióbio indica a versatilidade do uso de materiais que o inclui em uma grande quantidade de reações, indo desde catálise ácido-base até reações redox e fotocatalise (Tanabe; Okazaki, 1995). No entanto, a nióbia é, sem dúvida, o material de nióbio mais utilizado como catalisador, sendo inclusive algumas vezes utilizado como suporte, principalmente devido à sua elevada acidez, apresentando tanto sítios ácidos de Lewis quanto de Brønsted (De La Cruz *et al.*, 2007).

No método mais utilizado, a nióbia é obtida a partir da calcinação do ácido nióbico comercial, que nada mais é do que a própria nióbia hidratada e amorfa. No entanto, para obter estabilidade química e física, é necessário calcinar a nióbia pelo menos em temperaturas moderadas, acima de 400 °C, sendo que quanto maior a temperatura de calcinação, menor a área específica do material obtido. A nióbia obtida após calcinação a 500 °C por 4 h, por exemplo, apresenta área em torno de

26 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, o que é um valor relativamente baixo para materiais a serem utilizados como catalisadores. (Rocha *et al.*, 2007)

Nióbia mesoporosa com área elevada, 400-900 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, foi preparada via síntese sol-gel a partir de pentaetóxido de nióbio, como fonte de nióbio, e dodecilamina como direcionador de estrutura (Rao *et al.*, 2006; Stone; Davis, 1998). As propriedades texturais dos materiais dependem da temperatura de calcinação, mas sem dúvida os valores de área são muito superiores aos dos materiais obtidos pela rota tradicional. O problema desta metodologia de síntese está associado ao elevado valor dos reagentes e à sensibilidade do pentaetóxido, que deve ser manipulado em atmosfera livre de umidade. O direcionador de estrutura é mais difícil de ser modificado, mas fontes alternativas de nióbio podem ser investigadas.

Por outro lado, óxidos mistos podem exibir elevada área específica e volume de poros, bem como acidez peculiar, com sítios ácidos de Lewis e Brønsted de força maior do que a dos óxidos separados, caracterizando uma sinergia. O óxido de nióbio e silício, chamado de sílica-nióbia, com elevada área também pode ser sintetizado por rota sol-gel. Segundo esta metodologia utiliza-se ortosilicato de tetraetila, como fonte de silício, e o pentaetóxido de nióbio (Carniti *et al.*, 2008, Drake *et al.*, 2005) ou pentacloreto de nióbio (Francisco; Gushikem, 2002), e se gera materiais com elevada área e mesoporosidade, características desejáveis em catalisadores.

Todas estas metodologias envolvem o uso ou de pentaetóxido de nióbio ou de pentacloreto de nióbio, substâncias que são facilmente comercializadas pelos fornecedores de produtos químicos, mas que apresentam elevado custo. Outra limitação das sínteses envolvendo essas substâncias é que elas não podem ser manipuladas ao ar por sofrerem hidrólise na forma de reações vigorosas que liberam calor, o que também onera o processo de síntese, e no caso do pentacloreto, ainda libera HCl, que é altamente agressivo ao meio ambiente.

Por outro lado, a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, CBMM, fornece outros insumos de nióbio com menor valor, como o complexo oxaloamoniaco de nióbio e o ácido nióbico. No entanto ainda existem poucos estudos com o uso destes compostos para síntese de catalisadores, que não seja utilizando métodos de impregnação, coprecipitação ou calcinação direta destes para obtenção do óxido de nióbio.

Sendo assim, neste trabalho investigou-se a síntese de catalisadores ácidos à base nióbia com elevada área específica a partir do método sol-gel, usando-se a

tetradecilamina e dodecilamina como surfactante e o complexo oxálico amoniacal de nióbio como fonte deste elemento, como inovação. Como estratégia para aumentar a acidez destes materiais, sulfatou-se alguns materiais por simples tratamento com solução aquosa de ácido sulfúrico.

## OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver uma rota de síntese de catalisadores sólidos ácidos à base de nióbia, com maior área específica que o material comercial, pelo método sol-gel, a partir de um composto de nióbio alternativo aos tradicionais, o oxalato amoniacal de nióbio. Este composto tem menor custo que os propostos na literatura e tem vantagem adicional de poder ser manipulado ao ar, contrariamente aos já utilizados

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar óxidos de nióbio mesoporosos por rota sol-gel, utilizando-se um direcionador de estrutura, utilizando o complexo oxalato de nióbio amoniacal.
- Caracterizar todos os materiais por técnicas experimentais que permitam identificar as melhores condições de síntese para obtenção dos sólidos com área específica maior que a nióbia comercial.
- Investigar as propriedades físico-químicas dos materiais obtidos utilizando técnicas experimentais de caracterização.
- Aumentar a acidez dos óxidos de nióbio sintetizados por sulfatação usando ácido sulfúrico.
- Avaliar a atividade catalítica destes catalisadores sintetizados e caracterizados na esterificação do ácido acético com etanol em condições amenas de temperatura e pressão.

## 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1 O Nióbio – Contextualização histórica e abrangência no Brasil

O nióbio (Nb), elemento químico de número atômico 41, foi descoberto em 1801, a partir da análise do mineral columbita, pelo químico britânico Charles Hatchett, e foi batizado com o nome de columbium, referência ao próprio mineral do qual foi extraído (Alves; Coutinho, 2015; Deardo, 2003). Porém, segundo ainda Deardo (2003), Hatchett não tinha o conhecimento que existiam dois elementos desconhecidos na columbita, e somente um deles era o columbium (que depois passou a ser chamado de nióbio) e o tântalo. Foi em 1802 que o químico sueco Ekeberg, encontrou traços de um novo elemento em amostra de minerais finlandeses semelhantes a columbita, e o nomeou de tântalo, em homenagem ao deus grego Tântalo (Alves; Coutinho, 2015; Deardo, 2003).

Somente em 1844, o mineralogista e químico Heinrich Rose conseguiu isolar o columbium de sua matriz mineral e o renomeou de nióbio, devido a suas propriedades semelhantes ao Tântalo e referência a personagem da mitologia grega Nióbe, filha do rei Tântalo (Griffith; Morris, 2003). Durante muito tempo e ainda hoje, o metal foi chamado de columbium dentro do setor industrial dos EUA e de nióbio pelo resto do mundo, somente em 1950 (mais de 100 anos depois) que IUPAC oficializou o nome do elemento de nióbio acabando com a duplicidade na nomenclatura desse metal de transição (Bruziquesi *et al.*, 2019; Souza *et al.*, 2013).

Os principais minerais fontes de nióbio são a columbita e o pirocloro. O pirocloro  $(\text{Na}_3, \text{Ca})_2(\text{Nb}, \text{Ti})(\text{O}, \text{F})_7$  foi descoberto em 1953, pelo geólogo Djalma Guimarães, no município de Araxá, em Minas Gerais, local onde ainda hoje se encontra a maior jazida lavrável desse mineral do mundo (Deardo, 2003). Segundo Bruziquesi e colaboradores (2019), existem cerca de 742 Megatoneladas de minério em uma área de cerca de 4,5 quilômetros de diâmetro.

Além de Araxá, o estado de Goiás possui duas outras principais jazidas, Catalão e Ouidor, com 82,3 megatoneladas de minérios que são explorados pela Niobrás (antiga Anglo American do Brasil, comprada em 2016 pela China Molybdenum CO) (Bruziquesi *et al.*, 2019). Com isso, o Brasil possui as maiores reservas conhecidas de nióbio, segundo Lopes *et al.* (2015), só em 2012 o Brasil produziu mais de 82 mil toneladas de minerais contendo este elemento, o que representou 93,52% da produção mundial. Além do Brasil outros países produtores de nióbio são o Canadá, Nigéria e Zaire (Nowak; Ziolk, 1999).

## 1.2 Óxidos de nióbio

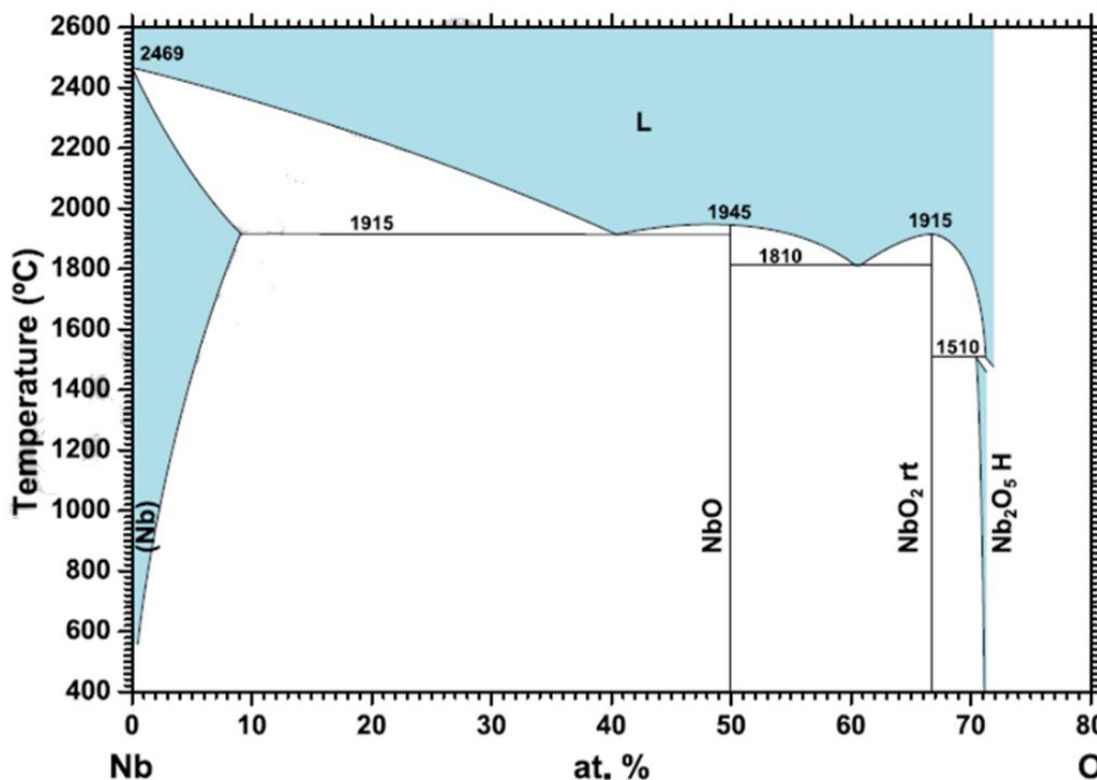
O elemento nióbio encontra-se nos sistemas nióbio-oxigênio em quatro diferentes estados de carga: 0, +2, +4 e +5. Comumente esses estão associados à fase metálica Nb e também aos óxidos de NbO, NbO<sub>2</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Romero, 2017).

A variedade de sistemas de óxidos de nióbio está associada à existência de fases estequiométricas e não-estequiométricas, das quais algumas apresentam polimorfismos, outras são metaestáveis, inviabilizando em geral a síntese do material em fase única (Romero, 2017). As diversas variações de estequiometria nos óxidos de nióbio às vezes tornam difícil o controle, a identificação e a determinação de pequenas mudanças, por possuírem estruturas das fases bastante similares e a quantificação do oxigênio é tecnicamente um grande desafio. Tornando um grande inconveniente para o sistema que pode apresentar uma ampla variedade de interessantes propriedades físicas, que são altamente dependentes nas fases, polimorfa e estequiométrica (Nico *et al.*, 2016).

Diagrama de fases do sistema nióbio-oxigênio representado na Figura 1 é complexo, destacando a existência de quatro fases termodinamicamente estáveis: Nb, NbO, NbO<sub>2</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. No entanto, segundo Nico, Monteiro e Graça (2016), o diagrama de fases não consegue descrever a formação de fases não estequiométricas estáveis à temperatura ambiente e a formação de diferentes polimorfos. Isso evidencia a complexidade do sistema de óxidos de nióbio, com a presença de várias fases e

polimorfos, alguns dos quais são metastáveis, e a dificuldade em sintetizar uma única fase sem mistura de fases ou estequiometria

Figura 1 - Diagrama de Fases Nióbio- Oxigênio



Fonte: Adaptado de Nico; Monteiro; Graça, 2016.

As estruturas cristalinas dos polimorfos do sistema nióbio e oxigênio (Nb, NbO, NbO<sub>2</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) são descritas sucintamente a seguir:

- O nióbio (Nb) é um metal que cristaliza numa estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) com uma densidade de 8,57 g/cm<sup>3</sup>. Esse é um metal refratário e um bom condutor térmico, com pontos de fusão e ebulição em 2477 °C e 4744 °C, respectivamente (Nico, Monteiro *et al.*, 2016; Romero, 2017).
- O monóxido de nióbio (NbO) apresenta-se na forma sólida e cristaliza numa estrutura cúbica de face centrada (CFC). A densidade do NbO é de 7,3 g/cm<sup>3</sup> e tem um ponto de fusão de T<sub>m</sub> = 1940 °C (Nico *et al.*, 2016, Romero, 2017).
- O dióxido de nióbio (NbO<sub>2</sub>), é insolúvel em água e é um forte agente redutor. Apresenta ponto de fusão de, aproximadamente, 1901 °C. O NbO<sub>2</sub> é geralmente caracterizado por uma cor azul escuro e pode ser obtido pelo

controle de oxidação de Nb ou NbO, ou a redução de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Nico *et al.*, 2016; Romero, 2017).

- Do ponto de vista termodinâmico, o pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) é a forma mais estável no sistema de nióbio-oxigênio. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pode existir em um estado amorfo ou um de muitos polimorfos cristalinos diferentes. Geralmente, todos os polimorfos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> são brancos (pó) ou transparentes (cristal simples), estáveis no ar e insolúveis em água. Porém, a maioria das propriedades físicas do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> possui alto grau de complexidade estrutural devido ao seu polimorfismo característico, que depende dos parâmetros de tempo e temperatura do método de síntese e da tecnologia utilizada (Nico, Monteiro *et al.*, 2016). Segundo Rani *et al.* (2014) existem quase 15 formas polimórficas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> que até agora foram relatadas, no entanto, as fases cristalinas mais comuns são geralmente pseudo-hexagonais (TT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), ortorrômbicas (T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e monoclinicas (H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Rani *et al.* (2014) classificam os processos de síntese de óxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) em 2 grandes grupos: com base na fase líquida e com base na fase vapor. A escolha do método de síntese tem como principal motivação a capacidade de ajustar as propriedades do óxido para seu respectivo uso.

Nos métodos de deposição em fase líquida, as técnicas incluem métodos como hidrotermal, anodização, sol-gel e eletrodeposição. Esses métodos em geral são escolhidos devido ao seu baixo custo de capital, temperatura operacional relativamente baixa e alto grau de controle sobre as propriedades do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Rani *et al.*, 2014).

Os métodos de deposição em fase vapor envolvem um processo de fabricação de camadas de materiais a partir da condensação de suas fontes, vaporizadas, em ambientes favoráveis. Existem duas categorias principais de deposição de vapor: deposição física de vapor e deposição química de vapor (Rani *et al.*, 2014).

Nesse trabalho a síntese do óxido de nióbio será pelo método de deposição em fase líquida, sol-gel, e será aprofundado mais à frente.

### 1.3 Óxidos de nióbio em catálise heterogênea

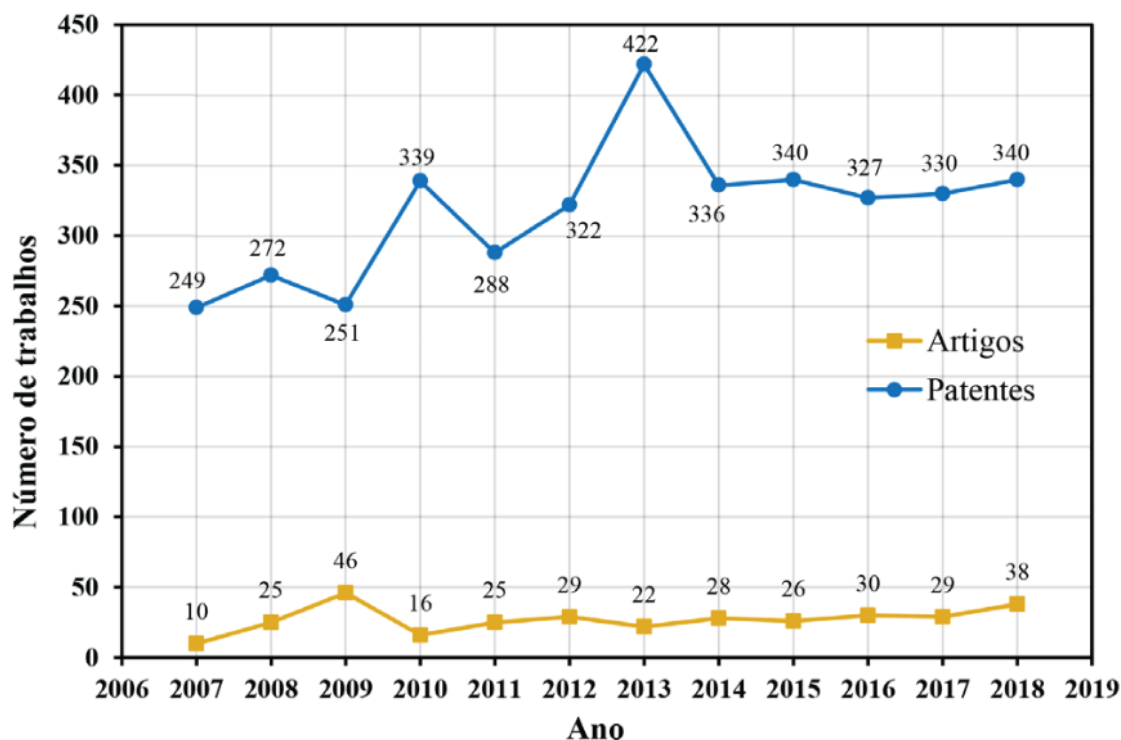
O pentóxido de nióbio, assim como outros óxidos formados por metais de transição oferecem uma ampla variedade de propriedades que o qualificam como um material potencialmente útil para diversas áreas (Rani *et al.*, 2014).

O pentóxido de nióbio hidratado, cuja fórmula é  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  e conhecido como ácido nióbico, e o fosfato de nióbio exibem notáveis propriedades ácidas em suas superfícies, tornando-os valiosos catalisadores ácidos sólidos. Especificamente, o ácido nióbico, quando contém quantidades substanciais de água, demonstra um desempenho catalítico significativamente elevado em reações que são catalisadas por ácidos e que envolvem a participação ou liberação de moléculas de água (Rani *et al.*, 2014). Esse comportamento é fundamentado na sua estrutura molecular e nas interações ácido-base envolvidas, tornando-o um candidato promissor para uma variedade de aplicações catalíticas onde a presença de água desempenha um papel crucial. A combinação das propriedades ácidas desses compostos com a influência da hidratação abre possibilidades interessantes no desenvolvimento de reações químicas e processos catalíticos mais eficientes. (Tanabe, 2003)

Devido à sua estabilidade química inerente, acidez e versatilidade únicas, o óxido de nióbio se destaca no campo da catálise heterogênea. Existem várias patentes e trabalhos publicados na literatura que utilizam esses sólidos inorgânicos como fase ativa em reações catalíticas, como mostrado da Figura 2 (Bruziquesi *et al.*, 2019).

Ziolek (2003) aponta que dentre os compostos com nióbio utilizados na catálise, o maior grupo utilizado na catálise se baseia em espécies de óxidos de nióbio. A grande variação de na ligação entre nióbio e oxigênio (Nb-O), na conexão, estruturas e possíveis combinações, traz como resultado atividade, seletividade e estabilidade únicas para muitas reações catalíticas diferentes.

Figura 2 - Patentes e artigos científicos gerados nos últimos doze anos sobre aplicações catalíticas de óxidos de nióbio.



Fonte: Bruziquesi *et al.*, 2019.

Tanabe *et al.* (1995) classificam o nióbio como componente de catalisadores em cinco categorias, mostradas a seguir, do ponto de vista dos aspectos fenomenológicos do desempenho catalítico e das propriedades e estruturas da superfície, e são eles:

- (1) Efeito promotor: óxidos de nióbio, quando adicionados em pequenas quantidades a catalisadores conhecidos, aumentam a atividade catalítica, a seletividade e prolongam a vida do catalisador.
- (2) Efeito de suporte: óxidos de nióbio exibem um efeito pronunciado como suporte de catalisadores de metal ou óxido de metal.
- (3) Propriedade ácida: a resistência do ácido superficial do óxido de nióbio hidratado, ou ácido nióbico ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ), exibe alta atividade catalítica, seletividade e estabilidade para reações catalisadas por ácido nas quais as moléculas de água participam.
- (4) Propriedade redox e fotossensibilidade: óxido de nióbio e óxidos mistos tendo uma propriedade oxidante e fotossensibilidade que causa um comportamento catalítico interessante.

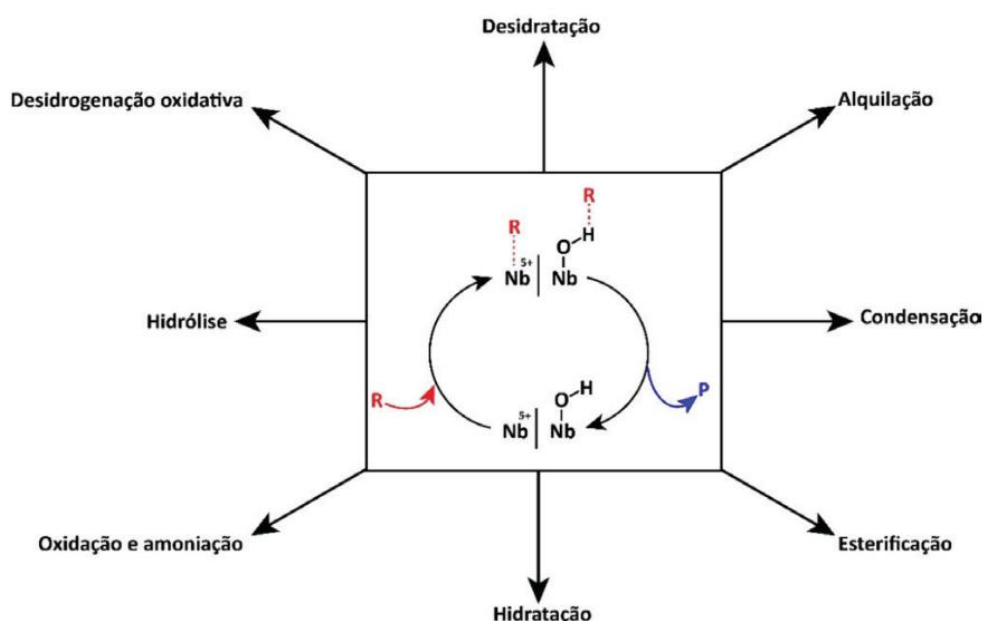
(5) Estrutura em camadas:  $K_4Nb_6O_{17}$ ,  $HCa_2Nb_3O_{10}$  etc. tendo estruturas em camadas e aqueles combinados com Ni ou Pt mostram um comportamento catalítico único.

Paulis *et al.* (1999) afirmam que o óxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ) e seus óxidos mistos ( $Nb_2O_5-SiO_2$ ,  $Nb_2O_5-Al_2O_3$ ,  $Nb_2O_5-TiO_2$ ,  $Nb_2O_5-V_2O_5$ , etc.) possuem propriedades muito interessantes como suporte e promotores, diferente do ácido nióbico (óxido de nióbio hidratado ( $Nb_2O_5 \cdot n H_2O$ ), que apresenta uma resistência ácida superficial muito alta.

Os autores (Paulis *et al.*, 1999) também dizem que para que os compostos de nióbio sejam catalisadores mais competitivos, é necessário que seus métodos de preparação sejam fáceis de manusear, com compostos iniciais de nióbio mais baratos e materiais resultantes com alta área superficial.

A Figura 3 apresenta um esquema da diversidade de reações nas quais o óxido de nióbio pode ser utilizado como catalisador.

Figura 3 - Exemplos de reações catalíticas utilizando compostos de nióbio



Fonte: Bruziquesi *et al.*, 2019

O óxido de nióbio (V), é um dos compostos de nióbio mais pesquisados como catalisador, tem seu uso relatados em reações de condensação, desidratação, oxidação, esterificação e transesterificação. Sua atividade catalítica é atribuída aos sítios ácidos de Brønsted e sítios de Lewis em sua superfície (Giovanni *et al.*, 2023).

Borgschulte e colaboradores (2005) relatam sobre o uso do óxido de nióbio como catalisador, a partir do preparo de filmes de óxido de nióbio preparados por pulverização catódica reativa em uma atmosfera de Ar/O<sub>2</sub>.

A notável acidez desses materiais é destacada por Marin e colaboradores (2019), que ressaltam as muitas oportunidades para o uso deste catalisador ácido sólido em uma variedade de sistemas onde produtos químicos mais agressivos são normalmente empregados (por exemplo, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado) e onde a remoção do excesso de ácido após a reação é desejada, mas nem sempre viável.

Datka *et al.* (1992) investigaram as propriedades ácidas de catalisadores de óxido de nióbio suportados e encontraram acidez de Lewis nos sistemas suportados em sílica, magnésia, titânia e zircônia, enquanto sítios ácidos de Brønsted só foram detectados quando a nióbia foi suportada em alumina ou sílica. O número de sítios ácidos de Lewis (LAS) nos catalisadores de nióbia/titânia e nióbia/ zircônia diminuiu de forma não linear com a carga de nióbia, o que sugere que novos LAS são formados nesses sistemas à medida que os sítios existentes são ocupados pela nióbia.

É bem conhecido que as propriedades ácidas do nióbio resultam em sua alta atividade catalítica para diversas reações. Tanabe (1987) propôs que a força ácida superficial do ácido nióbico corresponde a força ácida ( $H_0 \leq -5,6$ ) de ácido sulfúrico a 70%, correspondendo aos sítios ácidos de Brønsted. Por outro lado, Jih-Mirn, Jehng e Wachs (1990) investigaram a acidez do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em sua forma massiva e suportada, utilizando espectroscopias Raman e IV de piridina adsorvida. Em seu estudo, observaram que as bandas Raman na região de 850 a 1000 cm<sup>-1</sup> estão associadas à presença de unidades NbO<sub>6</sub> octaédricas distorcidas na superfície, relacionadas a sítios ácidos do tipo Lewis. Adicionalmente, as bandas Raman observadas entre 500 e 700 cm<sup>-1</sup> foram atribuídas a sítios ácidos do tipo Brønsted, relacionados às unidades superficiais de NbO<sub>6</sub>, assim como às espécies NbO<sub>7</sub> e NbO<sub>8</sub>.

Paulis *et al.* (1999) relatam sobre a síntese de óxido de nióbio como catalisador com alta área específica para uma condensação aldólica da acetona, usando como precursor para a síntese de seus catalisadores o pentacloreto de nióbio (NbCl<sub>5</sub>) em etanol, analisando tanto a mudança de pH, quanto o teor de água para hidrólise e a temperatura de calcinação nas propriedades microestruturais, espectroscópicas e ácidas do material.

Chen, Iizuka e Tanabe (1984) tratam da utilização do ácido nióbico como um eficiente catalisador para a esterificação em fase vapor do álcool etílico com ácido acético. O

ácido nióbbico utilizado no estudo foi fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). Nesse estudo, a reação de esterificação foi realizada em fase vapor, o que significa que o ácido acético e o álcool etílico foram vaporizados e misturados em uma corrente de gás inerte, que foi então passada através do catalisador de ácido nióbbico.

Os autores afirmam também que a superfície do ácido nióbbico calcinado a temperaturas moderadas (100-300°C) exibiu uma força ácida muito alta, indicada por um valor de  $H_0 < -5.6$ , o que sugere que o ácido nióbbico ativado com água a temperaturas relativamente baixas seria eficaz como catalisador para reações que liberam moléculas de água durante a reação, como é o caso da esterificação. O ácido nióbbico apresenta alta atividade catalítica e 100% de seletividade para a esterificação do álcool etílico com ácido acético, com taxa de conversão de 72% em temperatura de 120°C e conversão de 86% em temperaturas de 140°C.

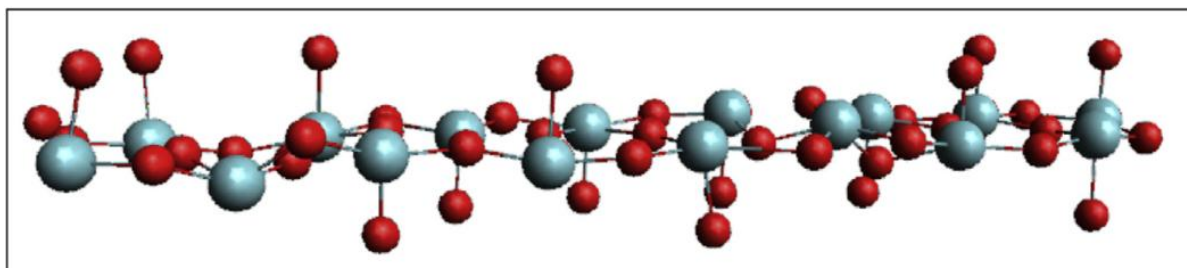
Rocha *et al.*, (2017) ressaltam em seu trabalho sobre sulfatação do óxido de nióbbio como catalisador ácido, a atividade na esterificação do ácido acético com etanol. Seus resultados mostram que a sulfatação leva à formação de grupamentos de sulfato na superfície do nióbbio, aumentando a área específica e a acidez, sem alterar significativamente a estrutura do material. A acidez aprimorada resulta em um aumento na atividade de esterificação do ácido acético com etanol para produzir acetato de etila.

O óxido de nióbbio existe em várias formas polimórficas, incluindo as fases TT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, que são as fases geradas a baixa temperatura mais relevantes para aplicações em catálise, pois apresentam uma área específica mais alta, em geral. A fase T é a mais estável termodinamicamente e é a forma mais comum do óxido de nióbbio (Rocha *et al.*, 2017).

As Figuras 4, 5 e 6, presentes no trabalho de Rocha *et al.*, (2017), ilustram a superfície do óxido de nióbbio juntamente com seus sítios ácidos, gerados por cálculos DFT (Teoria do funcional de densidade), além dos grupos sulfato superficiais.

A Figura 4 mostra a célula unitária da fase T do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, que é importante para entender a organização dos átomos na estrutura cristalina do material.

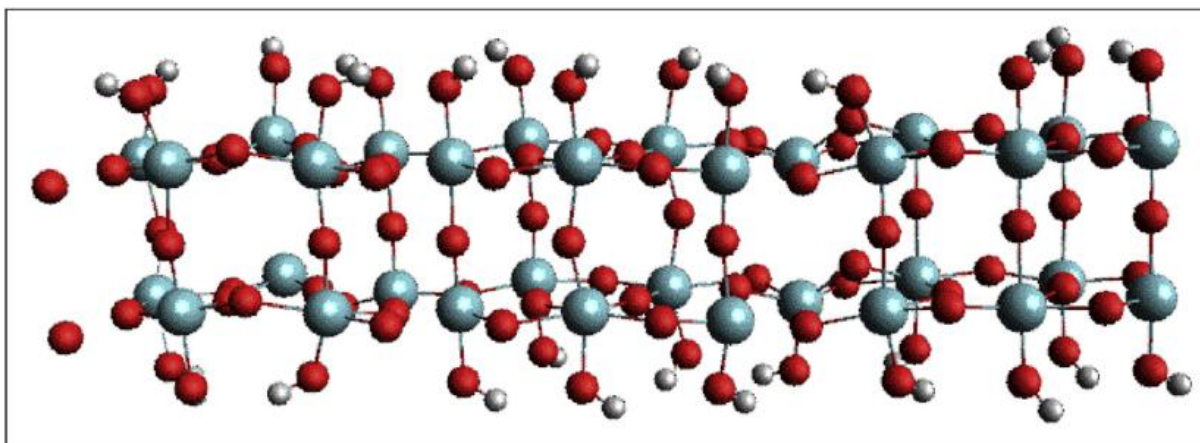
Figura 4 - Célula unitária da fase T do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Azul: átomos de nióbio. Vermelho: átomos de oxigênio.



Fonte: Rocha *et al.*, 2017

A Figura 5 é uma representação do óxido de nióbio com sua superfície saturada com grupos hidroxila (-OH). Nessa representação os átomos de nióbio estão em azul, os átomos de oxigênio em vermelho e os átomos de hidrogênio em cinza. Os grupos hidroxila foram adicionados à superfície para simular as condições experimentais e permitir a análise da interação entre a superfície do óxido de nióbio e as moléculas de reação (Rocha *et al.*, 2017).

Figura 5 - Superfície do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> saturada com grupos hidroxila (-OH). Azul: átomos de nióbio. Vermelho: átomos de oxigênio. Cinza: átomos de hidrogênio.

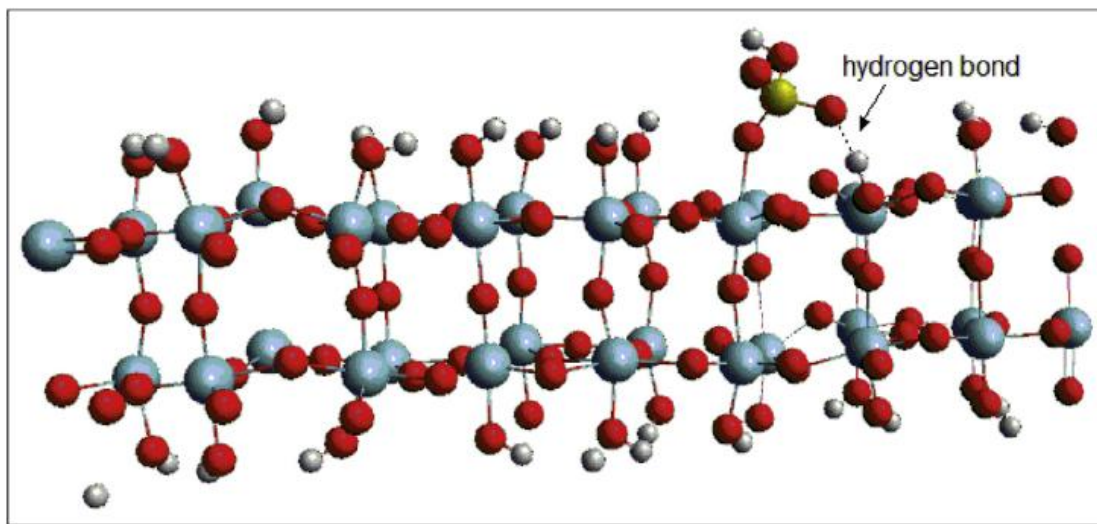


Fonte: Rocha *et al.*, 2017

A Figura 6 mostra uma célula unitária da nióbia com a superfície saturada com grupos hidroxila, mas tendo um grupo hidroxila substituído por um grupo HSO<sub>4</sub>. Os átomos de nióbio são representados em azul, os átomos de oxigênio em vermelho, os átomos de hidrogênio em cinza e o átomo de enxofre em amarelo. Essa figura é importante porque mostra a estrutura da nióbia sulfatada e como o grupo HSO<sub>4</sub> está

ligado à superfície da nióbia. A partir dessa figura, é possível entender como a presença do grupo  $\text{HSO}_4$  afeta a acidez da superfície da nióbia e como isso pode afetar a atividade catalítica do material.

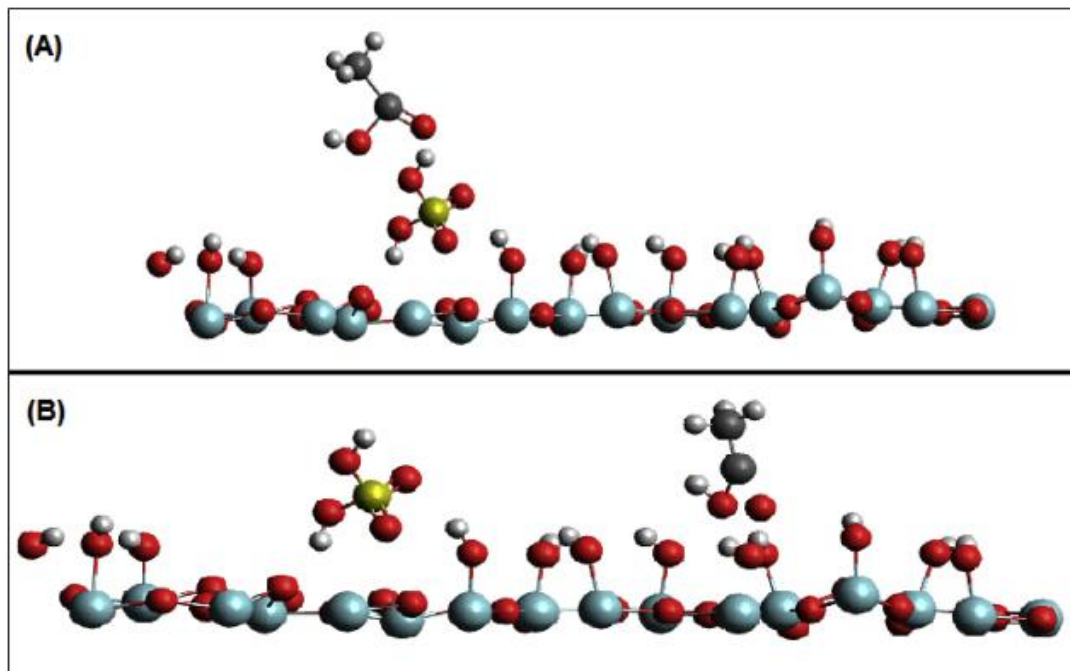
Figura 6 - Superfície do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com superfície sulfatada. Azul: átomos de nióbio. Vermelho: átomos de oxigênio. Cinza: átomos de hidrogênio. Amarelo: átomos de enxofre.



Fonte: Rocha *et al.*, 2017

Rocha *et al.* (2017) relatam que acidez da nióbia sulfatada em comparação com a nióbia pura pode ser analisada na esterificação do ácido acético devido a presença de dois sítios diferentes. Um é o hidrogênio do grupo  $\text{HSO}_4$  e o outro é o átomo de hidrogênio de um grupo  $\text{OH}$  distante. Este último representa o  $\text{OH}$  da nióbia pura. A Figura 7 mostra ambas as formas de adsorção do ácido acético nestes dois sítios ácidos possíveis da estrutura de uma nióbia sulfatada.

Figura 7 - A adsorção de ácido acético em nióbia sulfatada. Azul: átomos de nióbio. Vermelho: átomos de oxigênio. Cinza: átomos de hidrogênio. Amarelo: átomos de enxofre. Preto: átomos de carbono.



Fonte: Rocha *et al.*, 2017

#### 1.4 Síntese de óxidos de nióbio pela metodologia sol-gel

A terminologia sol-gel é utilizada nos processos de síntese de materiais nos quais uma fase sólida (denominada de gel) é formada por meio de uma gelificação de suspensão coloidal (denominada sol) (Lopes *et al.*, 2015).

Segundo da Rocha (2005), a síntese sol-gel, é um processo que ocorre com um aumento característico na viscosidade do material, esse aumento de viscosidade ocorre em uma etapa particular no conjunto de sequência de etapas, gerando uma matriz coloidal, que se modifica de sol para gel. Esse aumento repentino na viscosidade é uma característica comum no processo sol-gel, indicando a formação do gel.

O processo sol-gel é um método químico úmido simples que envolve a conversão de monômeros em uma solução coloidal (sol). O sol atua como o precursor para a formação de uma rede integrada (ou gel) que pode eventualmente ser usada para criar partículas discretas ou redes conectadas (Rani *et al.*, 2014).

Ainda segundo Lopes *et al.* (2015), essa metodologia de síntese tem sido empregada na obtenção de diversos óxidos, dentre eles, o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. O primeiro relato do emprego da metodologia sol-gel na síntese de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é de 1986, no trabalho de Alquier, Vandenborre e Henry (1986), em que foram estudadas diferentes rotas para obtenção de tal material.

O trabalho de Alquier, Vandenborre e Henry (1986), consiste em três sínteses de óxido de nióbio usando a metodologia sol-gel, as rotas foram respectivamente:

- Hidrólise de pentacloroeto de nióbio
- Hidrólise de alcóxido de nióbio
- Hidrólise de cloroalcóxidos de nióbio.

Marin *et al.* (2014) escrevem sobre a síntese e caracterização de óxidos de nióbio (sendo parte da sua amostra mesoporosa, e outra parte não mesoporosa), usando como fontes de nióbio o pentacloroeto de nióbio e o pentaetóxido de nióbio, e a atividade catalítica desses materiais foi investigada, com ênfase na capacidade de promover a reação de abertura de anel da oxazina-cumarina. Seus resultados indicam que os materiais mesoporosos apresentam propriedades ácidas superiores e, portanto, uma atividade catalítica mais eficaz em comparação com os materiais não mesoporosos, destacando o potencial desses catalisadores para aplicações em catálise ácida.

Antonelli e Ying (1996a) mencionam a síntese de uma peneira molecular de óxido de nióbio (Nb-TMSI) estruturalmente análogo ao MCM-41, com arranjo hexagonal de poros. O material tem como precursor o pentaetóxido de nióbio e a tetradecilamina (surfactante).

Rao, Trudeau e Antonelli, (2006) abordam a síntese, caracterização e propriedades catalíticas de óxidos mesoporosos sulfatados e fosfatados de nióbio. Eles destacam a atividade catalítica desses materiais na benzilação de anisol e tolueno com álcool benzílico em fase líquida. A síntese do óxido de nióbio mesoporoso

foi realizada utilizando uma amina como direcionador de estrutura por rota sol-gel. A proporção otimizada de dodecilamina para pentóxido de nióbio utilizada foi de 0,3:1. As amostras sintetizadas foram posteriormente tratadas separadamente com ácido sulfúrico ou ácido fosfórico (em solução de metanol) para obter os óxidos de nióbio mesoporosos sulfatados e fosfatados.

Lau *et al.* (2014) relatam a síntese e caracterização de óxido de nióbio mesoporoso e óxido de nióbio mesoporoso sulfatado como catalisador na produção de 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) a partir de frutose. O precursor utilizado é o etóxido de nióbio, que é misturado com um solvente orgânico, como o etanol, e com o surfactante Pluronic P123. O estudo destaca a estrutura mesoporosa do MNO-S, sua reciclabilidade e a presença de sítios ácidos de Brønsted em sua superfície, que permitem a ocorrência de reações de hidrólise e desidratação em um único processo. Seus resultados catalíticos demonstraram que o óxido de nióbio mesoporoso sulfatado calcinado a 300 °C foi altamente eficaz na conversão de frutose em 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), alcançando um rendimento de até 88% em condições específicas de reação.

A maioria dos trabalhos da literatura empregando método sol-gel para síntese do óxido de nióbio parte do pentacloreto ou pentaetóxido, o que onera o sólido obtido e torna o processo mais laborioso, uma vez que estes reagentes sofrem hidrólise muito rápida na presença de umidade. Por outro lado, existe uma carência de estudos nos quais se emprega como precursor o oxalato amoniacal de nióbio,  $(\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n \text{H}_2\text{O})$ , fornecido pela CBMM, abrindo a possibilidade de investigação deste sistema.

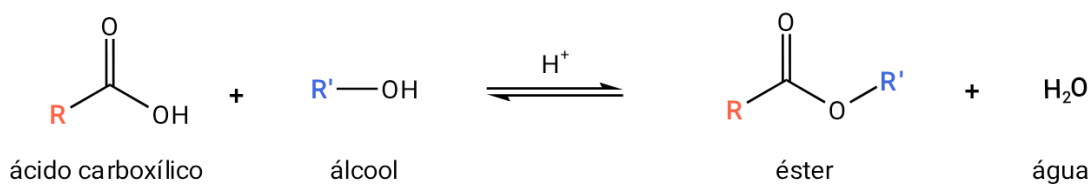
## 1.5 Reações de esterificação

A esterificação é uma reação química que envolve a formação de um éster a partir de um ácido carboxílico e um álcool. Os ésteres são compostos orgânicos amplamente utilizados em diversas indústrias, incluindo alimentos, produtos farmacêuticos, cosméticos e plásticos. Eles também são encontrados naturalmente

em muitas frutas, flores e óleos essenciais, onde contribuem para seus sabores e aromas característicos. Devido às suas diversas aplicações e prevalência na natureza, os ésteres são considerados uma das classes mais importantes de compostos orgânicos na química (Larock, 2018).

A típica reação de esterificação de Fischer envolve o aquecimento de uma mistura de ácidos carboxílicos e uma quantidade excessiva dos álcoois correspondentes na presença de um catalisador, conforme mostrado na Equação 1. A reação atinge o equilíbrio após um certo tempo, e para deslocar o equilíbrio na direção desejada, geralmente em direção à formação do produto, é necessária a adição de uma quantidade excessiva de um dos reagentes, normalmente o álcool, ou a remoção contínua de água. (Khan *et al.*, 2021)

Equação 1 - Reação de esterificação genérica



Fonte: O autor, 2023.

A reação é limitada pela baixa velocidade de reação e baixa conversão global devido ao estabelecimento do equilíbrio termodinâmico. Apesar de ser comercialmente tão importante, ainda não se conseguiu superar essas barreiras de forma econômica e ecologicamente amigável para o processo de esterificação (Khan *et al.*, 2021). Puterbaugh *et al.* (1963) relataram rendimentos de éster entre 58% e 75% após 1 a 4 horas de reação, utilizando uma variedade de álcoois e ácidos em condições convencionais de refluxo.

Em condições convencionais, para solventes comuns, uma conversão de 69% de acetato de metila foi alcançada a 40 °C em uma reação realizada em um reator em batelada sem condensação do produto (Ganesh *et al.*, 2014).

A reação entre ácidos carboxílicos e álcoois é uma reação de condensação, que requer quantidades estequiométricas dos reagentes de condensação e

desidratação contínua. Para que a reação prossiga e compense a baixa reatividade dos ácidos carboxílicos, são empregados catalisadores orgânicos ou inorgânicos adequados para acelerar a reação e produzir uma coleção diversa de compostos de éster disponíveis (Khan *et al.*, 2021).

Várias abordagens não catalíticas foram desenvolvidas para economizar nos custos de fabricação, reciclagem e descarte de catalisadores. Esses métodos, também conhecidos como processos térmicos, envolvem a realização de reações em alta temperatura e pressão, sem o uso de um catalisador. Mani Rathnam; Madras, (2019) relatam sobre a esterificação térmica não catalítica utilizando álcool em estado supercrítico/subcrítico.

Na esterificação térmica não catalítica, o álcool é aquecido até sua temperatura subcrítica ou supercrítica, garantindo uma rápida reatividade entre os componentes da reação em temperaturas elevadas. Essa abordagem elimina a necessidade de um catalisador, uma vez que a energia de ativação necessária para as colisões eficazes entre as moléculas dos reagentes é fornecida pela alta temperatura do álcool sub/supercrítico, em vez de um catalisador. (Khan *et al.*, 2021)

O estudo realizado por Russo *et al.* (2021) investigou a cinética da reação de esterificação do ácido nonanóico com 2-etilhexanol em um reator em batelada. Testes em branco realizados sem um catalisador forneceram um rendimento de apenas 5% após 5 horas de experimento, enquanto a reação catalisada por ácido sulfúrico forneceu mais de 80% de rendimento em apenas 2 horas de reação. Mandake *et al.* (2013) investigaram a cinética da reação de esterificação catalisada e auto catalisada em um reator agitado em batelada, utilizando ácido acético e metanol como reagentes. Os resultados do estudo mostraram que a conversão obtida na reação não catalisada foi de apenas 14%, enquanto a reação catalisada alcançou uma conversão de 54% após 180 minutos. O catalisador usado na pesquisa por Mandake *et al.* (2013) foi a resina de troca iônica Amberlyst-15. A resina é um catalisador ácido macroporoso que é amplamente utilizado na indústria química para acelerar a reação de esterificação.

O catalisador ácido atua como doador de prótons para o ácido carboxílico, tornando-o suscetível a um rápido ataque nucleofílico pelo álcool. A atividade de um catalisador pode ser ainda mais aprimorada variando as condições da reação, como

a temperatura, utilizando álcool em excesso ou combinando o catalisador com um ativador/promotor (Jyoti; Keshav; Anandkumar, 2016; Khan *et al.*, 2021)

Os catalisadores mais amplamente empregados para a esterificação são os catalisadores homogêneos tradicionais, como o ácido sulfúrico e o ácido clorídrico, bem como os catalisadores heterogêneos, como as resinas de troca iônica. (Jyoti *et al.*, 2018)

O ácido sulfúrico é um dos catalisadores mais utilizados devido à sua forte acidez e capacidade de desidratação, o que aumenta a taxa de reação. No entanto, o uso de catalisadores homogêneos pode gerar resíduos tóxicos e apresentar desafios no processo de separação e purificação do produto (Khan *et al.*, 2021).

Os catalisadores ácidos homogêneos, como o ácido sulfúrico e o ácido clorídrico, são capazes de proporcionar alta conversão na esterificação. No entanto, como discutido anteriormente, eles tornam a separação subsequente complexa, gerando subprodutos durante a neutralização, são ambientalmente tóxicos e difíceis de manipular. Para contornar esses problemas, os catalisadores ácidos sólidos foram considerados como substitutos dos catalisadores ácidos líquidos. Os catalisadores heterogêneos são geralmente produzidos pela fixação de grupos funcionais ácidos em um suporte sólido por meio de métodos físicos ou químicos, gerando catalisadores com sítios ativos disponíveis para uma reatividade rápida (Mendaros *et al.*, 2020).

Estudo realizado por Ulfah *et al.* (2019), foram obtidos resultados semelhantes de rendimentos mais altos de 90,4% para o ácido sulfúrico e 89,97% para a alumina sulfatada. Isso destaca a eficácia dos catalisadores ácidos heterogêneos em comparação com os catalisadores ácidos homogêneos.

Vários catalisadores heterogêneos envolvem o suporte de gel de sílica, pois a estrutura fornece uma estabilidade química e térmica impressionante, grande área superficial e melhor acessibilidade do site ácido sólido. Um exemplo disso é a sílica funcionalizada com ácido sulfônico, que é um catalisador ácido sólido nanoporoso com fácil síntese e uso no processo de esterificação (Khan *et al.*, 2021).

A catálise ácida sólida, apesar de oferecer algumas vantagens proeminentes em termos de amigabilidade ambiental, custo de separação mais baixo e capacidade de reciclagem em comparação com a catálise ácida líquida, apresenta certas

desvantagens. Muitos dos catalisadores ácidos sólidos heterogêneos mais populares empregados para a esterificação, como zeólitas, Amberlyst-15, resinas de troca iônica e heteropoliácidos suportados em sílica, têm uma transferência de massa limitada. (Gupta; Paul, 2014).

Khan *et al.* (2021) afirmam em seu trabalho que há pesquisas em andamento para desenvolver catalisadores para a esterificação que sejam baratos e ofereçam benefícios ambientais em termos de design ecologicamente correto e custo reduzido.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia a ser utilizada também está dividida em três partes: síntese, caracterização e avaliação dos catalisadores na reação de esterificação.

### 2.1 Síntese dos materiais

As sínteses utilizadas nesse trabalho foram realizadas mediante adaptações de métodos da literatura (Antonelli; Ying, 1996a), mas foi necessário a realização de investigações de alguns parâmetros. Utilizou-se o método sol-gel e duas aminas (tetradecilamina e dodecilamina) como direcionadoras de estrutura e surfactante, além de, pela primeira vez, o oxalato de nióbio amoniacal como fonte de nióbio para a obtenção do óxido mesoporoso.

Optou-se por subdividir este item nos diferentes materiais sintetizados, com base nas mudanças exploradas, de modo que os sólidos foram denominados OXAxx, em que o xx é o número da síntese, aqui nessa etapa serão apresentadas as etapas básicas e as investigações das variações serão apresentadas juntamente com os resultados.

#### 2.1.1 OXA01: Ensaio preliminares

Misturou-se 3,36 g (0,25-1 equivalentes) de tetradecilamina e 10 mL de álcool etílico, sob agitação magnética por 5 minutos. Depois, 10,08 g de oxalato de nióbio amoniacal foi adicionado, mantendo-se a agitação, seguido da adição de 20 mL de água destilada de forma gradual até a formação de um gel (nesse caso, foi adicionado em duas partes, 10 mL de água destilada, agitação de 2 minutos e depois adição de mais 10 mL de água destilada.).

Esta mistura foi transferida para um reator autoclave de aço com inserto de Teflon (Figuras 8 e 9), e colocado em estufa para aquecimento com a seguinte programação: 80 °C durante 1 dia; 100 °C durante 1 dia; 150 °C durante 7 dias.

Figura 8 - Autoclave fechada usada na síntese



Fonte: O autor, 2023.

Figura 9 - Autoclave aberta após uma síntese



Fonte: O autor, 2023.

Após o tratamento hidrotérmico, o material foi retirado do reator, na Figura 9 é possível ver o gel branco formado, em seguida foi lavado e filtrado com água e finalmente com etanol.

Para a retirada do surfactante, algumas estratégias foram testadas. Primeiro o material foi misturado com uma solução  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido nítrico, com um volume de 500 mL, e mantido sob agitação por 90 minutos. Em seguida o material foi filtrado e colocado para análise por Termogravimetria e Espectroscopia de absorção do infravermelho.

Este material foi moído e dividido em duas frações, sendo que com a primeira realizou-se uma decomposição térmica com hélio, a  $450^\circ\text{C}$  por 3 h, dando origem ao material renomeado de OXA01T (Foi adicionado o T na nomenclatura da amostra pois dividimos em duas frações para dois tratamentos diferentes).

Na segunda fração do material foram feitas lavagens sucessivas com etanol 95%, com ciclos de centrifugação e filtração, dando origem ao OXA01L. Usando uma centrífuga modelo NT 370 com o método de 60 segundos de aceleração, 30 min em 2000 rpm e 60 segundos de freio. O procedimento foi repetido 10 vezes com o volume de 35/40 mL de etanol em cada ciclo.

Materiais foram enviados para a análise de Termogravimetria e Espectroscopia de absorção do infravermelho, e na amostra OXA01L foi submetida a calcinação durante 90 minutos a  $450^\circ\text{C}$  para retirada do surfactante.

### 2.1.2 OXA02: Ensaio preliminares

Este material foi sintetizado com outro surfactante, misturando-se 2,25 g de dodecilamina e 10 mL de álcool etílico, sob agitação magnética por 5 minutos (300 rpm). Depois, 10,15 g de oxalato de nióbio amoniacal foi adicionado, mantendo-se a agitação, seguido da adição de 10 mL de água destilada, agitando-se por 5 minutos, após o qual se adicionou mais 10 mL de água destilada de forma gradual, agitando-se por mais 5 minutos, formando-se um gel.

Como realizado com o OXA01, esta mistura foi transferida para um reator autoclave de aço com inserto de Teflon, e colocado em estufa para aquecimento com

a seguinte programação: 80 °C durante 1 dia; 100 °C durante 1 dia; 150 ° C durante 7 dias.

Após a síntese hidrotérmica, o material foi retirado do reator para filtração a vácuo usando etanol para lavagem e o filtrado recolhido foi submetido à secagem em estufa por 12 h a 100°C. Posteriormente o material seco foi colocado em papel de filtro para extração por soxhlet, usando etanol 95%, sob aquecimento e refluxo por 9 h. O sólido obtido foi seco e analisado por Termogravimetria (TG) e espectroscopia no infravermelho (FTIR). O sistema soxhlet utilizado está apresentado na Figura 10.

Figura 10 - Aparato Soxhlet montado para extração do surfactante do gel obtido



Fonte: O autor, 2023.

O material foi calcinado em 250 °C por 30 minutos e 400°C por 60 minutos, para esse procedimento, o sólido foi transferido para um reator em formato U, e disperso em pérolas de vidro para minimizar o efeito de compactação com a passagem do gás (Figura 11) e colocado em um forno cuja temperatura é controlada por meio de controlador ligado a um termopar (Figura 12).

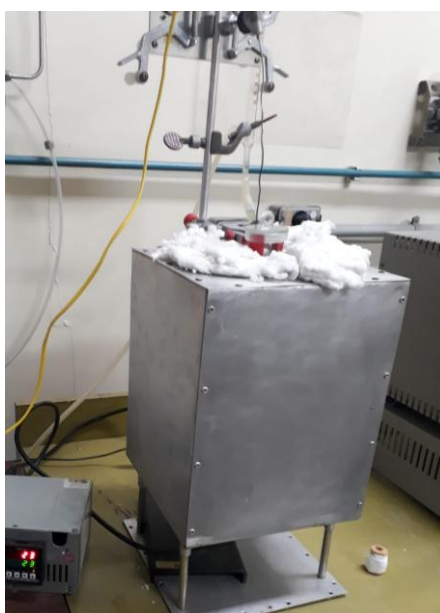
Figura 11 - Reator de vidro em U usado para tratamento térmico dos sólidos



Fonte: O autor, 2023.

A entrada do reator era conectada a uma válvula que permitia ajuste de vazão, de modo a permitir a entrada controlada da atmosfera gasosa durante o tratamento térmico dos sólidos.

Figura 12 - Forno usado no tratamento térmico controlado



Fonte: O autor, 2023.

### 2.1.3 OXA03: Ensaio preliminares

O processo de síntese segue as mesmas etapas iniciais do processo de síntese do OXA02 (descrito no tópico 4.1.2.) porém com alteração das massas dos reagentes, o valor utilizado de dodecilamina foi de 2,90 g e o valor de oxalato amoniacal foi de 10,14 g.

Após a síntese hidrotérmica, o material foi retirado do reator para filtração a vácuo usando etanol para lavagem e o filtrado recolhido foi submetido à secagem em estufa por 12 h. Posteriormente o material seco foi colocado em papel de filtro para extração por soxhlet, usando etanol 95%, sob aquecimento e refluxo por 12 h. O sólido obtido foi seco e analisado por Termogravimetria (TG) e espectroscopia no infravermelho (FTIR).

O material foi então calcinado a 250 °C por 30 minutos, 450°C por 30 minutos, e 400 °C por 60 minutos, para esse procedimento, o sólido foi transferido para um reator em formato U, e colocado no forno conforme descrito para a amostra OXA02, no item 2.1.2.

### 2.1.4 OXA04: Ensaio preliminares

O processo de síntese segue as mesmas etapas iniciais do processo de síntese do OXA02 (descrito no tópico 2.1.2.), porém com alteração das massas dos reagentes, sendo que o valor utilizado de dodecilamina foi de 2,79 g e o valor de oxalato amoniacal foi de 10,16 g.

O material foi retirado do reator com auxílio de etanol, em seguida foi filtrado (filtração a vácuo), o filtrado recolhido e colocado na estufa para secar 12h em uma temperatura com cerca de 80/100°C.

O material foi calcinado em 250 °C por 30 minutos e 400°C por 60 minutos, para esse procedimento, o sólido foi transferido para um reator em formato U, e colocado no forno conforme descrito para a amostra OXA02, no item 2.1.2.

#### 2.1.5 OXA05

O processo de síntese segue as mesmas etapas do processo do OXA02 (descrito no tópico 4.1.2.) porém com alteração das massas dos reagentes, o valor utilizado de dodecilamina foi de 2,94 g e o valor de oxalato amoniacal foi de 10,22 g, porém ao final de adição da água destilada e antes de transferir o material para o reator para as etapas de aquecimento e síntese hidrotermal, foi adicionado 3 gotas de uma solução de hidróxido de amônio pH 10 na solução.

O material foi retirado do reator com auxílio de etanol, em seguida foi filtrado (filtração a vácuo), o filtrado recolhido e colocado na estufa para secar 12h em uma temperatura com cerca de 80/100°C.

O material foi calcinado em 250 °C por 30 minutos e 400°C por 60 minutos, para esse procedimento, o sólido foi transferido para um reator em formato U, e colocado no forno conforme descrito para a amostra OXA02, no item 2.1.2.

#### 2.1.6 OXA 06

O processo de síntese da amostra OXA 06 foi diferente das sínteses anteriores, para obter uma síntese com maior quantidade de produto para caracterização, logo foram usados dois reatores (OXA06A e OXA06B) conforme descrito abaixo.

Em dois béqueres foi adicionado 10 mL de álcool etílico em cada e com um auxílio de um conta-gotas e balança, foi adicionado e em seguida, adicionado 2,96 g de dodecilamina no béquer correspondente a síntese do OXA06A e 3,12 g de

dodecilamina no béquer correspondente ao OXA06B. Ambas as soluções foi colocada sob agitação, por um agitador magnético, por 5 minutos.

Em seguida foi adicionado 10,17 g de oxalato de nióbio amoniacal ao recipiente do OXA06A e 10,69 g no recipiente do OXA06B, mantendo o material sob agitação e a mistura foi colocada novamente sob agitação de 5 minutos, e posteriormente foi adicionado 20 mL de hidróxido de amônio concentrado pH 10 de forma gradual, nesse caso, foi adicionado em duas partes, 10 mL, agitação por mais 5 minutos, e depois adição de mais 10 mL.

A dispersão sol-gel foi transferida para reator autoclave e colocado em aquecimento com a seguinte programação: 1 dia na temperatura de 80 °C, mais um dia na temperatura de 100°C, e mais 7 dias na temperatura de 150 °C.

O material foi retirado do reator com auxílio de etanol, em seguida foi filtrado (filtração a vácuo), o filtrado recolhido e colocado na estufa para secar 12h em uma temperatura com cerca de 80/100 °C.

A divisão de OXA06A e OXA06B foi apenas para caber no reator, ao final as duas amostras foram misturadas, e foi separado parte do material para ser calcinado conforme foi efetuado com os lotes anteriores.

Porém devido tamanho do reator somente parte da amostra foi calcinada em 250 °C por 30 minutos, 450°C por 30 minutos, e 400 °C por 60 minutos, para esse procedimento, o sólido foi transferido para um reator em formato U, e colocado no forno conforme descrito para a amostra OXA02, no item 2.1.2.

E outra parte foi lavada 500 mL de uma solução de 0,5 mol. L<sup>-1</sup> de ácido nítrico (10 vezes mais concentrada que a solução utilizada na síntese do OXA01) e filtradas antes de ser calcinada.

O Quadro 1 resume os nomes dos materiais obtidos e as principais variáveis modificadas e investigadas em cada síntese, de modo a facilitar a identificação dos materiais estudados.

Quadro 1 - Materiais sintetizados e variáveis empregadas nos métodos

Material	Surfactante	Outros	Processo de retirada do surfactante	
OXA01	Tetradecilamina	-	Lavado com etanol e solução de ácido nítrico 0,05 mol/L	Lavagens com etanol + Calcinação: 90 min em 450 °C
OXA02	Dodecilamina		Extração por soxhlet com etanol	Calcinação 30 min em 250 °C 60 min em 400 °C
OXA03	Dodecilamina		Extração por soxhlet com etanol	Calcinação 30 min em 250 °C 30 min em 450 °C 60 min em 400 °C
OXA04	Dodecilamina			Calcinação 30 min em 250 °C 60 min em 400 °C
OXA05	Dodecilamina	+3 gotas de NH <sub>4</sub> OH com pH 10		Calcinação 30 min em 250 °C 60 min em 400 °C
OXA06	Dodecilamina	+ 20 mL de NH <sub>4</sub> OH com pH 10		Calcinação 30 min em 250 °C 60 min em 400 °C
		+ 20 mL de NH <sub>4</sub> OH com pH 10	Lavado com etanol e solução de ácido nítrico 0,05 mol/L	Calcinação 30 min em 250 °C 60 min em 400 °C

Fonte: O autor, 2023.

Optou-se por apresentar os resultados das amostras nomeadas como OXA02, 03 e 04, apesar destas amostras não serem testadas como catalisadores na reação modelo utilizada. Esta escolha se baseia na necessidade de explicar algumas escolhas que foram feitas nos procedimentos de síntese e, como este trabalho é um estudo exploratório, torna-se importante.

## 2.2 Sulfatação dos materiais

A estratégia usada para aumentar a acidez de algumas amostras selecionadas foi a sulfatação. Deste modo, amostras de óxido de nióbio foram sulfatadas por meio de tratamento a temperatura ambiente com uma solução  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de ácido sulfúrico.

A proporção utilizada para a técnica é na proporção 10 g de nióbia para 150 mL de solução do ácido sulfúrico, por 2 horas, segundo método utilizado pelo nosso grupo, mas por um período maior (Rocha *et al.*, 2017). Tipicamente, solução de ácido sulfúrico era misturada ao óxido e ficava em repouso por 2 horas, seguida de filtração e calcinação em mufla a  $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$  por 3 h, usando uma taxa de  $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

## 2.3 Caracterização dos sólidos

Os materiais foram caracterizados utilizando-se diferentes técnicas para estudo de suas propriedades físico-químicas.

### 2.3.1 Análise Textural

Para as medidas de análise textural utilizou-se o método volumétrico de adsorção/dessorção de nitrogênio à 77 K, em uma aparelhagem ASAP 2020 da Micromeritics. As áreas específicas foram obtidas pelo método BET e o volume de poros e o diâmetro médio dos poros foram calculados a partir da medida na pressão relativa próxima da pressão de saturação, 760 mmHg. As isotermas de adsorção/dessorção foram obtidas e calculou-se a distribuição do volume de poros a partir da isoterma de dessorção, empregando o modelo matemático proposto por Barret, Joyner e Halenda (método BJH). Também se utilizou o método t-plot para avaliar existência de microporos bem como quantificá-los.

Cerca de 200 mg das amostras eram submetidas a um pré-tratamento sob vácuo a 673 K, para secagem e degasagem antes das medidas de adsorção/dessorção.

### 2.3.2 Termogravimetria (TG) Termogravimetria Diferencial (DTG)

A TG é a técnica termoanalítica na qual se acompanha a perda e/ou ganho de massa de uma amostra em função do tempo e da temperatura ao qual é submetida sob corrente de gás. Os materiais foram aquecidos, seguindo uma rampa de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup>, da temperatura de 50°C até 800 °C, com corrente de N<sub>2</sub> a uma vazão de 40 mL min<sup>-1</sup>.

Já a DTG, nada mais é do que a derivada primeira da TG. Nela, a variação de massa em relação ao tempo (dm/dt), o que facilita a identificação de eventos específicos, que muitas vezes são difíceis de serem observados pelos perfis de TG.

O equipamento utilizado nas análises foi da marca TA Instruments, modelo Q50.

### 2.3.3 Difratometria de Raios X (DRX)

Com a finalidade de avaliar a cristalinidade das amostras, e a identificação de fases cristalinas das amostras usando os padrões da literatura, realizou-se medidas de difratometria de raios X de todos os materiais obtidos. As análises foram realizadas usando-se o método do pó, no Laboratório Multiusuário de Difração de Raios X da UERJ.

Os difratogramas foram obtidos em um equipamento da marca Bruker, modelo D8 Advance com a radiação de Cu-K<sub>α</sub> ( $\lambda = 1,5406$  nm), operado a 40 kV e 40 mA, na faixa de 2 $\theta$  em 1,8° até 70 ° com um passo de 0,05 ° a cada 5 segundos.

#### 2.3.4 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia de absorção vibracional na região do infravermelho é utilizada como ferramenta útil na identificação de grupamentos funcionais característicos de substâncias.

Neste trabalho utilizou-se a técnica de espectroscopia de absorção vibracional na região do infravermelho para verificar a presença do óxido e do surfactante usado como direcionador de estrutura.

Os espectros foram obtidos em um Espectrômetro PerkinElmer FT-IR/FIR Frontier, n° de série: C 105496, localizado no laboratório multiusuário do DPQ/IQ/UERJ.

#### **2.4 Medidas de atividade catalítica**

Os testes catalíticos de esterificação do ácido acético (HAc) com etanol foram realizados em reator do tipo batelada (conforme apresentado na Figura 13), composto por balão com três saídas, à pressão atmosférica e temperatura controlada por banho termostaticado, sob agitação e refluxo.

Figura 13 - Sistema e reator para a esterificação



Fonte: O autor, 2023.

Amostras eram retiradas periodicamente, usando-se uma seringa, e eram logo filtradas para análise química por cromatografia usando-se um cromatógrafo a líquido, HPLC, Varian, com detector UV-Vis. As análises eram realizadas usando coluna C-18 em forno a 35 °C, mistura 50% de acetonitrila e 50% de água miliQ a uma vazão de 1,500 mL min<sup>-1</sup> como fase móvel e análise a 235 nm.

Os tempos de amostragem do sistema reacional foram sempre em relação ao início da reação, marcado como zero, a partir da adição do catalisador ao sistema já na temperatura de reação. No início as amostragens eram a cada 15 minutos durante a primeira hora da reação, a cada 30 minutos durante as duas horas seguintes, totalizando três horas de reação e 9 amostras para serem analisadas no cromatógrafo.

Tabela 1 - Representação das amostras com os tempos de amostragem

Amostra	Tempo de reação (min)
0	0
1	15
2	30
3	45
4	60
5	90
6	120
7	150
8	180

Fonte: O autor, 2023.

As reações de esterificação foram realizadas a 70 °C, com razão molar 3:1 de etanol:HAc e 0,5 % em massa de catalisador.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A nióbia é um óxido conhecido por ter tanto acidez de Lewis quanto de Brønsted, por este motivo foi selecionado neste trabalho para estudo na esterificação do ácido acético com etanol.

No entanto, a nióbia comercial calcinada, em geral, apresenta baixa área específica, e métodos de síntese sol-gel usando-se surfactantes têm indicado ser possível a obtenção de sólidos mesoporosos de elevada área, a partir de precursores pentaóxido e pentacloreto.

Nossa proposta envolve a substituição destes materiais pelo complexo oxalato de nióbio amoniacal comercial da CBMM, com o uso da tetradecilamina e dodecilamina como surfactante.

Como a síntese da nióbia usando este método com surfactante e o complexo oxálico amoniacal é nova, foi necessário se realizar alguns testes preliminares antes de estabelecer algumas condições básicas de sínteses, por este motivo optou-se por apresentar dois tópicos de ensaios preliminares, um com a tetradecilamina como surfactante e outro com a dodecilamina e depois discutir separadamente os resultados de caracterização para os materiais que foram testados quanto a atividade catalítica na esterificação do ácido acético com etanol.

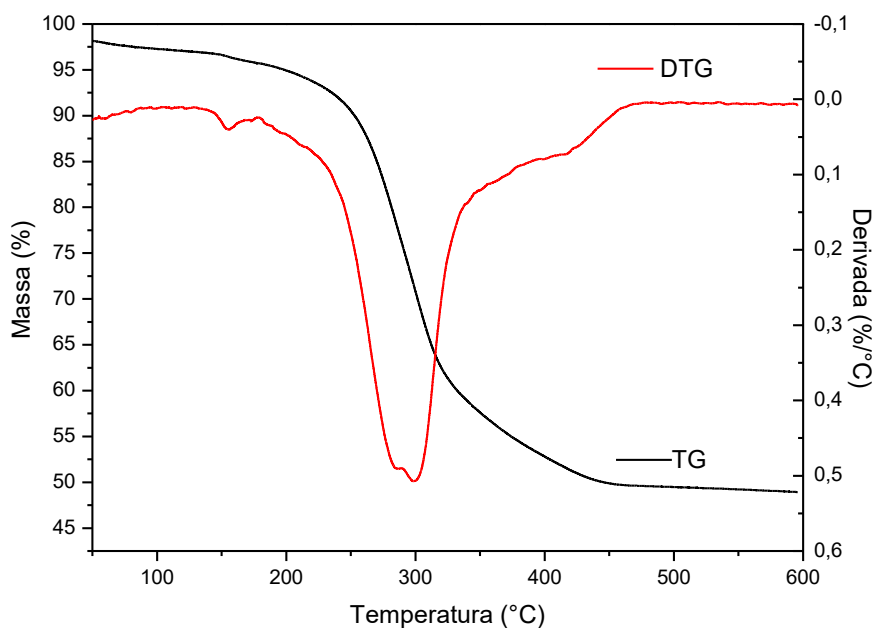
#### 3.1 Ensaios preliminares usando tetradecilamina– OXA01

Os ensaios preliminares usando a tetradecilamina assim como realizado por Antonelli; Ying, (1996a), mas usando o complexo oxálico como precursor substituindo o pentaóxido de nióbio, deram origem ao conjunto de amostras chamadas OXA01.

O perfil de TG do gel original obtido na primeira síntese antes de se realizar a eliminação do surfactante está apresentado na Figura 14. Com o tratamento térmico, observa-se uma perda de massa significativa começando em 200 °C até cerca de 450°C, com uma perda total em torno de 51% da massa original. Até 200 °C

provavelmente o que ocorre é a perda de água e partir desta temperatura, representando a maior perda de massa, o surfactante deve estar sofrendo decomposição é 450 °C.

Figura 14 - Perfil de TG, DTG da amostra OXA01

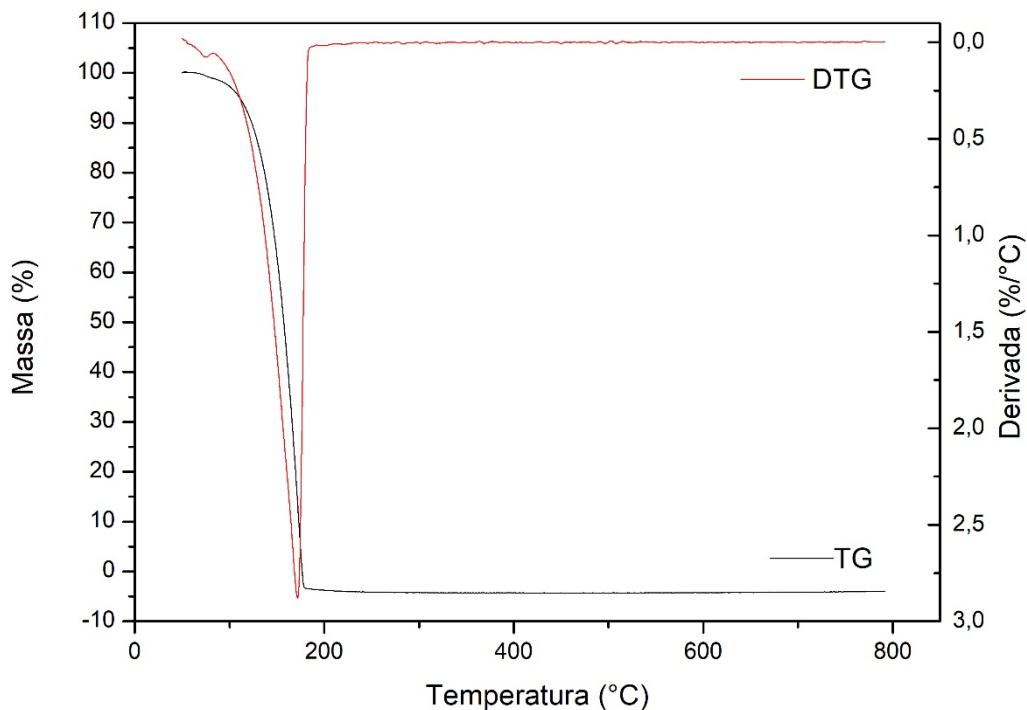


Fonte: O autor, 2023.

A Figura 15 mostra o perfil de TG da tetradecilamina pura, surfactante usado nesta síntese preliminar, identificando-se que 100% da massa foi decomposta em uma temperatura um pouco menor que 200 °C. Este dado é importante para saber sobre a retirada do surfactante da estrutura do óxido de nióbio mesoporoso.

A amina pura se decompõe a uma temperatura muito inferior que a amina presente na amostra OXA01, o que não é estranho, pelo fato dela estar provavelmente em uma estrutura micelar, ocluída pelo óxido de nióbio hidratado. A amostra de OXA01 usada foi antes do tratamento térmico (antes de dividir o material em duas frações – OXA01L e OXA01T).

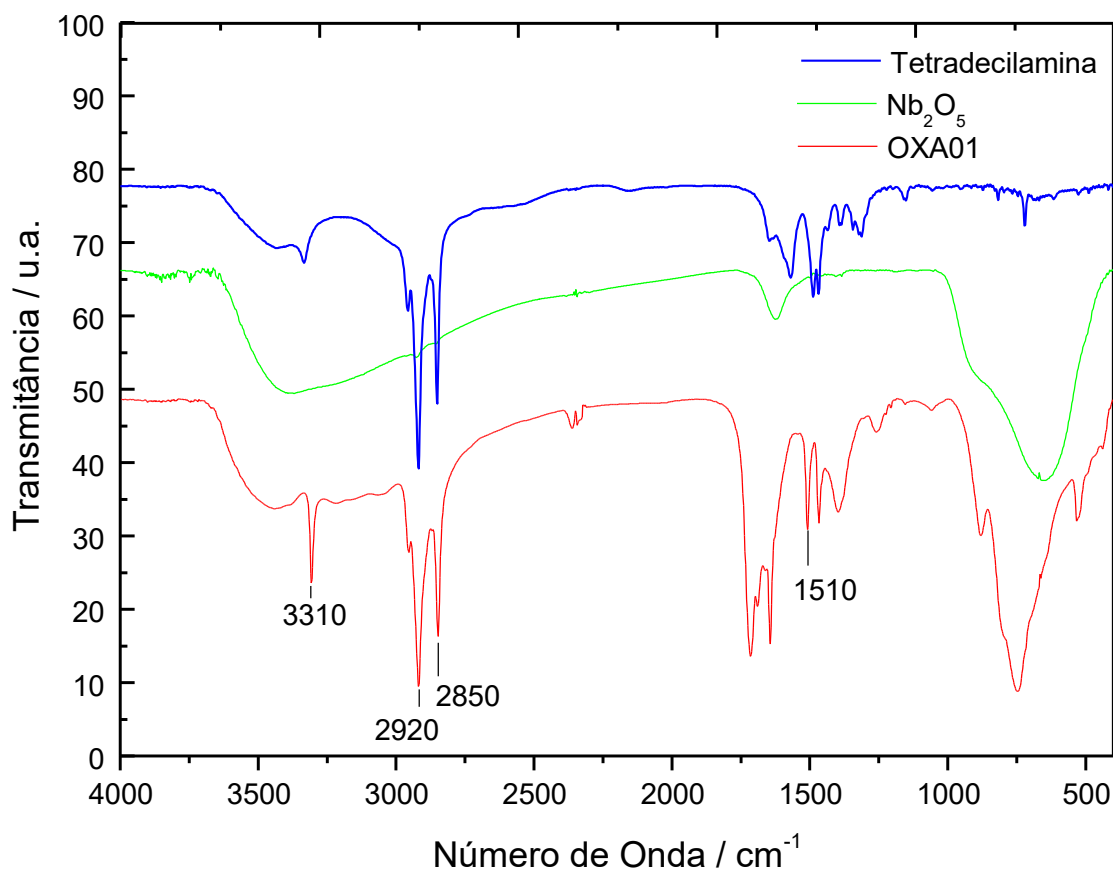
Figura 15 - Perfil de TG do surfactante tetradecilamina



Fonte: O autor, 2023.

A etapa de eliminação do surfactante é crucial para se ter apenas o óxido de nióbio e não causar diminuição de área durante sua remoção. Por este motivo, investigamos formas de remover o surfactante.

A partir dos espectros apresentados com uma análise de FTIR na Figura 16, comparando o infravermelho da tetradecilamina, do óxido de nióbio e da amostra OXA01, é perceptível que a amostra possui surfactante como esperado, pois, observam-se bandas semelhantes entre a tetradecilamina e a amostra OXA01 em 3310, 2920, 2850, 1510  $\text{cm}^{-1}$ .

Figura 16 - Espectros de FTIR da tetradecilamina, da amostra OXA01 e do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Fonte: O autor, 2023.

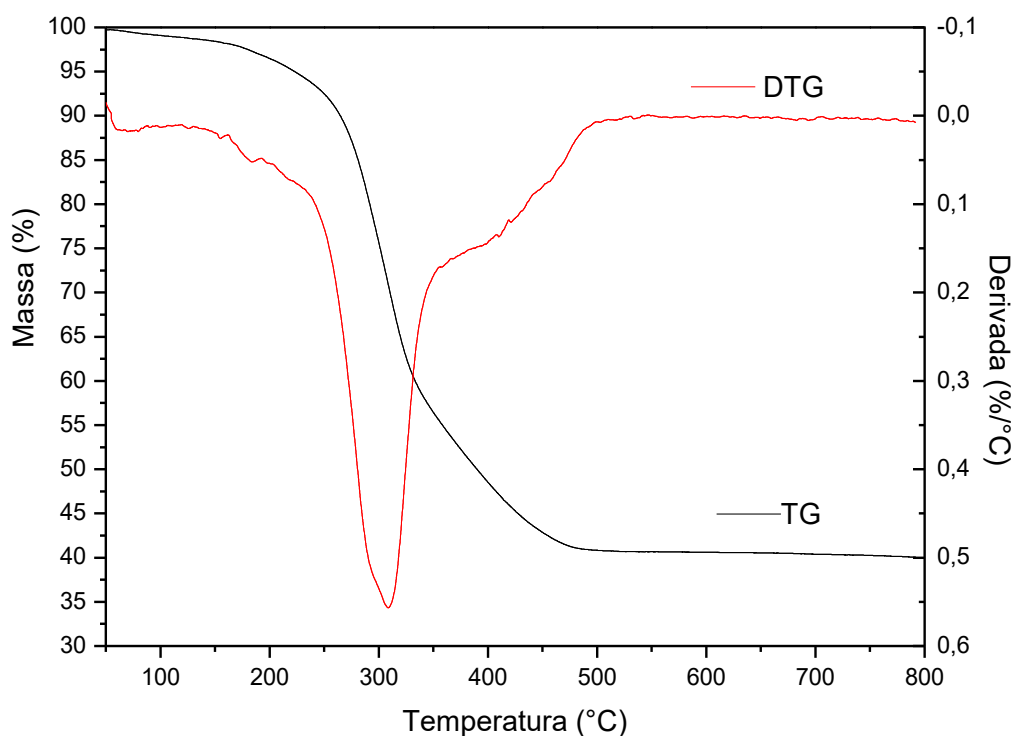
Segundo Lopes e Fascio, (2004) bandas entre 3600 e 3200 cm<sup>-1</sup> podem representar a estiramento da ligação N-H que aparecem tanto no espectro da tetradecilamina quanto da amostra de OXA-01, e bandas entre 3000 e 2840 cm<sup>-1</sup> representam o estiramento de C<sub>sp3</sub>-H, representando a cadeia linear da tetradecilamina presente também no OXA01.

A amostra OXA01 foi submetida a dois métodos para a retirada do surfactante, no primeiro método foram feitas lavagens consecutivas com etanol conforme descrito nos materiais e métodos (tópico 2.1.1), e foi nomeada de amostra OXA01L.

O perfil de TG desta amostra é mostrado na Figura 17, de modo a se notar que ele é muito semelhante ao da OXA01, e após 450 °C, ocorreu a perda de 60% da massa original. Este resultado sugere que a lavagem com etanol não foi eficiente para

remoção do surfactante, já que ainda ocorreu perda significativa de massa pelo TG, que só foi eliminado por tratamento térmico.

Figura 17 - Perfil de TG da amostra OXA01L

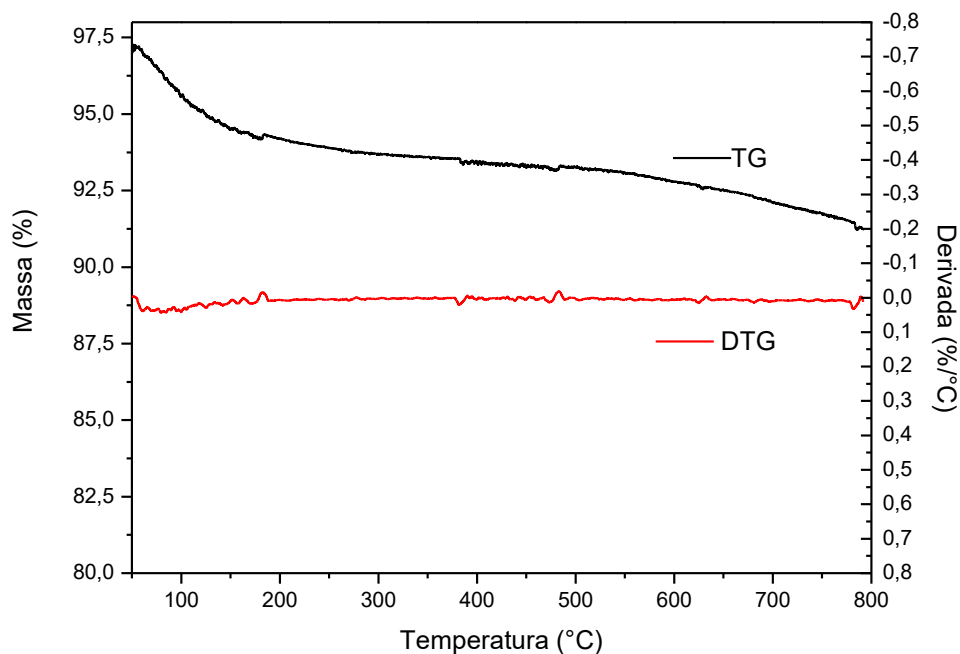


Fonte: O autor, 2023.

Já o segundo método de tratamento para retirada do surfactante foi uma decomposição térmica em 450 °C, gerando a amostra OXA01T.

Conforme apresentado na Figura 18, o perfil de TG desta amostra é completamente diferente daqueles das amostras OXA01 e OXA01L, pois como o material já foi aquecido até 450 °C, não foi identificada perda significativa de massa na temperatura usada.

Figura 18 - Perfis de TG, DTG da amostra OXA01T

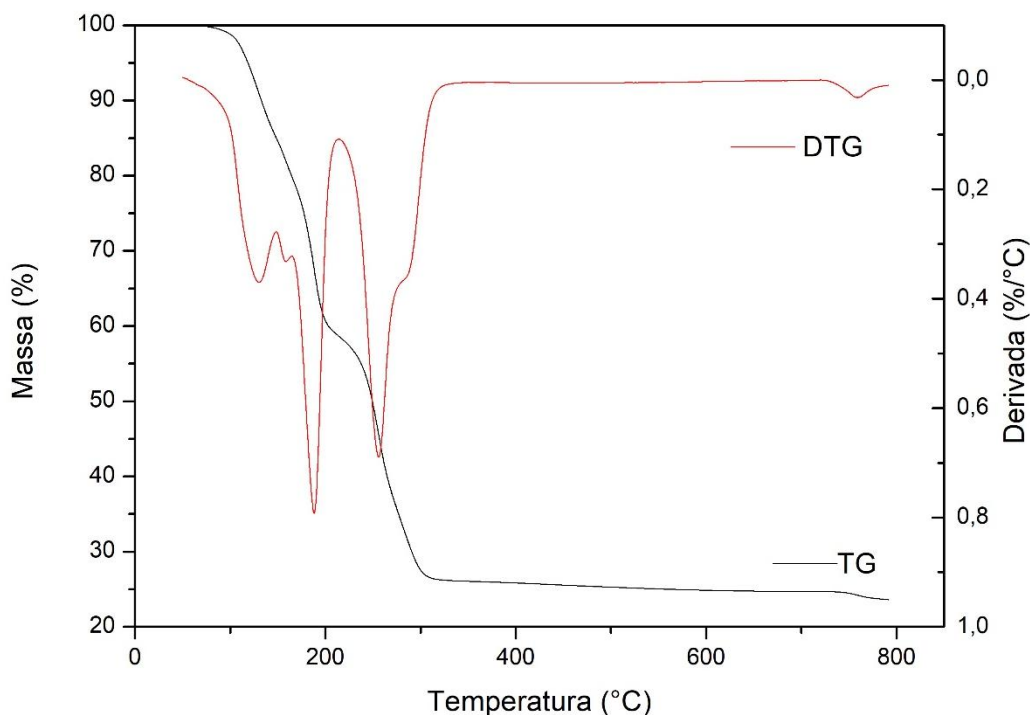


Fonte: O autor, 2023.

A Figura 19 mostra o perfil de TG do oxalato amoniacal de nióbio, que é o precursor de nióbio usado na síntese do óxido de nióbio mesoporoso e, de acordo com o resultado obtido, até a temperatura 400 °C ocorre perda de mais de 75% da sua massa.

É possível observar pelo menos três eventos de perda de massa, que deve envolver desidratação, decomposição dos ligantes oxalatos e do cátion amônia, portanto estes eventos não podem ocorrer na decomposição do gel, pois tem perdas de massa a temperatura mais elevada nestes perfis.

Figura 19 - Perfil de TG do oxalato amoniacal de nióbio

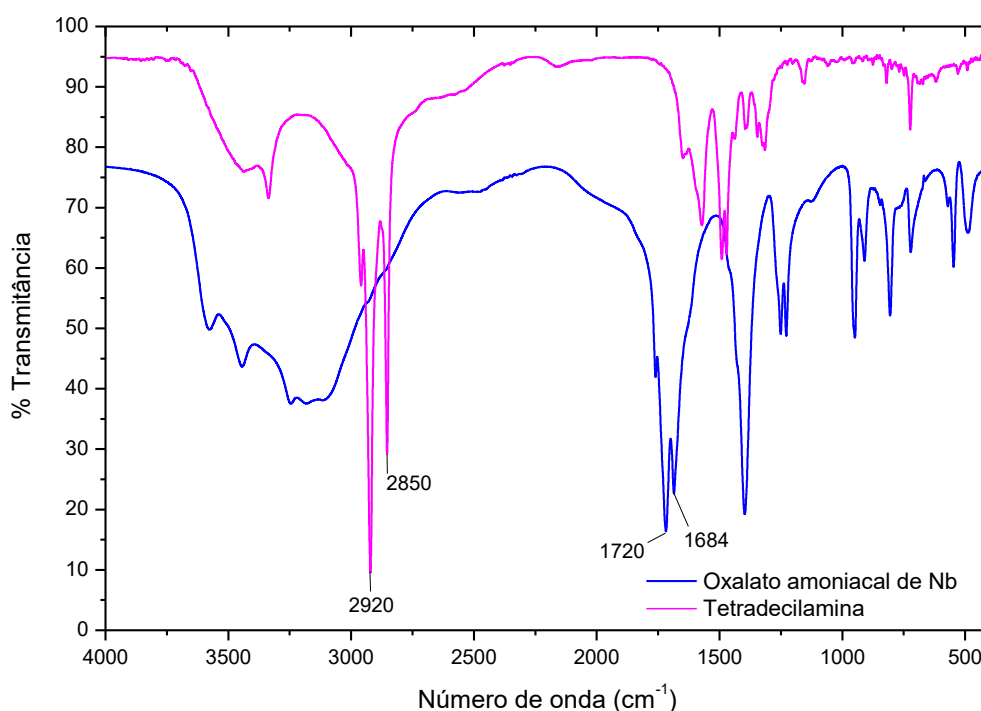


Fonte: O autor, 2023.

Para comprovar e/ou verificar a existência de surfactante no gel original do OXA01, no OXA01L e no OXA01T, realizamos análises de FTIR destas amostras, assim como do surfactante puro, do oxalato amoniacal de nióbio e de uma nióbia de referência.

Os espectros da tetradecilamina e do oxalato estão apresentados na Figura 20. Observam-se as bandas típicas de amina, conforme descrito também para a Figura 16, Lopes e Fascio, (2004) relatam que bandas entre  $3600$  e  $3200\text{ cm}^{-1}$  podem representar a estiramento da ligação N-H, como aparece em  $3330\text{ cm}^{-1}$  uma pequena banda com um ombro que aparecem no espectro da tetradecilamina, e bandas em  $2920\text{ cm}^{-1}$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$ , (entre  $3000$  e  $2840\text{ cm}^{-1}$ ) representam o estiramento de  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ , representando a cadeia linear da tetradecilamina. Na região de  $1720$  a  $1680\text{ cm}^{-1}$  verificam-se bandas relativas ao estiramento do grupo C=O típicas do ácido oxálico.

Figura 20 - Espectros de FTIR da tetradecilamina e do oxalato amoniacal de nióbio



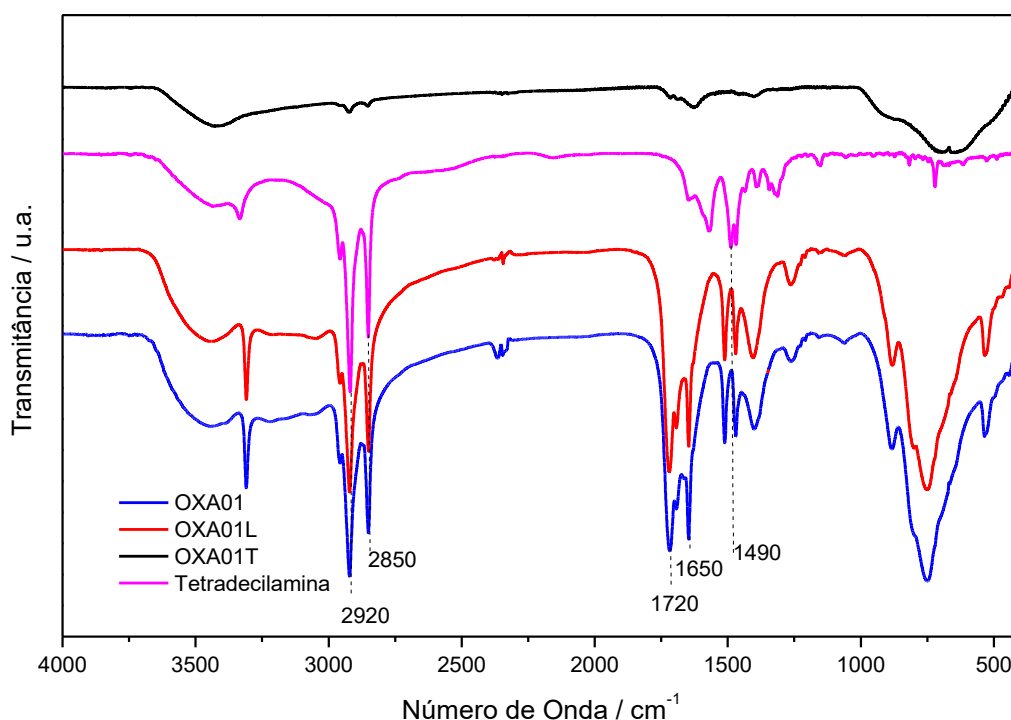
Fonte: O autor, 2023.

Na Figura 21 estão apresentados os espectros das amostras do gel OXA01, do OXA01L, do OXA01T e do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  de referência calcinado a 500 °C. No espectro da nióbia de referência observa-se bandas abaixo de 1000  $\text{cm}^{-1}$  típicas do óxido, além de água a 1600  $\text{cm}^{-1}$  e acima de 3000  $\text{cm}^{-1}$ . No entanto, nas amostras OXA01 e OXA01L observa-se bandas em 2920, 2850, e em cerca de 1490  $\text{cm}^{-1}$  que estão presentes no espectro da tetradecilamina e as bandas em torno de 1720 e 1684  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 20) que estão presentes no espectro do oxalato de nióbio amoniacal, indicando que tanto o surfactante quanto o precursor de nióbio ainda estão presentes no gel antes do tratamento térmico.

Os espectros do gel OXA01 antes e depois do tratamento térmico apresentam bandas largas abaixo de 1000  $\text{cm}^{-1}$ , o que é uma evidência de estruturas do tipo óxido de nióbio nas amostras, mas o oxalato amoniacal de nióbio também apresenta bandas finas nesta região. Entre as atribuições de bandas presentes no óxido de nióbio podemos destacar: vibrações angulares do Nb–O–Nb em 600–700  $\text{cm}^{-1}$ ; estiramento de Nb=O superficial em 948–951  $\text{cm}^{-1}$ ; estiramento Nb–O em unidades  $\text{NbO}_6$  em 923

$\text{cm}^{-1}$ ; e vibrações angulares Nb-O em torno de  $880 \text{ cm}^{-1}$  (Gómez; Rodríguez-Páez, 2014).

Figura 21 - Espectros de FTIR do gel OXA01, OXA01L, OXA01T e Tetradecilamina



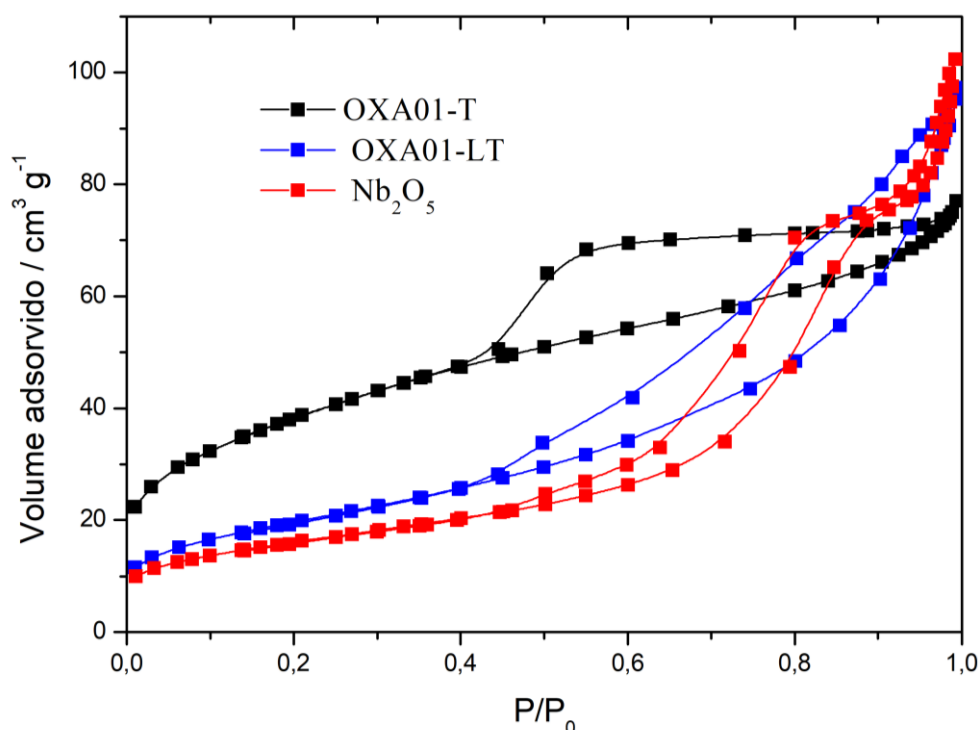
Fonte: O autor, 2023.

Estes resultados da síntese preliminar indicam ser essencial realizar um tratamento térmico acima de  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  para eliminar a tetradecilamina usada como direcionador de estrutura na síntese do óxido de nióbio realizada. Em seguida, a amostra lavada (OXA01L) foi tratada por decomposição térmica sob vazão de ar e nomeada como OXA01LT.

A Figura 22 mostra as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio destas amostras preliminares e da nióbia pura usada como referência. A amostra apenas lavada e a não lavada não foram analisadas por que as amostras são pré-tratadas sob vácuo a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , portanto apenas as amostras submetidas a tratamento térmico para eliminação do surfactante foram analisadas. As três amostras apresentam um

loop de histerese típico da presença de mesoporosidade, mas com formatos bem distintos. A OXA01-T tem um loop de histerese com aparência do tipo H4, típica de mesoporos tipo fenda enquanto os loops das amostras  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e OXA01-LT são compatíveis com o tipo H3, no qual se tem partículas do tipo placas formando mesoporos do tipo fenda.0

Figura 22 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para as amostras preliminares usando tetradecilamina

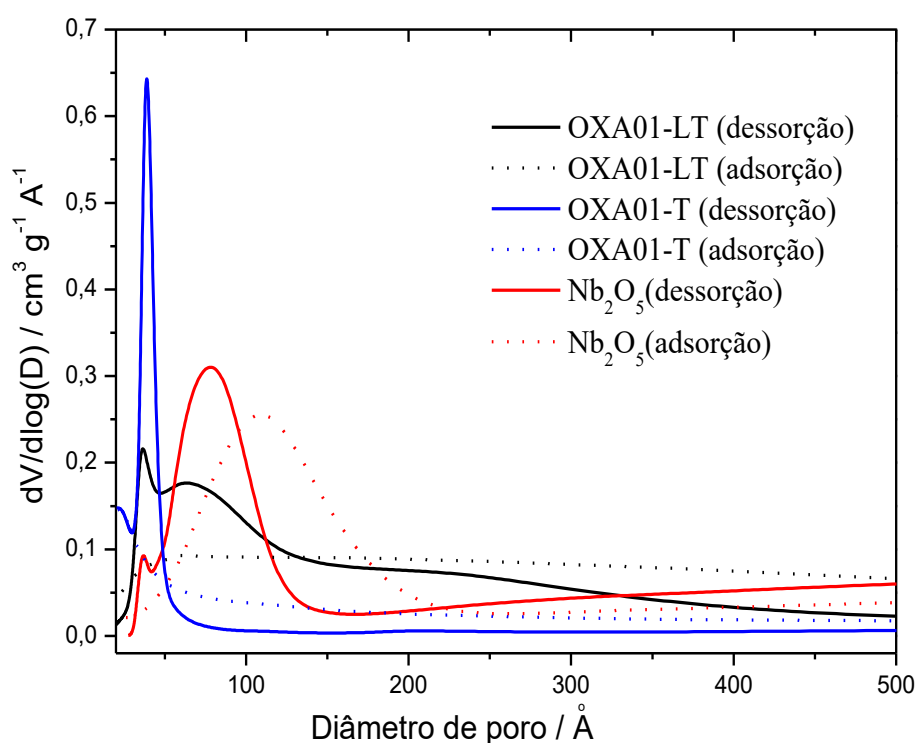


Fonte: O autor, 2023.

Estas mesmas três amostras apresentam uma distribuição de volume de poros, na forma de  $dV/d\log D$  obtidas na dessorção, mostradas na Figura 23. Analisando os resultados de dessorção, observa-se que a amostra tratada OXA01-T apresenta uma distribuição estreita de poros, com máximo em 39 Å, enquanto a nióbia tem uma distribuição larga com um máximo em 78 Å e um ombro em 37 Å. Por outro lado, a amostra lavada e tratada apresenta um máximo maior em 37 Å e uma distribuição larga na forma de ombro na vertente de maior número de poro. Este resultado indica

que a amostra tratada, OXA01-T, tem um perfil compatível com a formação de tubos, enquanto a nióbia tem mesoporos irregulares e OXA01-LT também tem poros irregulares, indicando que o procedimento de lavagem pode ter acarreado a destruição da estrutura de tubos almejada. O material de referência (Antonelli; Ying, 1996a) possui uma distribuição de picos em 27 Å, valor próximo ao do material OXA01T.

Figura 23 - Distribuição de volume de poros obtida na dessorção e adsorção para as amostras preliminares



Fonte: O autor, 2023.

No entanto, alguns estudos sugerem a existência de um artefato ao se analisar o ramo da dessorção, relacionado à existência de poros de diferentes formatos, que leva o adsorvato a ser dessorvido de forma abrupta, gerando picos que não refletem a estrutura da amostra. Desta maneira, analisando as distribuições com base na adsorção do nitrogênio, verifica-se que de fato o pico em torno de 27 Å das amostras OXA01 não aparecem, o que pode indicar a presença deste artefato. A partir destas

distribuições, apenas o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial apresenta um máximo na distribuição na região de mesoporos.

A Tabela 2 apresenta os valores da análise textural dos materiais a partir da técnica de adsorção/dessorção de nitrogênio.

A área específica da nióbia é muito inferior à da OXA01T, e o diâmetro médio de poros é mais do que o dobro, provavelmente porque é um material com poros de diferentes tamanhos formados, como mostrado na Figura 23, durante a síntese, diferentemente do OXA01, cuja síntese envolveu um surfactante que direciona a estrutura para a formação de poros regulares. A amostra OXA01LT que foi lavada e depois tratada termicamente apresentou uma área muito menor que a OXA01T, indicando que o procedimento de lavagem deve ter ocasionado destruição parcial da estrutura porosa.

Tabela 2 - Resultados de análise textural das amostras preliminares

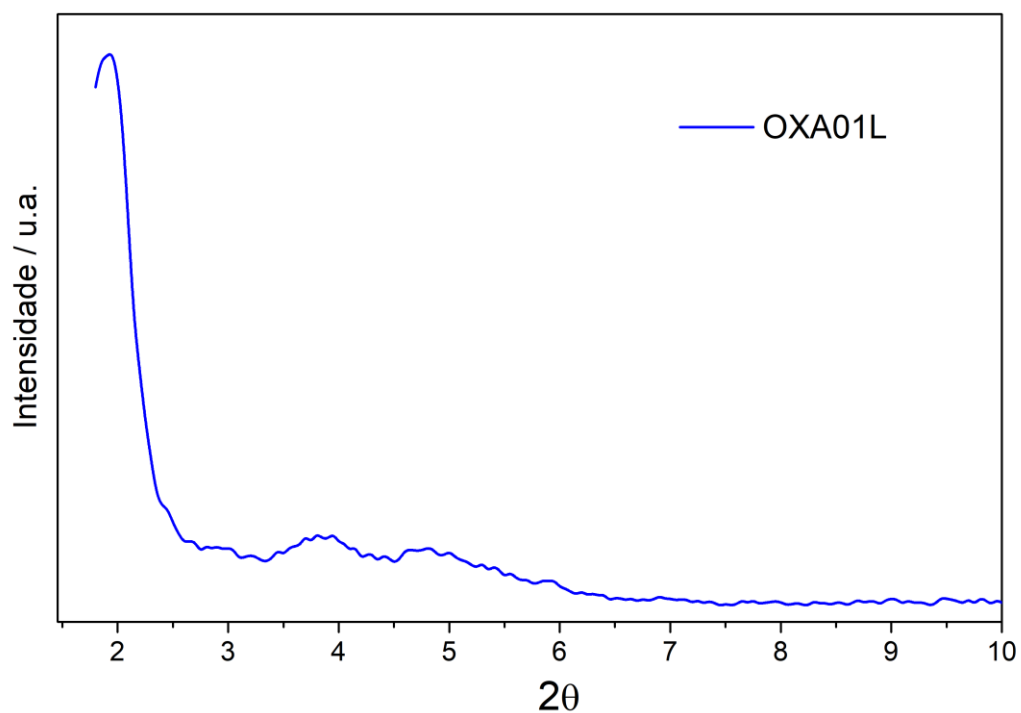
<b>Amostra</b>	<b>Área (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sub>p</sub> (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>D<sub>p</sub> (Å)</b>
OXA01T	138	0,12	41
OXA01LT	71	0,15	80
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	58	0,16	104

Área = Área específica obtida pelo método BET; V<sub>p</sub> = volume de poros (método BJH); D<sub>p</sub> = diâmetro médio de poros (método BJH)

Fonte: O autor, 2023.

A Figura 24 mostra o difratograma da OXA01L a baixo ângulo. É possível observar o pico mais intenso abaixo de 2°, e os outros dois pouco intensos em torno de 3,8 e 4,7°, que podem ser atribuídos a tubos organizados hexagonalmente (Antonelli; Ying, 1996a).

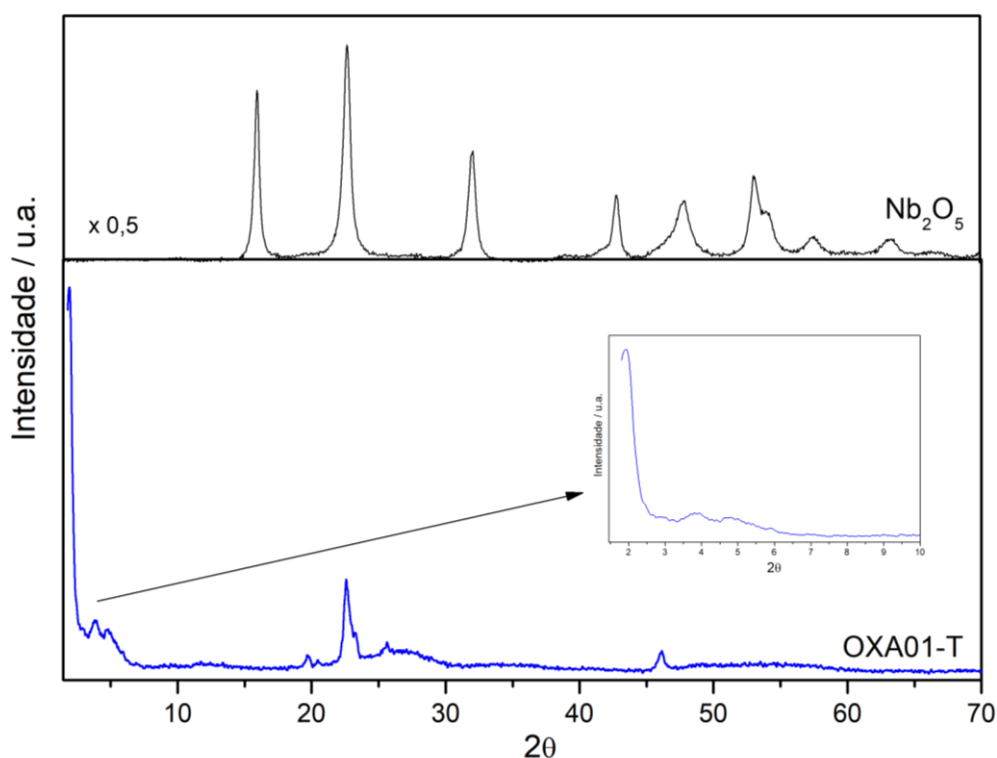
Figura 24 - Difratoograma da amostra OXA01L a baixo ângulo



Fonte: O autor, 2023.

A Figura 25 mostra o perfil de DRX completo da amostra e da nióbia usada como referência. O  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresenta um padrão típico da nióbia TT-hexagonal, mas no perfil da OXA01-T verifica-se o padrão a baixo ângulo e alguns picos ainda não identificados, em  $22,5^\circ$  e  $46,0^\circ$ , que não são relativos à nióbia TT.

Figura 25 - Difratoograma da amostra OXA01T



Fonte: O autor, 2023.

Com base nestes resultados preliminares obtidos, ficou claro que a etapa de eliminação do surfactante é uma etapa crítica nesta síntese e, contrariamente aos dados obtidos pelo grupo do Antonelli (Antonelli; Ying, 1996a) e Rao (Rao; Trudeau; Antonelli, 2006), é necessária a etapa de tratamento térmico para completa eliminação da amina.

Segundo pesquisa realizada na literatura aberta, nossa síntese está sendo realizada pela primeira vez usando este tipo de surfactante e oxalato de nióbio amoniacal, portanto as diferenças obtidas podem estar associadas à fonte de nióbio, uma vez que as sínteses de óxidos por método sol-gel são mais frequentemente realizadas usando o cloreto de nióbio ou o pentaetóxido de nióbio.

### 3.2 Ensaios preliminares usando dodecilamina– OXA02, OXA03 e OXA04

Neste tópico serão apresentados os resultados de algumas sínteses preliminares usando a dodecilamina como surfactante. A escolha por mudar o surfactante para dodecilamina está relacionada ao fato dela ser líquida a temperatura ambiente, o que facilita sua manipulação e, principalmente, devido ao seu custo ser menor. Serão apresentados resultados dos materiais nomeados como OXA02, OXA03 e OXA04, sendo que nos dois primeiros extraiu-se o surfactante com etanol em soxhlet e o último realizou-se a calcinação direta do precursor assim que foi retirado da síntese hidrotérmica.

As propriedades texturais destes materiais foram estudadas usando adsorção/dessorção de nitrogênio e a Tabela 3 mostra os resultados obtidos, comparando-se com os resultados da OXA01 e do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial calcinado a 500 °C.

Tabela 3 - Resultados de análise textural dos sólidos obtidos nos ensaios preliminares

<b>Amostra</b>	<b>Área (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sub>p</sub> (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>D<sub>p</sub> (Å)</b>
OXA01T	138	0,10	33
OXA02C	135	0,30	85
OXA03C	102	0,19	77
OXA04C	87	0,18	94

Área = Área específica obtida pelo método BET; V<sub>p</sub> = volume de poros (método BJH); D<sub>p</sub> = diâmetro médio de poros (método BJH)

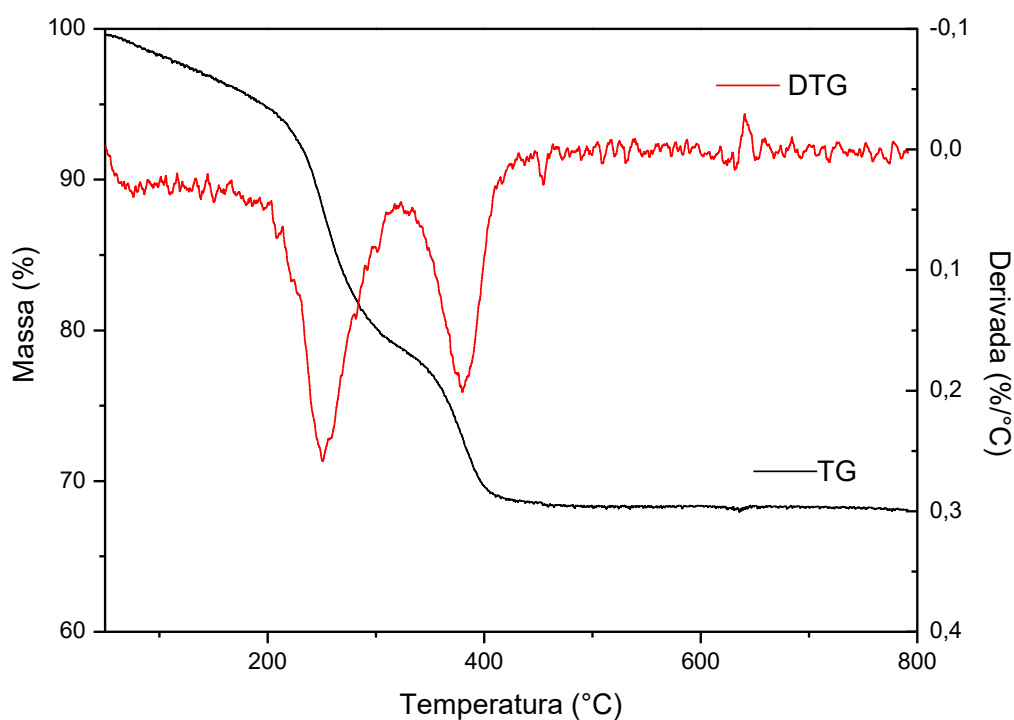
Fonte: O autor, 2023.

Observa-se que a amostra OXA01T, sintetizada com tetradecilamina, apresentou a maior área específica entre todas as amostras analisadas, além de um

diâmetro médio de poros inferior ao das outras amostras. Já a amostra OXA02C exibiu área específica comparável à da OXA01T, destacando-se entre as amostras obtidas com dodecilamina, que, em geral, apresentaram áreas mais modestas.

Em termos da decomposição térmica destas amostras, tem-se que o perfil de TG do gel OXA02 está apresentado na Figura 26. Verifica-se que a perda de massa ocorre até cerca de 400 °C, em dois eventos bem definidos, totalizando cerca de 30% da massa inicial.

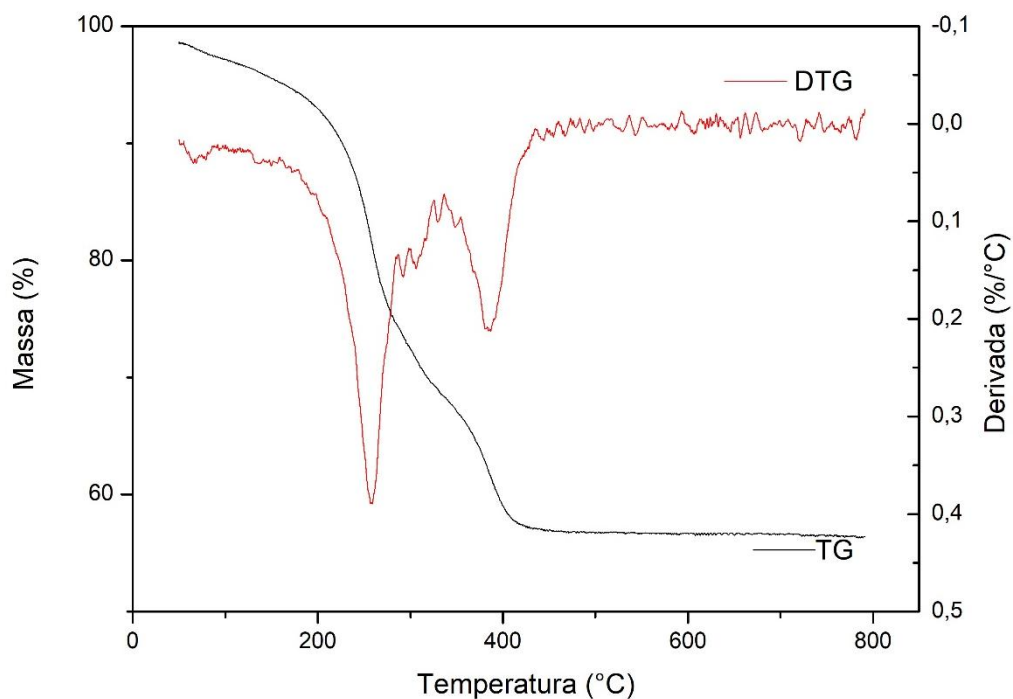
Figura 26 - Perfis de TG do gel da amostra OXA02



Fonte: O autor, 2023.

A Figura 27 mostra o perfil do OXA03, indicando os mesmos dois eventos térmicos de perda de massa até cerca de 400 °C, mas totalizando uma perda de cerca de 42% da massa inicial.

Figura 27 - Perfis de TG, DTG da amostra OXA03

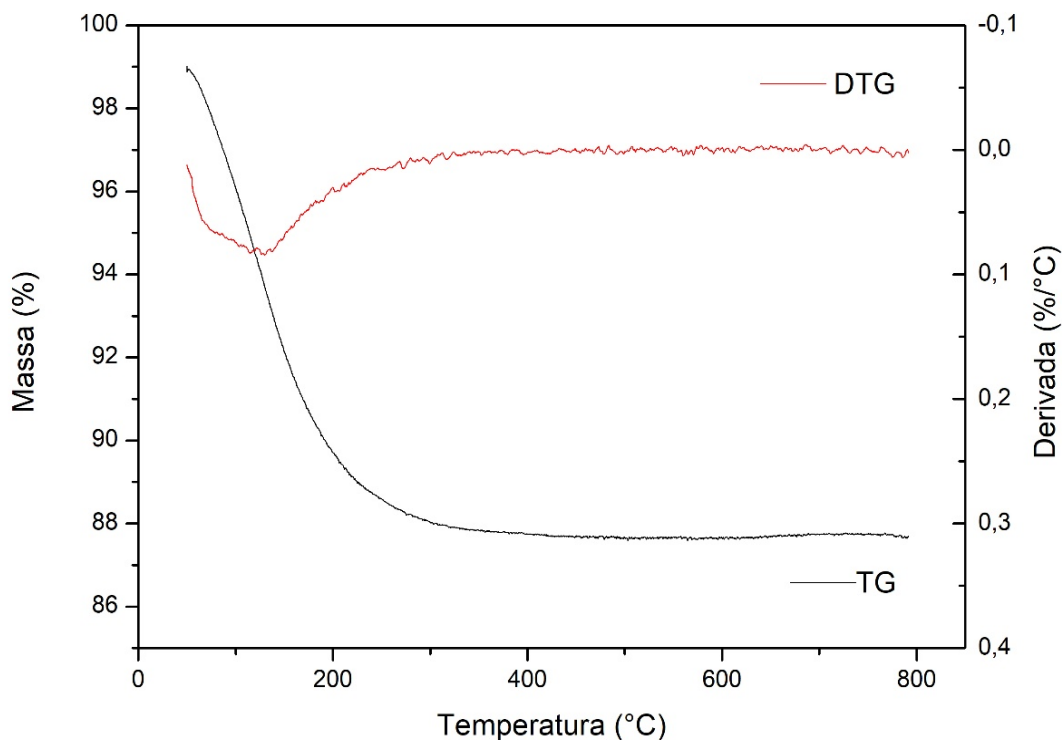


Fonte: O autor, 2023.

A Figura 28 mostra o perfil de TG do ácido nióbio (óxido hidratado) da CBMM usado como nióbia de referência. Verifica-se que o material sofre completa decomposição térmica até 400 °C, perdendo cerca de 22% de massa.

Não foi efetuado TG/DTG das amostras posteriores a OXA03, pois como o método de síntese utilizado foi mesmo, a presença de surfactante no material antes da calcinação era evidente não sendo necessário a comprovação a partir dessas análises.

Figura 28 - Perfil de TG do óxido de nióbio hidratado da CBMM

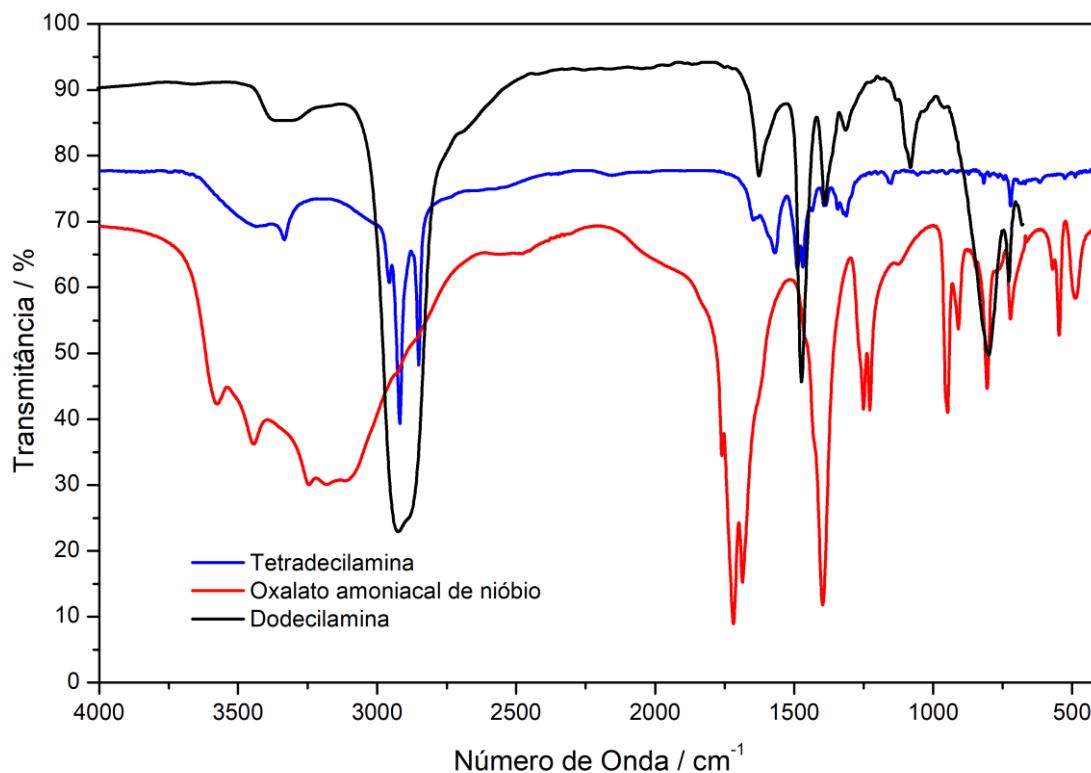


Fonte: O autor, 2023.

Para verificar a eliminação do surfactante, as medidas de absorção do infravermelho são essenciais, pois permitem a identificação da completa decomposição destas substâncias após lavagem e tratamento térmico.

A Figura 29 mostra os espectros de FTIR dos precursores utilizados na síntese: a tetradecilamina, a dodecilamina e o oxalato amoniacal de nióbio. É possível identificar bandas características desses compostos, que servirão como referência para comparação com os espectros das amostras após os tratamentos de remoção dos surfactantes.

Figura 29 - Espectros de FTIR dos precursores

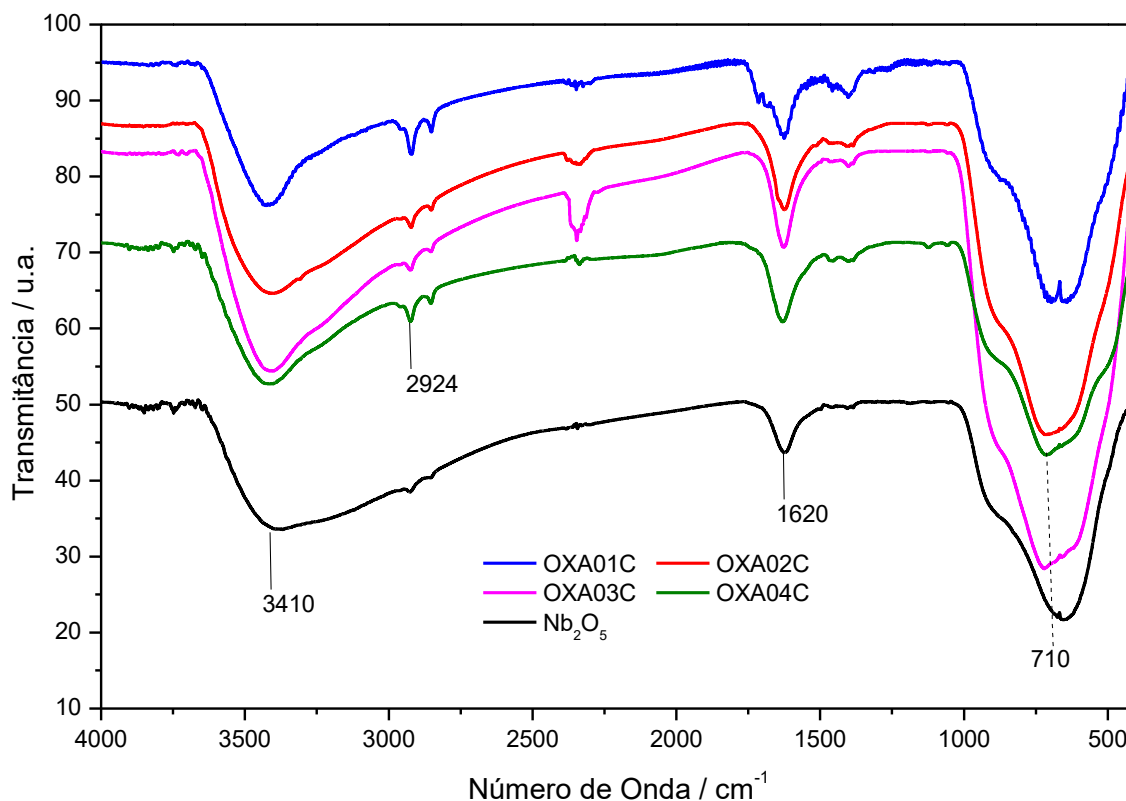


Fonte: O autor, 2023.

A Figura 30 apresenta os espectros dos sólidos obtidos após tratamento térmico de calcinação, caracterizada pelo sufixo C, a não ser o OXA01 que foi decomposto em hélio. Observa-se as bandas esperadas abaixo de 1000 cm<sup>-1</sup> típicas do óxido, além de água a 1600 cm<sup>-1</sup> e acima de 3000 cm<sup>-1</sup>.

As bandas entre 2850 e 3000 cm<sup>-1</sup> podem ser atribuídas aos surfactantes, pois tanto a tetradecilamina quanto a dodecilamina têm bandas nesta região, assim como bandas menores em torno de 1500 cm<sup>-1</sup>.

Figura 30 - Espectros de FTIR das amostras dos estudos preliminares



Fonte: O autor, 2023.

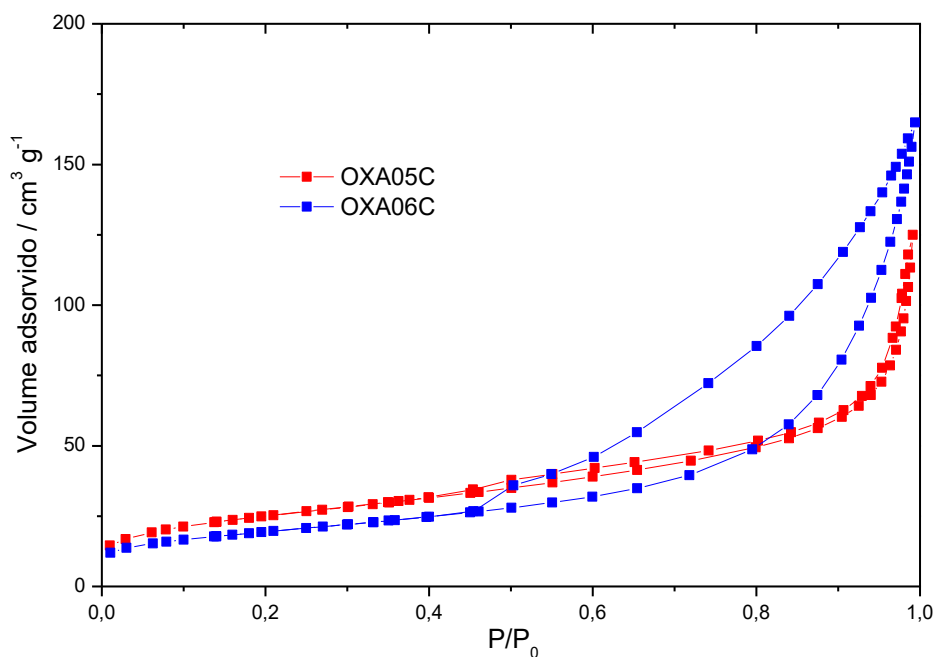
### 3.3 Investigação dos catalisadores à base de nióbio

Foram sintetizados dois lotes novos usando a dodecilamina, chamados OXA05 e OXA06, submetidos à calcinação direta após lavagem do material obtido na síntese sol-gel com solução aquosa de HNO<sub>3</sub> 0,05 mol L<sup>-1</sup>.

Os materiais foram submetidos à análise textural e as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio estão apresentadas na Figura 31. Os dois sólidos apresentam isotermas com um laço de histerese, típicas de materiais mesoporosos, mas os formatos são diferentes. O laço da OXA06C é muito mais largo que da

OXA05C, o que tem relação com o formato e tamanho dos poros, podendo ser classificado como do tipo H3.

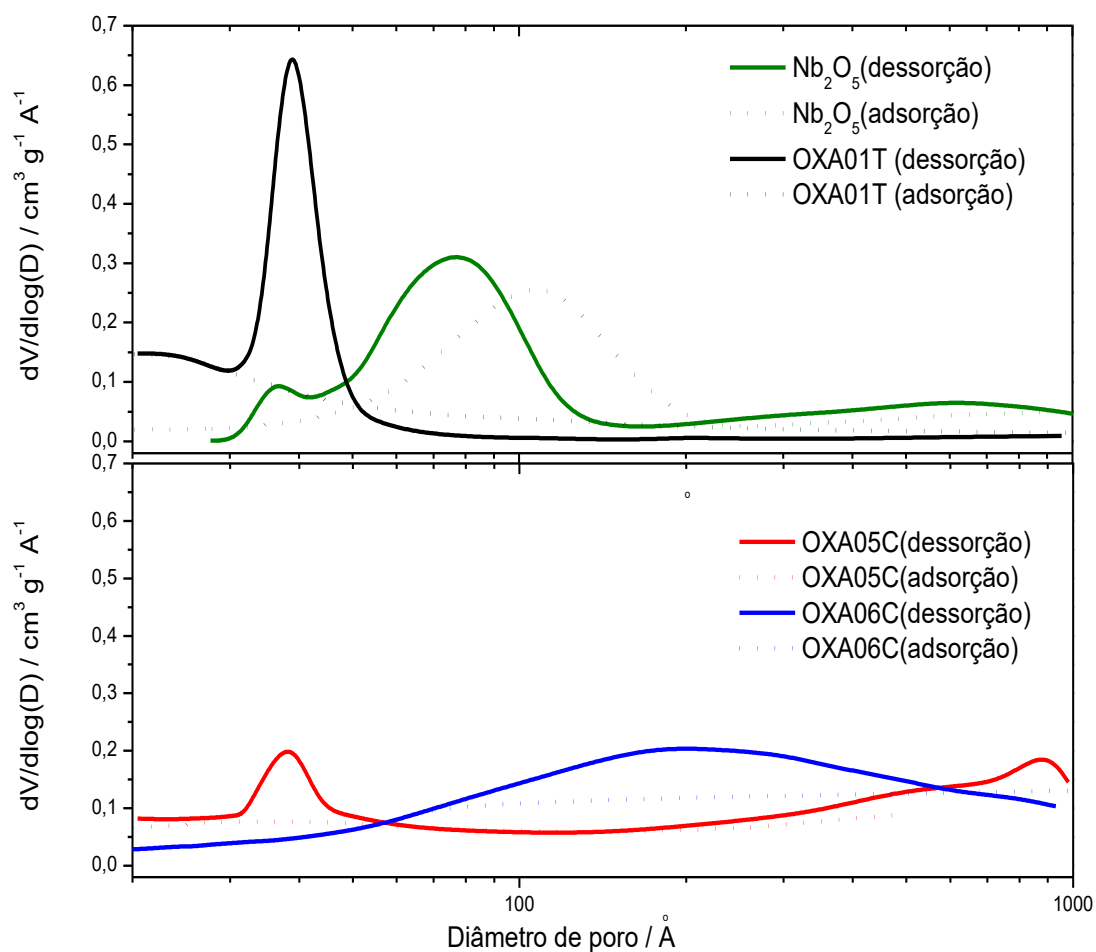
Figura 31 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos sólidos OXA05C e OXA06C



Fonte: O autor, 2023.

As distribuições de volume de poros, na forma de  $dV/d\log D$  obtidas na dessorção e adsorção, destas amostras estão apresentados na Figura 32. Também estão mostradas as distribuições para a nióbia comercial calcinada e a OXA01T, a título de comparação. A escala da abscissa está na forma de logaritmo para poder permitir a identificação detalhada da região de baixo diâmetro de poro.

Figura 32 - Distribuição de volume de poros obtida na dessorção e adsorção para os sólidos OXA01T, OXA05C, OXA06C e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>



Fonte: O autor, 2023.

Analisando os resultados de dessorção, é possível verificar que a amostra OXA01T tem uma distribuição muito mais estreita e elevada em 39 Å, mas a amostra OXA05C também apresentam um máximo entre 36 e 40 Å, com intensidade menor, indicando que o volume destes poros é menor do que na amostra OXA01T, e apresentam poros de maiores dimensões, com diâmetro acima de 100 Å, relacionado a defeitos e/ou espaço interpartículas.

A OXA06C apresenta uma distribuição larga com máximo em torno de 200 Å indicando poros mais largos e não tão regulares quanto a amostra OXA01T, portanto, não se obteve estruturas do tipo tubos como se pretendia. A nióbia comercial

apresenta uma distribuição com dois máximos na faixa de mesoporos, mas larga comparada à OXA01.

No entanto, os resultados de distribuição de todas estas amostras nomeadas como OXAxx utilizando o ramo da dessorção não apresentam nenhum máximo de volume de poros na faixa de mesoporosidade.

A Tabela 4 mostra os resultados da análise textural destes quatro materiais. O OXA01T tem uma área muito maior que a dos outros materiais, compatível com um material mais poroso e com poros menores. A nióbia comercial calcinada à 500 °C tem área moderada, e menos do que a dos materiais novos obtidos por síntese sol-gel. O volume de poros da OXA06C é maior devido ao maior tamanho de poros desta amostra.

Tabela 4 - Resultados de análise textural dos sólidos OXA01T, OXA05C e OXA06C

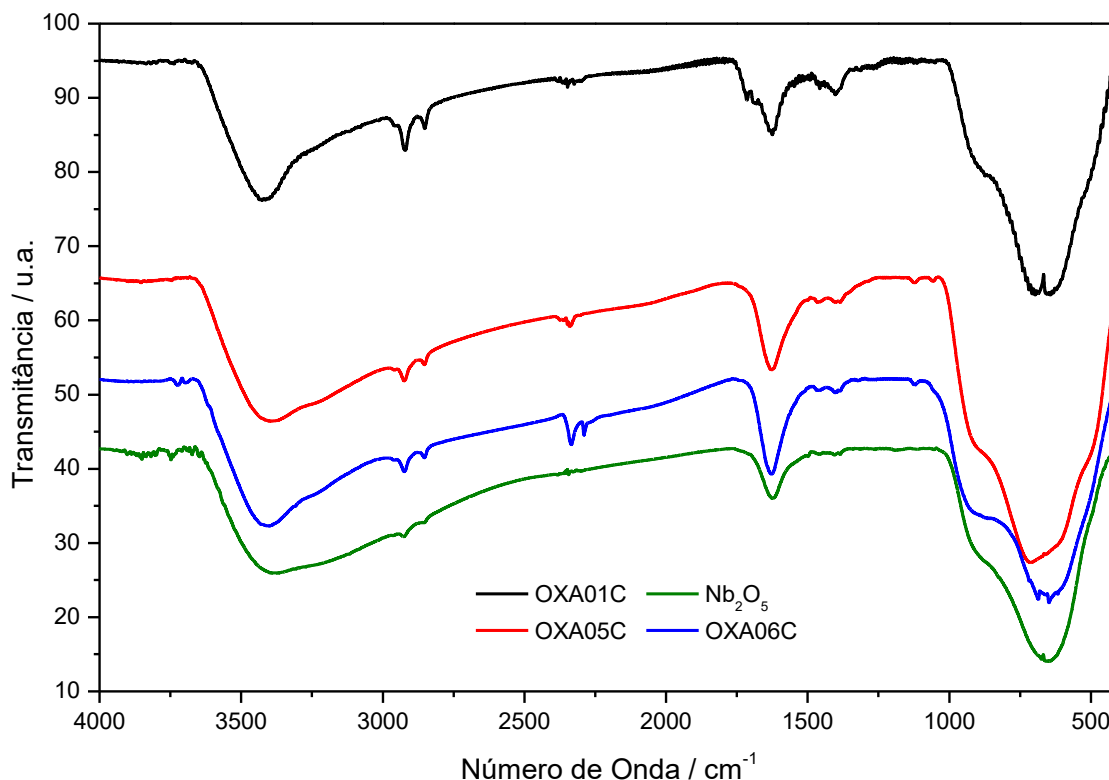
<b>Amostra</b>	<b>Área (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sub>p</sub> (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>D<sub>p</sub> (Å)</b>
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	57	0,14	100
OXA01T	138	0,10	33
OXA05C	91	0,15	68
OXA06C	70	0,21	120

Área = Área específica obtida pelo método BET; V<sub>p</sub> = volume de poros (método BJH); D<sub>p</sub> = diâmetro médio de poros (método BJH)

Fonte: O autor, 2023.

Estes sólidos foram analisados por FTIR e os espectros estão apresentados na Figura 33. Observa-se espectros semelhantes aos descritos anteriormente e típicos do óxido de nióbio, mas bandas pequenas em torno de 2300 e 1400 cm<sup>-1</sup> nas amostras OXA05 e OXA06 indicam a possibilidade de resíduo do surfactante ainda presente nestas amostras.

Figura 33 - Espectros de FTIR das amostras OXA01T, OXA05C, OXA06C e Nb2O5



Fonte: O autor, 2023.

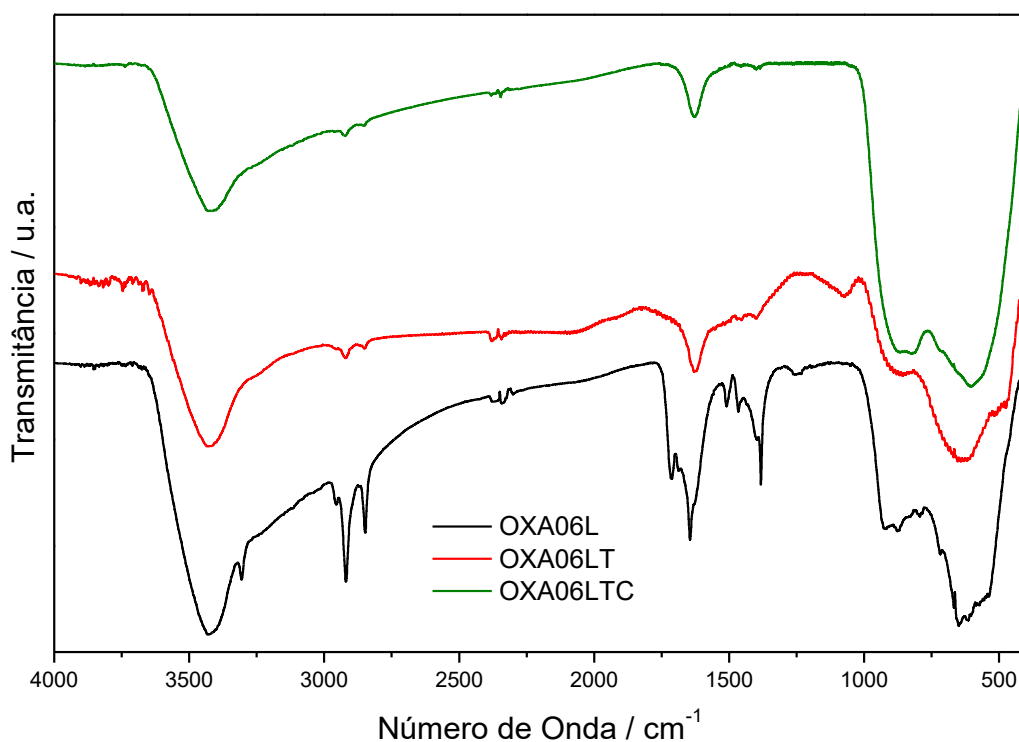
Estes sólidos OXA05C e OXA06C apresentaram cor creme e a amostra OXA01T é negra, enquanto a nióbia comercial é branca. Este resultado também evidencia a suspeita de que, apesar da calcinação ser feita com vazão de ar nas amostras 5 e 6, ainda resta resíduos carbonáceos oriundos dos surfactantes.

Desta maneira, o OXA06 antes de ser calcinado foi submetido a uma nova lavagem com solução de HNO<sub>3</sub> mais concentrada, 0,5 mol L<sup>-1</sup>, gerando a OXA06L, que foi tratada com hélio a 450 °C por 3 h, gerando a OXA06LT, seguida de calcinação em mufla a 450 °C por 3 h, gerando a OXA06LTC. Os espectros de FTIR destas três amostras estão apresentados na Figura 34.

Observa-se que após a lavagem as bandas do surfactante ainda estão presentes na OXA06L, mas após o tratamento térmico as bandas diminuíram significativamente. Vale a pena citar que a quantidade de surfactante que sai durante o tratamento térmico com hélio foi muito menor quando se usou o ácido mais

concentrado, indicando uma remoção mais eficiente do surfactante. E o OXA06LTC apresenta um espectro com menos bandas, mais típico do óxido de nióbio.

Figura 34 - Espectros de FTIR das amostras da série OXA06

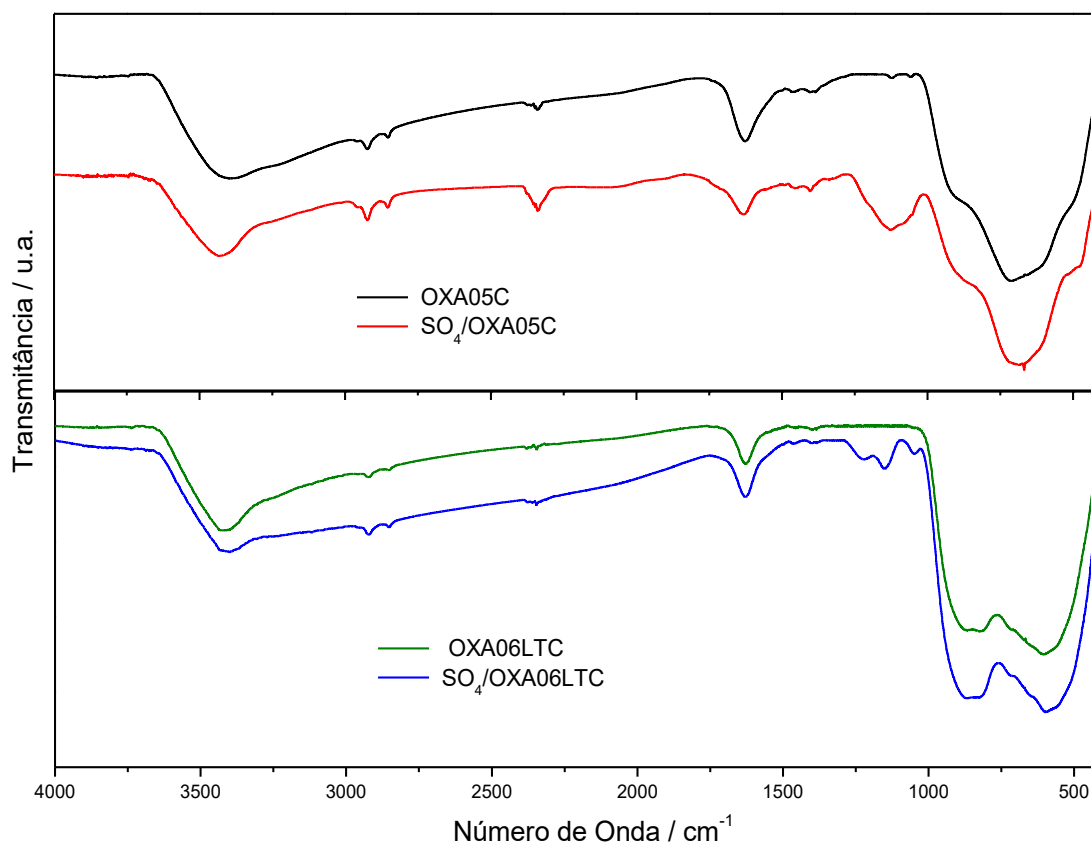


Fonte: O autor, 2023.

Como o objetivo era usar estes óxidos como catalisadores ácidos na esterificação do ácido acético, procedeu-se a sulfatação dos sólidos OXA01, OXA05 e OXA06 com solução  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , conforme indicado na metodologia. A funcionalização de óxidos com grupo sulfato é uma estratégia conhecida para incrementar a acidez de catalisadores.

A Figura 35 mostra os espectros das amostras OXA05 e OXA06 antes e depois da sulfatação. É possível observar bandas entre  $1300$  e  $1000 \text{ cm}^{-1}$  típicas de vibrações S-O e S=O, evidenciando a funcionalização da superfície com o método de sulfatação utilizado.

Figura 35 - Espectros de FTIR das amostras OXA05 e OXA06 antes e depois da sulfatação



Fonte: O autor, 2023.

Comparando os resultados de análise textural destas amostras antes e depois da sulfatação, apresentados na Tabela 05, verifica-se que a amostra OXA05C é a que apresenta maior área específica dentre estas amostras estudadas e o menor diâmetro médio de poros. No entanto, a sulfatação causou a diminuição drástica de área e volume de poros e o aumento do diâmetro médio, sugerindo que ocorreu uma destruição parcial da estrutura de poros pelo ataque com a solução aquosa de ácido sulfúrico.

A amostra OXA06C tem uma área de 70 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, mas os procedimentos de lavagem, tratamento térmico e calcinação, indicados pelo sufixo LTC, causaram uma diminuição de cerca de 25% desta área, para 52 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, o que também pode indicar um colapso da estrutura de poros devido a estes procedimentos. Mas nesta amostra OXA06LTC, o tratamento de sulfatação não ocasionou danos à estrutura de poros,

indicando que esta amostra é mais resistente ao ataque ácido para incorporação do sulfato.

Tabela 5 - Resultados de análise textural dos sólidos OXA05C e OXA06C antes e depois da sulfatação

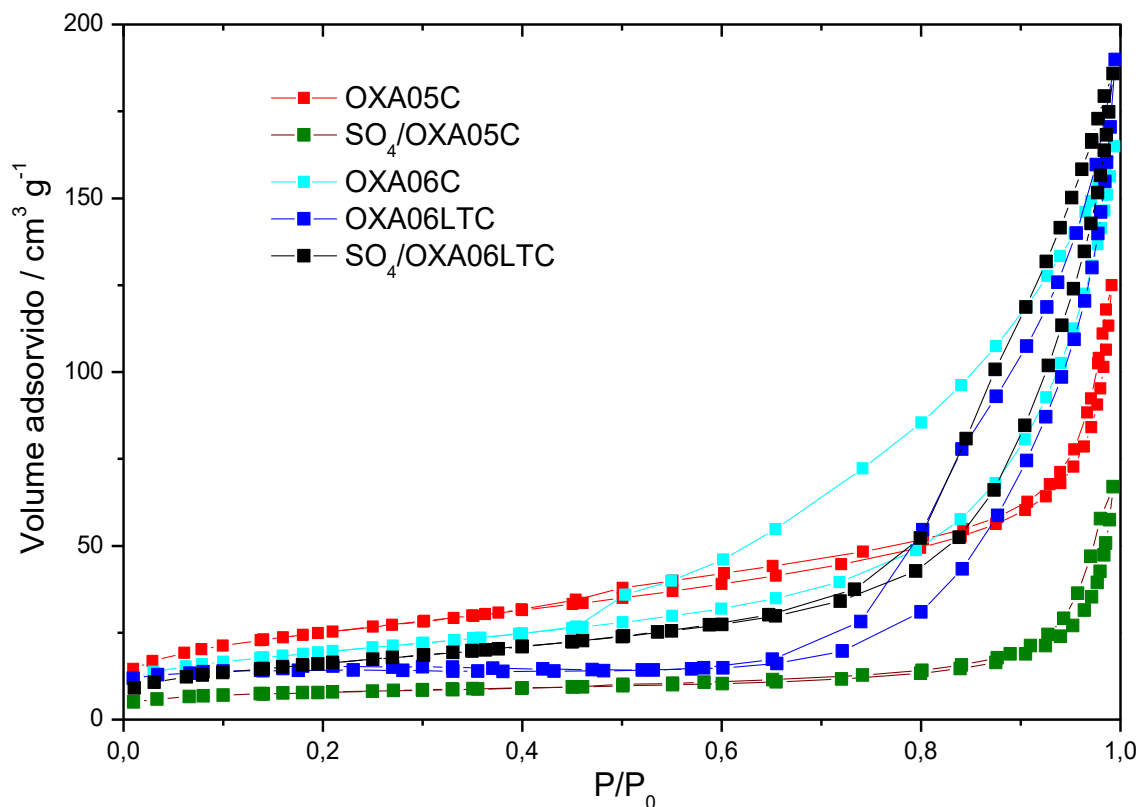
<b>Amostra</b>	<b>Área (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sub>p</sub> (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>D<sub>p</sub> (Å)</b>
OXA06C	70	0,21	120
OXA05C	91	0,15	68
SO <sub>4</sub> /OXA05C	28	0,09	188
OXA06LTC	52	0,22	164
SO <sub>4</sub> /OXA06LT C	59	0,29	154

Área = Área específica obtida pelo método BET; V<sub>p</sub> = volume de poros (método BJH); D<sub>p</sub> = diâmetro médio de poros (método BJH)

Fonte: O autor, 2024.

As isotermas das amostras da família OXA06 apresentam um loop de histerese bem definido, típico da presença de mesoporos. Na amostra OXA06C, antes do procedimento adicional de lavagem e tratamento, observa-se um loop de histerese mais largo, indicando que o formato dos poros é diferente daqueles presentes após a lavagem e sulfatação, nas amostras OXA06LTC e SO<sub>4</sub>/OXA06LTC, que apresentam um perfil compatível com o tipo H3, característico de partículas em forma de plaquetas formando poros do tipo fenda. Já as amostras da família OXA05 apresentam um loop de histerese bem discreto, ou seja, a diferença entre os dados de adsorção e dessorção é pequena, sugerindo a presença de poucos mesoporos. Esses comportamentos podem ser visualizados na Figura 36, que mostra as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para os sólidos OXA05C e OXA06LTC antes e depois da sulfatação.

Figura 36 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos sólidos OXA05C e OXA06LTC antes e depois da sulfatação.



Fonte: O autor, 2023.

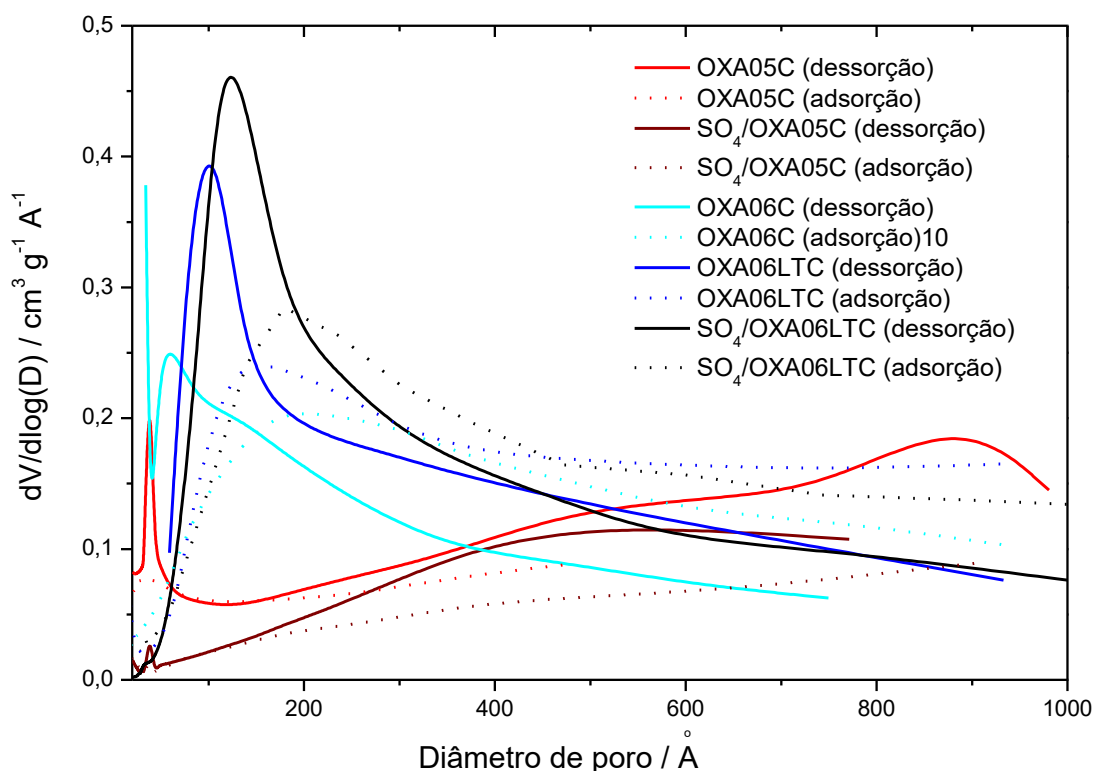
Em relação à distribuição de volume de poros, na Figura 37 apresenta-se o gráfico tanto para a adsorção quanto para a dessorção, como realizado para as outras amostras.

Analisando-se a dessorção, verifica-se que a amostra OXA06C apresenta uma distribuição com um pico largo com faixa de diâmetro de poros entre 40 e 1000 Å, indicando meso e macroporos e um máximo em torno de 200 Å. Mas ao realizar os procedimentos de LTC, a amostra apresenta uma distribuição mais regular de mesoporos, com um máximo em 100 Å. A sulfatação desta amostra não alterou essa estrutura regular de mesoporos, mas o máximo foi deslocado para 120 Å. Este comportamento sugere que o procedimento LTC deve ter ocasionado uma eliminação mais suave do direcionador, que preservou a estrutura mesoporosa.

A amostras OXA05C indica uma distribuição de poros com um máximo em 38 Å, típica de microporos, e um outro pico largo de 200 a 1000 Å, indicando meso e macroporosidade, mas com poros irregulares. O tratamento de sulfatação desta amostra com a solução de ácido sulfúrico causou provavelmente destruição parcial da estrutura porosa, por causa da diminuição de área e de microporos.

Analisando as distribuições na adsorção, assim como observado com a OXA05C, após a sulfatação o pequeno máximo em torno de 35 Å não aparece, o que pode evidenciar a existência do artefato. Mas no caso da amostra OXA06LTC antes e depois da sulfatação, verifica-se a presença de um máximo largo que se desloca para 153 e 200 Å respectivamente para a OXA06LTC e SO<sub>4</sub>/OXA06LTC.

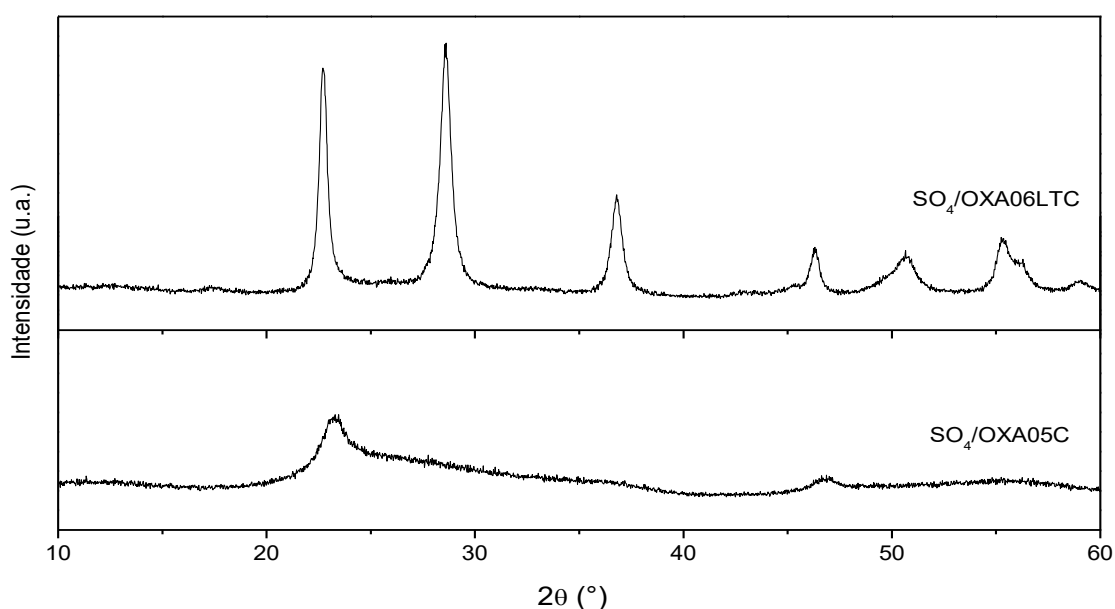
Figura 37 - Distribuição de volume de poros obtida na dessorção e adsorção para os sólidos OXA05C e OXA06LTC antes e depois da sulfatação.



Fonte: O autor, 2023.

Os padrões de difração de raios X das amostras sulfatadas estão apresentados na Figura 38. Observa-se que os difratogramas das amostras sulfatadas não são idênticos aos dos materiais antes da sulfatação, embora apresentem coincidência em dois picos principais. A amostra  $\text{SO}_4/\text{OXA05C}$  exibe baixa cristalinidade, enquanto a  $\text{SO}_4/\text{OXA06LTC}$  apresenta um padrão mais definido, compatível com a fase pseudo-hexagonal TT característica da nióbia comercial.

Figura 38 - Perfis de DRX das amostras  $\text{SO}_4/\text{OXA05C}$  e  $\text{SO}_4/\text{OXA06LTC}$



Fonte: O autor, 2023.

Os catalisadores OXA01, OXA05 e OXA06 antes e depois da sulfatação foram avaliados na esterificação do ácido acético com etanol. A Figura 39 mostra as curvas cinéticas de conversão para os catalisadores óxidos OXA05C e OXA06LTC além de suas versões sulfatadas,  $\text{SO}_4/\text{OXA05C}$  e  $\text{SO}_4/\text{OXA06LTC}$ . Observa-se que a OXA05C tem uma atividade quase nula, o que foi também observado para o OXA01T, mas o OXA06LTC converteu cerca de 7% do ácido acético após 3 h de reação.

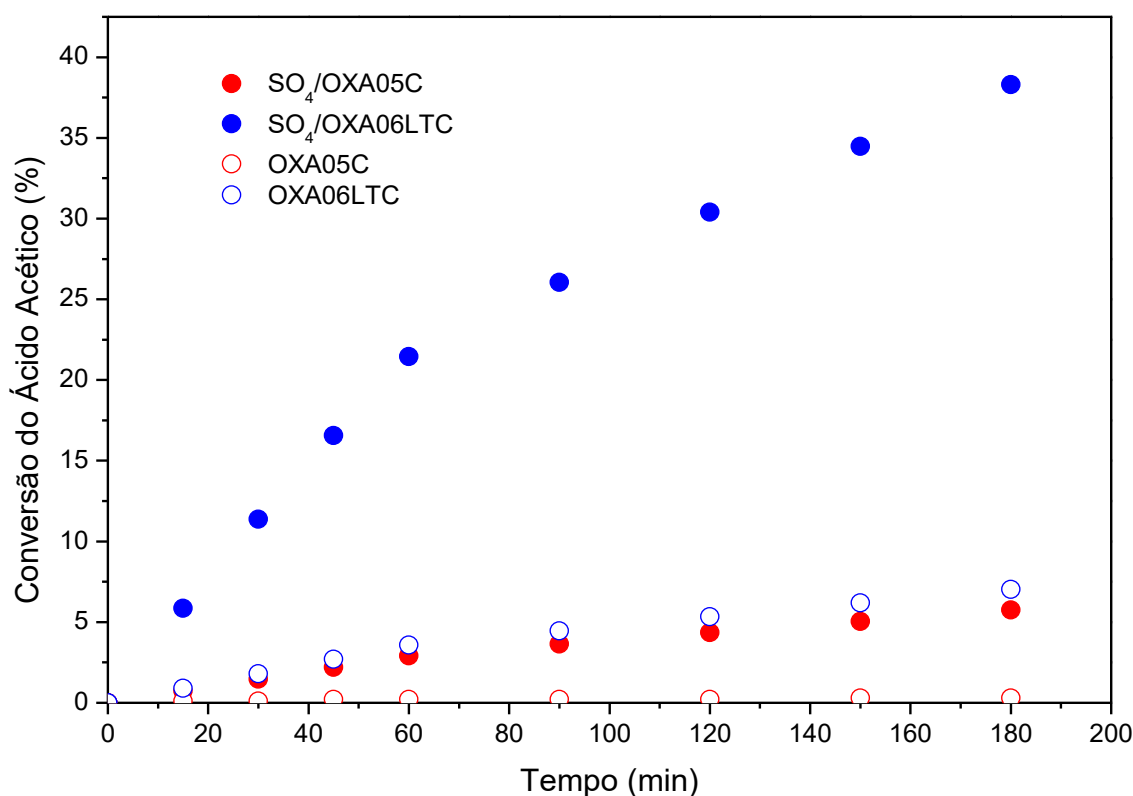
Por outro lado, os dois catalisadores sulfatados foram ativos, sendo que o catalisador  $\text{SO}_4/\text{OXA05C}$  apresentou uma atividade semelhante a do OXA06LTC e o

SO<sub>4</sub>/OXA06LTC mostrou-se muito ativo, convertendo quase 40% do ácido acético presente após 3 horas de reação.

Fica claro que os óxidos originais tem baixa atividade, mas após sulfatação suas capacidades de esterificar o ácido aumentaram de forma acentuada. Resultado semelhante foi observado pelo nosso grupo usando a nióbia comercial pura e sulfatada (Rocha *et al.*, 2017).

Infelizmente os catalisadores OXA01 antes e depois da sulfatação não apresentaram atividade, o que pode ser explicado pela baixa sulfatação conseguida para este material, evidenciada pelo espectro de FTIR. Como este material não apresentou atividade, optou-se por nem mostrar as caracterizações realizadas.

Figura 36 - Conversão de ácido acético a acetato de etila a 70 °C



Fonte: O autor, 2023.

## CONCLUSÕES

Catalisadores ácidos são muito importantes na síntese de diversos insumos importantes para a vida humana moderna e, neste sentido, catalisadores sólidos heterogêneos são uma tendência ambientalmente correta, pois podem ser mais facilmente reutilizáveis e separados do meio reacional. Por outro lado, como o Brasil é o maior produtor mundial de nióbio, tecnologias usando este elemento são importantes para a nação e nosso projeto se baseia nestas motivações para desenvolver catalisadores sólidos do tipo óxido de nióbio, com atividade para reações que ocorrem via catalisadores ácidos.

Sendo assim, a ideia é gerar óxido de nióbio, que é um sólido ácido, com área específica maior que a nióbia comercial, que tem tipicamente área menor que  $60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  quando calcinada. Na literatura aparece a nióbia mesoporosa obtida via método sol-gel utilizando-se uma amina como surfactante, a tetradecilamina, mas a fonte de nióbio é o pentaóxido, que é um material caro e sensível à umidade, o que faz com que sua manipulação seja trabalhosa. Assim, nossa proposta foi utilizar o complexo amoniacal de nióbio como fonte deste elemento, por ser mais barato e de fácil de manipulação, adaptando a rota estabelecida na literatura.

Os materiais obtidos neste trabalho usando a tetradecilamina apresentaram resultados de caracterização compatível com a formação de tubos hexagonalmente ordenados, com diâmetro interno na faixa dos mesoporos. A área específica foi consideravelmente menor do que a dos resultados da literatura, o que deve estar associado ao uso de outra fonte de nióbio, indicando serem necessários estudos adicionais que podem envolver pH, temperatura e tempo de reação hidrotérmica, além de melhorar o procedimento de eliminação do surfactante.

Optou-se por mudar o surfactante utilizando-se a dodecilamina, que é muito mais barata que a tetradecilamina e, por ser líquida, se mistura ao sistema mais facilmente. Este procedimento gerou materiais com área específica muito menor, mas ainda com mesoporosidade, apesar das distribuições serem largas, indicando que ou não se formaram os tubos de óxidos ou estes colapsaram parcialmente. Neste caso

também é essencial dar prosseguimento ao trabalho, investigando os parâmetros de forma sistematizada.

Dois dos materiais, o OXA05C e OXA06C foram testados quando a atividade catalítica na reação de esterificação do ácido acético com etanol, uma reação típica de catalisadores ácidos e importante no beneficiamento do bio-óleo. Os materiais não apresentaram atividade baixa e, por esta razão, optou-se por realizar a sulfatação dos óxidos, que é uma estratégia conhecida para incrementar a acidez de sólidos pela funcionalização da superfície com grupos sulfato (os dados de FTIR indicaram que os grupos sulfatos foram incorporados pelo método usado). O material sulfatado apresentou atividade na esterificação.

Como perspectiva futura seria interessante realizar medidas de acidez dos sólidos, tanto de densidade (quantidade de sítios ácidos por massa ou área), quanto força, que é essencial para correlações com os desempenhos catalíticos.

Vale a pena ressaltar que este trabalho de mestrado teve início em 2021, em plena pandemia de COVID-19 e, por esta razão, os procedimentos experimentais se iniciaram com um ano de atraso, comprometendo o cronograma inicial. Outro problema ocorrido foi que alguns equipamentos precisaram de manutenção pela falta de uso neste período, também contribuindo para o atraso. Deste modo, alguns parâmetros que pretendíamos investigar na síntese do material não foram investigados. Também tivemos problemas na rede elétrica que, por diversas vezes fizeram com que a programação de síntese hidrotérmica fosse perturbada.

Apesar das dificuldades enfrentadas, é possível concluir que se obteve óxido de nióbio mesoporoso por um método inédito, envolvendo o oxalato amoniacal de nióbio e aminas lineares como surfactantes.

## REFERÊNCIAS

ALQUIER, C.; VANDENBORRE, M. T.; HENRY, M. Synthesis of niobium pentoxide gels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 79, n. 3, p. 383–395, fev.1986.

ANTONELLI, D. M.; YING, J. Y. Synthesis of a Stable Hexagonally Packed Mesoporous Niobium Oxide Molecular Sieve Through a Novel Ligand-Assisted Templating Mechanism. *Angewandte Chemie International Edition in English*, v. 35, n. 4, p. 426–430, 1 mar. 1996a.

ANTONELLI, D. M.; YING, J. Y. Mesoporous materials. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 1, n. 4, p. 523–529, ago. 1996b.

TAKAGAKI, A.; TAGUSAGAWA, C.; TAKANABE, K.; KONDO, J. N.; TATSUMI, T.; DOMEN, K. Effect of post-calcination thermal treatment on acid properties and pores structure of a mesoporous niobium–tungsten oxide. *Catalysis Today*, v. 192, n. 1, p. 144–148, 1 set. 2012.

BORGSCHULTE A.; RECTOR, J. H.; DAM, B.; GRIESSEN, R.; ZÜTTEL, A. The role of niobium oxide as a surface catalyst for hydrogen absorption. *Journal of Catalysis*, v. 235, n. 2, p. 353–358, 25 out. 2005.

BURCHAM, L. J.; JERZY DÁTKA; WACHS, I. E. In Situ Vibrational Spectroscopy Studies of Supported Niobium Oxide Catalysts. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 103, n. 29, p. 6015–6024, 30 jun. 1999.

CARRIELLO G. M.; PEGORARO, G. M.; MOURATO, A. S.; MAMBRINI, G. P. SÍNTESE de óxido de nióbio(V) dopado com lantânio e sua aplicação na reação esterificação do ácido oleico com etanol. *Scientia Plena*, v. 19, n. 10, nov. 2023.

CHEN, Z.; IIZUKA, T.; TANABE, K. Niobic acid as an efficient catalyst for vapor phase esterification of ethyl alcohol with acetic acid. *Chemistry Letters*, v. 13, n. 7, p. 1085–1088, 5 jul. 1984.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 776–

792, 2009. Disponível em: <https://core.ac.uk/download/pdf/37449964.pdf>. Acesso em: 10 jun. 2023.

DATKA, J.; TUREK, A. M.; JEHNG, J. M.; WACHS, I. E. Acidic properties of supported niobium oxide catalysts: An infrared spectroscopy investigation. *Journal of Catalysis*, v. 135, n. 1, p. 186–199, maio 1992.

DEARDO, A. J. Niobium in modern steels. *International Materials Reviews*, v. 48, n. 6, p. 371–402, dez. 2003.

GANESH, B.; RANI, K. Y.; SATYAVATHI, B.; PATNAIK, K. S. K. R. Experimental analysis in different batch operating units for process intensification: methyl acetate production case study. *International Journal of Industrial Chemistry*, v. 5, n. 3-4, p. 85–93, out. 2014.

GÓMEZ, C. G.; RODRÍGUEZ-PÁEZ, J. E. The effect of the synthesis conditions on structure and photocatalytic activity of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanostructures. *Processing and Application of Ceramics*, v. 12, n. 3, p. 218–229, 1 jan. 2018.

GUPTA, P.; PAUL, S. Solid acids: Green alternatives for acid catalysis. *Catalysis Today*, v. 236, p. 153–170, nov. 2014.

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

JYOTI, G.; AMIT KESHAV, A.; ANANDKUMAR, J.; BHOI, S. Homogeneous and heterogeneous catalyzed esterification of acrylic acid with ethanol: reaction kinetics and modeling. *International Journal of Chemical Kinetics*, v. 50, n. 5, p. 370–380, 23 mar. 2018.

JYOTI, G.; KESHAV, A.; ANANDKUMAR, J. Experimental and Kinetic Study of Esterification of Acrylic Acid with Ethanol Using Homogeneous Catalyst. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, v. 14, n. 2, p. 571–578, 1 abr. 2016.

KHAN, Z. ; JAVED, F.; SHAMAIR, Z.; HAFEEZ, A.; FAZAL, T.; ASLAM, A.; ZIMMERMAN, W. B.; REHMAN, F. Current developments in esterification reaction: A

review on process and parameters. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 103, p. 80–101, nov. 2021.

KO, E. I.; WEISSMAN, J. G. Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior. *Catalysis Today*, v. 8, n. 1, p. 27–36, out. 1990.

KRESGE, C. T.; ROTH, W. J. The discovery of mesoporous molecular sieves from the twenty year perspective. *Chemical Society Reviews*, v. 42, n. 9, p. 3663, 2013.

LAROCK, R. C. *Comprehensive Organic Transformations*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2018.

Liang, H.; Liu, L.; Wang, N.; Zhang, W.; Hung, C.-T.; Zhang, X.; Zhang, Z.; Duan, L.; Chao, D.; Wang, F.; Xia, Y.; Li, W.; Zhao, D. Unusual Mesoporous Titanium Niobium Oxides Realizing Sodium-Ion Batteries Operated at  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . *Advanced Materials*, v. 34, n. 28, p. 2202873–2202873, 6 jun. 2022.

LOPES, O. F.; MENDONÇA, V. R.; SILVA, F. B. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sua aplicação em fotocatalise heterogênea. *Química Nova*, v. 38, p. 106–117, 1 jan. 2015.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. *Química Nova*, v. 27, n. 4, p. 670–673, ago. 2004.

MANDKE, M. B.; ANEKAR, S. V.; WALKE, S. Kinetic Study of Catalyzed and Uncatalyzed Esterification Reaction of Acetic acid with Methanol. *American International Journal of Research in Formal, Applied & Natural Sciences*. v. 3, n. 1, p. 114-121, jun. – ago. 2013.

MANI RATHNAM, V.; MADRAS, G. Conversion of *Shizochitrium limacinum* microalgae to biodiesel by non-catalytic transesterification using various supercritical fluids. *Bioresource Technology*, v. 288, p. 121538, set. 2019.

MARIN, M. L.; HALLETT-TAPLEY, G. L.; IMPELLIZZERI, S.; FASCIANI, C.; SIMONCELLI, S.; NETTO-FERREIRA, J. C.; SCAIANO, J. C. Synthesis, acid

properties and catalysis by niobium oxide nanostructured materials. *Catalysis Science & Technology*, v. 4, n. 9, p. 3044–3052, 9 abr. 2014.

MENDAROS, C. M.; GO, A. W.; NIETES, W. J. T.; GOLLEN, B. E. J.; O.; CABATINGAN, L. K. Direct sulfonation of cacao shell to synthesize a solid acid catalyst for the esterification of oleic acid with methanol. *Renewable Energy*, v. 152, p. 320–330, 1 jun. 2020.

NGEE, E. L. S.; GAO, Y.; CHEN, XI.; LEE, T. M.; HU, Z.; ZHAO, D.; YAN, N. Sulfated Mesoporous Niobium Oxide Catalyzed 5-Hydroxymethylfurfural Formation from Sugars. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 53, n. 37, p. 14225–14233, 3 set. 2014.

NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P. F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. *Progress in Materials Science*, v. 80, p. 1–37, jul. 2016.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium compounds: preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis. *Chemical Reviews*, v. 99, n. 12, p. 3603–3624, 13 nov. 1999.

PAULIS, M.; MARTÍN, M.; SORIA, D. B.; DÍAZ, A.; ODRIOZOLA, J. A.; MONTES, M. Preparation and characterization of niobium oxide for the catalytic aldol condensation of acetone. *Applied Catalysis A: General*, v. 180, n. 1-2, p. 411–420, 1 abr. 1999.

PUTERBAUGH, W. H.; VANSELOW, C. H.; NELSON, K.; SHRAWDER, E. J. Esterification for the introductory organic laboratory course: A modified Dean-Stark trap. *Journal of Chemical Education*, v. 40, n. 7, p. 349, jul. 1963.

RANI, R. A.; ZOOLFAKAR, A. S.; O'MULLANE, A. P.; AUSTINA, M. W.; ZADEH, K. K. Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: fundamental properties, synthesis methods and applications. *Journal of Material Chemistry. A*, v. 2, n. 38, p. 15683–15703, 16 jul. 2014.

RAO, Y.; TRUDEAU, M.; ANTONELLI, D. Sulfated and Phosphated Mesoporous Nb Oxide in the Benzylation of Anisole and Toluene by Benzyl Alcohol. *Journal of the American Chemical Society*, v. 128, n. 43, p. 13996–13997, 11 out. 2006.

ROCHA, A. S.; COSTA, G. C.; TAMIASSO-MARTINHON, P.; SOUSA, C.; ROCHA, A. B. Acidity enhancement of niobia by sulfation: An experimental and DFT study. *Materials Chemistry and Physics*, v. 186, p. 138–145, 1 jan. 2017.

ROCHA, S. M. R. da. *Síntese e caracterização de precursores para catalisadores termicamente estáveis à base de lantanídeos pelo método sol-gel*. 2005. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005. Disponível em: [http://pelicano.ipen.br/posg30/textocompleto/soraya%20maria%20rizzo%20da%20rocha\\_d.pdf](http://pelicano.ipen.br/posg30/textocompleto/soraya%20maria%20rizzo%20da%20rocha_d.pdf). Acesso em: 10 jun. 2023.

ROMERO, R. P. P. *Obtenção de óxido de nióbio nanoestruturado por método hidrotermal assistido por microondas e sua caracterização quanto à morfologia, cristalinidade e às propriedades ópticas*. 2017. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/174419>>. Acesso em: 8 dez. 2023.

RUSSO, V.; TADDEO, F.; COGLIANO, T.; VITIELLO, R.; ESPOSITO, R.; , TESSER, R.; SALMI, T.; DI SERIO, M. Investigation of the intrinsic reaction kinetics and the mass transfer phenomena of nonanoic acid esterification with 2-ethylhexanol promoted by sulfuric acid or Amberlite IR120. *Chemical Engineering Journal*, v. 408, p. 127236–127236, 1 mar. 2021.

TANABE, K. Niobic acid as an unusual acidic solid material. *Materials Chemistry and Physics*, v. 17, n. 1-2, p. 217–225, abr. 1987.

TANABE, K. Application of niobium oxides as catalysts. *Catalysis Today*, v. 8, n. 1, p. 1–11, 25 out. 1990.

TANABE, K. Catalytic application of niobium compounds. *Catalysis Today*, v. 78, n. 1-4, p. 65–77, 1 fev. 2003.

TANABE, K.; OKAZAKI, S. Various reactions catalyzed by niobium compounds and materials. *Applied Catalysis A-General*, v. 133, n. 2, p. 191–218, 1 dez. 1995.

ULFAH, M.; FIRDAUS; OCTAVIA, S.; SUHERMAN, H.; SUBAGJO. Biodiesel Production Through Waste Cooking Oil (WCO) Esterification Using Sulfated Alumina

as Catalyst. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, v. 543, p. 012007.

A. VIOMAR, A.; MAIA G. A. R.; SCREMIN, F. R.; KHALIL, N. M.; CUNHA, M.T.; ANTUNES, A.C.; RODRIGUES, P. R. P. Influência do método de obtenção de partículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> empregadas em células solares sensibilizadas por corante compostas de TiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Revista Virtual de Química*, v. 8, 1 jan. 2016.

WU, L.; HU, X.; WANG, S.; MAHMUDUL HASAN, M. D.; JIANG, S.; LI, T.; LI, C.-Z. Acid-treatment of bio-oil in methanol: The distinct catalytic behaviours of a mineral acid catalyst and a solid acid catalyst. *Fuel*, v. 212, p. 412–421, jan. 2018.

ZIOLEK, M. Niobium-containing catalysts - the state of the art. *Catalysis Today*, v. 78, n. 1-4, p. 47–64, 28 fev. 2003.

ZIOLEK, M.; NOWAK, I.; KILOS, B.; SOBCZAK, I.; DECYK, P.; TREJDA, M.; VOLTA, J. C. Template synthesis and characterization of MCM-41 mesoporous molecular sieves containing various transition metal elements-TME (Cu, Fe, Nb, V, Mo). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 65, n. 2-3, p. 571–581, 1 mar. 2004.

ZIOLEK, M.; NOWAK, I. Synthesis and characterization of niobium-containing MCM-41. *Zeolites*, v. 18, n. 5-6, p. 356–360, maio 1997.

ZIOLEK, M.; SOBCZAK, I. The role of niobium component in heterogeneous catalysts. *Catalysis Today*, v. 285, p. 211–225, maio 2017.