

UFRRJ

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE

**Oxidação de ésteres metílicos de ácidos graxos
insaturados por óxido de nióbio (V).
Um estudo da atividade do catalisador**

Christian Marcelo Paraguassú Cecchi

2018



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**OXIDAÇÃO DE ÉSTERES METÁLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS
INSATURADOS POR ÓXIDO DE NIÓBIO (V).
UM ESTUDO DA ATIVIDADE DO CATALISADOR**

CHRISTIAN MARCELO PARAGUASSÚ CECCHI

Sob a orientação do professor

José Carlos Netto Ferreira

e Co-orientação dos Professores

Aurélio Baird Buarque Ferreira

Darí Cesarín Sobrinho

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química, no Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química.

Seropédica, RJ

Agosto de 2018

C387o

Cecchi, Christian Marcelo Paraguassú , 1977-
OXIDAÇÃO DE ÉSTERES METÁLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS
INSATURADOS POR ÓXIDO DE NIÓBIO (V). UM ESTUDO DA
ATIVIDADE DO CATALISADOR / Christian Marcelo
Paraguassú Cecchi. - 2018.
168 f.: il.

Orientador: José Carlos Netto-Ferreira.
Coorientador: Darí Cesarín-Sobrinho.
Tese(Doutorado). -- Universidade Federal Rural do
Rio de Janeiro, PPGQ, 2018.

1. Óxido de Nióbio;. 2. Rearranjo de Hock;. 3.
Linoleato de Metila;. 4. Catálise;. 5. Peróxido de
Hidrogênio. I. Netto-Ferreira, José Carlos , 1947-,
orient. II. Cesarín-Sobrinho, Darí , 1967-, coorient.
III Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.
PPGQ. IV. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

CHRISTIAN MARCELO PARAGUASSÚ CECCHI

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química,
no Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química.

TESE APROVADA EM 17/08/2018.

Prof. Dr. Aurélio Baird Buarque Ferreira – DQO – IQ – UFRRJ
(Presidente)

Profa. Dra. Angela Sanches Rocha – DFQ – IQ – UERJ

Prof. Dr. Antônio Marques da Silva Júnior – DQF – IQ – UFRRJ

Profa. Dra. Elizabeth Roditi Lachter – DQO – IQ – UFRJ

Prof. Dr. Marcelo Hawrylak Herbst – DQF – IQ – UFRRJ

AGRADECIMENTOS

CAPES – Pelo recebimento da bolsa Prodoutoral;

CBMM – Pelos óxidos de nióbio estudados neste trabalho;

CNPq – Pelo apoio financeiro oferecido a projetos vinculados a este trabalho;

FAPERJ – Pelo apoio financeiro oferecido a projetos vinculados a este trabalho;

IFF – Pela liberação para a realização do doutorado;

INMETRO – Pelos ésteres metílicos estudados neste trabalho;

UFRJ – Pela realização dos experimentos de difratometria de raios-x realizados neste trabalho;

UFRRJ – Pela disponibilidade de infraestruturas de material e de recursos humanos;

RESUMO

Os ácidos graxos naturais e seus ésteres estão se tornando uma fonte alternativa e promissora como substitutos para reagentes em rotas sintéticas. Nos ácidos graxos insaturados as ligações duplas são centros reativos atraentes para vários tipos de reações. Entre os processos mais relevantes estão os derivados da oxidação parcial ou total dessas ligações duplas pelo uso de metais de transição como catalisadores, os quais incluem a reação de epoxidação, e outras oxidações parciais, que levam à produção de dióis, aldeídos e/ou cetonas, ou oxidação total, com a produção de ácidos carboxílicos como produtos finais. As propriedades catalíticas do óxido de nióbio (V) (Nb_2O_5 –CBMM) de diferentes graus – amorfo, ótico e ultra puro, não tratado ou tratado termicamente a 400, 500, 700 e 900 °C – foram estudadas – antes e após de interação com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) –, por espectroscopias de UV–Visível em modo de reflectância difusa, Raman e FTIR–ATR. Caracterizou-se a presença de sistemas do tipo NbO_7 e NbO_8 , que está diretamente relacionada aos sítios reacionais superficiais presentes em diferentes estados de cristalização, caracterizados pela formação de sistemas do tipo η^1 –hidroperoxo e η^2 –peroxo. A atividade dos diferentes catalisadores obtidos a partir do óxido de nióbio (V) foi investigada utilizando a oxidação de oleato e do linoleato de metila na presença de H_2O_2 , funcionando como sonda reacional. A reação foi acompanhada por CG e técnicas como CG–EM e espectrometrias de RMN de ^1H e ^{13}C foram utilizadas para determinar o produto dominante da reação como sendo o éster metílico do ácido 9–oxo–nonanóico, sendo reativo somente o linoleato de metila. Com base nesses resultados foi proposto um mecanismo de reação envolvendo um processo de auto–oxidação que leva inicialmente à formação de hidroperóxidos, que se decompõem rapidamente via rearranjo do tipo Hock, levando à formação de aldeídos, indicando como espécie oxidante o sistema η^1 –hidroperoxo.

Palavras-chave: Nb_2O_5 ; H_2O_2 ; linoleato de metila; Espectroscopia Raman; oxidação; éster metílico do ácido 9–oxo–nonanóico; rearranjo de Hock.

ABSTRACT

Natural fatty acids and their esters are becoming an alternative and promising source as substitutes for reagents in synthetic routes. In unsaturated fatty acids, double bonds are attractive reactive centers for various types of reactions. Among the most relevant processes are those derived from the partial or total oxidation of these double bonds by the use of transition metals as catalysts, which include the epoxidation reaction, and other partial oxidations, which lead to the production of diols, aldehydes and/or ketones, or total oxidation, with the production of carboxylic acids as final products. The catalytic properties of niobium oxide (V) (Nb_2O_5 -CBMM) of different degrees – amorphous, optical and ultra pure, untreated or heat treated at 400, 500, 700 and 900 °C – were studied – before and after interaction with hydrogen peroxide (H_2O_2) –, by UV-Visible in diffuse reflectance mode, Raman and FTIR spectroscopies. The presence of NbO_7 and NbO_8 systems, which is directly related to the surface reaction sites present in different crystallization states, is characterized by the formation of η^1 -hydroperoxide and η^2 -peroxo type systems. The activity of the different catalysts obtained from the niobium oxide (V) was investigated using the oxidation of oleate and methyl linoleate in the presence of H_2O_2 , acting as a reaction probe. The reaction was monitored by GC and techniques such as GC-MS and ^1H and ^{13}C NMR spectrometry were used to determine the dominant product of the reaction as 9-oxo-nonanoic acid methyl ester and only methyl linoleate was reactive. Based on these results, a reaction mechanism was proposed involving an auto-oxidation process that initially leads to the formation of hydroperoxides, which decompose rapidly via Hock-type rearrangement, leading to the formation of aldehydes, pointing to the η^1 -hydroperoxide system as the oxidizing species.

Keywords: Nb_2O_5 ; H_2O_2 ; methyl linoleate; Raman spectroscopy; oxidation; 9-oxo-nonanoic acid methyl ester; rearrangement of Hock.

LISTA DE TABELAS

- Tabela 01.** Ácidos graxos e sua composição média percentual em diversas fontes vegetais.⁶
- Tabela 02.** Diversas espécies de nióbio na faixa de pH compreendida ente 0,55 a 14,5⁷⁷.
- Tabela 03.** Diferentes estruturas de Nb₂O₅ em relação as suas respectivas fases.
- Tabela 04.** Produtos secundários de auto-oxidação de ésteres metílicos derivados de diferentes ácidos graxos.
- Tabela 05.** Exemplos de compostos que seguem a regra dos 18/16 elétrons.
- Tabela 06.** Potencial de oxidação de espécies oxigenadas.²⁰⁰
- Tabela 07.** Entalpia de processos envolvendo espécies dioxigênio em fase gasosa.^{209,210}
- Tabela 08.** Reagentes utilizados.
- Tabela 09.** Composição percentual relativa (%) para a reação de oxidação do linoleato de metila com peróxido de hidrogênio na presença dos catalisadores HY340, HY900, GO e UP.
- Tabela 10.** Resumo dos principais sinais observados por estudo de espectroscopia Raman para os catalisadores HY340, GO, UP, nas respectivas temperaturas de tratamento, 400, 500, 700 e 900 °C.
- Tabela 11.** Principais sinais de RMN ¹H e ¹³C, deslocamento químico (ppm), multiplicidade/n^o de hidrogênios para a reação de oxidação do linoleato de metila, a 0, 10, 30 e 60 minutos.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 01.** Estrutura cúbica cristalina para o Nb metálico.²⁸
- Figura 02.** Estrutura cúbica para o NbO.²⁸
- Figura 03.** (a) Estrutura tetragonal do NbO₂; e (b) Estrutura tipo Rutilo.²⁸
- Figura 04.** Difratoograma de Raios-X para as fases *T*, *M* e *H* do Nb₂O₅.¹²¹
- Figura 05.** Poliedros para as diferentes estequiometrias do Nb₂O₅.*n*H₂O: (a) NbO₄; (b) NbO₆; e (c) NbO₇, (d) NbO₈.
- Figura 06.** Estrutura do isopoliácido de nióbio (H₈Nb₆O₁₉).¹³⁹
- Figura 07.** Análise de TGA–DSC para o ácido nióbio.¹⁴⁴
- Figura 08.** Acidez de Brønsted: Variação da absorção (1540 cm⁻¹) em função do tratamento térmico fornecido à amostra: (◇) Evacuado a temperatura ambiente após a absorção de piridina; (○) a 100 °C; e (Δ) a 200 °C.²⁶
- Figura 09.** Mudança da área específica do óxido de nióbio em função do tratamento de calcinação realizado.¹³³
- Figura 10.** Diferentes modos de coordenação entre oxigênio e metais de transição, sendo os sistemas (a–f) conhecidos como *peroxometal*, enquanto que os sistemas (g–i) recebem a designação de *oxometal*.¹⁵⁶
- Figura 11.** Acidez de Lewis: Variação da absorção (1446–1448 cm⁻¹) em função do tratamento térmico fornecido à amostra: (◇) Evacuado a temperatura ambiente após a absorção de piridina; (○) a 100 °C; (Δ) a 200 °C; e (□) a 300 °C.²⁶
- Figura 12.** (a) Recobrimento por NH₃ e NH₄⁺ medido por DRIFTS como uma função do incremento de temperatura, para Nb₂O₅ calcinado a 400 °C; e (b) Derivada do valor de recobrimento NH₃ e NH₄⁺ medida por DRIFTS com o incremento de temperatura para Nb₂O₅ calcinado a 400 °C.⁶⁹
- Figura 13.** Estrutura proposta para o Nb₂O₅.*n*H₂O.²⁷
- Figura 14.** Espectro Raman para Nb₂O₅: (a) Nb₂O₅.*n*H₂O; e (b–e) Nb₂O₅.*n*H₂O calcinado nas temperaturas de 500, 750, 950 e 1100 °C, respectivamente.¹³⁷
- Figura 15.** Espectro Raman para Nb₂O₅ em diversas temperaturas de calcinação: (a) 120 °C; (b) 500 °C; (c) 800 °C; e (d) 1000 °C.¹³⁴

- Figura 16.** (I) Espectros Raman para Nb_2O_5 : (a) Fase H calcinada a $1150\text{ }^\circ\text{C}$; e (b–e) reamorfizado por moagem por um período de 1, 6, 15 e 42 horas respectivamente. (II) Espectros de Raman para Nb_2O_5 : (a) amorfo por moagem 42 horas; e (b–e) calcinados nas temperaturas de 550, 800, 900 e $1150\text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente.¹⁶¹
- Figura 17.** Espectros Raman: (a) Nb_2O_5 cristalino; (b) $\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$; (c) $\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$ após desidratação e vácuo a $200\text{ }^\circ\text{C}$ e 2 horas; (d) $\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$ nanofolhas; e (e) $\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$ nanofolhas após desidratação e vácuo a $200\text{ }^\circ\text{C}$ e 2 horas.¹⁵⁴
- Figura 18.** Célula unitária rômbrica e pseudoexagonal para Ta_2O_5 (Nb_2O_5) projetada no plano ab : (●) Átomos metálicos; (○) átomos $0.17c$ acima do plano; e (⊗) átomos $0.17c$ abaixo do plano.³⁰
- Figura 19.** Estrutura cristalina para Nb_2O_5 : (a) fase pseudoexagonal TT ; (b) vista perpendicularmente ao eixo c da fase pseudoexagonal TT .¹⁶²
- Figura 20.** Difratoograma de raios-X parciais para as reflexões $2d$ referentes às fases: (a) $TT\text{-Nb}_2\text{O}_5$ posição 4(h) e (b) $T\text{-Nb}_2\text{O}_5$ posição 8(i).³²
- Figura 21.** Representação estrutural da célula unitária das fases: (a) pseudoexagonal ($TT\text{-Nb}_2\text{O}_5$); (b) ortorrômbrica ($T\text{-Nb}_2\text{O}_5$); e (c) monoclinica ($H\text{-Nb}_2\text{O}_5$).¹⁶⁴
- Figura 22.** Mudanças de fase do Nb_2O_5 em função da temperatura de tratamento.¹²¹
- Figura 23.** Espectro na região do Infravermelho (FTIR) para Nb_2O_5 calcinado a diferentes temperaturas: (a) $400\text{ }^\circ\text{C}$; (b) $500\text{ }^\circ\text{C}$; (c) $700\text{ }^\circ\text{C}$; e (d) $900\text{ }^\circ\text{C}$.⁶⁹
- Figura 24.** Célula unitária da fase $H\text{-Nb}_2\text{O}_5$.¹⁶⁹
- Figura 25.** Diagrama simplificado dos níveis de energia para as espécies: cátion radical O_2^+ , oxigênio molecular O_2 e íon superóxido O_2^- no seu estado fundamental.
- Figura 26.** Espectro Raman: (I) $\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$ sem tratamento com H_2O_2 ; e (II) $\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$ modificado pelo tratamento com H_2O_2 .²¹⁵
- Figura 27.** Representação esquemática para os modelos de peroxos formados.
- Figura 28.** Espectro na região do infravermelho (FTIR) para $\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$.²²⁰
- Figura 29.** Espectros na região do infravermelho (FTIR) para amostras de Nb_2O_5 . (I): (a) $\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$; (b–d) $\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$ após tratamento com H_2O_2 (1:1), (1:3) e (5:1). (II): (a) $\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$ após tratamento com H_2O_2 (5:1) e (b–

d) $\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$ após tratamento com H_2O_2 (5:1) seguidas de evacuação à temperatura ambiente por 5 min, 5 e 10 horas.²²³

Figura 30. (I) Espectro de XPS 3d para: (a) $\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$ não tratado e (b) $\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$ tratado com H_2O_2 . (II) Espectro de XPS O1s para: (a) $\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$ não tratado e (b) $\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$ tratado com H_2O_2 .²²⁵

Figura 31. Espectros de EPR registrados a 77 K. (I) Amostras evacuadas a 723 K, 2 h; (a) $\text{Nb}(\text{Cl})\text{MCM-41-32}$; e (b) $\text{Nb}(\text{O})\text{MCM-41-32}$; (II) $\text{Nb}(\text{O})\text{MCM-41-16}$; (c) evacuado a 723 K, 2 h; e (d) após aquecimento a 723 K, 30 min na presença de oxigênio.²³⁰

Figura 32. Esquema dos níveis de energia para o íon superóxido (O_2^-).²²⁷

Figura 33. Espectros *in situ* de FTIR para $\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$ após tratamento com H_2O_2 , a diversas temperaturas.¹⁵³

Figura 34. (I) Espectros de EPR a 77 K, de $\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$ tratado com H_2O_2 em vários pH; e (II) Espectros de Raman de $\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$ tratado com H_2O_2 em vários pH.¹⁵³

Figura 35. Espectros Raman para as amostras de HY340 e de seus derivados após tratamento térmico: (a) HY340; (b) HY400; (c) HY500; (d) HY700; e (e) HY900.

Figura 36. Espectros Raman *in situ* antes do tratamento com H_2O_2 : (I (a)) e (II (a)) HY340; (III (a)) HY400; (IV (a)) HY500; (V (a)) HY700; e (VI (a)) HY900. Após a adição de peróxido de hidrogênio: (I (b-f)): HY340/ H_2O_2 , tomados após intervalos de tempo de 1 min entre os espectros; (II (b-f)): HY340/ H_2O_2 , tomados após 4 h de intervalo a 60 °C; (III (b-f)) HY400/ H_2O_2 ; (IV (b-f)) HY500/ H_2O_2 ; (V (b-f)) HY700/ H_2O_2 ; e (VI (b-f)) HY900/ H_2O_2 , todos tomados após intervalos de 1 min.

Figura 37. (I) Espectros Raman para os catalisadores GO tratados a diferentes temperaturas, antes da adição de peróxido de hidrogênio (não tratado, 400 °C, 500 °C, 700 °C e 900 °C): (a) GO; (b) GO400; (c) GO500; (d) GO700; e (e) GO900. Espectros Raman *in situ* para os catalisadores GO antes da adição de peróxido de hidrogênio (II (a)) GO; (III (a)) GO400; (IV (a)) GO500; (V (a)) GO700; e (VI (a)) GO900; e após a adição de peróxido de hidrogênio: (II (b-f)) GO; (III (b-f)) GO400; (IV (b-f))

GO500; (V (b–f)) GO700; e (VI (b–f)) GO900 em intervalos de tempo de 1 min entre as varreduras, para um total de 32 varreduras.

Figura 38. (I) Espectros Raman para os catalisadores: (I (a)) UP; (I (b)) UP400; (I (c)) UP500; (I (d)) UP700; e (I (e)) UP900. (II). Espectros Raman *in situ* para os catalisadores UP tratados por adição de peróxido de hidrogênio: (II (a)) UP; (II (b)) UP400; (II (c)) UP500; (II (d)) UP700; e (II (e)) UP900.

Figura 39. Espectros de FTIR–ATR *in situ* para os catalisadores tratados por adição de peróxido de hidrogênio, registrados com intervalos de 1 min, com 32 varreduras e total de 18 análises por amostra: (I) (a) HY340; (b) HY400; (c) HY500; (d) HY700; e (e) HY900. (II) (a) GO; (b) GO400; (c) GO500; (d) GO700; e (e) GO900. (III) (a) UP; (b) UP400; (c) UP500; (d) UP700; e (e) UP900.

Figura 40. Espectros de reflectância difusa no UV–Vis. (I) Antes do tratamento com peróxido de hidrogênio: (a) HY340; (b) HY400; (c) HY500; (d) HY700; e (e) HY900. (II) Após o tratamento com peróxido de hidrogênio: (a₁) HY340; (a₂) HY340/H₂O₂; (a₃) HY340/H₂O₂ 12 h a 60 °C; (e₁) HY900; (e₂) HY900/H₂O₂; e (e₃) HY900/H₂O₂/12 h a 60 °C. (III) (a) GO; (b) GO400; (c) GO500; (d) GO700; e (e) GO900. (IV) (a) UP; (b) UP400; (c) UP500; (d) UP700; e (e) UP900.

Figura 41. Espectros de RMN de ¹H (500 MHz) para os produtos da reação de oxidação do oleato de metila com peróxido de hidrogênio, catalisada por: (I) HY340; (II) HY900; (III) GO; e (IV) UP, após 60 minutos de reação, em CDCl₃ e TMS como padrão interno.

Figura 42. CG–EM para a oxidação do linoleato de metila com HY340/H₂O₂ a 80 °C após 60 minutos de reação: (1) linoleato de metila; (2) 9–oxo–nonanoato de metila; (3) *n*–hexanal; (4) non–3–enal; (5) 12–oxo–dodec–9–enoato de metila; [(6); (7) e (8) sinais referentes aos subprodutos secundários, não identificados].

Figura 43. CG–EM para a oxidação do linoleato de metila com HY900/H₂O₂ a 80 °C após 60 minutos de reação: (1) linoleato de metila; (2) 9–oxo–nonanoato de metil; (3) *n*–hexanal; (4) non–3–enal; (5) 12–oxo–dodec–9–enoato de metila; [(6); (7) e (8) sinais referentes aos subprodutos secundários, não

identificados].

Figura 44. CG-EM para a oxidação do linoleato de metila com GO/H₂O₂ a 80 °C após 60 minutos de reação: (1) linoleato de metila; (2) 9-oxo-nonanoato de metila; (3) *n*-hexanal; (4) non-3-enal; (5) 12-oxo-dodec-9-enoato de metila; [(6); (7) e (8) sinais referentes aos subprodutos secundários, não identificados].

Figura 45. CG-EM para a oxidação do linoleato de metila com UP/H₂O₂ a 80 °C após 60 minutos de reação: (1) linoleato de metila; (2) 9-oxo-nonanoato de metila; (3) *n*-hexanal; (4) non-3-enal; (5) 12-oxo-dodec-9-enoato de metila; [(6); (7) e (8) sinais referentes aos subprodutos secundários, não identificados].

Figura 46 (a). Fragmentos de massa para os produtos da reação de oxidação do linoleato de metila catalisada por HY900: (1) linoleato de metila; (2) 9-oxo-nonanoato de metila; (3) *n*-hexanal; (4) non-3-enal; e (5) 12-oxododec-9-enoato de metila.

Figura 46 (b). Fragmentos de massa para os produtos da reação de oxidação do linoleato de metila catalisada por HY900: (6), (7) e (8) sinais referentes aos subprodutos secundários.

Figura 47. Gráficos da composição relativa (%) x tempo de reação (0, 10, 20, 40, 60 e 120 minutos), para a reação de oxidação do linoleato de metila com peróxido de hidrogênio na presença dos catalisadores: (I) HY340; (II) HY900; (III) GO; e (IV) UP.

Figura 48. Espectros de RMN de ¹H (500 MHz) para os produtos da reação de oxidação do linoleato de metila com peróxido de hidrogênio, catalisada por HY900 em diferentes tempos de reação: (a) zero; (b) 10; (c) 30; (d) 60; e (e) 120 min, em CDCl₃ e TMS como padrão interno.

Figura 49. Espectro de HSQC (500 MHz) para os produtos formados após a reação de oxidação do linoleato de metila catalisada por HY900/H₂O₂ no tempo de reação de 30 min, em CDCl₃ e TMS como padrão interno.

Figura 50. Espectros de RMN de ¹H (500 MHz) para os produtos da reação de oxidação do linoleato de metila com peróxido de hidrogênio, catalisada por: (I) HY340; (II) HY900; (III) GO; e (IV) UP após 60 minutos de tempo de reação, em CDCl₃ e TMS como padrão interno.

- Figura 51.** Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 10 min a 80 °C, catalisada por HY340.
- Figura 52.** Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 20 min a 80 °C, catalisada por HY340.
- Figura 53.** Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 30 min a 80 °C, catalisada por HY340.
- Figura 54.** Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 40 min a 80 °C, catalisada por HY340.
- Figura 55.** Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 60 min a 80 °C, catalisada por HY340.
- Figura 56.** Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 80 min a 80 °C, catalisada por HY340.
- Figura 57.** Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 100 min a 80 °C, catalisada por HY340.
- Figura 58.** Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 120 min a 80 °C, catalisada por HY340.
- Figura 59.** Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 10 min a 80 °C, catalisada por HY900.
- Figura 60.** Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 20 min a 80 °C, catalisada por HY900.
- Figura 61.** Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 30 min a 80 °C, catalisada por HY900.
- Figura 62.** Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 40 min a 80 °C, catalisada por HY900.
- Figura 63.** Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 60 min a 80 °C, catalisada por HY900.
- Figura 64.** Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 80 min a 80 °C, catalisada por HY900.
- Figura 65.** Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 100 min a 80 °C, catalisada por HY900.
- Figura 66.** Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 120 min a 80 °C, catalisada por HY900.
- Figura 67.** Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 10 min a

80 °C, catalisada por GO.

Figura 68. Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 20 min a 80 °C, catalisada por GO.

Figura 69. Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 30 min a 80 °C, catalisada por GO.

Figura 70. Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 40 min a 80 °C, catalisada por GO.

Figura 71. Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 60 min a 80 °C, catalisada por GO.

Figura 72. Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 80 min a 80 °C, catalisada por GO.

Figura 73. Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 100 min a 80 °C, catalisada por GO.

Figura 74. Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 120 min a 80 °C, catalisada por GO.

Figura 75. Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 10 min a 80 °C, catalisada por UP.

Figura 76. Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 20 min a 80 °C, catalisada por UP.

Figura 77. Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 30 min a 80 °C, catalisada por UP.

Figura 78. Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 40 min a 80 °C, catalisada por UP.

Figura 79. Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 60 min a 80 °C, catalisada por UP.

Figura 80. Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 80 min a 80 °C, catalisada por UP.

Figura 81. Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 100 min a 80 °C, catalisada por UP.

Figura 82. Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 120 min a 80 °C, catalisada por UP.

LISTAS DE ABREVIACÕES, SIGLAS OU SÍMBOLOS

BAS	Sítios cidos de Bronsted;
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior;
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração;
CG	Cromatografia Gasosa;
CG-EM-IE	Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas por Impacto de Elétrons;
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico;
DLS	Dispersão Dinâmica de Luz;
DMPO	N-óxido-5,5-dimetil-pirrolina ;
DRIFTS	Reflectância Difusa no Infravermelho com Transformada de Fourier;
DRX	Difração de Raios-X;
EPR	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética;
EXAFS	Espectroscopia de Absorção de Raios-X;
FAPERJ	Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo  Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro;
FID	Detector por Ionização de Chama;
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier;
FTIR-ATR	Espectroscopia no Infravermelho com transformadas de Fourier – Reflectância Total Atenuada;
GC-MS	Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas;
GO	xido de Nióbio – Grau tico;
HOMO	Orbital ocupado de mais alta energia;
HSQC	Correlação Heteronuclear Quantum Simple;
HY340	xido de Nióbio – CBMM (HY340);
IC	ndice de cetano;
<i>In situ</i>	In loco, no local;
LAS	Sítios cidos de Lewis;
LUMO	Orbital vazio de mais baixa energia;
mEq	Miliequivalente;
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura;
NP	Nanopartículas;

PA	Para análise;
PF	Ponto de Fusão;
pH	Potencial Hidrogeniônico;
RMN ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio;
RMN ¹³ C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono;
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão;
TG	Termogravimetria;
TGA–DSC	Análise Termogravimétrica – com Calorimetria Diferencial de Varredura;
TG–TPD	Termogravimetria – com Programa Simultâneo de Temperatura;
TOMF	Teoria dos Orbitais Moleculares de Fronteira;
UP	Óxido de Nióbio – Ultra puro;
UV–Vis	Radiação Ultravioleta na região do Visível;
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios–X;

LISTA DE ESQUEMAS

- Esquema 01.** Principais intermediários obtidos a partir dos ácidos graxos insaturados.
- Esquema 02.** Possíveis sítios ácidos formados na superfície dos catalisadores.
- Esquema 03 (a).** Oxidação via caminho hidropéroxido.
- Esquema 03 (b).** Oxidação via caminho péroxido.
- Esquema 03 (c).** Oxidação via caminho oxo.⁶⁴
- Esquema 04.** Proposta para as transições de fases do Nb₂O₅.³⁴
- Esquema 05.** Formação da vacância no átomo oxigênio com bombardeamento de íons argônio Ar⁺.¹³⁹
- Esquema 06.** Sequência estequiométrica para o processo de desidratação térmica do Nb₂O₅.*n*H₂O.¹⁴⁴
- Esquema 07.** Proposta para o processo de desidratação partindo do H₈Nb₆O₁₉.
- Esquema 08.** Proposta para o segundo mecanismo de desidratação.
- Esquema 09.** Proposta para sítios ácidos de Lewis.
- Esquema 10.** Eliminação de sítios ácidos de Lewis, tratamento térmico entre 300 e 500 °C.¹³⁹
- Esquema 11.** Oxidação de sistemas olefínicos (clivagem oxidativa).
- Esquema 12.** Mecanismo para a auto-oxidação de óleos vegetais.
- Esquema 13.** Formação de hidropéroxido na auto-oxidação do ácido linoleico.
- Esquema 14.** Peroxidação lipídica pelo ciclo redox.
- Esquema 15.** Representação esquemática da cisão homolítica β da ligação C–C do radical alcóxila produzindo compostos oxo e radicais alquila.
- Esquema 16.** Obtenção de aldeídos, cetonas, álcoois, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos através da decomposição de hidropéroxidos.
- Esquema 17.** Mecanismo de formação do ozonídeo.
- Esquema 18.** Obtenção de epóxido e ácido carboxílico através de um mecanismo concertado.
- Esquema 19.** Interação entre o orbital π da ligação dupla (HOMO) da olefina e o orbital σ* da ligação O–O (LUMO) do perácido.
- Esquema 20.** Esquema de processo oxidativo por uma reação pericíclica via um mecanismo concertado.

- Esquema 21.** Processos heterogêneos: Caminho via oxometal e peroxometal.
- Esquema 22.** Sistemas formados via caminhos peroxo (hidroperoxo, superoxo e peroxo) ou oxometal (peroxo).¹⁵²
- Esquema 23.** Mecanismo oxometal.
- Esquema 24.** Mecanismo peroxometal. (X = H ou \bullet).
- Esquema 25.** Mecanismo de formação de um epóxido.
- Esquema 26.** Processo oxidativo de olefinas conjugadas.
- Esquema 27.** Formação do grupo peroxo tipo η^2 .
- Esquema 28.** Sequência de equações químicas para formação de espécies superoxo (O_2^-) e peroxo (O_2^{2-}) em fase líquida.¹⁵³
- Esquema 29.** Interação de H_2O_2 em sistemas NbO_4 sobre a superfície do catalisador.
- Esquema 30.** Principais produtos obtidos da oxidação do linoleato de metila.
- Esquema 31.** Reação do sistema *bis*-alílico levando à formação de aldeídos.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Óleos e gorduras	2
1.2	Catalisadores	4
1.3	Nióbio	7
1.3.1	Nióbio metálico – Nb ⁰	9
1.3.2	Monóxido de Nióbio –NbO	10
1.3.3	Dióxido de Nióbio – NbO ₂	11
1.3.4	Pentóxido de Nióbio – Nb ₂ O ₅	12
1.4	Oxidação de ligações duplas em ácidos graxos e seus derivados	35
1.4.1	Auto-oxidação	36
1.4.2	Ozonólise	41
1.4.3	Reações Catalisadas	41
1.4.3.1	Perácidos Orgânicos	41
1.4.3.2	Catalisadores metálicos apresentando diferentes graus de oxidação Mn ⁿ⁺	43
1.4.3.3	Os elementos com elevado grau de oxidação	44
1.4.3.4	Reações de oxidação catalisadas por metais e envolvendo H ₂ O ₂ : Mecanismos homogêneo e heterogêneo	45
1.5	As espécies de oxigênio presentes na superfície dos óxidos	49
1.5.1	O complexo Peroxo/Metal (Nb)	52
1.5.2	O complexo Superoxo/Metal (Nb)	56
1.5.3	O equilíbrio entre as espécies Superoxo e Peroxo	59
2	JUSTIFICATIVA	61
3	OBJETIVOS	62
4	MATERIAL E MÉTODOS	63
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
5.1	Análise por Espectroscopia de Raman	69

5.1.1	HY340: Antes de adição de H ₂ O ₂	69
5.1.2	HY340: Após a adição de H ₂ O ₂	70
5.1.3	Amostras derivadas de HY340: Comparação entre os espectros Raman antes e após a adição de H ₂ O ₂	71
5.1.4	GO antes da adição de H ₂ O ₂	77
5.1.5	Amostras de GO: Após a adição de H ₂ O ₂	80
5.1.6	Amostras de GO900: Antes e após a adição de H ₂ O ₂	81
5.1.7	Amostras de UP: Antes da adição de H ₂ O ₂	82
5.1.8	Amostras de UP: Após a adição de H ₂ O ₂	82
5.2	Estudos espectroscópicos na região do infravermelho – FTIR–ATR – para os catalisadores HY340, GO, UP e seus derivados tratados nas temperaturas de 400, 500, 700 e 900 °C	84
5.2.1	Amostras de HY340: Após a adição de H ₂ O ₂	84
5.2.2	Amostras de GO: Após a adição de H ₂ O ₂	86
5.2.3	Amostras de UP: Após a adição de H ₂ O ₂	87
5.3	Espectroscopia UV–Visível	88
5.3.1	Amostras de HY340: Antes e após a adição de H ₂ O ₂	88
5.3.2	Amostras de GO	93
5.3.3	Amostras de UP	93
5.4	Reação de oxidação	94
5.4.1	Reação do éster metílico do ácido oleico catalisada por diferentes tipos de óxido de nióbio (Nb ₂ O ₅)	95
5.4.2	Reação do éster metílico do ácido linoleico catalisada por diferentes tipos de óxido de nióbio (Nb ₂ O ₅)	96
5.4.3	Reação do éster metílico do ácido linolênico catalisada por diferentes tipos de óxido de nióbio (Nb ₂ O ₅)	111
6	CONCLUSÕES	114
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	118
8	ANEXOS	130

1 INTRODUÇÃO

Os ácidos graxos naturais e seus ésteres são tradicionalmente insumos da indústria de tintas e vernizes e estão se tornando uma fonte alternativa promissora para a indústria como um substituto para matérias-primas originadas da petroquímica.¹⁻⁶ Do ponto de vista sintético, os sistemas de duplas ligações C=C contidos em ácidos graxos insaturados são centros reativos atraentes para vários tipos de reações, com a manutenção ou a ruptura da cadeia de carbono.⁶⁻⁸ Os processos mais relevantes são os derivados da oxidação parcial ou total dessas ligações duplas pelo uso de óxidos de metais de transição como catalisadores, os quais incluem a reação de epoxidação,^{4,9-13} outras reações de oxidação parcial, que levam à produção de dióis,¹⁴⁻¹⁹ aldeídos e/ou cetonas,^{8,20} ou a oxidação mais completa, com a produção de ácidos carboxílicos como produtos finais.²⁰⁻²³ O uso dos produtos derivados dessas transformações como intermediários para processos químicos subsequentes leva à formação de materiais poliméricos, estabilizadores, lubrificantes, plastificantes, compósitos, surfactantes, adesivos e nanocompósitos.^{2,5} Na indústria alimentícia, os processos oxidativos que envolvem a reatividade química dos sistemas olefínicos presentes em ácidos graxos insaturados, como a oxidação fotoquímica, a reação catalisada por enzima ou a auto-oxidação são determinantes da qualidade nutricional e da vida útil dos produtos.^{24,25}

O óxido de nióbio (V) (Nb_2O_5) tem diferentes regiões catalíticas em sua superfície, dependendo da preparação e do pré-tratamento, o que resulta na ocorrência de sítios ácidos de Brønsted com valores de acidez de Hammett H_o entre -8,0 e -5,6. Sítios ácidos de Lewis resistentes à água também podem ser encontrados sobre a superfície do Nb_2O_5 , tornando-o um excelente catalisador em processos onde a água pode ser gerada durante a reação ou mesmo quando é utilizada como solvente.^{26,27}

A grande versatilidade do Nb_2O_5 como catalisador é derivada do seu elevado polimorfismo, como consequência direta da sua forma de preparo, em particular da temperatura de tratamento.^{28,29} As fases mais comuns são a amorfa,³⁰ *TT* (geometria pseudo-hexagonal, obtida por tratamento térmico entre 300 e 550 °C),^{31,32} a *T* (ortorrômbica, de 550 a 850 °C)³³ e a *H* (monoclínica, > 1000 °C).³⁴

Os sistemas catalíticos à base de óxido de nióbio são razoavelmente seletivos em processos oxidativos,³⁵ como a epoxidação de álcoois alílicos,³⁶ a abertura de anéis

epóxido,³⁷ a oxidação de geraniol,³⁸ a epoxidação de cicloexeno,³⁹ a oxidação de terpenos^{40,41} e a oxidação de derivados de ácidos graxos insaturados.^{21,42}

1.1 Óleos e gorduras

A utilização de óleos e gorduras (triacilglicerídeos) como matéria prima alternativa renovável tem se destacado devido à sua elevada produtividade.⁴³ As diversas fontes de óleos vegetais se diferenciam quanto à composição básica da cadeia dos ácidos graxos presentes em sua composição, sendo a principal diferença a quantidade de insaturações presentes e o tamanho da cadeia da porção lipofílica (Tabela 01).⁶ Em uma revisão recente, foi realizada uma compilação sistemática da situação atual da produção mundial de óleos e gorduras, e sua possível aplicação na indústria química em substituição parcial aos derivados do petróleo.⁶ As plantas oleaginosas, como milho, soja, oliva e etc, eram utilizadas principalmente como fonte alimentar animal ou humana.

Sistemas contendo de uma a três ligações duplas possuem maior valor comercial devido à sua aplicação na indústria alimentícia, enquanto que os compostos saturados, por serem contra-indicados para alimentação, são em sua maioria empregados como insumo na indústria de cosméticos e de energia, pois tendem a ser sólidos a temperaturas mais altas e apresentam uma maior estabilidade química – esta estabilidade reduz a rancificação e também resulta em índice de cetano (IC) mais alto (resistência à compressão aplicada a motores de ignição por compressão) – desde que modificados (ésteres metílicos ou etílicos), e/ou em misturas que garantam a fluidez.⁴⁴⁻⁴⁶

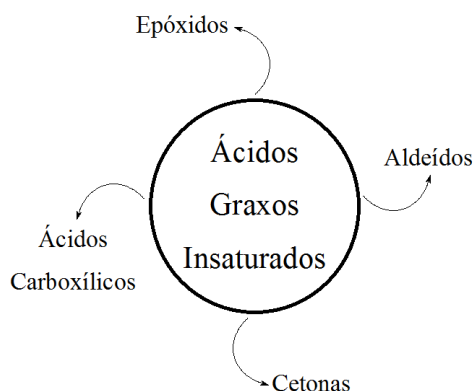
Uma aplicação recente dada a esses óleos vegetais foi à introdução na matriz energética (tornando-se obrigatório a partir de 2008), como combustíveis. A reação de transesterificação desses óleos, através da catálise básica na presença de um álcool, leva à formação de uma classe de substâncias denominada de biodiesel, com esses ésteres sendo utilizados como substitutos diretos do óleo diesel, por possuírem elevado IC e serem fluidos, não necessitando qualquer adaptação dos motores que utilizam este ciclo de combustão.^{47,48}

Tabela 01. Ácidos graxos e sua composição média percentual em diversas fontes vegetais.⁶

Ác. Graxo/Fonte	Nº de Carbono: Insaturações	Soja	Canola	Girassol	Amêndoa	Abacate	Coco	Milho	Oliva
Caproico	C6:0	0	0	0	0	0	0,8	0	0
Caprílico	C8:0	0	0	0	0	0	4	0	0
Caprico	C10:0	0	0	0	0	0	4	0	0
Láurico	C12:0	≤ 0,1	0	0,1	0	0	45	0,3	0
Mirístico	C14:0	≤ 0,2	0,2	0,2	0	0	16	0,3	0,05
Palmítico	C16:0	9,7 - 13,3	4,5	6	10	16	8	14	15
Palmitoleico	C16:1	≤ 0,2	0,4	0,3	0,8	6	0	0,4	2,5
Estéarico	C18:0	3,0 - 5,4	2	5	6	1	2,5	3,3	5
Oleico	C18:1	17,7 - 28,5	60	30	60	60	16	32	75
Linoleico	C18:2	49,8 - 57,1	20	60	30	14	2,5	52	12
Linolênico	C18:3	5,5 - 9,5	10	0,3	0	2	0,7	1,5	0,9
Araquidônico	C20:0	0,1 - 0,6	1	0,5	0,5	0	0,3	0,7	0,6
Eicosenóico	C20:1	≤ 0,3	2,5	0,5	0,3	0	0,5	0,4	0,4
Eicosadienóico	C20:2	≤ 0,1	0,1	0	0	0	0	0,1	0
Behênico	C22:0	0,3 - 0,7	0,5	2	0	0	0	0,5	0,2
Erúico	C22:1	≤ 0,3	4,7	0,5	0	0	0	0,1	0
Lignocérico	C24:0	≤ 0,4	0,1	0	0	0	0	0,4	0,2

Os sistemas apresentando insaturações, como os ácidos oleico, linoleico e linolênico são os mais abundantes em diferentes matrizes naturais (Tabela 01) e se destacam por serem altamente atraentes como matéria prima para sínteses industriais, por apresentarem em suas estruturas uma porção olefínica (insaturações na cadeia) como sítio reacional.⁴⁹ Nos últimos anos têm sido publicados diversos métodos de derivatização desses compostos, com a possibilidade da transformação da unidade olefínica em um intermediário sintético sendo etapa chave para diversos processos industriais.^{8,11,23,36,49,50} (Esquema 01).

O sucesso de um processo sintético que inclua a reação de oxidação está na escolha adequada do meio reacional, pois o estágio oxidativo dependerá do potencial e do tipo do oxidante utilizado, bem como da estabilidade relativa dos sistemas olefínicos que sofrerão a reação de oxidação. Uma série de aplicações tem sido dada aos produtos resultantes, algumas bem atraentes, como, por exemplo, o emprego como novos materiais poliméricos.^{5,23}



Esquema 01. Principais intermediários obtidos a partir dos ácidos graxos insaturados.

Os ácidos graxos insaturados podem ser divididos em dois grupos: monoinsaturados (por exemplo, ácido oleico) e poli-insaturados, como di- e tri-insaturados (ácido linoleico e ácido linolênico, respectivamente) e, menos abundantemente, tetra-insaturados (ácido araquidônico).²

A reatividade relativa de ácidos saturados ou mono e poli-insaturados pode estar relacionada à presença de hidrogênios alquílicos, alílicos ou *bis*-alílicos, os quais apresentam energias de ligação C-H da ordem de 98, 83 e 77 kcal/mol, respectivamente.⁵¹⁻⁵³ Por exemplo, no processo de auto-oxidação os sistemas monoinsaturados só são reativos a altas temperaturas, enquanto que os compostos poli-insaturados (ésteres linoleicos e linolênicos) reagem com oxigênio molecular a temperatura ambiente.⁵⁴

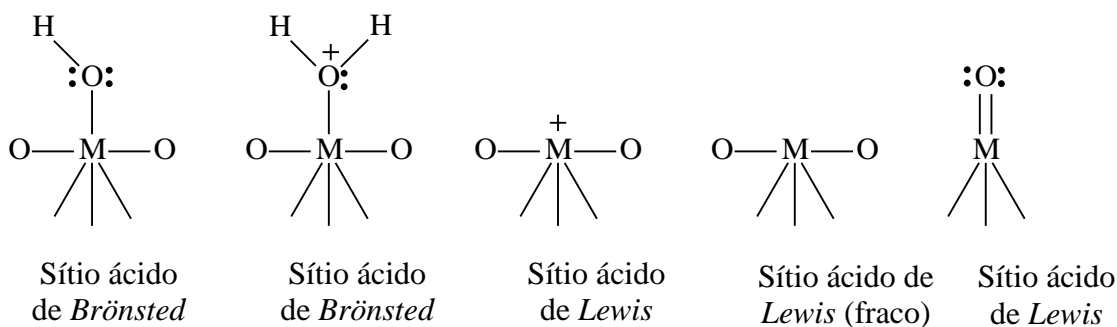
1.2 Catalisadores

A escolha de um catalisador para reações químicas tem como base, entre muitos requisitos, a eficiência em relação ao rendimento e à seletividade aos produtos formados, sendo que o mecanismo da reação deve ser bem entendido para que se possa obter o máximo rendimento e seletividade desejada para a reação.^{55,56} Processos oxidativos em olefinas, utilizando compostos de metais de transição e peróxido, são realizados em sua grande maioria em meio homogêneo, via mecanismos radiculares, os quais são eficientes quanto ao seu rendimento, mas com baixa seletividade.⁵⁷ A utilização de compostos de metais de transição em catálise heterogênea é mais vantajosa devido às propriedades inerentes ao catalisador sólido, tais como sua estabilidade, recuperação e seletividade.⁵⁸ Tanto em reações homogêneas quanto heterogêneas, a

espécie oxidante é usualmente um peróxido, que quando adicionado ao meio promove efetivamente a reação de oxidação. O papel do metal de transição consiste em catalisar a decomposição das espécies oxidantes, reduzindo consideravelmente o período de indução. A diferença básica entre os dois mecanismos consiste no fato de que, em condições homogêneas, o oxidante é decomposto fornecendo espécies radiculares, enquanto no sistema heterogêneo o substrato e/ou o agente oxidante (de preferência ambos) permanecem intimamente associados com o catalisador metálico durante o ciclo catalítico. A coordenação com a espécie metálica ativa o hidroperóxido (o oxidante efetivo), diminuindo a densidade eletrônica nos átomos de oxigênio e facilitando assim a sua interação com os nucleófilos, tais como alquenos.^{59,60}

O mecanismo de oxidação será regido pelo potencial de oxidação da espécie metálica. Assim, com oxidantes fortes, como Co (III) (1,82 eV) ou Mn (III) (1,51 eV), ocorre a decomposição dos peróxidos em radical hidroperoxila e a reação se processa via um mecanismo radicalar, enquanto que para metais de baixo potencial de oxidação, como por exemplo Mo (VI) (0,2 eV) ou W (VI) (0,3 eV), a oxidação ocorre por um mecanismo de pares de elétrons, sem a formação de radicais livres (os potenciais indicados se referem ao processo de transferência de um elétron).⁶¹

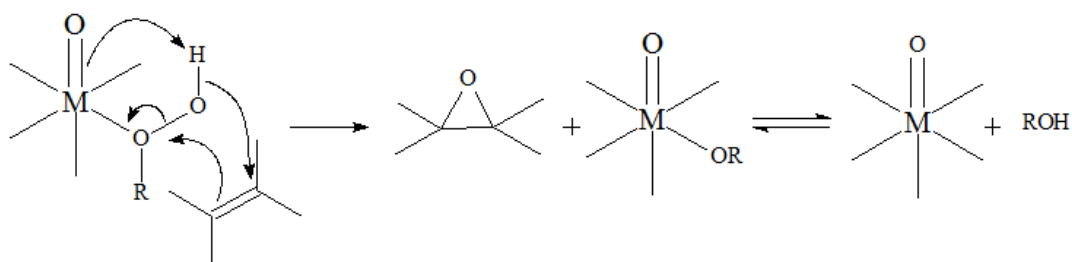
Óxidos de metais de transição possuem em sua superfície defeitos estruturais que dão origem a sítios ativos (Esquema 02),⁶² que dependem muito da natureza dos defeitos, assim como do processo de síntese utilizado para sua obtenção, da forma de ativação dada ao material e do modo de interação com as espécies reagentes. A principal propriedade que caracteriza o tipo de sítio ativo é a acidez superficial, podendo-se citar 5 tipos de sítios ativos diferentes localizados na superfície dos catalisadores (Esquema 02).^{62,63}



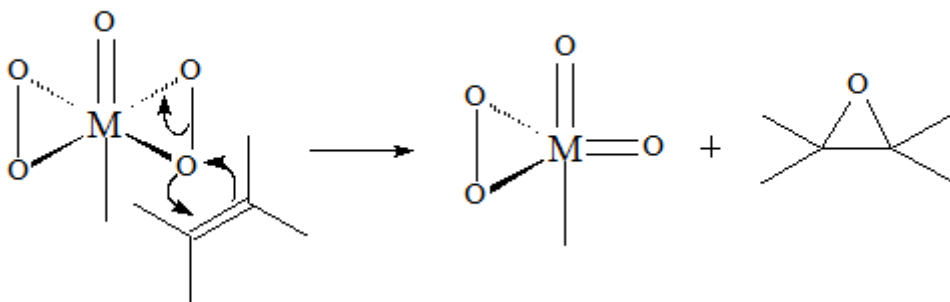
Esquema 02. Possíveis sítios ácidos formados na superfície dos catalisadores.

Os principais fatores que geram os diferentes tipos de sítios ácidos sobre a superfície dos óxidos metálicos são decorrentes de defeitos, tais como a presença de grupos hidroxila, a vacância de átomos de oxigênio em sua estrutura, responsável por expor os cátions metálicos na superfície do óxido, ou a presença de metais de transição com mais de um estado de oxidação, que podem ser do mesmo elemento ou de outro átomo metálico agindo como contaminante. A escolha adequada de um sítio catalítico pode ser determinante no tipo de reação, nos produtos formados e nos seus rendimentos.

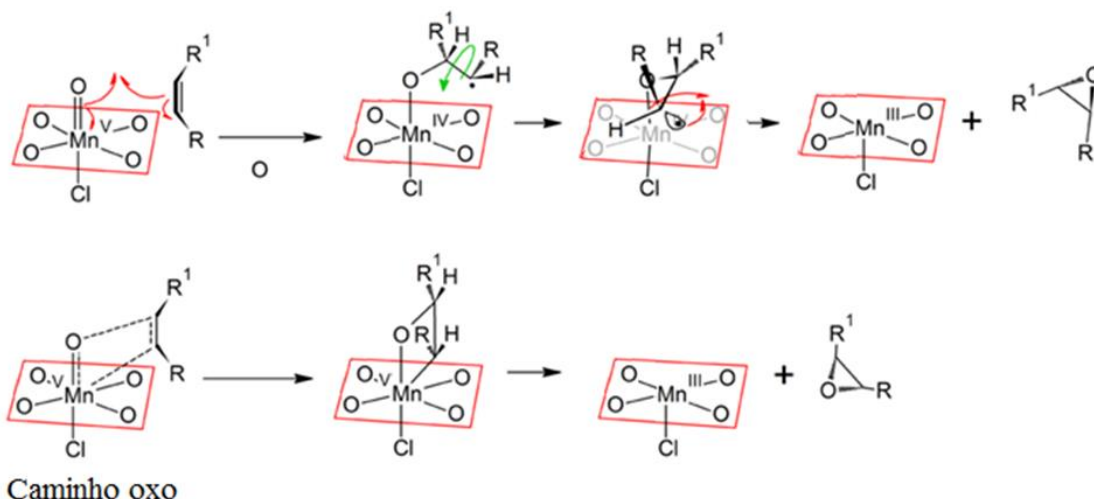
Por exemplo, quando a espécie metálica contém a unidade M=O, onde M pode ser Molibdênio – Mo, Tungstênio – W, Vanádio – V, Titânio – Ti ou Nióbio – Nb, a transferência do oxigênio do complexo metal–hidroperóxido para uma ligação dupla de um composto insaturado ocorre via um estado de transição cíclico, como mostrado no esquema abaixo para o processo de epoxidação de olefinas⁵⁹ (Esquema 03 (a–c)).



Esquema 03 (a). Oxidação via caminho hidropéroxido.



Esquema 03 (b). Oxidação via caminho peróxido.



Esquema 03 (c). Oxidação via caminho oxo.⁶⁴

Uma tendência atual é a substituição de catalisadores homogêneos baseados em óxidos de metais, que na sua grande maioria têm como elemento central metais com elevado custo ambiental, por catalisadores heterogêneos ambientalmente benignos, onde se destacam os elementos do grupo V, podendo-se citar entre eles o óxido de nióbio Nb_2O_5 , que tem sido empregado em reações de desidratação,⁶⁵ hidratação,⁶⁶ eterificação,⁶⁷ hidrólise,⁶⁸ condensação,⁶⁹ alquilação,⁷⁰ desidrogenação,⁷¹ oxidação,^{72,73} e ainda, reações de fotodegradação.⁷⁴⁻⁷⁶

1.3 Nióbio

O nióbio foi descoberto em 1801 por Hatchet, após a análise de um minério chamado tantalita, niobita ou columbita $[(\text{Fe},\text{Mn})(\text{Nb},\text{Ta})_2\text{O}_6]$, foi dado ao metal o nome de colômbio, com o símbolo (Cb). Porém, Henrich Rose descobriu esse metal de forma independente em 1846 e o nomeou nióbio em homenagem à deusa grega Níobe, filha do deus Tântalo, que segundo a mitologia foi transformada em uma rocha por Zeus. Esse metal só foi isolado e caracterizado em 1864 por Blomstrand, por redução do seu cloreto utilizando calor em atmosfera de hidrogênio.⁷⁷

Quimicamente o nióbio pode formar carbetos, nitretos, boretos e silicetos muito estáveis, possuindo altas energias de ligação interatômica,⁷⁸ porém é necessário que as sínteses sejam feitas sob aquecimento, em função da sua resistência aos agentes oxidantes e redutores.⁷⁸ Quando submetido a temperatura de 200 °C, o metal oxida-se rapidamente e, em contato com o ar, forma finas camadas de óxido, nas cores verde,

azul e amarelo, dependendo da espessura da camada. As propriedades químicas do nióbio assemelham-se às do tântalo, fazendo parte dos 5 elementos refratários principais, ou seja Nb, W, Ta, Mo e Re.

O nióbio apresenta diversas aplicações, tais como a formação de ligas metálicas, na estabilização dos aços inoxidáveis para prevenir a corrosão, as quais são utilizadas na fabricação de estruturas como soldas e gasodutos, superligas de níquel na fabricação de motores a jato, em virtude da resistência à corrosão a altas temperaturas, na fabricação de jóias e como supercondutor em meio criogênico.⁷⁹⁻⁸¹

As reservas de nióbio estão localizadas no Brasil, Canadá, Austrália, Egito, República Democrática do Congo, Groenlândia, Rússia, Finlândia, Gabão, Tanzânia, entre outros. O Brasil se destaca por possuir as maiores reservas, estimadas em 98% de todo nióbio mundial, bem como por ser o maior produtor deste minério, representando mais de 90% do total produzido.⁸²

Em termos de seu estado de oxidação, o nióbio pode apresentar todos os estados de oxidação compreendidos entre (+5) até (-1), sendo os mais comuns (+2), (+4), e (+5), com o estado de oxidação (+5) apresentando-se como o mais estável.⁸³ Sob o ponto de vista químico, quando ligado a outros elementos o nióbio faz parte de 5 grandes classes de compostos possuindo energias de ligação elevadas: fosfatos, carbetos, sulfetos, nitretos e óxidos,⁸⁴ podendo também existir na forma de ânions em óxidos ternários como KNbO_3 , NaNbO_3 e LiNbO_3 , denominados perovskitas.^{85,86}

O nióbio também é caracterizado por sua alta energia de ligação e afinidade pelo oxigênio.⁸¹ A solubilidade do oxigênio na matriz de nióbio, onde ocupa os sítios intersticiais octaédricos, aumenta com a temperatura (variando de 0,8% a 500 °C a 9,0%, em 1915 °C),⁸⁷ e com isso a perda de determinadas características, como diminuição da ductibilidade e a elevação de sua resistividade com conseqüente redução da sua temperatura crítica.⁸¹

Os óxidos de nióbio apresentam uma razão estequiométrica extremamente ampla. Quando essa razão não segue uma relação entre números inteiros, ela pode ser dividida em dois grupos. O primeiro, onde a estequiometria está entre a razão Nb e NbO, caracterizada como fases metaestáveis, é composto por três subgrupos: Nb_6O (270–500 °C), Nb_4O (350–500 °C) e Nb_2O (400–700 °C). O segundo grupo apresenta compostos com estequiometria fracionada entre NbO_2 e Nb_2O_5 , os quais são descritos pelas seguintes composições: $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$, $\text{Nb}_{22}\text{O}_{53}$, $\text{Nb}_{47}\text{O}_{116}$, $\text{Nb}_{25}\text{O}_{62}$ e $\text{Nb}_{53}\text{O}_{132}$.³

Em solução aquosa existem diferentes tipos de espécies iônicas do óxido de nióbio, tais como $\text{NbO}_2(\text{OH})_4^{3-}$, $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$, $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{(8-x)-}$, sendo $x = 1, 2$ ou 3 , e $\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{12-}$. Essas espécies são função do pH da solução e da concentração do óxido de nióbio, como mostra a Tabela 02.^{77,88}

Tabela 02. Diversas espécies de nióbio na faixa de pH compreendida ente 0,55 a 14,5⁷⁷.

pH da solução	Espécies
> 14,5	$\text{NbO}_2(\text{OH})_4^{3-}$
14,5	$\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$
11,5	$\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{(8-x)-}$
6,5	$\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{12-}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
3,65	$\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{12-}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
0,55	$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

1.3.1 Nióbio metálico – Nb⁰

O nióbio metálico com elevado teor de pureza apresenta-se macio e dúctil, resistente ao calor e ao processo de oxidação, devido a uma fina camada passivante formada por óxido de nióbio. Seu símbolo é Nb, pertence ao grupo 5 da tabela periódica e possui número atômico 41, com configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^4$ e massa atômica 92,90 u.a. É um metal prateado brilhante com estrutura cúbica de corpo centrado. É o elemento menos eletropositivo da família 5B e seu elétron extra na camada *d* aumenta fortemente a ligação metal-metal, levando a um alto ponto de fusão (2477 °C) e de ebulição (4744 °C),⁸⁹ com uma entalpia de atomização superior aos seus vizinhos do grupo 4. Com uma densidade de 8,57 g/cm³, consiste em um metal refratário, bom condutor, com resistividade elétrica de 15 mohms a 273 K.⁸⁹

O nióbio metálico também apresenta propriedades de supercondutor do tipo II, possuindo uma temperatura crítica de 9,3 K,^{81,89} sendo que, além disso, está presente em algumas ligas, como Nb₃Ga ou Nb_{0,75}(GeAl)_{0,25}, que os materiais com maior T_C , 20 K e 20,7 K, respectivamente.⁹⁰

O nióbio pertence ao conjunto de átomos detentores de elétrons ocupando orbitais d , sendo classificado como um átomo de transição externa, caracterizando-se pela presença de 5 elétrons desemparelhados que podem participar de interações ligantes com outros átomos e assim apresentar os orbitais d totalmente preenchidos com 10 elétrons, conferindo a esse elemento uma particularidade toda especial em sua estrutura. A estrutura de cubo de corpo centrado confere uma possibilidade de ligação com o número máximo de interações permitidas por simetria com a participação de todos os diferentes orbitais d , o que pode ser visto como uma sobreposição do campo octaédrico, a qual estabelece uma interação de primeira ordem. Os oito átomos ocupam os cantos do cubo, com o campo octaédrico que estabelece uma interação secundária entre os átomos ocupantes da posição central do cubo podendo ser visto como cubos entrelaçados (Figura 01). A sobreposição de campo aproxima os orbitais de diferentes energias e em temperaturas extremamente baixas próximas a 0 K, possibilitam que os elétrons atinjam a banda de condução com extrema facilidade e assim tornando o elemento um supercondutor.^{28,77,91,92}

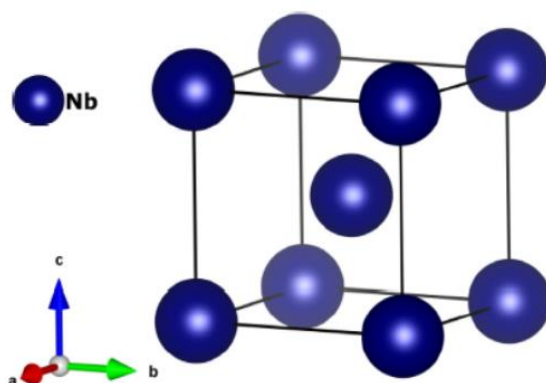


Figura 01. Estrutura cúbica cristalina para o Nb metálico.²⁸

1.3.2 Monóxido de Nióbio – NbO

O NbO cristaliza em uma estrutura cúbica de face centrada (semelhante ao NaCl) onde cada átomo de nióbio é coordenado a 4 átomos de oxigênio em um arranjo quadrado planar com 25% de vacância em Nb e O, tornando-o o monóxido dos metais de transição com o mais elevado grau de defeitos⁹³ (Figura 02). O NbO possui uma densidade de $7,3 \text{ g/cm}^3$, com PF de $1940 \text{ }^\circ\text{C}$,^{94,95} mantendo uma característica típica de metal com resistividade de 21 ohms a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e 1,8 ohms a 4 K, com T_C de 1,38 K.^{96,97}

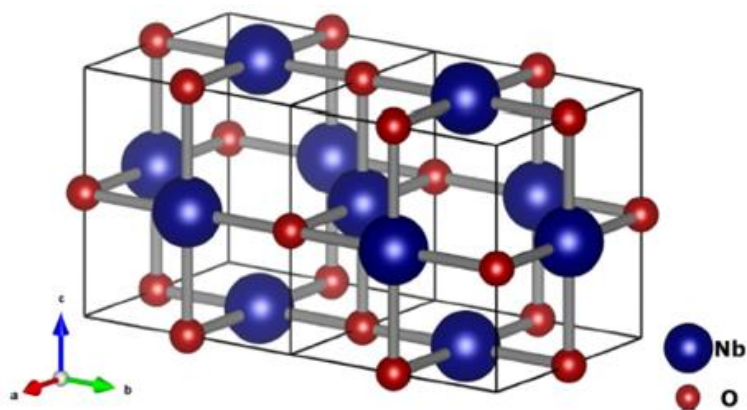


Figura 02. Estrutura cúbica para o NbO.²⁸

Nessa disposição espacial, os oxigênios estão ligados ao Nb que ocupa as faces do cubo em uma geometria que é definida por um campo octaédrico, enquanto que a relação espacial entre os átomos de Nb possui uma interação de simetria segundo um campo tetraédrico distorcido, o que permite ainda uma interação Nb–Nb por um sistema de cubo de corpo centrado distorcido, conferindo a esse óxido considerável característica metálica o que explica a sua temperatura crítica. Segundo essa estrutura do NbO, com o Nb apresentando número de oxidação (+2), parte dos elétrons está coordenada com os átomos de oxigênio, sendo que os demais 3 elétrons fazem parte da estrutura de caráter metálico do óxido, possibilitando assim os elétrons de valência atingirem a camada de condução com relativa facilidade.³

1.3.3 Dióxido de Nióbio – NbO₂

O dióxido de Nióbio possui densidade de 5,9 g/cm³,^{98,99} e um PF de 1901 °C,¹⁰⁰ podendo ser obtido pela oxidação controlada do Nb ou NbO, bem como pela redução do Nb₂O₅. Quando cristalizado a temperatura ambiente, apresenta uma superestrutura tetragonal distorcida, com uma subestrutura do tipo rutilo, que possui grupos espaciais C_{4h}⁶. Esse óxido pode existir em outras duas formas, com temperaturas de transição de fase entre 797 e 808 °C, quando assume uma fase rutilo (Figura 03) de estrutura regular até temperatura mais alta, isto é 1100 °C, quando ocorrem mudanças em sua estequiometria (NbO_{2,006}), com fortes influências na sua condutividade elétrica.^{98,99,101,102}

O maior número de oxidação do NbO_2 (+4) resulta em que nesse caso o Nb atinja um número maior de coordenação, fazendo com que o átomo de Nb somente apresente ligações com átomos de oxigênio. O elevado número de coordenação obriga o NbO_2 a assumir uma geometria tetragonal distorcida segundo um campo octaédrico. O elevado número de coordenação com átomos de oxigênio e a geometria assumida impedem uma considerável interação metal-metal, tornando assim esse óxido um semicondutor.²⁸

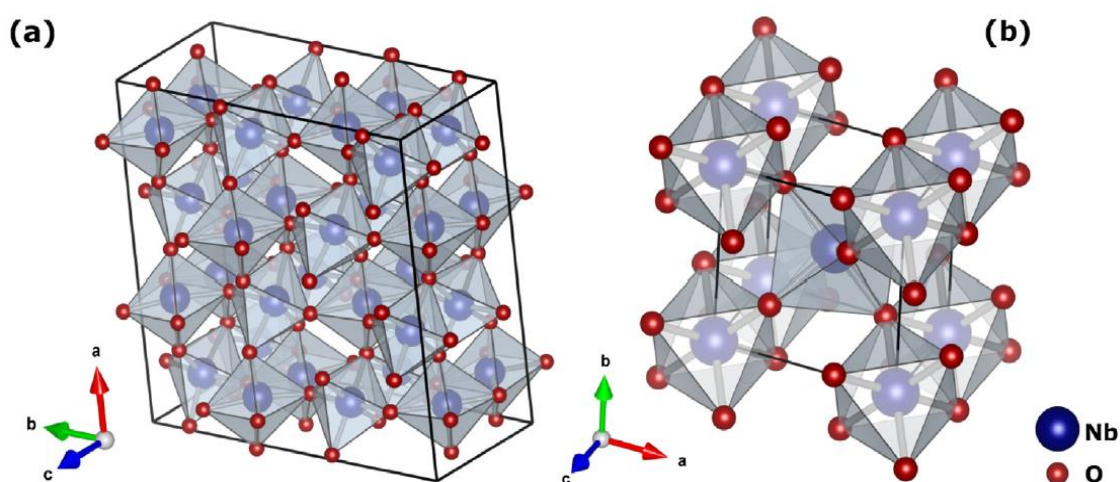


Figura 03. (a) Estrutura tetragonal do NbO_2 ; e (b) Estrutura tipo Rutilo.²⁸

1.3.4 Pentóxido de Nióbio – Nb_2O_5

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é um material sólido, insolúvel em água, estável ao ar e transparente na faixa do visível devido ao seu elevado *band-gap* de 3,6 eV.¹⁰³⁻¹⁰⁵ Ele também apresenta propriedades promissoras para a aplicação em diversas áreas como metalurgia,^{106,107} fotônica,¹⁰⁸ dispositivos eletrônicos¹⁰⁹⁻¹¹¹ e uma considerável gama de atividades catalíticas¹¹²⁻¹¹⁵ e fotocatalíticas,¹¹⁶ incluindo reações catalisadas por ácidos de Lewis tolerantes a água,²⁷ mantendo sua boa estabilidade química.^{60,77,91}

Uma característica marcante do pentóxido de nióbio Nb_2O_5 é o seu elevado polimorfismo que, dependendo da temperatura, da pressão e da metodologia empregada na sua síntese, leva a uma série de fases estruturalmente distintas que se correlacionam diretamente com a sua estrutura cristalina, sendo descritas mais de 15 fases estáveis e metaestáveis.^{28,77,117-124}

Quando o pentóxido de nióbio amorfo ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) é submetido a tratamento térmico, a elevação da temperatura resulta em uma série de transições de fases, as quais foram descritas inicialmente por Brauer, através de estudos de cristalografia de Raios-X (Figura 04),¹²⁵ os quais foram posteriormente estendidos por Schäfer,^{123,126} destacando-se como mais comuns as fases *TT*, com geometria pseudoexagonal ou monoclinica (300–550 °C),³¹⁻³² a ortorrômbica *T* (550 a 850 °C)³³ e a monoclinica *H* (> 1000 °C) (Esquema 04).³⁴

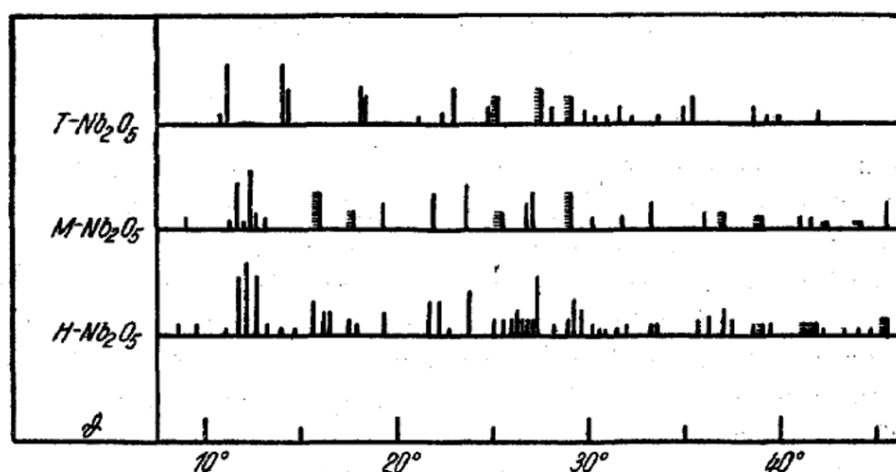
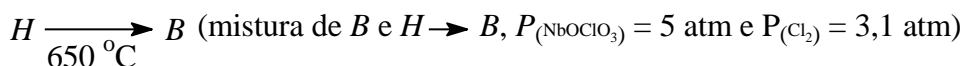
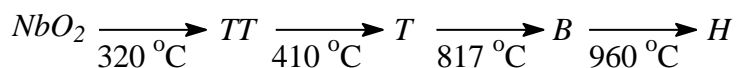
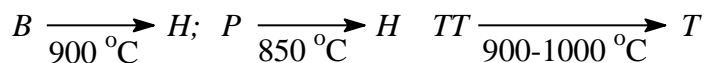
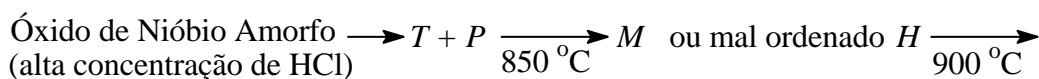
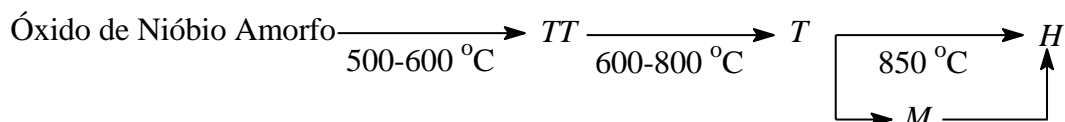


Figura 04. Difratoograma de Raios-X para as fases *T*, *M* e *H* do Nb_2O_5 .¹²¹



Esquema 04. Proposta para as transições de fases do Nb_2O_5 .³⁴

Recentemente foi publicada uma compilação mais atualizada para as diversas fases mais comuns do óxido de nióbio (V),²⁸ as quais podem ser descritas como *C*,²⁹ *B* (C2/c, monoclinico);^{127,128} *H* (P2/m, monoclinico);^{34,124} *M* (I4/mmm, tetragonal);¹²⁹ *N* (C2/m, monoclinico);^{126,130} *P* (I4122, tetragonal);¹³¹ *R* (C2/m, monoclinico);^{117,132} *T* (Pbam, ortorrômbico);³³ *TT* (monoclinico e pseudoexagonal)^{31,32} e *Z* (C2, monoclinico),¹²⁰ sendo que a fase *T* apresenta o Nb com uma estequiometria NbO₇ (pentagonal bipiramidal),¹²⁰ enquanto que a fase *TT* apresenta somente átomos de Nb com número de estequiometria oito NbO₈ (hexagonal bipiramidal).^{121,133}

O pentóxido de dinióbio Nb₂O₅ hidratado, quando sintetizado a baixa temperatura pela hidrólise do pentacloreto de nióbio (NbCl₅) ou de penta-óxido de nióbio [Nb(OC₂H₅)₅], apresenta uma estrutura bipirâmide trigonal constituída por orbitais hibridizados *sp*³*d*. O Nb₂O₅ hidratado é um precipitado branco que se apresenta no estado amorfo, mais conhecido como ácido nióbico Nb₂O₅.*n*H₂O, o qual é composto normalmente por sistemas octaédricos distorcidos hexacoordenados de NbO₆ e por sistemas heptacoordenados NbO₇ com geometria de bipirâmide pentagonal, por sistemas octacoordenados NbO₈ de geometria de bipirâmide hexagonal³⁰ e, finalmente, por sistemas contendo estruturas tetracoordenadas de NbO₄ com geometria tetraédrica (Figura 5).¹³⁴⁻¹³⁷ O pH na etapa hidrolítica não exerce influência nos materiais obtidos, enquanto que uma razão de hidrólise de 80:1 molar H₂O:Nb pode originar um material de área específica mais elevada.⁹¹ O material de partida utilizado para a síntese do óxido, bem como as impurezas e o método de preparação, influenciam não apenas as propriedades texturais mas também a estrutura (fase cristalina) e, portanto, as propriedades ácidas do Nb₂O₅.¹²¹

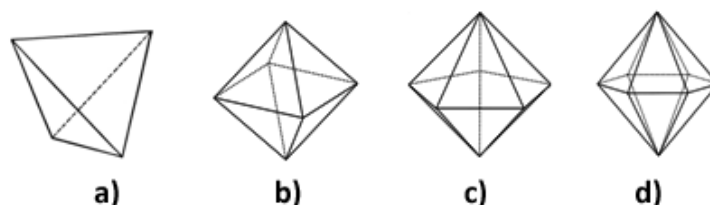
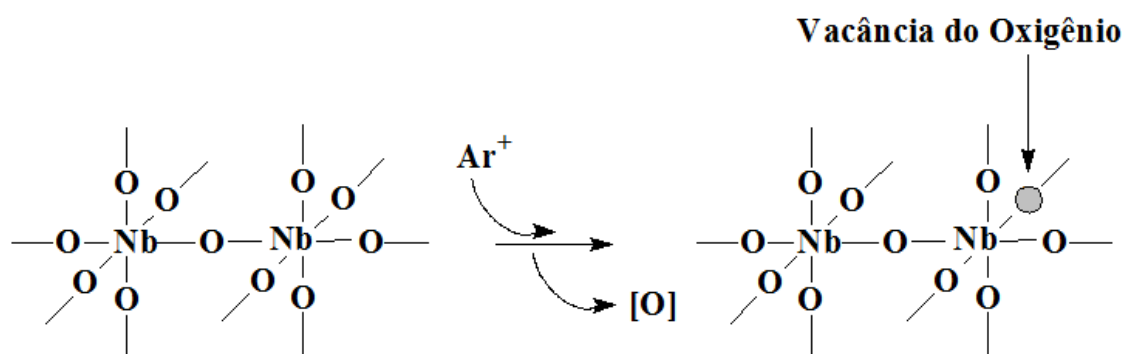


Figura 05. Poliedros para as diferentes estequiometrias do Nb₂O₅.*n*H₂O: (a) NbO₄; (b) NbO₆; e (c) NbO₇, (d) NbO₈.

Informações estruturais adicionais têm sido obtidas por estudos de espectroscopia Raman, FTIR¹²¹ e espectroscopia de absorção de Raios-X (EXAFS),¹³⁸ confirmando que os compostos de $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ possuem as estruturas NbO_4 e NbO_6 com diferentes extensões de distorção e menor quantidade de NbO_7 e NbO_8 . Em estudos análogos, foi demonstrada a existência de mais de um tipo de ligação Nb–O com diferentes tamanhos e ordem de ligação, as quais podem ser atribuídas aos sistemas com geometria tetraédrica NbO_4 , assim como uma estrutura similar à forma octaédrica, descrita como uma combinação de NbO_6 , NbO_7 e NbO_8 .¹³⁹

Devido a essas diferentes possibilidades de estequiometria, e como predominantemente no NbO_6 ligados por cantos e bordas¹⁴⁰ as ligações Nb–O são altamente polarizadas, os poliedros NbO_6 , NbO_7 e NbO_8 contêm grupos funcionais OH como defeitos, os quais funcionam como ácidos de Brönsted. Por outro lado, nos casos de estequiometria NbO_4 (tetraedros) e NbO_6 apresentando vacância de oxigênio, como observado em experimento com bombardeamento de íons argônio Ar^+ (Esquema 05),¹³⁹ eles funcionam como sítios ácidos de Lewis, sendo que NbO_4 , em especial pode atuar mesmo na presença de água.²⁷



Esquema 05. Formação da vacância no átomo oxigênio com bombardeamento de íons argônio Ar^+ .¹³⁹

Na forma amorfa, o pentóxido de dinióbio $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ apresenta em sua superfície uma quantidade indeterminada de água de hidratação e, sob determinadas condições, pode ser considerado como o isopoliácido $H_8Nb_6O_{19}$, proposto como um composto (modelo teórico) para a o óxido de nióbio hidratado. Nesse caso, a estrutura apresenta oito prótons sobre as faces triangulares de um octaedro formado por seis átomos de nióbio, os quais se encontram coordenados a 6 átomos de oxigênio (Figura 06).¹⁴¹⁻¹⁴³

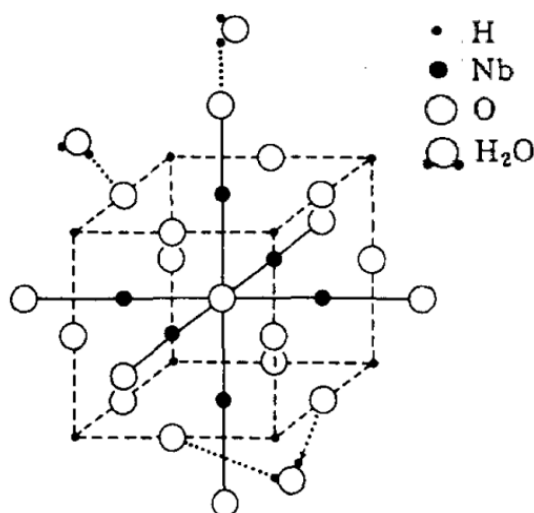
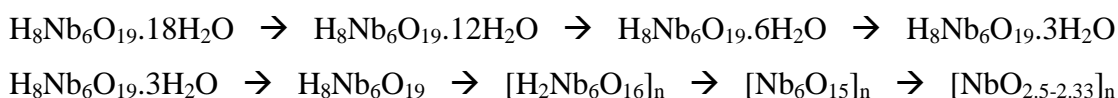


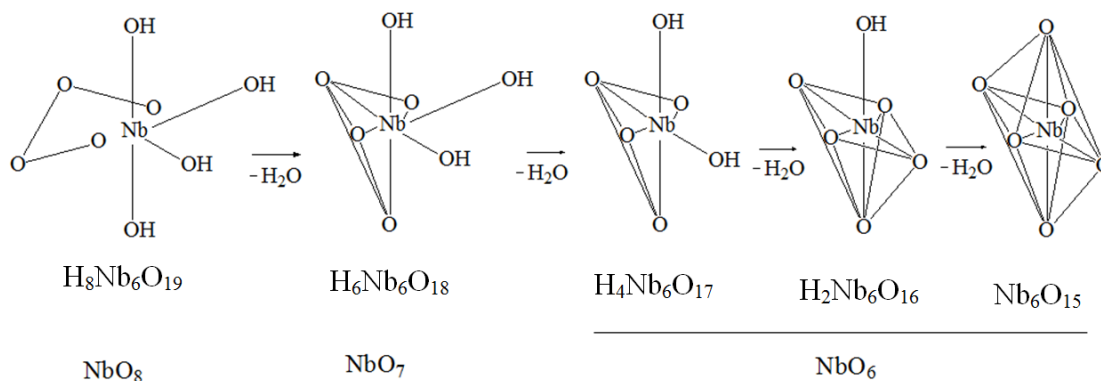
Figura 06. Estrutura do isopoliácido de nióbio ($H_8Nb_6O_{19}$).¹³⁹

O esquema 06, apresenta a sequência estequiométrica para o processo de desidratação térmica do $Nb_2O_5.nH_2O$.¹⁴⁴ Estudos sobre a força ácida do $Nb_2O_5.nH_2O$ amorfo indicaram uma acidez de Hammett H_0 entre -8 e $-5,6$, que se mantém ativa mesmo na presença de água, sendo possível a realização de muitas reações catalisadas por Nb_2O_5 neste meio.²⁶ Essa sua característica ácida foi amplamente discutida por Ushikubo,¹⁴⁵ Jehng e Wachs.¹³³



Esquema 06. Sequência estequiométrica para o processo de desidratação térmica do $Nb_2O_5.nH_2O$.¹⁴⁴

O esquema 07 descreve o processo de desidratação partindo de sistemas octacoordenados $H_8Nb_6O_{19}$ (NbO_8), bipirâmide hexagonal distorcida (em forma de cadeira), onde é possível observar que a eliminação de uma molécula de água pode ocorrer com um mínimo de movimento atômico para a formação dos sistemas octaédricos distorcidos Nb_6O_{15} (NbO_6).



Esquema 07. Proposta para o processo de desidratação partindo do $\text{H}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}$.

Estudos de TGA–DSC (Figura 07) revelaram que durante o tratamento térmico para $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, entre as temperaturas de 100 a 300 °C, ocorre a perda de 12% de massa, correspondente à perda de água de hidratação (Esquema 06).^{26,103,146,147} Em temperaturas mais elevadas não foi observada a perda significativa de massa.¹⁴⁸

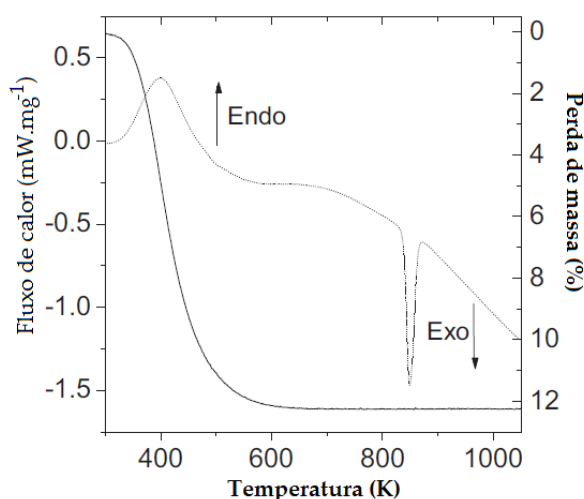


Figura 07. Análise de TGA–DSC para o ácido nióbio.¹⁴⁴

Devido à presença de água de coordenação adsorvida sobre a superfície que contém os átomos de Nb expostos, ocorre a formação de sítios ácidos de Brönsted, sendo que a sua força ácida diminui com o aumento da temperatura de ativação, como consequência de sua desidratação. Inicialmente deve ocorrer uma perda reversível de moléculas de água, contidas na esfera de solvatação, que fazem parte dos defeitos constitucionais relacionados aos sistemas NbO_7 e NbO_8 ,¹³⁹ resultando em uma pequena diminuição da atividade catalítica devido aos locais ácidos de Brönsted. Esse processo se estende até aproximadamente 300 °C, quando ocorre a primeira transição de fase,

iniciando a sua nucleação, que tem como consequência a passagem da fase amorfa para a fase *TT*, como caracterizado pelos estudos de dessorção com piridina.^{26,149} Nesse caso, a estabilidade dos sítios ácidos de Brønsted presentes sobre a superfície de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ se manteve praticamente constante durante o processo de análise de dessorção de piridina. Nesse processo, que se estendeu entre 100 a 300 °C, houve a redução de aproximadamente 6% dos sítios catalíticos de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, indicando que parte dos sítios ácidos de Brønsted tem a sua origem em átomos de hidrogênio que não se encontram ligados diretamente à estrutura, fazendo parte da esfera de hidratação (Figura 08).²⁶ A confirmação de que a desidratação observada entre 100–300 °C ocorre via um processo reversível²⁶ foi feita por estudos de difratometria de Raios-X, os quais mostraram que as distâncias Nb–Nb e Nb–O se mantiveram praticamente constantes, o que indica claramente que a água perdida não tem caráter constitucional.¹⁴⁵

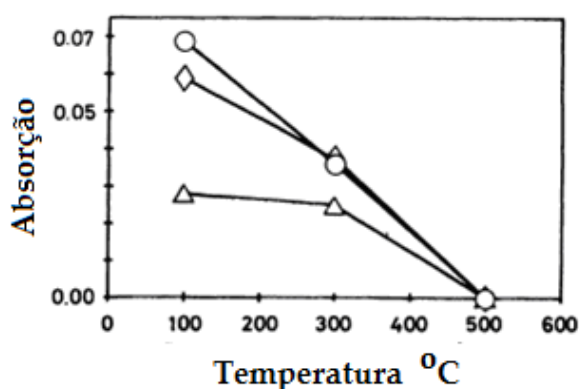
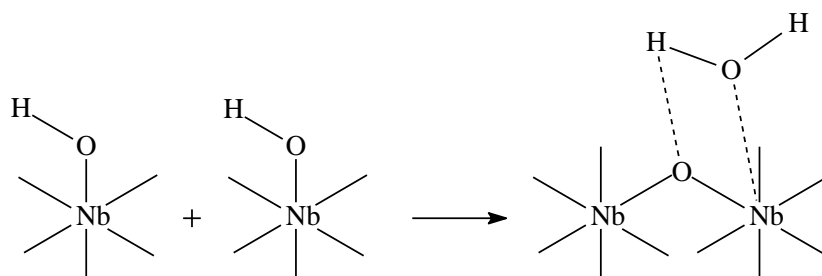


Figura 08. Acidez de Brønsted: Variação da absorção (1540 cm^{-1}) em função do tratamento térmico fornecido à amostra: (◇) Evacuado a temperatura ambiente após a absorção de piridina; (○) a 100 °C; e (Δ) a 200 °C.²⁶

De acordo com o perfil da acidez superficial descrita por Iizuka²⁶, o segundo processo de desidratação tem início lentamente a partir de 300 °C e termina a 500 °C. Esse mecanismo ocorre agora com a perda de água estrutural presente como impureza junto aos octaedros distorcidos de NbO_6 , NbO_7 e NbO_8 (Esquema 08) e como consequência é observada a extinção quase que por completo dos sítios ácidos de Brønsted. Durante a etapa de desidratação (300–500 °C), praticamente não foi observada alteração de massa da amostra, como demonstrado por estudos termogravimétricos (TG) (Figura 09).²⁶ Estudos por espectroscopia de RMN de ^1H para $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mostraram que em temperaturas de tratamento superiores a 300 °C a

quantidade de hidrogênios estruturais trocáveis por deutério é menor do que 1,2%.¹⁴² Assumindo a estequiometria do isopoliácido $H_8Nb_6O_{19} \cdot 18H_2O$ para o $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$, é possível estimar a perda de massa em hidrogênio nessa etapa do processo de tratamento térmico, como sendo da ordem de aproximadamente 0,1%.^{26,130,142}



Esquema 08. Proposta para o segundo mecanismo de desidratação.

A hipótese de mudança estrutural promovida pelo tratamento térmico também foi demonstrada pelos estudos de determinação de área específica (Figura 09).¹³⁴ Essa mudança estrutural deve ocorrer com a perda inicial de água pertencente à esfera de hidratação, sendo seguida pela perda de água que se encontra quimicamente ligada ao $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$. Nesse caso foi verificada uma redução de aproximadamente 5% em sua área específica (de 120 para 114 m^2/g), junto a uma redução de 12% em sua massa. Tomando como base de cálculo a massa do isopoliácido, isso indica uma redução de 103,65 mg/mmol. O tratamento térmico entre 300 a 400 °C resulta em uma redução adicional de 17% em sua área específica (de 120 para 99 m^2/g) e uma redução total de 0,74% de sua massa. Quando o tratamento térmico se estendeu até a temperatura de 500 °C, foi observada uma medida de área específica final de 31 m^2/g . No entanto, durante a variação de temperatura entre 300 a 500 °C, somente foi verificada uma perda de peso que corresponde a 0,8 mg/mmol,¹³⁴ o que confirma que o processo de desidratação de $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ amorfo ocorre em duas etapas distintas: a primeira com mudança estrutural mínima e a segunda com forte alteração da estrutura do Nb_2O_5 , sendo que na temperatura de 500 °C o $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ apresenta a fase *TT* quase totalmente consolidada.¹³⁴

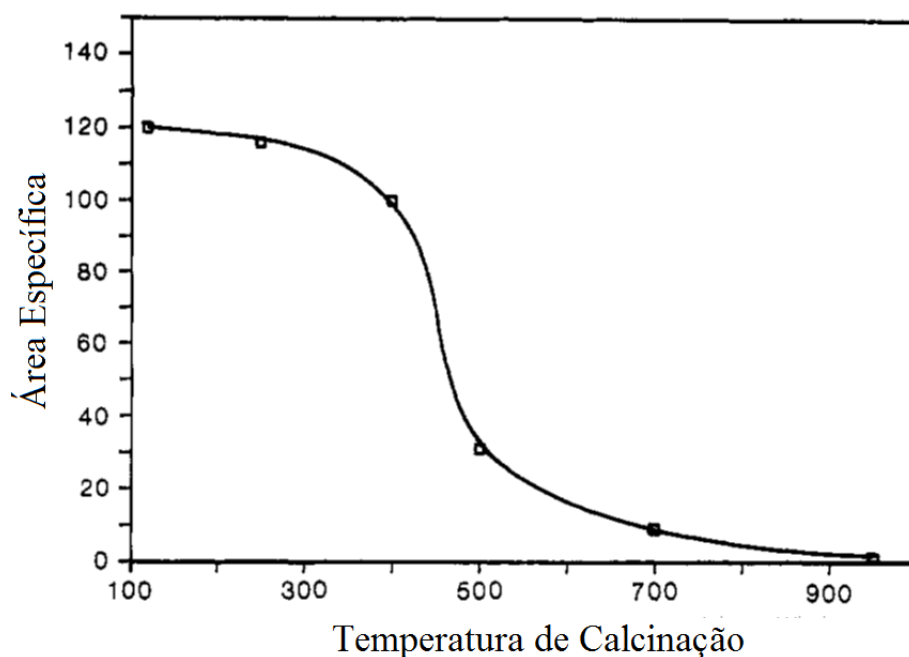


Figura 09. Mudança da área específica do óxido de nióbio em função do tratamento de calcinação realizado.¹³³

A existência de defeitos estruturais NbO_7 e NbO_8 , os quais estão relacionados aos sítios ácidos de Brønsted, foi confirmada espectroscopicamente pela formação de complexos de dioxigênio após o tratamento do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ com peróxido de hidrogênio. Os complexos de dioxigênio contém ligação O–O, e podem ser “em ponte” (μ^2 , ou simplesmente μ – quando os oxigênios ligam dois metais) ou “não-em ponte”. Nesse caso, segundo a posição do grupo O–O, os complexos de dioxigênio são ditos “terminal” (η^1) ou “de lado” (η^2) (Figura 10).¹⁵⁰⁻¹⁵² Esses complexos podem ser classificados, segundo o modo de coordenação, como “oxo”, “peroxo”, “superoxo” e “hidroperoxo” (Figura 10).^{100,150-154} Uma correlação entre os sítios ácidos de Brønsted e os defeitos estruturais em NbO_7 e NbO_8 , presentes na estrutura do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, foi estabelecida através do estudo da reação seletiva de alquilação de Friedel–Crafts, com anisol e álcool benzílico.¹⁵⁵ Tais sistemas estruturais estão presentes na superfície do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ quando tratado com peróxido de hidrogênio.^{100,153} Assim, para a formação de um sistema dioxigênio (O–O) tipo η^2 na superfície de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ é necessária a existência de, no mínimo, dois grupos hidroxila ligados ao mesmo átomo de nióbio.

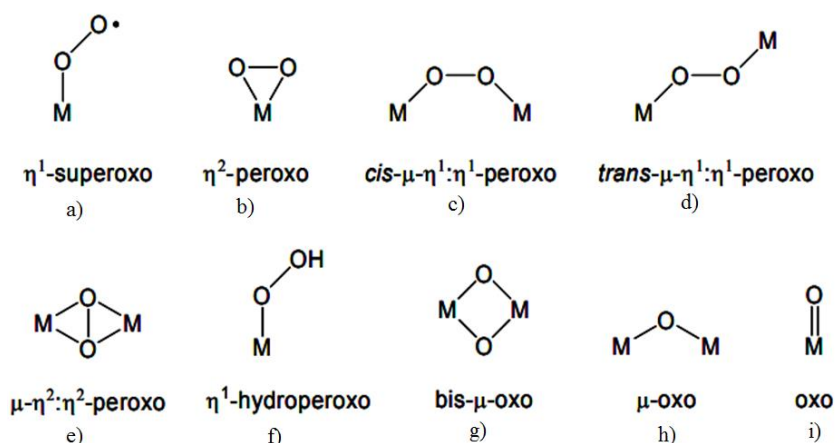
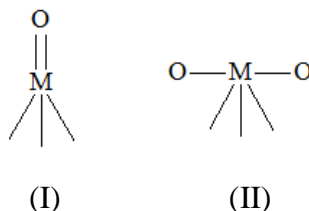


Figura 10. Diferentes modos de coordenação entre oxigênio e metais de transição, sendo os sistemas (a–f) conhecidos como *peroxometal*, enquanto que os sistemas (g–i) recebem a designação de *oxometal*.¹⁵⁶

A fase amorfa $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ também apresenta em sua superfície sítios ácidos de Lewis, os quais podem ser oriundos de arranjos estruturais segundo a estequiometria NbO_4 , ou por aqueles sistemas de estequiometria NbO_6 apresentando deficiência eletrônica devido à vacância de átomos de oxigênio (O^+ vacância)_{1/2} nos sistemas octaédricos.^{121,139} Essas espécies podem ser representados pelas estruturas (I) e (II) no Esquema 09, as quais foram descritas como sítios ácidos de Lewis fortes e fracos, respectivamente.^{137,139} O número máximo de sítios ácidos de Lewis livres é atingido próximo à temperatura de pré-tratamento de 300 °C, quando quase a totalidade da água não estrutural é eliminada, expondo assim ao máximo a superfície do sistema, como demonstrado em experimentos de adsorção/dessorção de piridina (Figura 11).²⁶ Resultados semelhantes foram obtidos nos estudos de adsorção de 2,6-dimetilpiridina (lutidina), uma base mais sensível para esse tipo de análise.¹⁴⁸



Esquema 09. Proposta para sítios ácidos de Lewis.

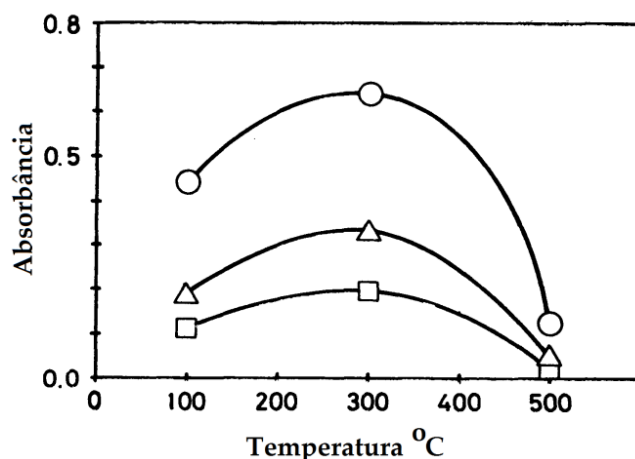
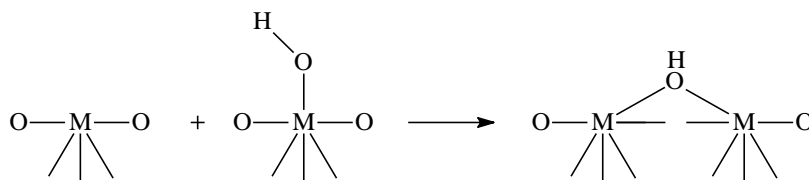


Figura 11. Acidez de Lewis: Variação da absorção ($1446\text{--}1448\text{ cm}^{-1}$) em função do tratamento térmico fornecido à amostra: (\diamond) Evacuado a temperatura ambiente após a absorção de piridina: (\circ) a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$; (Δ) a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$; e (\square) a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$.²⁶

A rápida mudança estrutural verificada entre 400 e $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ na passagem da fase amorfa para *TT* provoca a eliminação da maioria dos sítios ácidos de Lewis constitucionais, oriundos de vacância de átomos de oxigênio sobre as estruturas do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, o que também justifica a abrupta perda de acidez de Lewis para esses sistemas quando submetidos a tratamento térmico entre 300 e $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Esquema 10).¹³⁹



Esquema 10. Eliminação de sítios ácidos de Lewis, tratamento térmico entre 300 e $500\text{ }^{\circ}\text{C}$.¹³⁹

Estudos de dessorção de amônia para as espécies contendo sítios ácidos de Lewis (Figura 12) revelaram a existência de duas etapas distintas para esse processo, as quais ocorrem a 145 e $267\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esses resultados foram interpretados como sendo devidos à existência de mais de um tipo de sítios ácidos de Lewis que podem estar presentes na fase amorfa, assim como durante a consolidação da fase *TT*,⁶⁹ sendo que um deles pode continuar ativo mesmo em altas temperaturas. Nesse caso, a acidez pode ser atribuída ao grupo niobato $\text{Nb}=\text{O}$, constituinte do sistema tetraédrico NbO_4 .^{134,137}

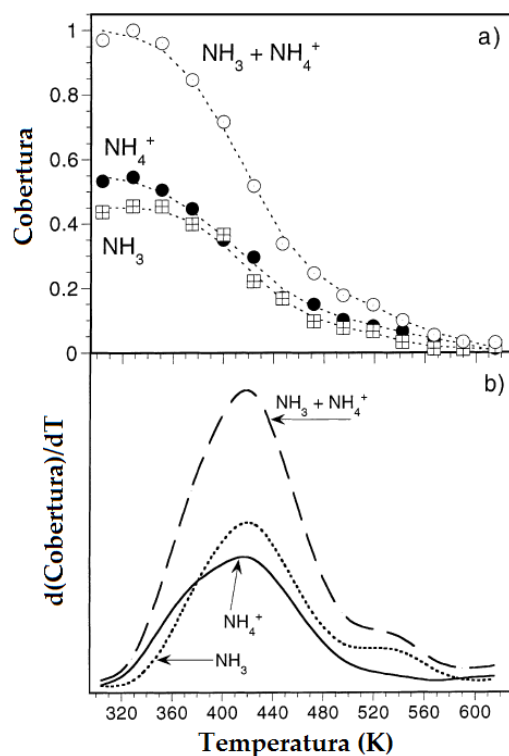


Figura 12. (a) Recobrimento por NH_3 e NH_4^+ medido por DRIFTS como uma função do incremento de temperatura, para Nb_2O_5 calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$; e (b) Derivada do valor de recobrimento NH_3 e NH_4^+ medida por DRIFTS com o incremento de temperatura para Nb_2O_5 calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$.⁶⁹

A existência dos sítios ácidos de Lewis fortes, tendo como origem sistemas tetraédricos ainda presentes na fase amorfa, foi confirmada pelos estudos de adsorção competitiva entre CO e H_2O . Nesse caso, as mudanças observadas no espectro de FTIR (de $2178\text{--}2185$ para $2186\text{--}2190\text{ cm}^{-1}$) são oriundas da interação $\text{CO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ como consequência do mecanismo de competição $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ pelo sítio ácido de Lewis, quando em condições de atmosfera saturada com H_2O e anidra, respectivamente (Figura 13).²⁷

Em todos os casos, o tratamento térmico leva a uma diminuição paulatina na quantidade de sistemas NbO_6 , que suportam os defeitos estruturais responsáveis pela vacância de O (Esquema 10). Quando estes são eliminados, permanecem os sistemas NbO_4 , que serão os responsáveis pela acidez de Lewis residual.

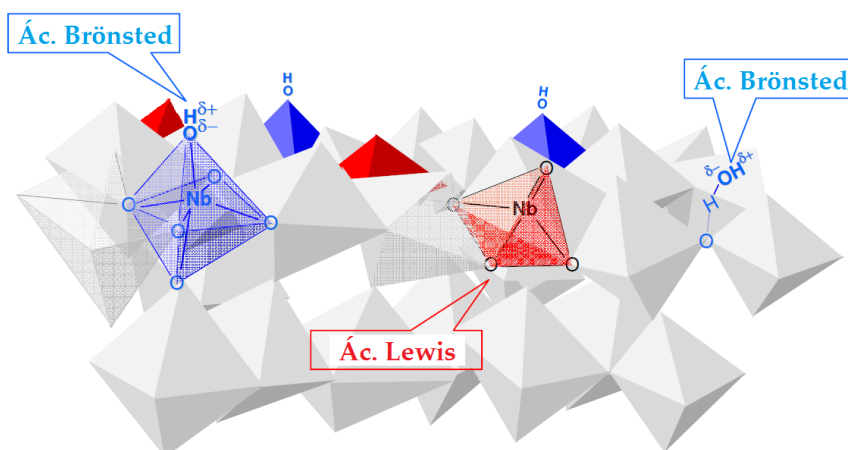


Figura 13. Estrutura proposta para o $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.²⁷

Uma série de estudos de espectroscopia Raman e IR tem sido apresentada na literatura visando a uma melhor compreensão da estrutura das diferentes fases de Nb_2O_5 (amorfa, *TT*, *T* e *H*) as quais são normalmente desenvolvidas durante o tratamento térmico de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

A fase amorfa pode ser caracterizada por espectroscopia Raman como sendo composta por um conjunto de sinais referentes aos modos de vibração O–Nb–O e Nb–O–Nb e que estão distribuídos na região situada entre 1000 e 40 cm^{-1} . Nessa fase podemos destacar um sinal intenso e largo que se estende entre 500 a 800 cm^{-1} , centrado em 650 cm^{-1} , que pode ser atribuído aos modos vibracionais $\nu(\text{O–Nb–O})$, pertencentes aos octaedros fracamente distorcidos nas diferentes estequiometrias NbO_6 , NbO_7 e NbO_8 . Por outro lado, o ombro entre 780–900 cm^{-1} foi atribuído aos modos vibracionais $\nu(\text{O–Nb–O})$ presentes nos octaedros altamente distorcidos próximos à superfície e que fazem parte dos defeitos estruturais.¹⁵⁷ Finalmente, um conjunto de sinais presentes na região entre 200–400 cm^{-1} pode ser atribuído aos modos vibracionais $\nu(\text{Nb–O–Nb})$.

Estudos de espectroscopia Raman *in situ* para a $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, em diferentes ambientes químicos, tais como atmosfera inerte ou saturada em água, CO, e O_2 , a várias temperaturas e condições de pressão, indicaram a presença de sinais em 988 e 934 cm^{-1} , referentes aos modos vibracionais simétricos e assimétricos de Nb=O, respectivamente, os quais foram atribuídos aos grupos niobato pertencentes a estruturas de configuração do NbO_4 .^{27,134,137}

O sinal de Raman entre 780 a 900 cm^{-1} (ombro largo) pode ser atribuído a um modo de vibração O–Nb–O, que se encontra em uma estrutura onde os átomos de Nb e os oxigênios estão em uma geometria octaédrica distorcida, a qual é estabilizada por impurezas como OH^- e Cl^- . Esses sítios são considerados como os responsáveis pela acidez de Brønsted, que em sua grande maioria é oriunda das hidroxilas de água de coordenação.^{158,159}

Nos estudos por espectroscopia Raman realizados por Pittman¹³⁷ e Jehng¹³⁴ (Figuras 14 e 15) pode se verificar que durante o tratamento térmico, em temperatura inferior a 500 °C, há um processo de desidratação/hidratação reversível, caracterizado por mudanças estruturais que se refletem no ombro existente entre 780–900 cm^{-1} . Observa-se também um aumento na intensidade do sinal, acompanhado de um deslocamento para maiores frequências, o que leva à exposição dos sítios ácidos de Lewis fracos, o que está de acordo com os estudos de TG–TPD de área específica.^{26,134,137,148}

Um segundo fator importante a ser destacado nos estudos realizados em temperatura inferior a 500 °C é que o sinal intenso centrado em 640 cm^{-1} permanece praticamente inalterado, revelando que as interações da água de hidratação sobre o $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ se dão junto aos sítios responsáveis pelo sinal entre 780–900 cm^{-1} , indicando ainda que estas estruturas se encontram na superfície da matriz sólida.¹³⁷ O tratamento térmico em temperaturas superiores a 500 °C, dependendo do grau de aquecimento, leva à eliminação por completo desse ombro entre 780–900 cm^{-1} , via um processo irreversível, como consequência do rearranjo estrutural sofrido pelo Nb_2O_5 ,¹³⁷ resultando assim na eliminação por completa tanto dos sítios ácidos de Brønsted quanto dos sítios ácidos de Lewis fracos.⁶⁹

A presença de defeitos estruturais estabilizados por hidroxilas ou impurezas foi interpretada como o fator principal que determina a temperatura de transição entre a fase amorfa e a *TT*, que pode ocorrer entre 250 e 500 °C, e que depende rigorosamente do método de preparação.¹⁶⁰ Para os sistemas onde os átomos de Nb se encontram suportados em outros óxidos, a fase *TT* se estendeu a temperaturas mais elevadas devido à sua maior estabilidade, como consequência da interação com o suporte.¹³⁷

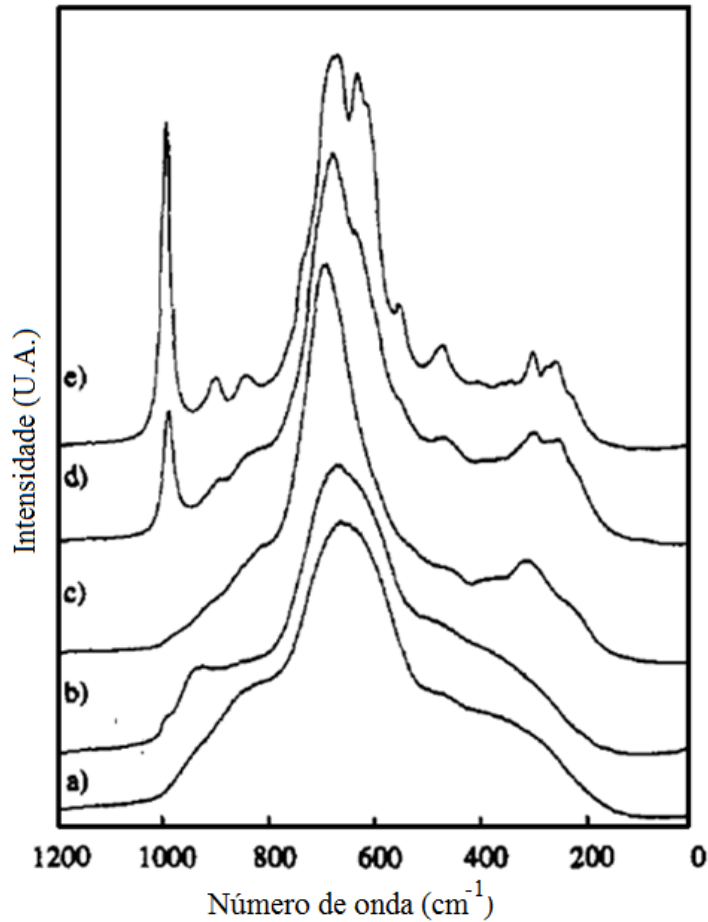


Figura 14. Espectro Raman para Nb_2O_5 : (a) $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; e (b–e) $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ calcinado nas temperaturas de 500, 750, 950 e 1100 °C, respectivamente.¹³⁷

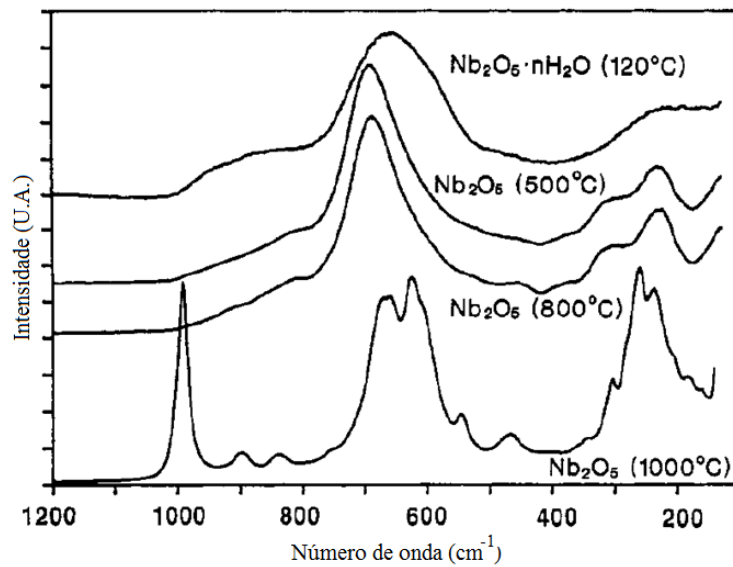


Figura 15. Espectro Raman para Nb_2O_5 em diversas temperaturas de calcinação: (a) 120 °C; (b) 500 °C; (c) 800 °C; e (d) 1000 °C.¹³⁴

Através de estudos de reamorfização por moagem do Nb_2O_5 a partir da fase *H*, seguida de um novo tratamento térmico (Figuras 16 (I) e (II), respectivamente),¹⁶¹ foi demonstrada a ausência do ombro localizado entre $780\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ em todas as temperaturas de tratamento (Figura 16 (II)), o que sugere que este sinal está correlacionado com o processo de sua formação durante a etapa de síntese, a baixa temperatura, como observado em estudos anteriores (Figura 14 (b)).^{134,148} Isso nos leva a concluir que estes tipos de estrutura, responsáveis por este sinal, não podem ser obtidas a partir da amostra reamorfizada por moagem, o que indica que as estruturas que dão origem ao sinal situado entre $780\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ estão relacionadas às formas NbO_7 e NbO_8 , as quais são eliminadas durante a etapa térmica. Assim o ombro entre $780\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuído a uma ligação O–Nb–O, presente em um sistema octaédrico distorcido estabilizado por impurezas como OH ou Cl.¹⁵⁹

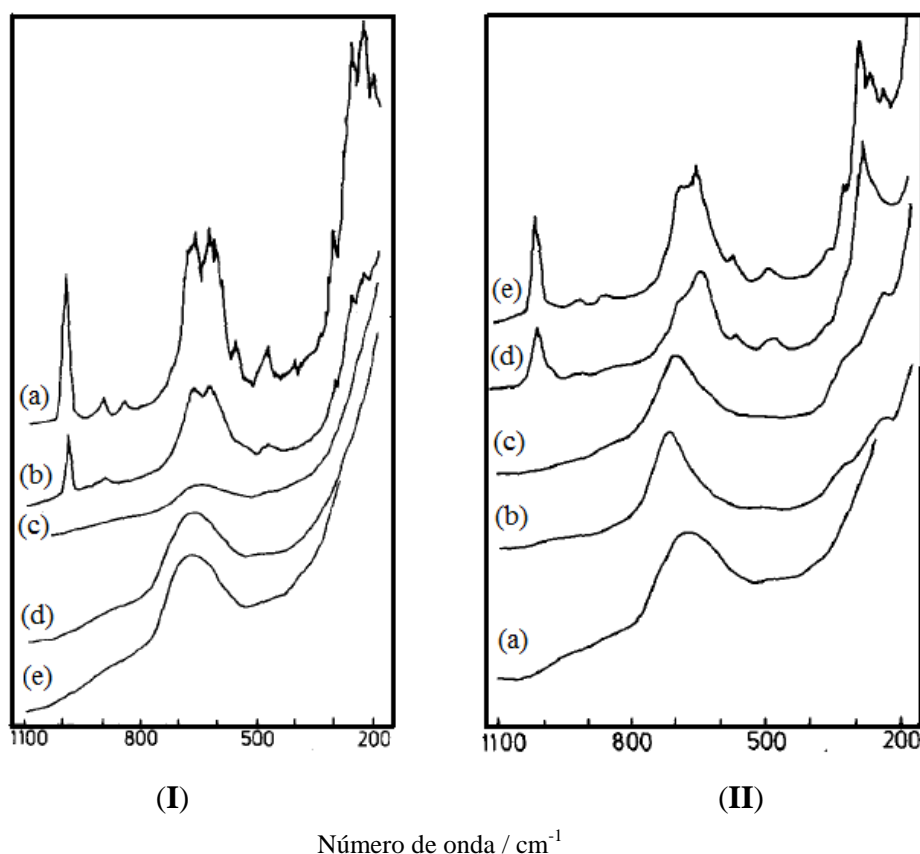


Figura 16. (I) Espectros Raman para Nb_2O_5 : (a) Fase *H* calcinada a $1150\text{ }^\circ\text{C}$; e (b–e) reamorfizado por moagem por um período de 1, 6, 15 e 42 horas respectivamente. (II) Espectros de Raman para Nb_2O_5 : (a) amorfo por moagem 42 horas; e (b–e) calcinados nas temperaturas de 550 , 800 , 900 e $1150\text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente.¹⁶¹

Estudos por espectroscopia Raman empregando nanofolhas de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Figura 17) revelam um sinal situado na região entre $850\text{--}930\text{ cm}^{-1}$, atribuído à vibração das ligações O–Nb–O. Quando este sistema foi submetido a estudos de superfície por técnicas de dessorção térmica, não foram observados sinais referentes ao sistema tetraédrico (NbO_4), responsável pelos sítios ácidos de Lewis, o que levou à conclusão de que somente sítios ácidos de Brønsted estão presentes em sua superfície. A ausência dos sítios ácidos de Lewis associados a sistemas NbO_4 foi confirmada por estudos de atividade química, onde substratos que apresentam atividade específica para sítios ácidos de Lewis mostraram-se não reativos na presença de nanofolhas de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.¹⁵⁴

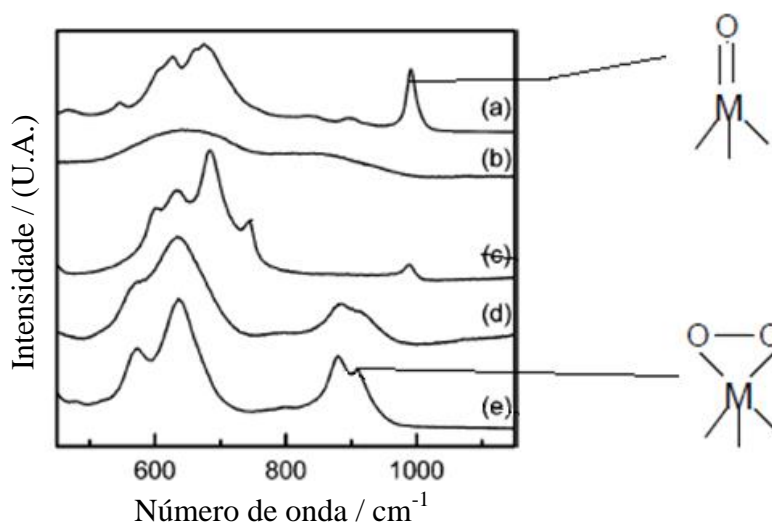


Figura 17. Espectros Raman: (a) Nb_2O_5 cristalino; (b) $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; (c) $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ após desidratação e vácuo a $200\text{ }^\circ\text{C}$ e 2 horas; (d) $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nanofolhas; e (e) $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nanofolhas após desidratação e vácuo a $200\text{ }^\circ\text{C}$ e 2 horas.¹⁵⁴

A caracterização da fase *TT* por espectroscopia Raman mostra a presença de um estiramento em 640 cm^{-1} para a ligação Nb–O–Nb, o qual foi deslocado para 690 cm^{-1} por aquecimento a $500\text{ }^\circ\text{C}$, ocorrendo simultaneamente uma melhor definição para a região entre $200\text{--}300\text{ cm}^{-1}$.¹³⁴ A estrutura da célula unitária pseudoexagonal proposta por Aleshina³⁰ para uma das formas metaestáveis da fase amorfa, quando em analogia à fase *TT*, pode ser descrita como uma estrutura semelhante a uma cadeira ou a um bote, apresentando os átomos de oxigênio ocupando os vértices constitucionais de um

hexágono, com os átomos de Nb em seu centro, podendo assim ser tetra, hexa, hepta e octacoordenados (Figuras 18 e 19).³⁰

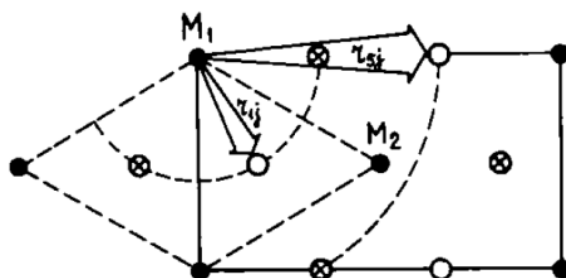


Figura 18. Célula unitária rômbrica e pseudoexagonal para Ta_2O_5 (Nb_2O_5) projetada no plano ab : (●) Átomos metálicos; (○) átomos $0.17c$ acima do plano; e (⊙) átomos $0.17c$ abaixo do plano.³⁰

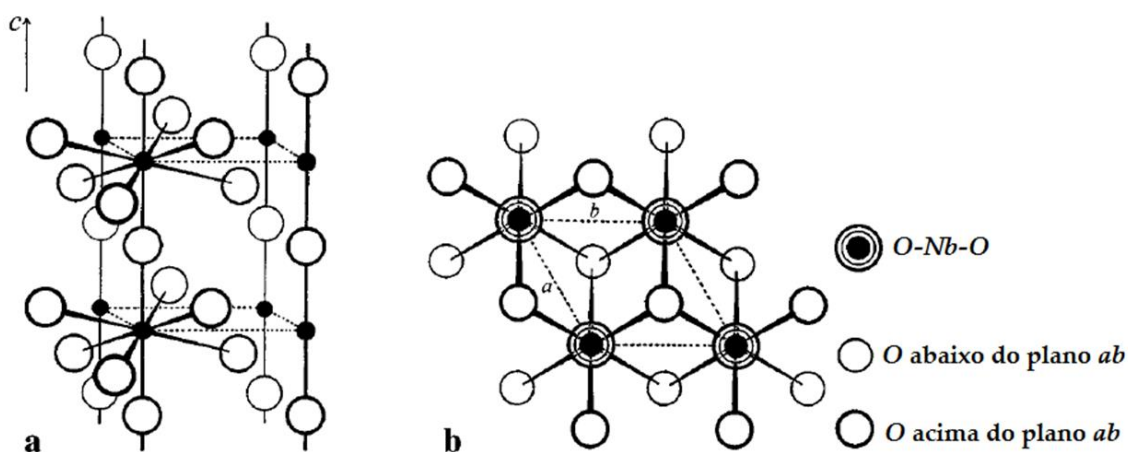


Figura 19. Estrutura cristalina para Nb_2O_5 : (a) fase pseudoexagonal TT ; (b) vista perpendicularmente ao eixo c da fase pseudoexagonal TT .¹⁶²

Os dados da literatura sobre as fases TT e T são diversos, e em alguns casos contraditórios, uma vez que os resultados obtidos por cristalografia de Raios-X (DRX) indicam que os difratogramas das formas TT e T são praticamente idênticos, sendo somente observadas pequenas mudanças em algumas reflexões, que são divididas em T , e ocorrendo como um pico em TT . Isso sugere que a estrutura TT pode ser interpretada como uma fase menos desenvolvida da fase T , a qual é estabilizada somente por impurezas tais como OH^- e Cl^- ou por vacâncias.

A diferença assinalada entre as fases TT e T na espectroscopia de DRX reside no fato que o átomo de Nb que está presente na posição 4(h) em TT pode ser distribuído

entre duas posições que são equivalentes à posição 8(i) em *T*, enquanto na forma *T*, o átomo de nióbio somente pode ocupar ou uma ou outra posição equivalente de 8(i). Na figura 20 (a) estão representados os sinais referentes às reflexões 2d em 28,34' e 36,53' atribuídos à fase *TT*, enquanto que para a fase *T* esses sinais são resolvidos em 28,32'–28,88' e 36,52'–36,98' figura 20 (b).^{32,163} Devido ao fato dos sinais referentes à fase *TT* apresentarem esse comportamento, sua estrutura pode ser atribuída como sendo semelhante a de um sistema pseudoexagonal ou a de um rutilo (monoclínica).^{31,32}

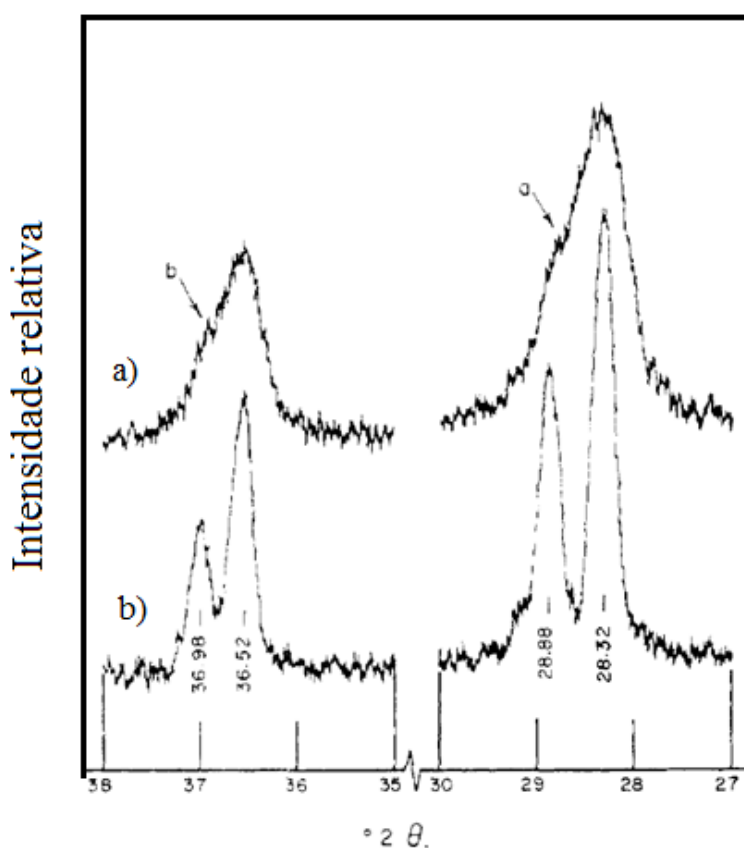


Figura 20. Difratograma de Raios-X parciais para as reflexões 2d referentes às fases: (a) *TT*-Nb₂O₅ posição 4(h) e (b) *T*-Nb₂O₅ posição 8(i).³²

A estrutura da fase *TT*, descrita como sendo pseudoexagonal ou monoclínica, possui uma célula unitária que contém metade da fórmula equivalente, com um defeito constitucional de um átomo de oxigênio por célula unitária. Cada átomo de nióbio está em um centro com 4, 5 e 6 átomos de oxigênio sobre o plano *ab*, que se estende em uma estrutura em forma de folha com as ligações Nb–O–Nb–O dispostas ao longo do eixo *c*. Assim, a distorção desses poliedros ocorre como consequência da deficiência de oxigênio (Figura 21 (a)).¹⁶⁴

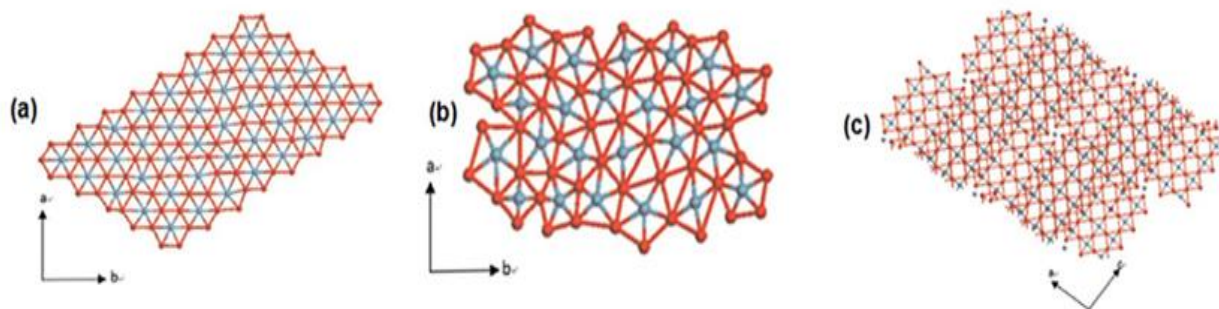


Figura 21. Representação estrutural da célula unitária das fases: (a) pseudoexagonal ($TT\text{-Nb}_2\text{O}_5$); (b) ortorrômbica ($T\text{-Nb}_2\text{O}_5$); e (c) monoclinica ($H\text{-Nb}_2\text{O}_5$).¹⁶⁴

A fase T (ortorrômbica) tem o início do seu processo de nucleação a partir de $560\text{ }^\circ\text{C}$, e é caracterizada por uma alta mobilidade superficial.¹⁰⁶ Nessa situação, as duas fases, TT e T , devem estar em equilíbrio, possibilitando assim o morfismo de TT para T , quando muitos defeitos estruturais são eliminados. Uma abrupta queda na área específica dá então início ao processo de compactação estrutural, ocorrendo um aumento da densidade. No intervalo de tratamento térmico entre $500\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ foi observada por espectroscopia Raman a supressão do sinal entre $780\text{--}900\text{ cm}^{-1}$, sugerindo com isso que as mudanças estruturais que ocorrem durante essa etapa estão correlacionadas com esse sinal, como observados nos espectros Raman para $\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$ amorfo e na fase TT (Figuras 14 (a) e (b)).

Na temperatura de $800\text{ }^\circ\text{C}$ a fase T está totalmente definida, e sua célula unitária passa a ser composta por sub-unidades, com os átomos de Nb estando cercados principalmente por 6 e em menor extensão, por 7 átomos de oxigênio, gerando octaedros ou bipirâmides pentagonais distorcidas de maneira alternada com estruturas tetraédricas de NbO_4 (Figura 21 (b)). A forma ortorrômbica da fase T , dependendo de sua estrutura inicial, pode dar origem a diversas fases metaestáveis, as quais podem existir entre T e H (Figura 22). O intervalo de temperatura entre 800 e $900\text{ }^\circ\text{C}$ tem como principal característica a consolidação dos blocos constitucionais 3×4 e 3×5 de $H\text{-Nb}_2\text{O}_5$ da célula unitária (Figura 21 (c)).³⁴ Já os resultados obtidos nos estudos de acidez, atividade relativa, área específica, diâmetro de poros e densidade mostraram características bem distintas entre essas duas fases.¹²¹

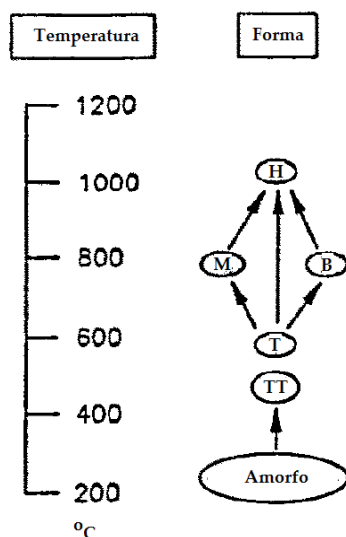


Figura 22. Mudanças de fase do Nb_2O_5 em função da temperatura de tratamento.¹²¹

Acima de 900 °C predomina a fase $H\text{-Nb}_2\text{O}_5$, que se caracteriza por um sistema cristalino muito bem definido, sendo que, nesse caso, a transformação é irreversível e apresenta uma estrutura que consiste na formação de blocos 3x4 e 3x5, constituídos por octaedros distorcidos de NbO_6 , os quais dividem o canto com o octaedro do seu próprio bloco e a borda com o octaedro contido em outro bloco. Esse último caso leva a um arranjo estrutural do cristal em forma de *zig-zag*, possibilitando formar várias configurações a partir dos blocos ou colunas retangulares. A distorção estrutural do octaedro de NbO_6 provoca uma tensão do mosaico cristalino formado pelas células unitárias e, conseqüentemente, comporta em sua estrutura um sistema tetraédrico NbO_4 como forma de defeito estrutural, de tal forma que compense a tensão de rede gerada pelos blocos constitucionais 3x4 e 3x5. Sendo assim, um dos 28 átomos em cada célula unitária está presente como um sítio tetraédrico, onde ocorre a junção do bloco.³⁴

A estrutura da célula unitária da fase cristalina $H\text{-Nb}_2\text{O}_5$ foi descrita como uma estrutura monoclinica, que contém 14 unidades por célula unitária. A homogeneidade superficial da célula unitária da fase $H\text{-Nb}_2\text{O}_5$ descrita em diversos estudos de microscopia eletrônica, indica que seu o sítio ativo principal se encontra em sistema tetraédrico NbO_4 , que pode ser caracterizado por apresentar em sua estrutura um grupo niobato, descrito pela ligação $\text{Nb}=\text{O}$.^{13,27,139} A manutenção do sinal do niobato em 988 cm^{-1} comprova a estabilidade química desse sistema quando tratado com água, sugerindo que as interações são feitas predominantemente através de adsorção física. Nessas condições, o pentóxido de níbio $H\text{-Nb}_2\text{O}_5$ apresenta uma menor área

específica e um baixo número de sítios ácidos, mas mesmo assim ainda é capaz de possuir atividade catalítica para inúmeras reações¹⁶⁵⁻¹⁶⁸

Estudos por espectroscopia FTIR na região ente 1200 a 400 cm^{-1} para Nb_2O_5 em diferentes temperaturas de calcinação (Figura 23) revelam uma grande mudança estrutural promovida pelo processo de transição de fase, o que está relacionado aos diferentes tipos de estruturas, ou seja: NbO_6 , NbO_7 e NbO_8 . Em altas temperaturas de calcinação ocorre a formação da fase *H*, com consolidação das estruturas octaédricas de NbO_6 , que apresentam sinal largo centrado em 600 e um ombro em 720 cm^{-1} , desdobrados em dois sinais, de melhor definição e de características de octaedros regulares (NbO_6) de Nb_2O_5 ligados por bordas e cantos.⁶⁹

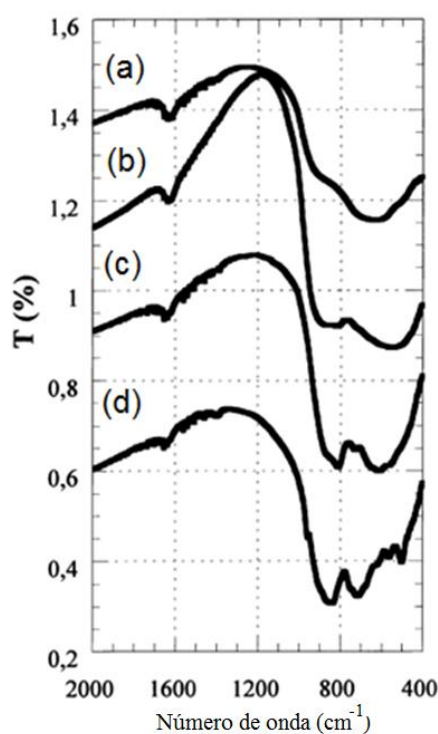


Figura 23. Espectro na região do Infravermelho (FTIR) para Nb_2O_5 calcinado a diferentes temperaturas: (a) 400 °C; (b) 500 °C; (c) 700 °C; e (d) 900 °C.⁶⁹

Um arranjo esquemático dos possíveis sítios ácidos presentes na superfície da estrutura cristalina da fase *H* do óxido de nióbio (V) pode ser visto na figura 24, na qual é possível observar as diferentes possibilidades estruturais para os defeitos sobre a superfície do nióbio. É interessante notar a possibilidade de ocorrência de sítios ácidos de Lewis para o NbO_4 tanto na forma tetraédrica quanto na forma de octaedros distorcidos, os quais podem estar atuando sobre a acidez da superfície do Nb_2O_5 em

diferentes modos e com diferentes forças. Nas arestas estão representados os possíveis sítios contendo hidroxilas terminais como defeitos estruturais do sistema NbO_6 .

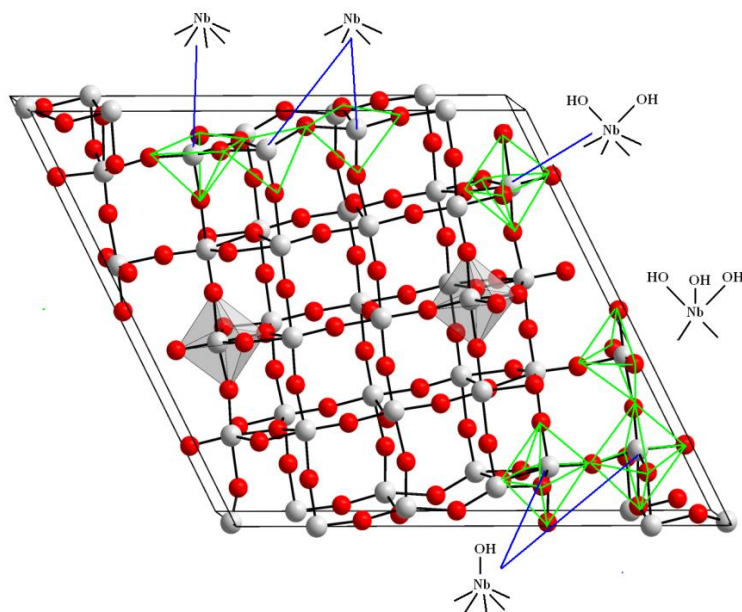


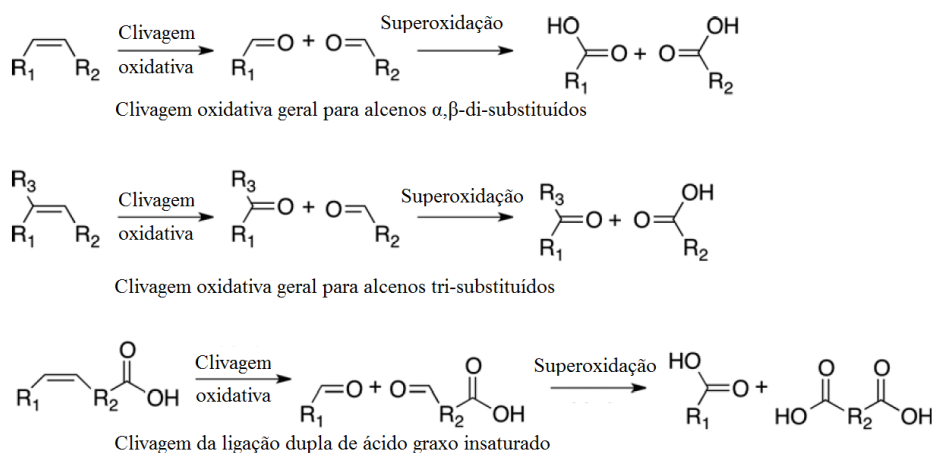
Figura 24. Célula unitária da fase $H\text{-Nb}_2\text{O}_5$.¹⁶⁹

Tabela 03. Diferentes estruturas de Nb_2O_5 em relação as suas respectivas fases.

Amorfo 300 °C	TT 300-500 °C (Pseudo-hexagonal) DRX 4(h)	T 500-800 °C (Ortorrômica – in. 560°C) DRX 8(i)	H > 900 °C (Monoclínica)
Tetraédrico NbO_4 Octaédrico NbO_6 Heptacoordenado NbO_7 Octacoordenados NbO_8	Tetraédrico NbO_4 Octaédrico NbO_6 Heptacoordenado NbO_7 Octacoordenados NbO_8	Tetraédrico NbO_4 Octaédrico NbO_6 Heptacoordenado NbO_7 -	Tetraédrico NbO_4 Octaédrico NbO_6 - -
Até 300°C: (1º Proc. Desidrat.) - Perda 5% de área; - Perda de pouca massa 12% (somente a esfera de hidratação); - H_2O reversível; - Exposição dos SAL;	De 300-500°C: (2º Proc. Des.) - Perda 6% sítios catalíticos; - Perda de pouca massa; - Perda de H_2O estrutural (NbO_6 , NbO_7 , NbO_8); - De 300-400°C (redução 17% área e 0,74% massa); - Perda dos SAL;	De 500-800°C: - Menor área superficial, defeitos estruturais; (compactação da estrutura); - Maior densidade;	De 800-900°C: - Consolidação blocos (3x4 e 3x5); - Menor área superficial, defeitos estruturais, sítios ácidos; - NbO_6 em zig-zag;
Até 300°C: - Sinal largo 500-800, centrado em 650 (O-Nb-O) de (NbO_6 , NbO_7 , NbO_8); - 780-900 (O-Nb-O) de (NbO_7 , NbO_8); - (988 e 934) Nb=O de NbO_4 ;	De 300-500°C: - Sinal largo 500-800, centrado em 640 (O-Nb-O) de (NbO_6 , NbO_7 , NbO_8); - 780-900 (O-Nb-O) de (NbO_7 , NbO_8); - (988 e 934) Nb=O de NbO_4 ; - TT 500°C (Nb-O-Nb) sai de 640 → 690;	De 500-800°C: - Supressão do sinal em 780-900 (O-Nb-O) de (NbO_7 , NbO_8); - (988 e 934) Nb=O de NbO_4 ;	De 800-900°C: - Sinal largo centrado em 600, ombro em 720 (IV) (NbO_6); 988, mantido, Nb=O de NbO_4 ;

1.4 Oxidação de ligações duplas em ácidos graxos e seus derivados

Uma série de artigos relacionados a diversos processos envolvendo a oxidação de sistemas olefínicos^{7,170} e, em especial, de ácidos graxos e seus derivados.^{2,6,8,54,171,172} está descrita na literatura. A oxidação de sistemas olefínicos que leva à clivagem da ligação carbono-carbono é conhecida como clivagem oxidativa e consiste na fragmentação da ligação dupla, com a incorporação de oxigênio em ambos os fragmentos, segundo o esquema 11. A clivagem oxidativa de alcenos pode ocorrer via uma ampla gama de reações, incluindo a adição eletrofílica, rearranjo de carbocátions e oxidação, permitindo a incorporação de novas funcionalidades na molécula, tais como álcoois, ácidos, aldeídos ou cetonas.¹⁷⁰



Esquema 11. Oxidação de sistemas olefínicos (clivagem oxidativa).

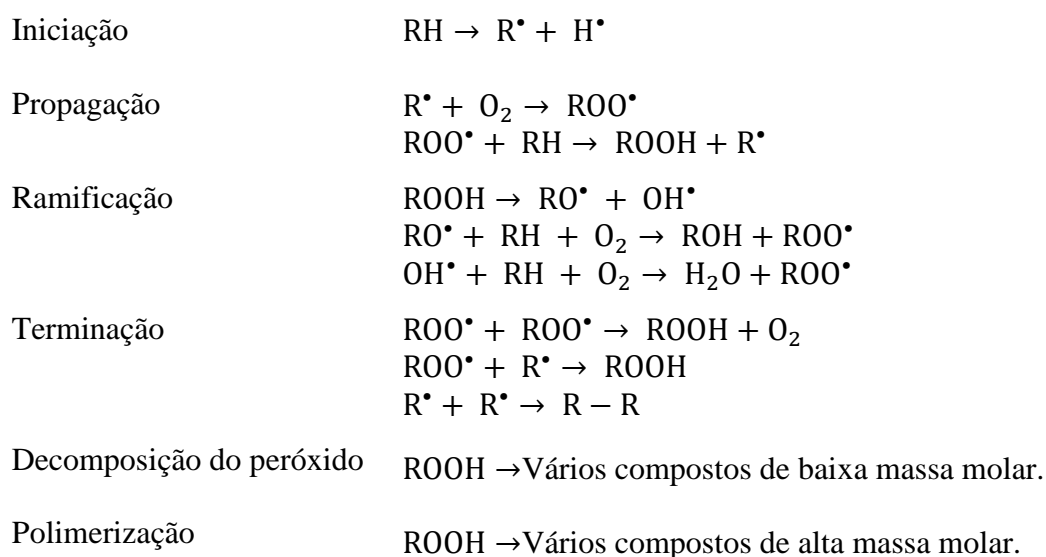
A reatividade de sistemas olefínicos frente à inserção de oxigênio em sua estrutura deverá ocorrer via um mecanismo ativado, onde o átomo de oxigênio pode acomodar a transferência de carga que ocorre durante a etapa redox. A transferência inicial pode se dar por mecanismos radiculares ou concertados, com a participação de 1 ou 2 elétrons, respectivamente.

A simples presença de oxigênio molecular no meio reacional não é por si só uma condição para que o processo oxidativo seja observado a taxas de reação consideráveis. A adição de oxigênio molecular sobre sistemas olefínicos em condições ambientes e atmosfera de oxigênio ocorre via um processo denominado de auto-oxidação e se passa por um mecanismo radicalar, onde a espécie reativa é o oxigênio molecular, que no estado fundamental se apresenta como um triplete ($^3\text{O}_2$).⁵⁴

1.4.1 Auto-oxidação

A auto-oxidação é um processo dinâmico, puramente químico e bastante complexo, envolvendo reações radiculares capazes de auto-propagação, dependentes das condições da ação catalítica (temperatura, íons metálicos, radicais livres, pH)¹⁷³.

A estabilidade de óleos vegetais à base de triglicerídeos frente a reação de oxidação é limitada, dependendo principalmente do número de ligações duplas. O mecanismo para a auto-oxidação de óleos vegetais é bem estudado e uma representação clássica pode ser demonstrada no Esquema 12.^{54,174-176} A oxidação do óleo vegetal é iniciada pela formação de radicais livres a partir da remoção de um átomo de hidrogênio do grupo metileno adjacente a uma ligação dupla.⁵⁴ Os ácidos graxos ou os triacilgliceróis correspondentes estão no estado fundamental singlete e a reação com ³O₂ atmosférico é termodinamicamente desfavorável devido à conservação eletrônica de spin.¹⁷⁷



Esquema 12. Mecanismo para a auto-oxidação de óleos vegetais.

A constante de velocidade da reação de auto-oxidação depende principalmente da força da ligação carbono-hidrogênio no grupo metileno adjacente a uma ligação dupla, ou duas. Os óleos vegetais que contêm uma elevada porcentagem de ácidos graxos monoinsaturados normalmente são auto-oxidados somente em elevadas temperaturas, enquanto que os óleos graxos di- ou tri-insaturados, como os ácidos

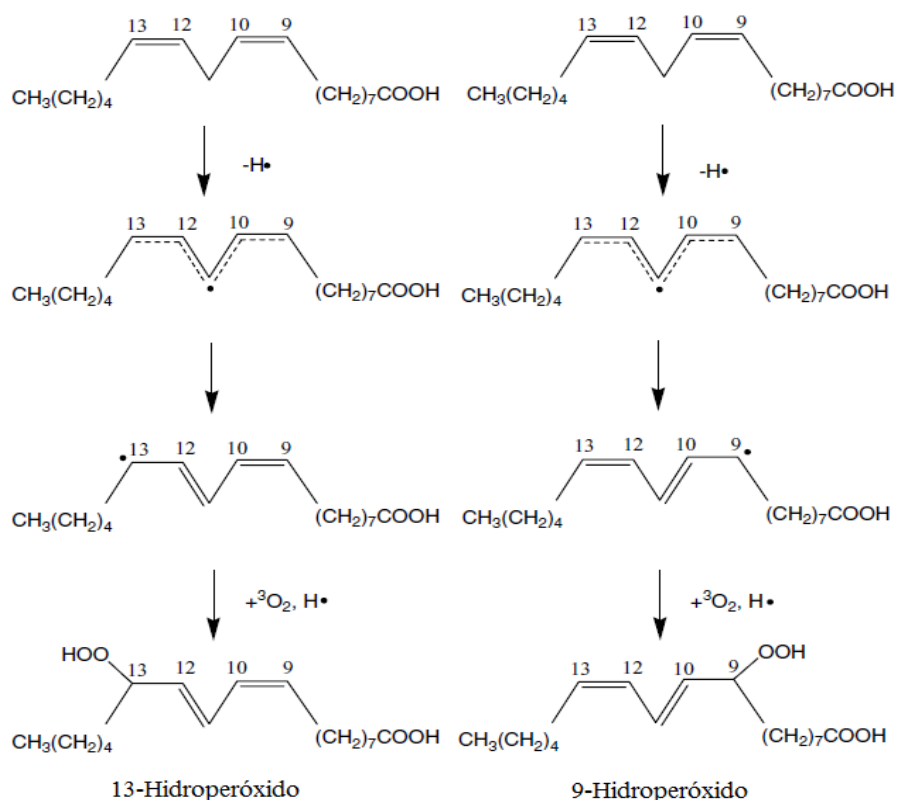
linoleico e linolênico (além do araquidônico, tetra-insaturado), são facilmente auto-oxidados a temperatura ambiente.¹⁷⁸

A energia necessária para a remoção do átomo de hidrogênio de ácidos graxos ou triacilgliceróis é dependente da posição do hidrogênio nas moléculas. O hidrogênio em carbono adjacente à ligação dupla pode ser removido mais facilmente, em especial o que se apresenta ligado ao carbono entre duas ligações duplas, em função das diferentes energias de ligação C–H, da ordem de 98 kcal/mol (hidrogênios alquílicos), 83 kcal/mol (hidrogênios alílico) e 77 kcal/mol (hidrogênios *bis*-alílico).⁴⁸

Os radicais livres formados a partir dos triacilgliceróis insaturados reagem rapidamente com oxigênio para formar um radical peroxila. A reação entre o radical alquílico lipídico e o $^3\text{O}_2$ ocorre muito rapidamente à pressão normal de oxigênio e, conseqüentemente, a concentração do radical alquílico lipídico é muito inferior à do radical peroxila.¹⁷⁹

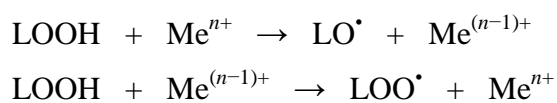
O radical peroxila formado, pode atacar outra molécula lipídica para remover um átomo de hidrogênio, resultando em um hidroperóxido e outro radical livre, assim propagando o processo de oxidação na direção da formação de hidroperóxido. A abstração de um átomo de hidrogênio pelo radical peroxila para gerar um hidroperóxido é a etapa limitante de velocidade da auto-oxidação do óleo vegetal.^{175,180}

A ligação dupla adjacente ao radical de carbono no ácido linoleico migra para o carbono próximo, visando a formação de um sistema conjugado mais estável, ocorrendo a mudança da sua configuração de *cis* para *trans*. Na etapa inicial da auto-oxidação de ácidos linoleicos e linolênicos são produzidos apenas produtos conjugados. O Esquema 13 mostra a formação de hidroperóxido na auto-oxidação do ácido linoleico. É importante salientar que os ácidos graxos monoinsaturados e saturados são muito menos reativos podendo, entretanto, sofrer oxidação, mas não por um processo de peroxidação lipídica em cadeia.¹⁸¹



Esquema 13. Formação de hidroperóxido na auto-oxidação do ácido linoleico.

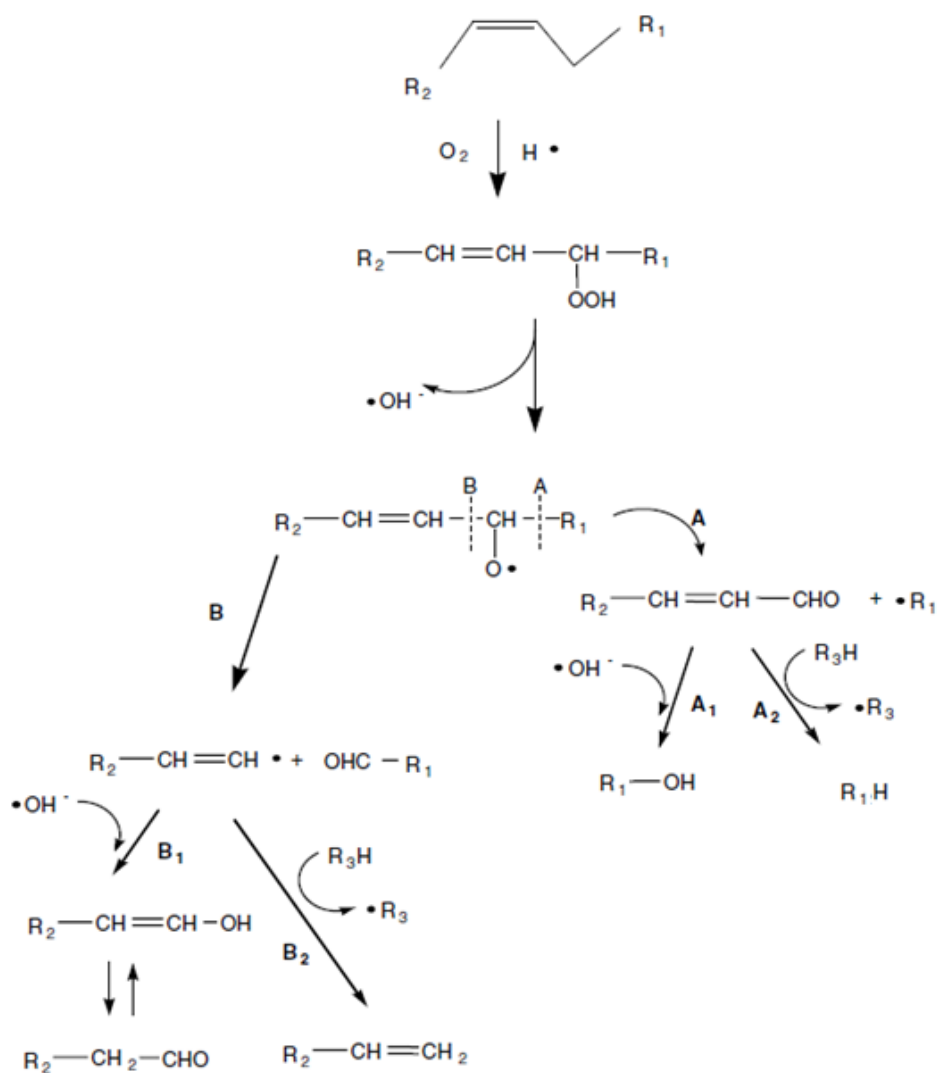
Os hidroperóxidos lipídicos (LOOH) que são obtidos como produtos primários da oxidação de ácidos graxos são relativamente estáveis a temperatura ambiente e na ausência de metais. Na presença de íons metálicos de transição, o LOOH pode gerar radicais capazes de reiniciar a peroxidação lipídica pelo ciclo redox desses íons metálicos (Esquema 14).¹⁸²



Esquema 14. Peroxidação lipídica pelo ciclo redox.

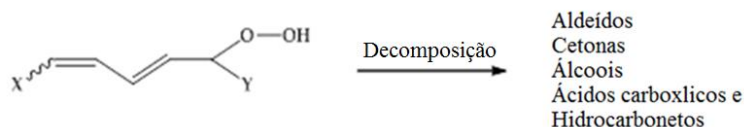
Os hidroperóxidos lipídicos, na presença ou ausência de íons metálicos que podem funcionar como catalisadores, também dão origem a uma grande variedade de produtos, incluindo aldeídos, cetonas, ácidos, ésteres, álcoois e hidrocarbonetos (de cadeia curta e longa).¹⁸² O caminho mais provável para a decomposição do hidroperóxido é uma clivagem homolítica entre a ligação O–O, na qual são produzidos os radicais alcóxila e hidroxila. A energia de ativação para clivagem da ligação O–O é 46 kcal/mol, muito menor do que a clivagem da ligação O–H.¹⁸³ O radical alcóxila sofre

então a cisão homolítica β da ligação C–C, produzindo compostos oxo e radicais alquila saturados e/ou insaturados (Esquema 15).



Esquema 15. Representação esquemática da cisão homolítica β da ligação C–C, do radical alcoxila produzindo compostos oxo e radicais alquila.

Quando esses hidroperóxidos se decompõem, ocorre a formação de espécies que se ligam ao sistema e induzem a cisão da cadeia. Após o rearranjo de elétrons, a adição de radical hidroxila ou a transferência de hidrogênio, os produtos de oxidação lipídica secundária são principalmente aldeídos, cetonas, álcoois e hidrocarbonetos de cadeia curta (Esquema 16), como mostrado na Tabela 04.⁵⁴



Esquema 16. Obtenção de aldeídos, cetonas, álcoois, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos através da decomposição de hidroperóxidos.

Tabela 04. Produtos secundários de auto-oxidação de ésteres metílicos derivados de diferentes ácidos graxos.

Classe	Oleato de metila	Linoleato de metila	Linoleniato de metila
Aldeídos	Octanal	Pentanal	Propanal
	Nonanal	Hexanal	Butanal
	2-Decenal	2-Octenal	2-Butenal
	Decanal	2-Nonenal	2-Pentenal
		2,4-decadienal	2-hexenal
			3,6-Nonadienal
			Decatrienal
Ácido carboxílico	Heptanóico	Heptanóico	Heptanóico
	Octanóico	Octanóico	Octanóico
	8-oxooctanóico	8-oxooctanóico	8-oxooctanóico
	9-oxononanóico	9-oxononanóico	9-oxononanóico
	10-oxodecanóico	10-oxodecanóico	10-oxodecanóico
	10-oxo-8-decenóico		
	11-undecanóico		
Álcool	1-Heptanol	1-Pentanol	
		1-octeno-3-ol	
Hidrocarbonetos	Heptano	Pentano	Etano
	Octano		Pentano

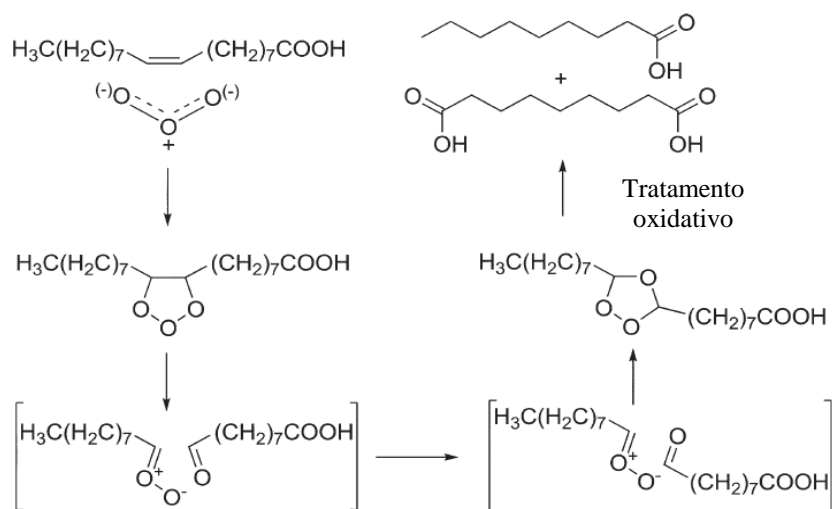
O tempo para a formação de produtos secundários a partir da oxidação do produto primário, isto é o hidroperóxido, varia com diferentes óleos. Os produtos secundários de oxidação são formados imediatamente após a formação de hidroperóxido em óleos de oliva e de colza. No entanto, nos óleos de girassol e de cártamo os produtos de oxidação secundária só são formados quando a concentração de hidroperóxido é considerável.¹⁸⁴

Um mecanismo sugerido é o acoplamento de dois radicais peroxila (ROO^\bullet) para formar um tetróxido (ROOOOR) que quando se decompõe resulta na emissão de fótons, o que é conhecido como mecanismo de Russel.¹⁸⁵⁻¹⁸⁷

1.4.2 Ozonólise

A ozonólise ainda é a rota preferencial de muitos processos industriais,¹⁸⁸ sendo que inúmeros caminhos reacionais podem ser empregados para esse propósito, resultando na produção inicial de aldeídos ou ácidos carboxílicos.¹⁸⁹ Entretanto, o uso do ozônio é perigoso e, dada a sua instabilidade, é necessário que ele seja preparado *in situ*.¹⁹⁰

A rota tecnológica para o processo de oxidação de ácidos graxos consiste no emprego de uma mistura oxidante composta de 1,0% em volume de O₃ em uma atmosfera de ar, com temperatura entre 20–40 °C, sob pressão atmosférica, em água. O ozonídeo secundário formado no processo de oxidação envolvendo a ligação dupla (Esquema 17) é então decomposto a 70–110 °C.¹⁹¹ O mecanismo via a formação do ozonídeo se passa por um processo pericíclico, gerando um produto mais estável como consequência da formação de compostos mais oxidados.



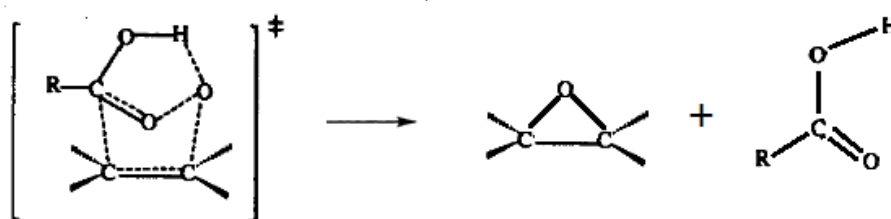
Esquema 17. Mecanismo de formação do ozonídeo.

1.4.3 Reações Catalisadas

1.4.3.1 Perácidos Orgânicos

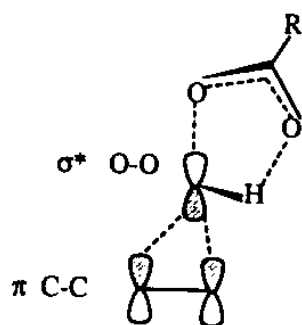
A utilização de perácidos orgânicos em reações de oxidação é caracterizada pela etapa de transferência do oxigênio, através de um processo que pode ser descrito pela conjugação do perácido com o grupo acila de um ácido carboxílico. A etapa inicial

corresponde à formação de uma ligação de hidrogênio intramolecular entre o grupo carbonila e o hidrogênio do grupo hidroperoxila do perácido orgânico. Neste caso, a olefina age como um nucleófilo e ataca o perácido—levando a um estado de transição bicíclico, onde os elétrons π se encontram deslocalizados. O átomo de hidrogênio é então transferido ao oxigênio carbonílico do perácido ao mesmo tempo em que as ligações C–O são formadas. Esse processo ocorre através de um mecanismo concertado com formação tanto do epóxido sobre o sistema olefínico quanto do ácido carboxílico correspondente (Esquema 18).^{192,193}



Esquema 18. Obtenção de epóxido e ácido carboxílico através de um mecanismo concertado.

Independentemente da geometria envolvida no estado de transição, a olefina deve se aproximar do perácido ao longo de uma reta definida pelo eixo da ligação O–O, assemelhando-se a uma reação S_N2 entre o oxigênio terminal do perácido e a ligação dupla da olefina, com o oxigênio sendo transferido sem a detecção de intermediários. Pela Teoria dos Orbitais Moleculares de Fronteira (TOMF), essa reação deve envolver a interação entre o orbital π da ligação dupla (HOMO) da olefina e o orbital σ^* da ligação O–O (LUMO) do perácido (Esquema 19), resultando na formação do epóxido correspondente.¹⁹⁴



Esquema 19. Interação entre o orbital π da ligação dupla (HOMO) da olefina e o orbital σ^* da ligação O–O (LUMO) do perácido.

Essa reação pode ser classificada como uma reação pericíclica do tipo quelotrópica, uma sub-classe das reações de cicloadição. Nesse caso, as duas novas ligações são formadas sobre um mesmo átomo, neste caso o oxigênio, sendo assim classificada como uma adição 1,3-dipolar segundo um estado de transição tipo “borboleta” (*butterfly*).¹⁹⁵ Um estudo sistemático apresentando as diferentes variantes mecânicas sobre o processo de oxidação por perácidos orgânicos em olefinas não funcionalizadas pode ser encontrado na literatura.⁷

1.4.3.2 Catalisadores metálicos apresentando diferentes graus de oxidação M^{n+}

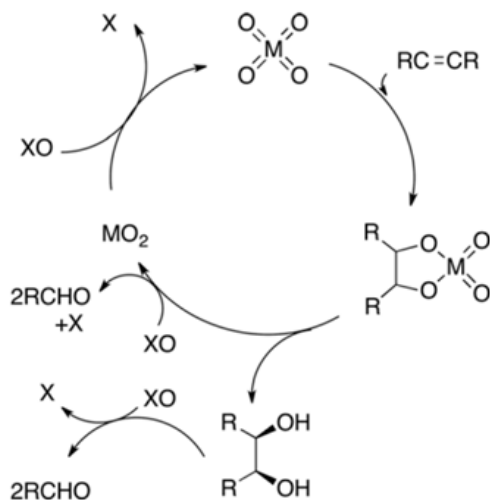
O emprego de metais de transição em seus diferentes estados de oxidação depende da sua localização na Tabela Periódica (Tabela 05). A classificação dos metais de transição segundo a regra dos 18 elétrons permite uma separação dos diferentes efeitos que cada grupo de átomos pode exercer como catalisador.

Tabela 05. Exemplos de compostos que seguem a regra dos 18/16 elétrons.

<u>Menos que 18 e⁻</u>			<u>Usualmente 18 e⁻</u>			<u>16 ou 18 e⁻</u>	
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt

1.4.3.3 Os elementos com elevado grau de oxidação

Os elementos centrais apresentados na Tabela 05, ou seja Cr, Mn, Mo, Ru, W, Re e Os, são caracterizados como sendo aqueles que seguem a regra dos 18 elétrons. O processo oxidativo transcorre por uma reação pericíclica via um mecanismo concertado, que pode ser caracterizado como uma adição 2,3-dipolar, sendo efetivamente transferidos 2 elétrons no processo redox (Esquema 20). O intermediário formado metal-dioxietano sofre então uma segunda reação de oxidação, que se dá com a participação de uma segunda espécie oxidante que abre o intermediário cíclico formado, levando à formação de um diol, o qual por sua vez é oxidado, gerando um composto carbonilado como produto. Durante o processo oxidativo completo são transferidos ao todo 4 elétrons e, sendo assim, o metal varia de seu estado de oxidação de (n+4) para (n). Essa classe de óxidos metálicos pode ser empregada como oxidantes estequiométricos, sendo que o efeito catalítico deverá ser obtido pela utilização de uma etapa de regeneração do catalisador, levando o metal ao seu estado de oxidação mais alto.¹⁹⁶



Esquema 20. Esquema de processo oxidativo por uma reação pericíclica via um mecanismo concertado.

1.4.3.4 Reações de oxidação catalisadas por metais e envolvendo H₂O₂: Mecanismos homogêneo e heterogêneo

Peróxido de hidrogênio (H₂O₂) é usado como um poderoso agente oxidante em diversas reações, sendo ainda considerado um oxidante benéfico ao meio ambiente. No entanto, o H₂O₂ é relativamente estável em solução, sendo necessária uma etapa de ativação, que pode ser efetuada pelo emprego de um metal de transição.^{151,197,198} Dependendo das propriedades da superfície dos metais utilizados como catalisador, podem ocorrer vários tipos de fragmentação da ligação O–O (120–190 kJ/mol) que, do ponto de vista mecanístico, podem ser classificados em dois processos, homogêneo ou heterogêneo. Diferentes tipos de espécies oxidantes podem então ser formadas, tais como os íons hidróxido (OH⁻), superóxido (O₂^{-•}), peróxido (O₂²⁻) e o radical hidroxila (HO[•]).¹⁹⁹

Mecanismo homogêneo

O mecanismo homogêneo é descrito como um processo que ocorre via a formação, em sua primeira etapa, de um radical livre em solução, com a participação do metal ativo no processo de clivagem da ligação O–O. Através da cisão homolítica dessa ligação há a formação do radical hidroxila OH[•], que apresenta um elevado potencial de oxidação (Tabela 06) e que participa como intermediário em diferentes processos oxidativos.²⁰⁰

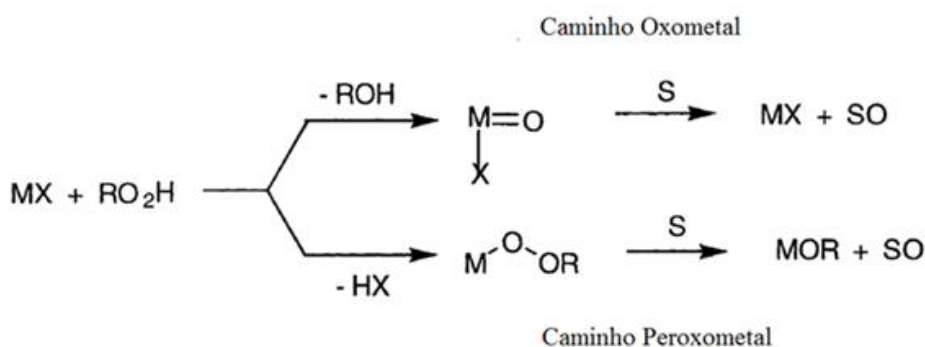
Tabela 06. Potencial de oxidação de espécies oxigenadas.²⁰⁰

ESPÉCIE	E ⁰ (V)
Radical Hidroxila, OH [•]	+2,80
Ozônio, O ₃	+2,07
Peróxido de Hidrogênio, H ₂ O ₂	+1,77
Radical Hidroperidroxila, OH ₂ [•]	+1,42
Oxigênio, O ₂	+1,23

Mecanismo heterogêneo

No mecanismo heterogêneo ocorre a interação do peróxido de hidrogênio H_2O_2 com a superfície sólida do catalisador e, assim, o oxigênio permanecerá inicialmente adsorvido à superfície do metal, dando início à etapa de transferência do átomo de oxigênio. A utilização de complexos polioximetálicos formados a partir de metais de transição resulta na possibilidade de utilização de espécies reativas de oxigênio, baseadas em sistemas oxo, peroxo e superoxo, os quais participarão efetivamente da reação.²⁰⁰

Os processos heterogêneos podem ser classificados em dois grupos, dependendo se ocorrem via peroxometal ou oxometal (Esquema 21). No caminho peroxometal a oxidação não envolve mudanças no número de oxidação e o metal atua como um ácido de Lewis. Ao contrário, no mecanismo oxometal, o processo redox envolve dois elétrons, e durante o ciclo catalítico ocorre a variação no número de oxidação do átomo metálico.²⁰⁰

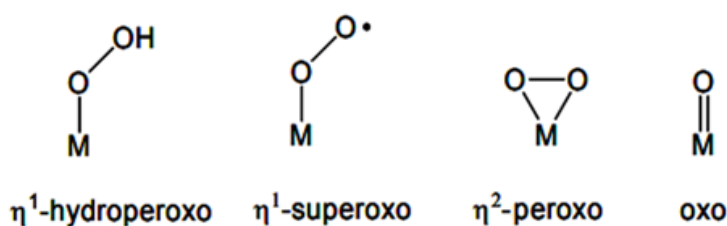


Esquema 21. Processos heterogêneos: Caminho via oxometal e peroxometal.

É importante enfatizar que muitos metais são capazes de formar espécies oxo e peroxometal ou mesmo catalisar processos de transferência de um elétron via radicais livres. Consequentemente, os diferentes processos podem ser competitivos e sua extensão dependerá das condições reacionais empregadas.^{201,202} Quando hidroperóxidos de alquila são usados, os caminhos homogêneo e heterogêneo podem ser distinguidos pelo uso de moléculas sonda, sensíveis à presença de radicais livres.²⁰³

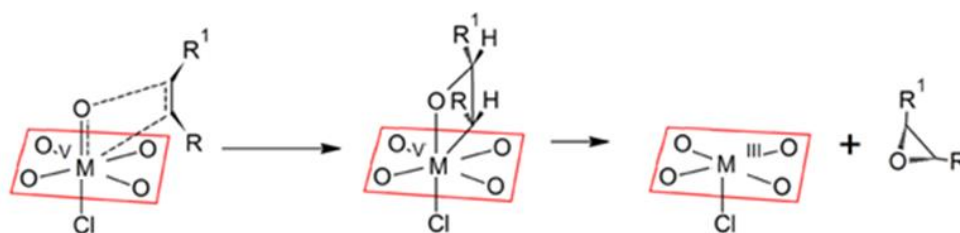
O caminho via peroxometal envolve normalmente metais de transição com configuração d^0 , tais como: Ti (IV), V (V), Mo (IV), Nb (V), W (VI) e Re (VII).⁶⁰

Quando o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é adicionado, ocorre a interação com o metal precursor, e o equilíbrio é deslocado totalmente para a formação da espécie peroxometal.^{204,205} No caso do vanádio, a reação pode ocorrer por ambos os caminhos, ou seja oxo e peroxometal, dependendo do substrato empregado.⁶⁰ O caminho via intermediário peroxometal (hidroperoxo, superoxo e peroxo) pode ser associado à formação de um sistema η^1 hidroperoxo (MO_2H), η^1 superoxo (MO_2^\bullet) ou de um dioxirano η^2 peroxo (MO_2^{-2}), enquanto que o sistema oxo é descrito por uma ligação dupla $\text{M}=\text{O}$ referente a um sistema metalato (Esquema 22).



Esquema 22. Sistemas formados via caminhos peroxo (hidroperoxo, superoxo e peroxo) ou oxometal (peroxo).¹⁵²

O caminho oxometal ocorre com a variação do número de oxidação do metal. Nesse caso, os metais de elevado potencial de oxidação como o vanádio são utilizados e a reação se passa por um mecanismo onde ocorre o envolvimento de um grupo metalato (Esquema 23).

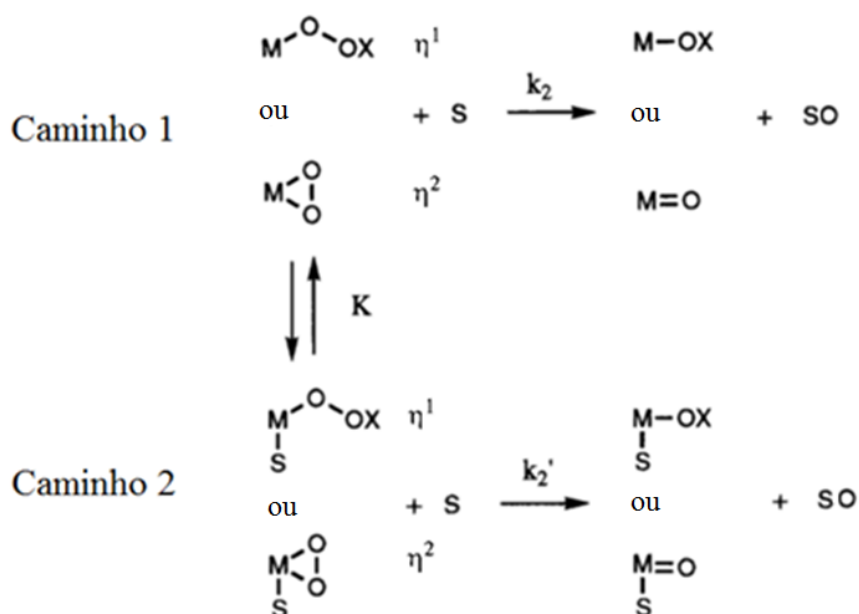


Esquema 23. Mecanismo oxometal.

Uma análise mais detalhada do mecanismo peroxometal mostra que o processo pode ser subdividido em outros dois caminhos, como descrito no Esquema 24.²⁰⁶

No caminho 1, o processo de transferência do átomo de oxigênio pode se dar em uma única etapa bimolecular, semelhante ao estabelecido na reação de oxidação por peróxido ou por perácidos orgânicos.

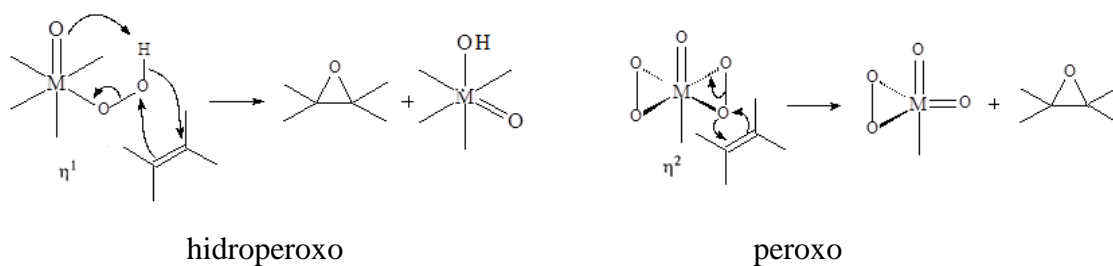
Já no caminho 2 é sugerido que o mecanismo ocorra com a formação inicial de um intermediário, resultante da coordenação do substrato orgânico com o metal, consequência da existência de centros de coordenação livre sobre a superfície do metal.^{206,207}



Esquema 24. Mecanismo peroxometal. (X = H ou \bullet).

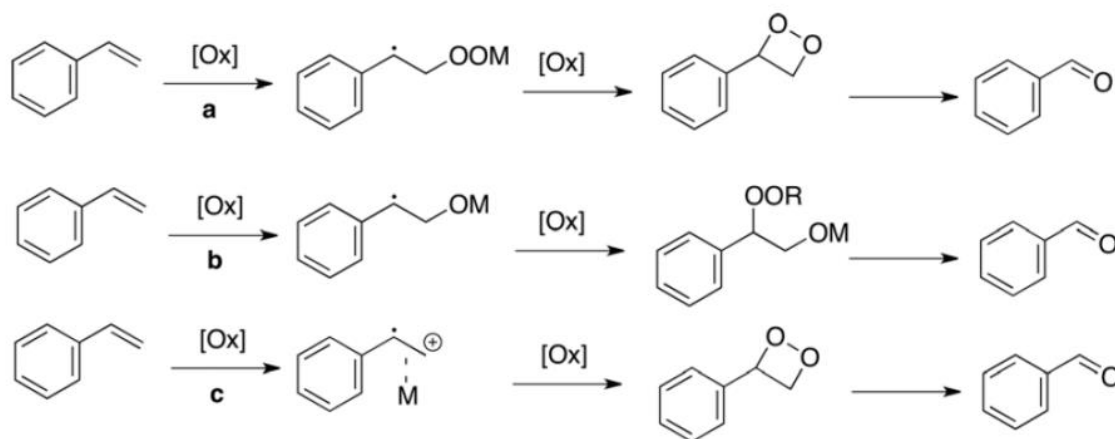
O processo de oxidação via sistema peroxometal do tipo η^1 e η^2 pode ser descrito por um mecanismo concertado, onde a transferência do oxigênio deve ser assistida por um sistema hidropéroxido ou péroxido, respectivamente (Esquema 25).^{59,200}

O efeito catalítico nessas reações está associado à formação do polioximetalato na presença de H_2O_2 como espécie oxidante,²⁰⁸ o qual é responsável pela formação da espécie reativa, onde o metal encontra-se em seu maior estado de oxidação. Esse mecanismo resulta na formação de um epóxido através de uma etapa redox concertada e envolvendo a transferência de dois elétrons (Esquema 25).



Esquema 25. Mecanismo de formação de um epóxido.

Alguns trabalhos descritos na literatura apontam para a ocorrência de um mecanismo radicalar quando se emprega os polioxometalatos no processo oxidativo de olefinas conjugadas (Esquema 26).⁸



Esquema 26. Processo oxidativo de olefinas conjugadas.

1.5 As espécies de oxigênio presentes na superfície dos óxidos.

As espécies de oxigênio presentes na superfície de um óxido podem ser divididas em duas classes, isto é, mononuclear e molecular. A espécie mononuclear presente na superfície pode ser classificada como O^- e O_{IR}^{2-} (*IR*-íons da rede com baixa coordenação).^{209,210} Espécies moleculares também são formadas na superfície e, como já citado anteriormente, diferentes formas de sistemas dioxigenados tem sido propostas, tais como O_2^+ , O_2^- , O_2^{2-} e O_2^{3-} .²¹¹ Na Tabela 07 estão apresentados alguns dos parâmetros termodinâmicos associados a espécies dioxigenadas e sua relação com os diferentes estados de oxidação. Uma das consequências da presença de diferentes formas de interação O–M sobre a espécie dioxigenada é que a ligação torna-se progressivamente mais longa, indo de O_2^+ para O_2^{2-} , sendo que este acréscimo é acompanhado pela diminuição na força da ligação da espécie dioxigenada.

Tabela 07. Entalpia de processos envolvendo espécies dióxigênio em fase gasosa.^{209,210}

Processo	ΔH (kcal/mol)
1. $O_2 + e^- \rightarrow O_2^{\cdot-}$	-10.15
2. $O_2 + 2e^- \rightarrow O_2^{2-}$	154.5
3. $O_2^- + e^- \rightarrow O_2^{2-}$	164.65
4. $O_2 \rightarrow O_2^{+\cdot} + e^-$	278.45
5. $O_2 \rightarrow 2O$	118
6. $O_2^- \rightarrow O + O^-$	94.37
7. $O_2^{2-} \rightarrow 2O^-$	-104.06
8. $2O_2^- \rightarrow O_2 + O_2^{2-}$	174.8
9. $O_2^- + e^- \rightarrow 2O^-$	60.59
10. $O_2 + e^- \rightarrow O^- + O$	83.02
11. $O_2 + 2e^- \rightarrow 2O^-$	50.44
12. $O_2^+ \rightarrow O + O^+$	153.63
13. ${}^3\Sigma_g^- O_2 \rightarrow {}^1\Delta_g O_2$	22.64
14. ${}^3\Sigma_g^- O_2 \rightarrow {}^1\Sigma_g^+ O_2$	37.73

Este fato pode ser explicado pela análise do diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares (Figura 25). No caso do O_2 , os orbitais ligantes σ_g e π_u estão totalmente ocupados e os dois elétrons adicionais permanecem nos orbitais antiligantes degenerados π_g , resultando em uma ordem de ligação de 2. A remoção de um elétron a partir de um orbital antiligante leva ao aumento na ordem de ligação para 2,5 e, conseqüentemente, a uma diminuição no comprimento da ligação O–O. Já a formação das espécies $O_2^{\cdot-}$ e O_2^{2-} a partir de O_2 requer que o elétron seja adicionado ao orbital antiligante, o que leva a uma diminuição na ordem de ligação e ao alongamento da ligação O–O. Não existe nenhum dado sobre o diagrama de energia para $O_2^{3-\cdot}$, mas espera-se que essa espécie deva apresentar uma ordem de ligação de 0,5 e uma ligação O–O extremamente fraca.

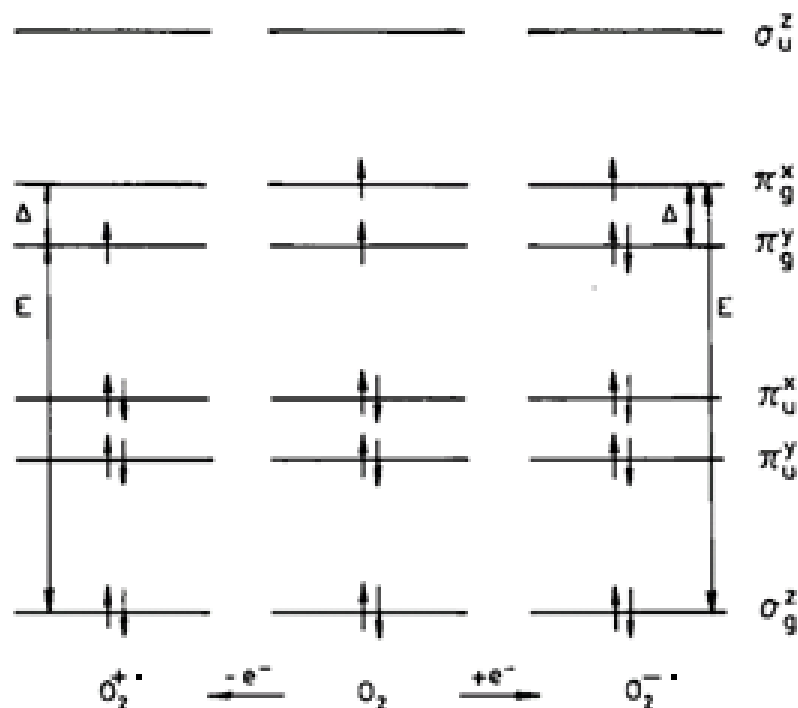


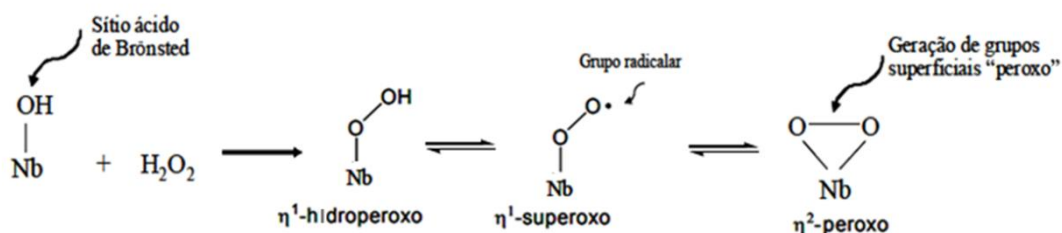
Figura 25. Diagrama simplificado dos níveis de energia para as espécies: cátion radical O_2^+ , oxigênio molecular O_2 e íon superóxido O_2^- no seu estado fundamental.

Na relação das espécies reativas de oxigênio apresentada na Tabela 07,²¹⁰ os valores de entalpia de formação para as diferentes espécies reativas fornecem uma visão geral dos possíveis caminhos para os processos oxidativos. O diferente grau de reatividade dos processos oxidativos depende da escolha adequada do meio reacional, que deverá exercer papel fundamental sobre o mecanismo a ser seguido.²¹⁰ Como pode ser observado nessa tabela, o único processo que possivelmente leva ao decréscimo na energia livre para a adsorção de oxigênio molecular sobre os óxidos metálicos deve ser semelhante àquele que leva à formação do íon superóxido, O_2^- ($\Delta H = -10,15$ kcal/mol, Tabela 07). Sendo assim, os sistemas do tipo η^1 são aqueles esperados como espécies dioxigenadas formadas sobre a superfície dos óxidos metálicos, sendo de fato a espécie mais estudada tanto em superfície como em sistemas constituintes da parte mássica dos óxidos. Ambas as espécies, O_2^- e O_2^{2-} , são instáveis na fase gasosa, embora possam ser estabilizadas no estado sólido devido à possibilidade de interação coulômbica gerada pela rede cristalina dos óxidos metálicos, levando à formação de sistemas peroxometal do tipo η^1 e η^2 .

1.5.1 O complexo Peroxo/Metal (Nb)

A formação de grupos oxigenados conhecidos como peroxo tipo η^2 , a partir da interação de H_2O_2 com derivados de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, pode ser caracterizada pelo deslocamento batocrômico observado no seu espectro de absorção na região do UV-Vis próxima a 400 nm, podendo estes grupos atuar como oxidantes estequiométricos.^{60,212}

A formação de peroxo tipo η^2 exige um período de indução que pode variar entre 30 e 60 minutos, a uma temperatura de 60 °C.¹⁰⁰ A acidez do óxido de nióbio diminui com a formação de grupos peroxo tipo η^2 , uma vez que eles substituem os grupos hidroxilas que caracterizam os sítios ácidos de Brønsted, como mostrado no Esquema 27. Os estudos de adsorção de piridina demonstraram uma redução de 100 para 25 mEq na quantidade de sítios ácidos de Brønsted (BAS), sendo que foi também constatada uma diminuição nos sítios ácidos de Lewis (LAS) quando $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ amorfo foi tratado com H_2O_2 .¹⁵³



Esquema 27. Formação do grupo peroxo tipo η^2 .

A formação de um sistema peroxometal tipo η^2 pelo tratamento de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ com H_2O_2 pode ser caracterizada por espectroscopia Raman, tendo sido observadas bandas em 880 cm^{-1} $\nu(\text{O}-\text{O})$, 670 cm^{-1} e 549 cm^{-1} $\nu[\text{Nb}(\text{O}_2)]$ (Figura 26). A quantidade de sinais nessa região dos espectros Raman indica as diferentes estequiometrias possíveis em relação à formação dos peroxos mono e dicoordenados.^{69,137,152,160,213} A coordenação dos poliedros de peroxos heteroléticos é facilmente prevista, principalmente no caso daqueles formados com Nb e Ta, sendo que os mais comuns apresentam o número de coordenação 8 e geometria octaédrica.^{150-153,214}

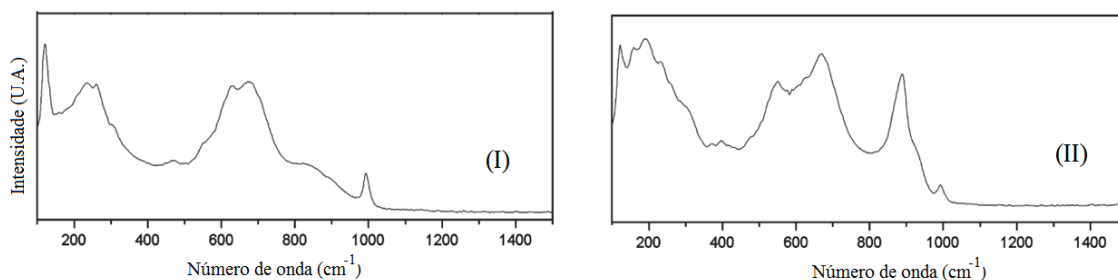


Figura 26. Espectro Raman: (I) $\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$ sem tratamento com H_2O_2 ; e (II) $\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$ modificado pelo tratamento com H_2O_2 .²¹⁵

Como descrito acima, os sistemas peroxometal do tipo η^2 monoperoxo (η^2 -peroxo) e diperoxo (di- η^2 -peroxo) podem ser caracterizados pela presença de sinais bem distintos no espectro Raman, sendo que os diperoxos podem apresentar uma configuração *cis* ou *trans* (Figura 27). Nos estudos por espectroscopia Raman realizados por Oliveira e colaboradores,²¹⁵ após a deconvolução do sinal largo em 880 cm^{-1} foi revelada a presença de duas bandas em 875 e 891 cm^{-1} $\nu(\text{O}-\text{O})$, que foram atribuídas ao estiramento assimétrico do isômero *cis* do di- η^2 -peroxo.^{216,217} As outras duas bandas observadas em 670 e 549 cm^{-1} após deconvolução foram assinaladas como aos modos de estiramento simétrico e assimétrico do grupo peroxo $\nu[\text{Nb}(\text{O}_2)]$, respectivamente,²¹⁵ os quais estão em acordo com valores experimentais de sistemas com estrutura similar.²¹⁷

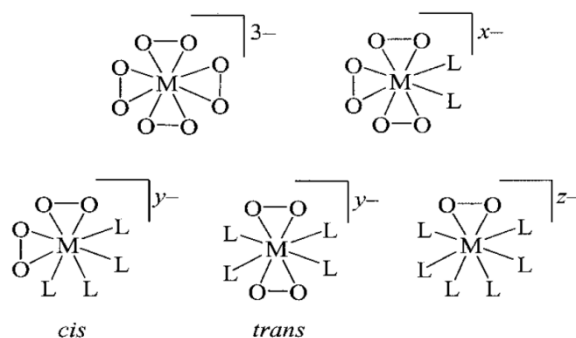


Figura 27. Representação esquemática para os modelos de peroxos formados.

Na região do infravermelho, o $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ pode ser caracterizado por apresentar sinais centrados em 627 cm^{-1} e um ombro em 895 cm^{-1} , referentes aos modos de vibração Nb–O, enquanto que o sinal (banda larga) em 3140 cm^{-1} foi atribuído ao estiramento da vibração OH devido ao conjunto de hidroxilas do corpo mássico do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Já os sinais em 3416 cm^{-1} e 1624 cm^{-1} foram atribuídos, respectivamente, ao estiramento da vibração e deformação angular das moléculas de H_2O que estão presentes em sua superfície (Figura 28).^{100,218,219}

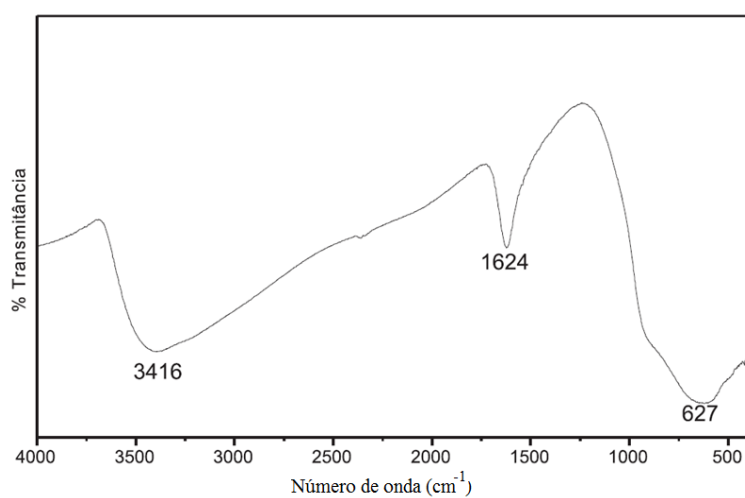


Figura 28. Espectro na região do infravermelho (FTIR) do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.²²⁰

Estudos por espectroscopia na região do infravermelho para o sistema peroxo tipo η^2 , formado entre H_2O_2 e $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, permitiram atribuir os sinais em 867 e 570 cm^{-1} como sendo provenientes dos estiramentos simétrico e assimétrico $\nu(\text{O}-\text{O})$ da ligação do sistema $\text{Nb}(\text{O})_2$ (Figura 29).^{213,221-223}

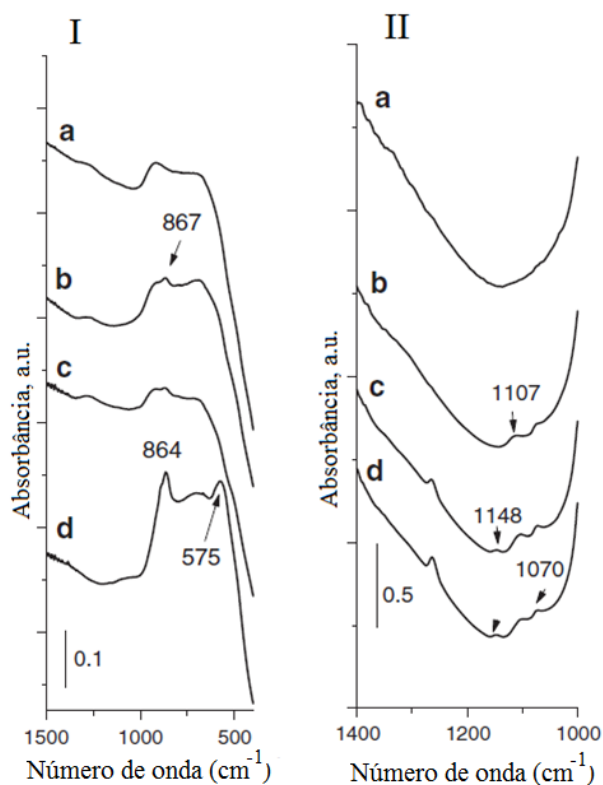


Figura 29. Espectros na região do infravermelho (FTIR) para amostras de Nb_2O_5 . (I): (a) $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; (b–d) $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ após tratamento com H_2O_2 (1:1), (1:3) e (5:1). (II): (a) $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ após tratamento com H_2O_2 (5:1) e (b–d) $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ após tratamento com H_2O_2 (5:1) seguidas de evacuação a temperatura ambiente por 5 min, 5 e 10 horas.²²³

A formação de grupos peroxometal do tipo η^2 homoléticos e heteroléticos é frequentemente sugerida quando a reação é feita em solução, enquanto que os peroxos obtidos a partir de polioximetálatos são formados no estado sólido. Essas espécies catalíticas têm grande habilidade em fornecer oxigênio na forma ativa ao meio reacional, podendo ser disponibilizados diretamente ou por irradiação UV–Vis. Sendo assim, elas podem ser empregadas como agente oxidante tanto de compostos orgânicos quanto de inorgânicos, em diferentes condições, tendo sido associadas aos bons rendimentos e à boa seletividade reacional.⁶⁰

1.5.2 O complexo Superoxo/Metal (Nb)

De forma geral, estudos empregando espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) (Figura 30 (a)) indicam que $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ produz sinais relativamente similares quando tratado ou não com peróxido de hidrogênio (Figura 30 (b)), indicando que o tratamento com H_2O_2 não muda significativamente a estrutura da espécie de nióbio. Os sinais bem definidos na região 3d, isto é, 207,1 e 209,8 eV, e que correspondem à energia da ligação Nb–O do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, mantiveram-se inalterados sob tratamento com H_2O_2 . Já a análise dos espectros de XPS na região O1s mostra um sinal em 529,9 eV, atribuído à formação da espécie oxigenada η^1 -hidroperoxo ligada à rede de nióbio, e em 532,1 eV, atribuído à formação de grupos hidroxila sobre a superfície do nióbio.^{100,224-226}

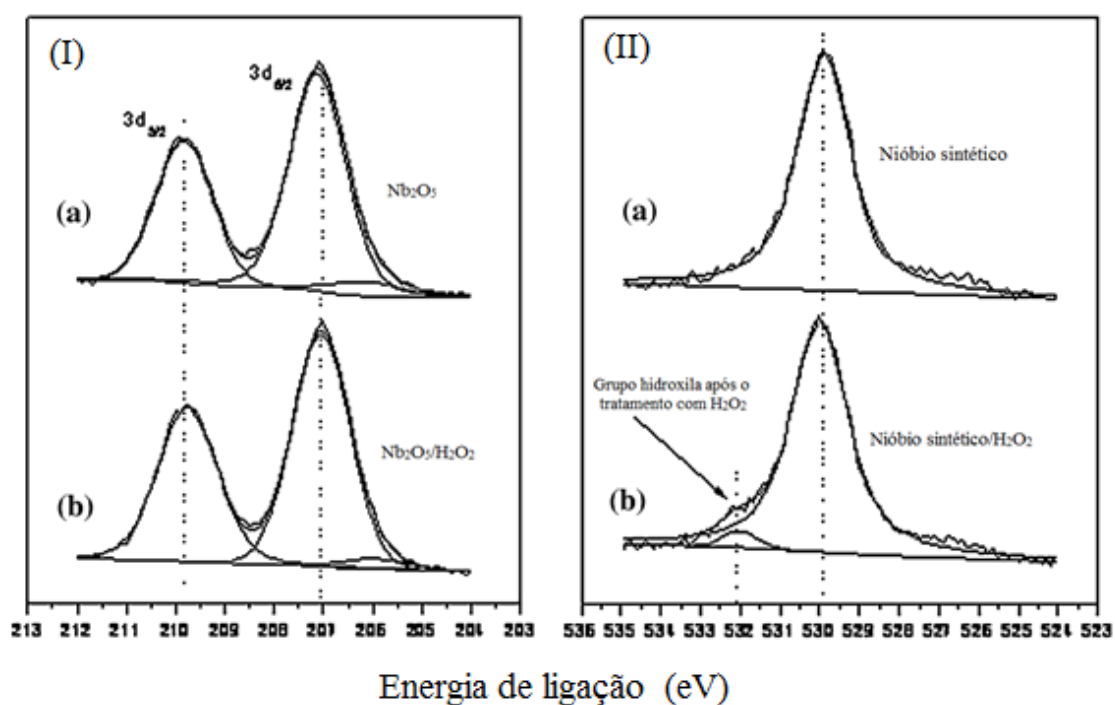


Figura 30. (I) Espectro de XPS 3d para: (a) $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ não tratado e (b) $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ tratado com H_2O_2 . (II) Espectro de XPS O1s para: (a) $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ não tratado e (b) $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ tratado com H_2O_2 .²²⁵

Já a formação de espécies η^1 -superóxido (Nb-O_2^\bullet) foi confirmada empregando estudos de espectroscopia paramagnética de elétrons (EPR).^{149,227-229} Os espectros das Figura 31 (I) e (II) exibem um sinal rômbo com uma estrutura hiperfina, característica de ^{93}Nb ($I = 9/2$, 100%), apresentando parâmetros Hamiltonianos com valores próximos aos obtidos teoricamente por simulação ($g_{xx} = 2.000$, $g_{yy} = 2.020$, $g_{zz} = 2.032$, $|A_{yy}| = 1$ mT). Esses valores são intermediários entre os parâmetros encontrados para espécies com característica eletrostática¹⁰⁰ e espécie ligada covalentemente, o que permitiu confirmar a formação de uma espécie η^1 -superóxido (Nb-O_2^\bullet) na superfície do $\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$.¹⁵³

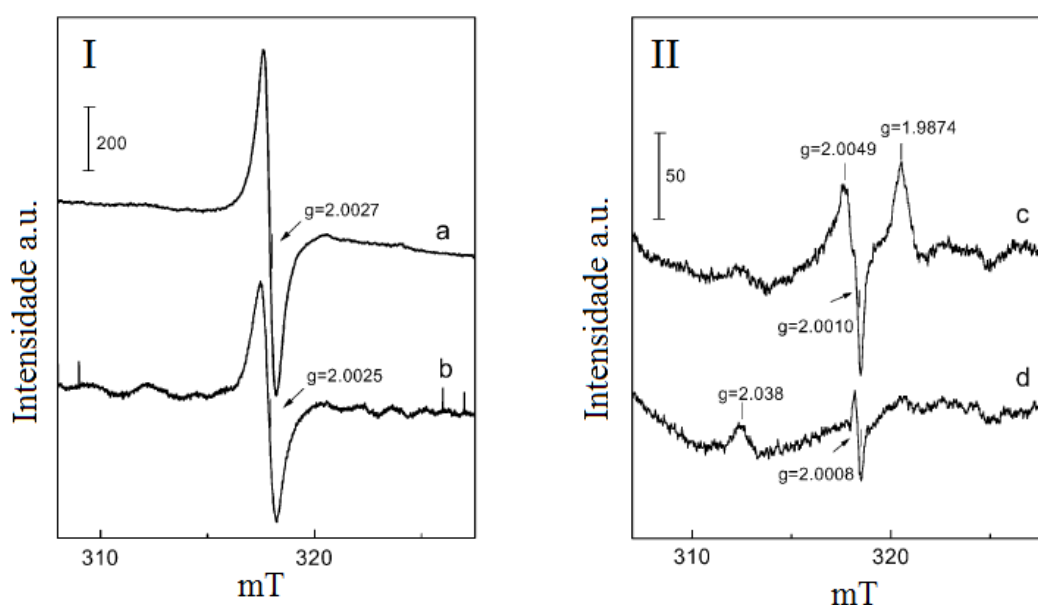


Figura 31. Espectros de EPR registrados a 77 K. (I) Amostras evacuadas a 723 K, 2 h; (a) $\text{Nb}(\text{Cl})\text{MCM-41-32}$; e (b) $\text{Nb}(\text{O})\text{MCM-41-32}$; (II) $\text{Nb}(\text{O})\text{MCM-41-16}$; (c) evacuado a 723 K, 2 h; e (d) após aquecimento a 723 K, 30 min na presença de oxigênio.²²⁹

A confirmação da participação de sistemas η^1 -superóxido sobre a superfície de $\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$ pôde ser feita pela observação no espectro EPR da presença de um elétron desemparelhado no orbital anti-ligante do átomo de oxigênio da espécie Nb-O_2^\bullet , resultando assim em um sistema paramagnético semelhante ao íon radical O_2^- (Figura 32). No entanto, o espectro na região do EPR somente pode ser observado quando é removida a degeneração dos dois orbitais do oxigênio, o que pode ser alcançado por

uma perturbação externa, tal como um campo elétrico de um sistema iônico em sua proximidade.

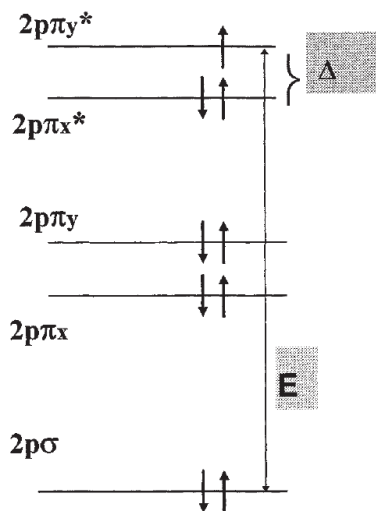


Figura 32. Esquema dos níveis de energia para o íon superóxido ($O_2^{\cdot-}$).²²⁷

A confirmação da participação do radical η^1 -superóxido ($Nb-O_2^{\cdot}$) sobre a superfície do $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ pelo tratamento com H_2O_2 pode ser feita indiretamente por estudos na região do infravermelho (FTIR), pela presença das bandas de estiramento da ligação $\nu(O-O)$ em 1144 cm^{-1} correspondente ao sistema η^1 -hidroperóxido formado sobre a superfície de $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ (Figura 33).^{153,223}

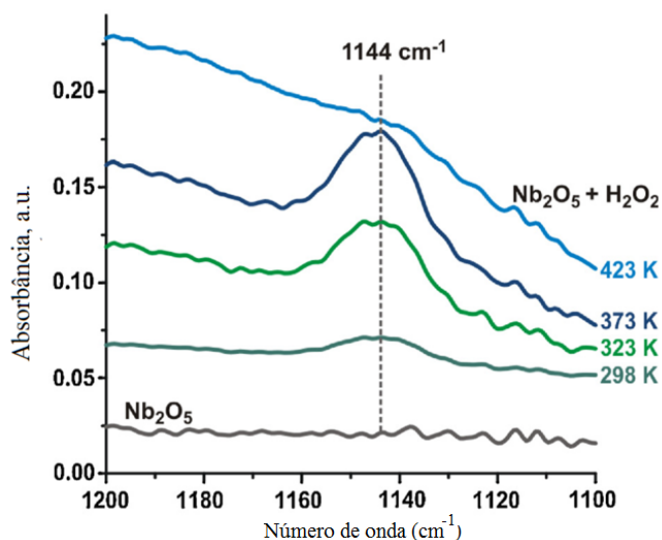


Figura 33. Espectros *in situ* de FTIR para $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ após tratamento com H_2O_2 , a diversas temperaturas.¹⁵³

1.5.3 O equilíbrio entre as espécies Superoxo e Peroxo

Nas reações de oxidação em que se utiliza H_2O_2 e metais de transição, a atividade catalítica via caminho peroxometal deve ser consequência da formação de grupo peroxo do tipo η^2 , estável, que pode estar em equilíbrio com espécies radicalares superoxo do tipo η^1 (Esquema 25).²³¹⁻²³⁴

Os estudos realizados recentemente por Ziolk¹⁵³ mostraram uma estrita correlação de equilíbrio existente entre as espécies superoxo η^1 e peroxo η^2 no tratamento de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ com H_2O_2 . Os resultados obtidos por espectroscopia de EPR e de Raman demonstraram uma forte influência do pH sobre a taxa de equilíbrio existente entre as duas espécies (superoxo e peroxo). Em pH baixo, próximo ao seu ponto isoeletrônico ($\text{pH}_i = 2,9$), o $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ tratado com H_2O_2 está predominantemente sob a forma de sistemas superoxo do tipo η^1 , enquanto que em pH superiores o equilíbrio se desloca para a formação de espécie peroxo tipo η^2 , atingindo um valor máximo quando em $\text{pH} = 12$ (Figura 34 (I) e (II)).

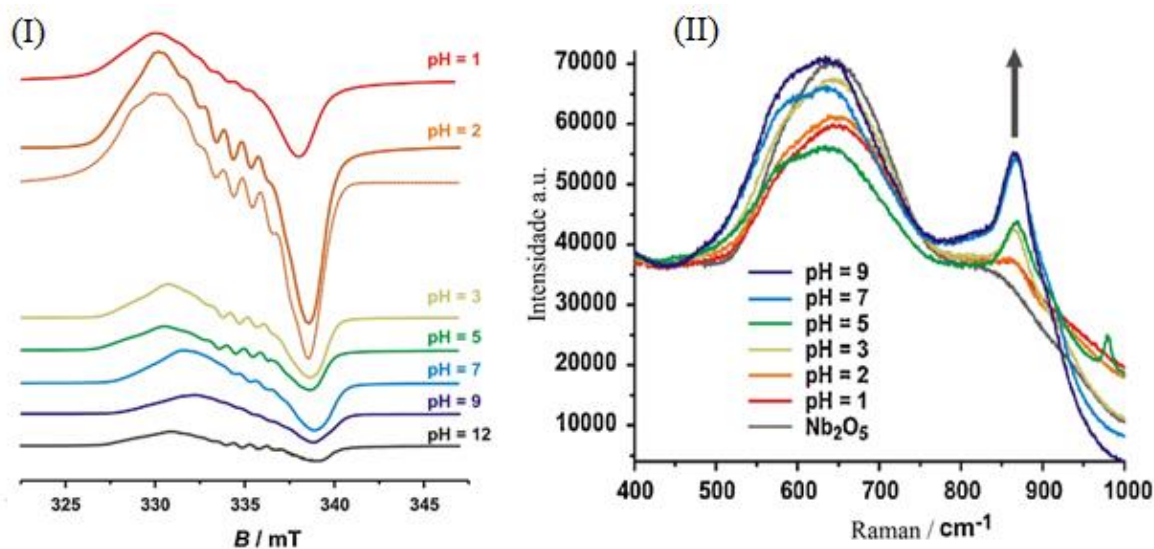
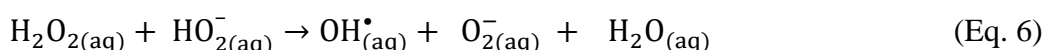
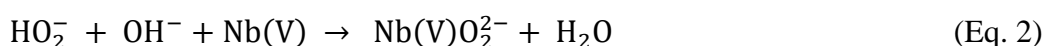
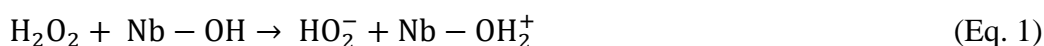


Figura 34. (I) Espectros de EPR a 77 K, de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ tratado com H_2O_2 em vários pH; e (II) Espectros de Raman de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ tratado com H_2O_2 em vários pH.¹⁵³

As possíveis etapas responsáveis pelo deslocamento do equilíbrio em direção à formação da espécie peroxo do tipo η^2 , a partir da formação inicial de uma espécie superoxo do tipo η^1 resultante da interação entre H_2O_2 e $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, podem ser descritas pela sequência de equações químicas mostradas na Esquema 28.

Inicialmente os grupos hidroxila presentes na superfície de Nb₂O₅ amorfo interagem com H₂O₂, gerando HO₂⁻ (Equação 1). Na etapa de formação das espécies reativas de oxigênio ocorre a transferência de próton a partir do HO₂⁻ quando em presença de OH⁻ e Nb(V), deslocando o equilíbrio na formação de peroxo Nb(V)O₂²⁻ (Equação 2). Altas concentrações de HO⁻ também favorecem a formação de HO₂⁻ (Equação 3)¹⁵³.

Posteriormente, o Nb₂O₅ captura as espécies superoxo (O₂⁻) e peroxo (O₂²⁻), (Equações 4 e 5) em sua superfície, as quais são produzidas em reações em fase líquida eletroprótica, o que leva a um deslocamento do equilíbrio no sentido de uma maior produção dos radicais hidroxila (OH[•]) (Equações 6 e 7).¹⁵³ Nesses estudos, a formação dos radicais hidroxila (OH[•]) e superoxo (O₂^{•-}) em fase líquida foi detectada por experimentos de EPR com a adição simultânea de N-óxido-5,5-dimetil-pirrolina (DMPO), uma espécie que se comporta como uma armadilha para *spin*.^{153,235}



Esquema 28. Sequência de equações químicas para formação de espécies superoxo (O₂⁻) e peroxo (O₂²⁻) em fase líquida.¹⁵³

2 JUSTIFICATIVA

O fato do Brasil ser o maior produtor e detentor das maiores reservas mundiais de Nb estimula as pesquisas em diferentes áreas onde o nióbio é matéria prima.

No âmbito da indústria da química fina, a grande diversidade polimórfica do Nb_2O_5 abre uma vasta área de aplicações para esse composto devido à presença de diferentes sítios catalíticos em sua superfície, o que torna o nióbio um excelente substrato que pode ser empregado como catalisador em diferentes rotas sintéticas.

A agricultura brasileira se destaca mundialmente devido à sua grande extensão de terras agriculturáveis, bem como pela sua elevada produtividade. Atualmente o Brasil tem uma produção anual (estimada em 2017) de 232 milhões de toneladas de grãos que, em sua grande maioria, são provenientes de plantas oleaginosas, sendo que a capacidade brasileira de processamento anual de óleos vegetais foi estimada, em 2014, em 64 milhões de toneladas. No contexto da substituição parcial dos derivados do petróleo, os óleos vegetais se destacam como uma fonte limpa e renovável. Em paralelo à demanda alimentícia, que é o foco principal da produção de óleos e gorduras, a utilização desses insumos na cadeia produtiva deve ser direcionada na obtenção de compostos com alto valor agregado, possibilitando um aumento considerável na sua rentabilidade. Nesse sentido, os derivados oriundos de transformações químicas sobre os sistemas insaturados dos derivados oleicos, linoleicos e linolênicos de óleos vegetais são os mais promissores. Os derivados obtidos a partir da oxidação total ou parcial de tais sistemas insaturados têm fornecido intermediários sintéticos com aplicações em química fina, o que torna esses compostos altamente atraentes do ponto de vista econômico.^{236,237}

3 OBJETIVOS

Esta tese de doutorado tem como objetivo estudar a oxidação de ésteres metílicos de ácidos graxos na presença de peróxido de hidrogênio com catalisadores à base de nióbio. As reações terão sua cinética acompanhada por CG, sendo os produtos de oxidação, caracterizados por CG-EM, bem como por RMN de ^1H e ^{13}C . Serão utilizadas três classes de óxido de nióbio (V): (HY340, GO e UP), fornecidos pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), que serão tratados termicamente nas temperaturas de 400, 500, 700 e 900 °C. Empregando-se espectroscopia Raman, FTIR-ATR e UV-visível em modo de reflectância difusa, será realizada uma sequência de estudos desses catalisadores na presença ou não de H_2O_2 , com a finalidade de observar interações dos possíveis sítios ativos presentes nos óxidos tratados termicamente. A avaliação catalítica dos materiais será realizada através do perfil catalítico em função da maior seletividade e rendimento da reação de oxidação dos ésteres metílicos derivados dos ácidos oleico, linoleico e linolênico.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Tabela 08. Reagentes utilizados.

SIGLA OU FÓRMULA	PUREZA E/OU ESPECIFICAÇÕES	FABRICANTE
ACN	Acetonitrila – grau HPLC	Tedia
CHCl ₃	Clorofórmio – grau HPLC	Tedia
H ₂ O	MiliQ	UFRRJ
H ₂ O	Destilada	UFRRJ
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio – 30%	Merck
Linoleato de metila	99,99%	Aldrich
Linolenato de metila	99,99%	Aldrich
Oleato de metila	99,99%	Aldrich

Óxidos de nióbio (V)

Os diferentes tipos de Nb₂O₅ utilizado neste trabalho foram fornecidos pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, Araxá, MG, Brasil) com três diferentes graus de pureza: HY340, Grau Ótico (GO) e Ultra Puro (UP).

O HY340, hidrato de óxido de nióbio (V) é um pó branco, não solúvel em água, possui alta acidez (correspondente a 70% de H₂SO₄) quando calcinado a temperaturas relativamente baixas (100–300 °C) e ainda contém alguma água adsorvida.

O GO, óxido de nióbio (V), de grau ótico, é um material com grau espectroscópico, de elevada pureza (> 99,0%), com teor de ferro muito baixo (< 5 ppm), sendo empregado geralmente na indústria de material ótico (lentes, câmeras digitais, etc.).

O UP, óxido de nióbio (V) de grau ultra puro é um pó branco calcinado de alta pureza em óxido de nióbio (mais de 98,5%) e tem estrutura cristalina; é empregado na produção de super ligas para uso sob temperaturas elevadas e em ambientes corrosivos.

EQUIPAMENTOS

Estufa SOLAB SL104/12;

Balança analítica: Marte AD200;

Mufla.

ESPECTROSCOPIA UV–VIS

Espectrofotômetro na região do ultravioleta – Shimadzu modelo 2700, *Spectrophotometer UV–Vis–NIR/Lo–Ray–Light*, equipado com esfera de integração *front face* para medidas de reflectância difusa.

ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR–ATR)

Espectrofotômetro na região do infravermelho Bruker Vertex 70, (*ATR*)/Nd: *YAG laser/1064 nm*, equipado com uma cela *ATR platinum*. Como padrão de referência, utilizou-se a absorção em 1600 cm^{-1} de um filme de poliestireno fornecido pelo fabricante.

ESPECTROSCOPIA RAMAN

Espectrofotômetro Raman Bruker Optics FT–Raman, *MultiRAM II*/Nd: *YAG laser/1064 nm*, equipado com um detector CCD e integrado com um microscópio confocal Leica DMLM. Duas linhas de laser (785 nm e 514 nm) foram utilizadas para otimizar a qualidade do sinal. Os espectros foram registrados em condições ambientes com a resolução de 2 cm^{-1} . A luz dispersa Raman foi recolhida com uma objetiva 50x da Olympus na gama espectral de $100\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$. Nove varreduras foram coletadas para assegurar uma boa relação sinal/ruído.

CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA (CG)

Cromatógrafo a gás modelo Hewlett-Packard HP5910, equipado com um detector do tipo FID, utilizando hidrogênio como gás de arraste, com o fluxo na coluna de 1 mL.min⁻¹; temperatura do injetor: 270 °C, coluna capilar (30 m x 0,54 mm) com fase estacionária AT-WAX (100% polietileno glicol, 1,2 µm) e programação de temperatura do forno de 80 a 280 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Foram injetadas alíquotas de 1,0 µL das amostras diluídas.

CROMATOGRAFIA DE GÁS ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS (CG-EM)

Espectrometria de massas por impacto de elétrons com analisador *íon trap* (CG-EM-IE-Ion trap): Varian 2100, utilizando hélio como gás de arraste com fluxo na coluna de 1 mL.min⁻¹; temperatura do injetor: 270 °C, razão de *split* 1:50; coluna capilar (15 m x 0,25 mm) com fase estacionária VF-1ms (100% metilsiloxano 0,25 µm) e programação de temperatura do forno de 60 a 200 °C, com taxa de aquecimento de 8 °C min⁻¹, e de 200 a 290 °C com taxa de aquecimento de 15 °C.min⁻¹. No Espectrômetro de Massas as temperaturas do *mainfold*, *íon trap* e da linha de transferência foram de 50 °C, 190 °C e 200 °C, respectivamente. Foram injetadas alíquotas de 1,0 µL (injetor automático CP-8410) das amostras diluídas na proporção de 20 µL em 1,5 mL de hexano.

RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN ¹H e ¹³C)

¹H espectrômetro Bruker, AVANCE III, ULTRASHIELD PLUS-500 MHz. Solvente CDCl₃ (absorção residual em δ 7,27) e TMS (δ 0,00) padrão interno. ¹³C: mesmo espectrômetro, operando a 125 MHz. Os deslocamentos químicos foram registrados em δ, tomando-se como padrão de referência interna o tetrametilsilano (TMS; δ 0,00) e o CDCl₃ (δ 77,00).

Metodologia

Síntese das formas polimórficas do Nb₂O₅ (tratamento térmico)

A fim de verificar os tipos de sítios ativos presentes na superfície destes catalisadores, foram realizados estudos em diferentes condições de polimorfismo, obtidas por tratamento em diferentes faixas de temperatura. Os catalisadores HY340 (HY), Grau Ótico (GO) e Ultra Puro (UP) de óxido de nióbio (V) [CBMM] foram submetidos a tratamento térmico (em mufla, sem vazão de gás) por períodos de 24 h, a 400, 500, 700 e 900 °C e resfriados a temperatura ambiente.

Após o tratamento térmico, os catalisadores foram transferidos e mantidos em um dessecador, contendo em seu interior agente secante (sílica desidratada com indicador de umidade). As amostras foram então designadas da seguinte forma: para aquelas derivadas do HY340–CBMM: HY400, HY500, HY700 e HY900. Já as amostras derivadas do Nb₂O₅ Grau Ótico como GO400, GO500, GO700 e GO900 e, por fim, para Nb₂O₅ Ultra Puro como UP400, UP500, UP700 e UP900.

Estudos da superfície do catalisador

Nos estudos catalíticos *in situ*, as amostras de Nb₂O₅ foram tratadas com peróxido de hidrogênio a 30% (Merck) para gerar espécies de oxigênio ativo. Este tratamento foi realizado a temperatura ambiente, por adição gota a gota de peróxido de hidrogênio ao óxido metálico, em uma razão molar de H₂O₂/Nb = 1:1, com um tempo de indução de 15 minutos antes de cada análise. Esses experimentos visaram à realização de estudos de interação entre as espécies acima citadas, observando os sítios e processos dinâmicos *in situ* (RAMAN e IV), tendo sido empregadas também medidas de espectroscopia UV para um maior entendimento dessas superfícies.

Estudos Espectroscópicos *in situ*

Os espectros Raman foram obtidos a cada intervalo de 1 min e utilizando 32 varreduras por análise, num total de 20 análises.

Os experimentos de espectroscopia Raman objetivaram avaliar a estabilidade térmica dos diferentes catalisadores após o tratamento com H₂O₂ a 60 °C durante 24 h [nesse período de 24 horas, a 60 °C, o suporte e o material foram mantidos em estufa], sendo análises realizadas a cada 4 horas, num total de 6 análises, com acumulação de 32 varreduras por análise.

A análise por espectroscopia no infravermelho foi realizada a cada intervalo de 1 min, num total de 20 análises, com acumulação de 32 varreduras por análise.

Os espectros no UV-Vis foram registados utilizando uma razão de peróxido/catalisador H₂O₂/Nb = 1:1 e um tempo de indução de 15 minutos antes das análises (medido após a adição do peróxido de hidrogênio).

Reações de oxidação

As reações de oxidação dos ésteres metílicos foram realizadas em reatores constituídos por frascos de vidro fechados (10 mL), com tampa de baquelite roscável e batoque de teflon, mantidos sob agitação constante, utilizando uma barra magnética em cada reator, imersos em um banho de óleo, também com agitação magnética, a uma temperatura de 80 °C, empregando uma placa de aquecimento termostatizada, com controle de variação de $\pm 0,1$ °C.

Foram pesados 50 mg de catalisador, transferidos diretamente para cada reator. Foram então adicionados 200 μ L de acetonitrila (PA, Tedia, Rio de Janeiro, Brasil) com auxílio de micropipetas. Posteriormente, foram adicionados 10 μ L do éster (99,99% Aldrich, São Paulo, Brasil) e por fim os 40 μ L de peróxido de hidrogênio (Merck, Rio de Janeiro, Brasil). O reator foi então fechado e levado para o aquecimento no banho termostatizado a 80 °C.

Para cada um dos catalisadores estudados foram realizados testes em branco. No primeiro caso, foram adicionados ao reator de vidro 50 mg de catalisador, 200 μ L de acetonitrila e 10 μ L do éster sem a adição dos 40 μ L de peróxido de hidrogênio. Um segundo teste em branco consistiu na adição ao reator de 200 μ L de acetonitrila, 10 μ L do éster e 40 μ L de peróxido de hidrogênio, sem a adição dos 50 mg de catalisador. Em

nenhum dos testes em branco, todos submetidos às mesmas condições de tempo e temperatura, foi observada a formação de produtos ou consumo do éster.

As reações foram realizadas em triplicata e nos tempos de: 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 140, 160 e 300 minutos, as quais forneceram os dados para a construção das curvas cinéticas. Após o tempo de reação decorrido, o reator foi resfriado em água corrente e aberto. O meio reacional foi então submetido à extração com a utilização de clorofórmio ($3 \times 500 \mu\text{L}$). Após a adição de uma fração do solvente de extração, a mistura foi agitada com auxílio de agitador mecânico, tendo sido coletado então somente a fase líquida. Em seguida às 3 extrações, o material foi transferido para um eppendorf e centrifugado. Aguardou-se então a separação das fases e foi retirado um volume de 1 mL. Todas as análises (cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, quanto por RMN de ^1H e ^{13}C) foram realizadas após a amostra ser concentrada pela passagem de uma corrente de nitrogênio. Os rendimentos obtidos foram calculados a partir dos cromatogramas correspondentes.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise por Espectroscopia Raman

5.1.1 HY340: Antes da adição de H₂O₂

A Figura 35 mostra os espectros Raman para o conjunto de catalisadores derivados do HY340 por tratamento térmico a 400, 500, 700 e 900 °C. Os resultados indicam que a amostra original é constituído por um sistema amorfo (Nb₂O₅.nH₂O), enquanto que HY400 corresponde a uma fase *TT*-Nb₂O₅. Esta fase é caracterizada por um sinal intenso e largo, centrado em 650 cm⁻¹ (Figura 35 (a, b)) e que pode ser atribuído ao estiramento simétrico do grupo O–Nb–O presente nos poliedros distorcidos de NbO₆, NbO₇ e NbO₈. Além disso, observa-se também a presença de um ombro que se estende entre 750 e 1000 cm⁻¹, consequência da presença de defeitos constitucionais que estão correlacionados com as hidroxilas superficiais.^{130,133}

Os estudos por espectroscopia Raman para os catalisadores HY500 e HY700 mostram que eles podem ser descritos como uma fase *T*-Nb₂O₅, que é caracterizada pela presença de sinais bem definidos em 700 e 688 cm⁻¹ (Figura 35 (c, d)), respectivamente, e atribuídos aos modos vibracionais simétricos do grupo O–Nb–O contido nos poliedros NbO₆ e NbO₇ e que estão presentes na estrutura mais cristalina da fase *T*-Nb₂O₅. Nesse caso, nenhum sinal “ombro” foi observado na região compreendida entre 750 e 1000 cm⁻¹, indicando uma redução dos defeitos constitucionais relacionados com as hidroxilas superficiais dispostas na superfície do catalisador.^{134,137}

Os resultados obtidos para o HY900 (Figura 35 (e)) permitem concluir que este catalisador é formado pela fase *H*-Nb₂O₅, caracterizada pelos sinais em 993 e 900 cm⁻¹, atribuídos aos estiramentos assimétricos e simétricos da ligação Nb=O do sistema oxo, respectivamente, além de um sinal em 840 cm⁻¹ para o estiramento coaxial assimétrico do grupo Nb–O–Nb. Podem também ser observados sinais em 630 e 670 cm⁻¹ correspondentes aos estiramentos simétricos do grupo O–Nb–O, presentes nos diferentes tipos de octaedros distorcidos de NbO₆. A região que varia de 40 a 450 cm⁻¹, e que corresponde à deformação angular dos grupos O–Nb–O, mostra a mudança de um sinal largo para sinais bem definidos como uma função do aumento da temperatura de

tratamento do catalisador, o que, provavelmente, é uma consequência direta da presença de estruturas com alta cristalinidade e menor número de defeitos (Figura 35 (a–e)).^{134,137}

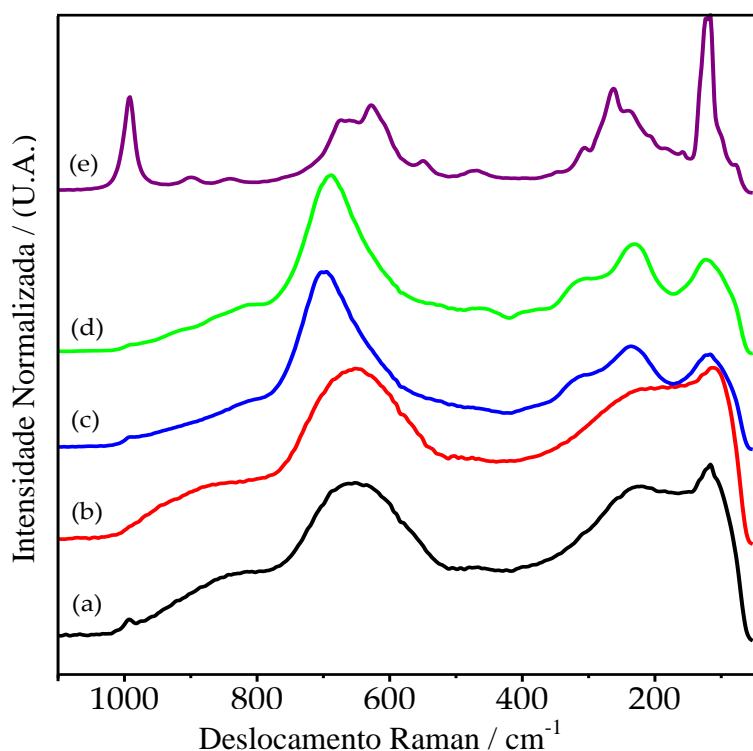


Figura 35. Espectros Raman para as amostras de HY340 e de seus derivados após tratamento térmico: (a) HY340; (b) HY400; (c) HY500; (d) HY700; e (e) HY900.

5.1.2 HY340: Após a adição de H₂O₂

A interação dos catalisadores HY340, HY400, HY500, HY700 e HY900 com peróxido de hidrogênio foi estudada por espectroscopia Raman usando uma sequência de análises com intervalos de tempo de 1 minuto entre cada medida (280 mW e 32 varreduras) (Figura 36 (I, III–VI)). Por outro lado, um estudo de estabilidade térmica a 60 °C, por um período de tempo de 24 horas, foi realizado para o HY340 (Figura 36 (II)). O perfil espectral para HY340 (Nb₂O₅.nH₂O) (Figura 36 (I (a))) é claramente alterado após o tratamento com peróxido de hidrogênio, resultando no aparecimento de um sinal a 878 cm⁻¹, que foi atribuído ao estiramento simétrico ν(O–O) do grupo η²-peroxo Nb(O₂²⁻). Este sinal aumenta com o tempo (Figura 36 (I (c–d))), sendo

observado no decorrer da análise o aparecimento de um novo sinal em 892 cm^{-1} , que se torna mais intenso que o primeiro (Figura 36 (I (f))), e que foi atribuído ao estiramento simétrico $\nu(\text{O}-\text{O})$ do sistema $\text{di-}\eta^2\text{-peroxo Nb}(\text{O}_2^{2-})_2$, de configuração *cis* lateral (Figura 27). Outros sinais que aparecem inicialmente como ombros em 590 e 540 cm^{-1} (Figura 36 (I (b-f))) foram atribuídos aos estiramentos metal-peroxo $\nu[\text{Nb}(\text{O}_2^{2-})]$ e $\nu[\text{Nb}(\text{O}_2^{2-})_2]$, pertencentes aos sistemas $\eta^2\text{-peroxo}$ e $\text{di-}\eta^2\text{-peroxo}$, respectivamente.

O valor máximo entre as intensidades relativas para as bandas em 892 e 878 cm^{-1} é alcançado após cinco minutos de análise (Figura 36 (I (f))), o qual pode ser atribuído à sequência cinética de formação dos sistemas peroxometálicos do tipo η^2 . Inicialmente, o sistema $\eta^2\text{-peroxo}$ é formado e, com o progresso da reação entre $\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$ e H_2O_2 , ocorre a adição de uma segunda molécula de H_2O_2 , levando à formação do sistema $\text{di-}\eta^2\text{-peroxo}$ que atinge um valor máximo como observado na (Figura 36 (I (f))), sendo que ambos os sistemas são decompostos durante tratamento térmico a $60\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 36 (II)).

O estudo da estabilidade térmica do sistema HY340/ H_2O_2 realizado a $60\text{ }^\circ\text{C}$, em condições atmosféricas (sistema aberto), mostra que os sinais em 540 , 590 , 878 e 892 cm^{-1} (Figura 36 (II (b-d))) foram gradualmente suprimidos com o tempo (Figura 36 (II (c-d))), sendo que, após o período de 20 horas (Figura 36 (II (f))), o perfil espectral da amostra HY340 tratada com H_2O_2 apresenta uma grande semelhança com o do composto HY340 não tratado (Figura 36 (II (a))). Isso indica que as mudanças estruturais causadas pela interação do peróxido de hidrogênio com o HY340 são reversíveis, sendo favorecidas inicialmente pela alta concentração de H_2O_2 superficial.

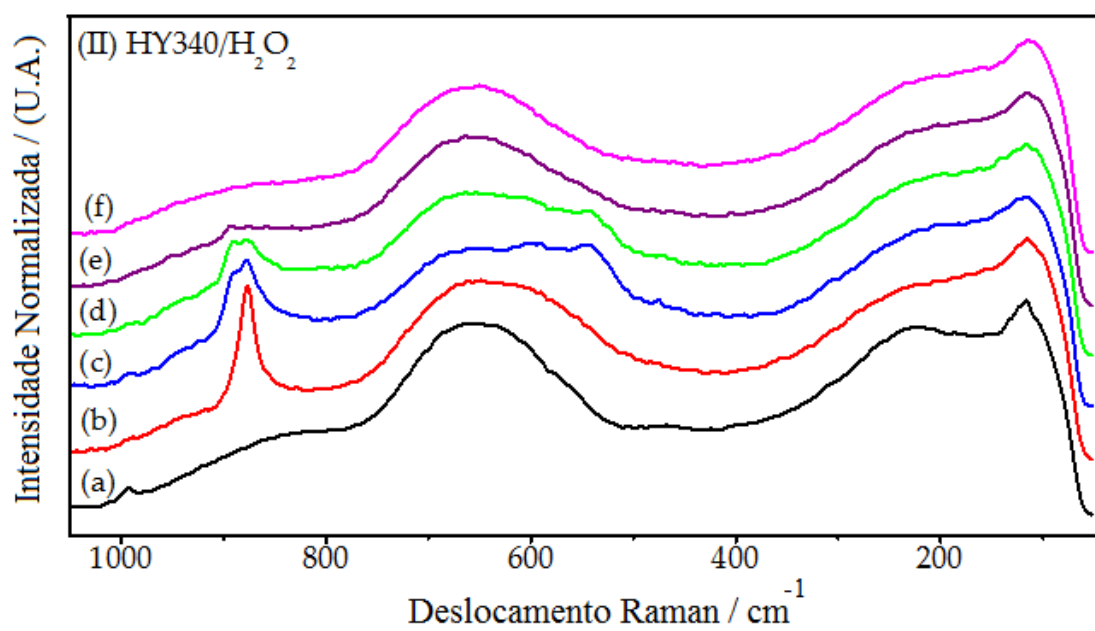
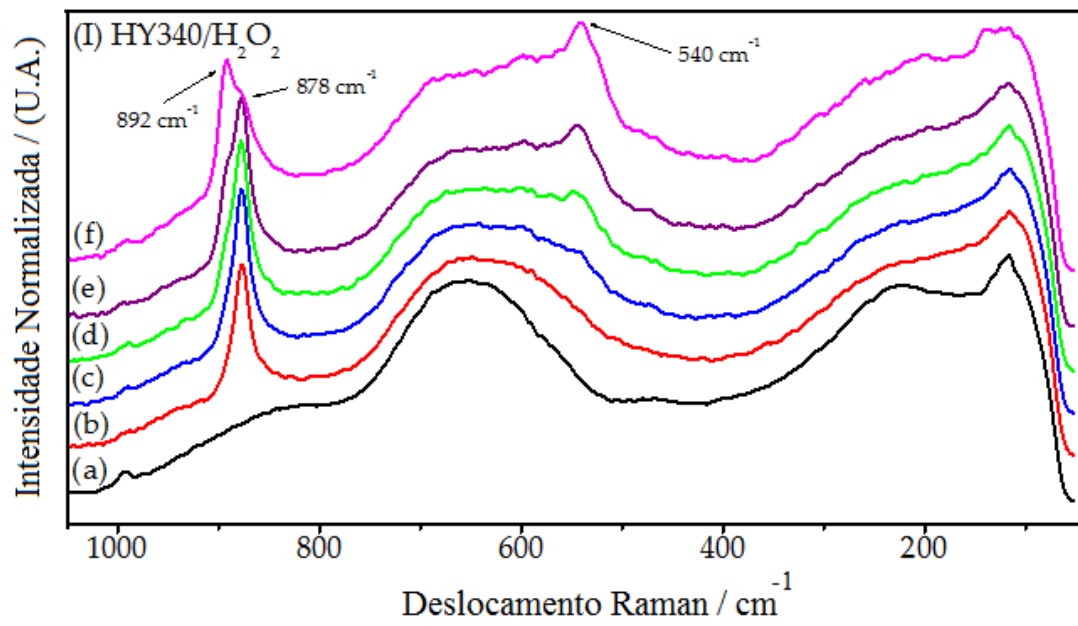
5.1.3 Amostras derivadas de HY340: Comparação entre os espectros Raman antes e após a adição de H_2O_2

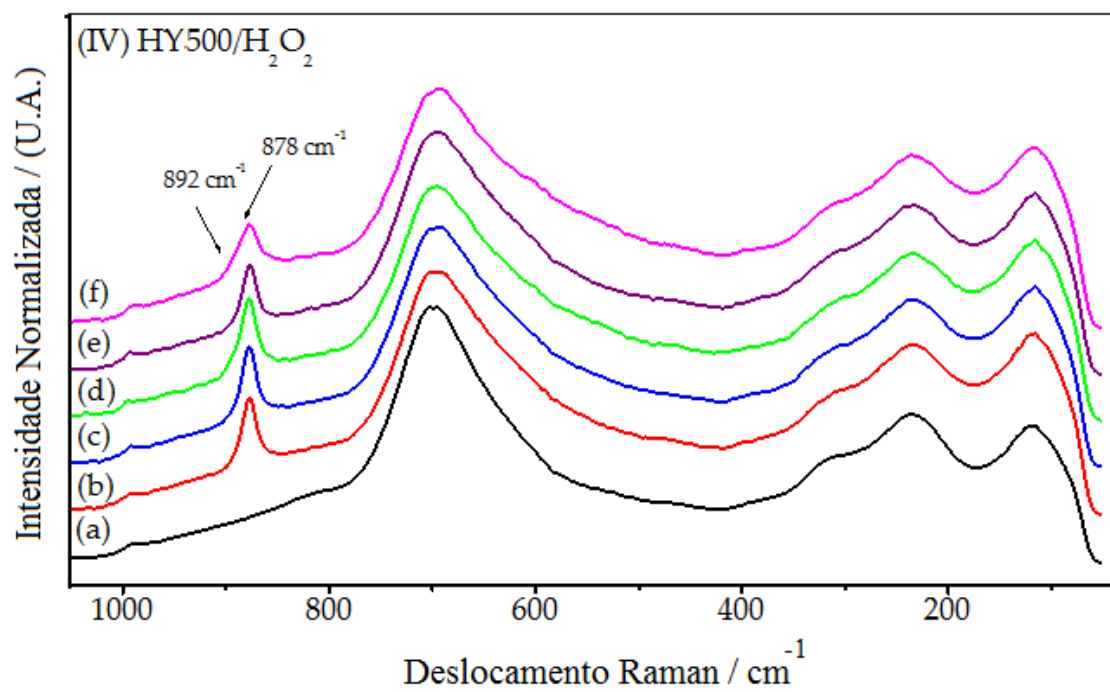
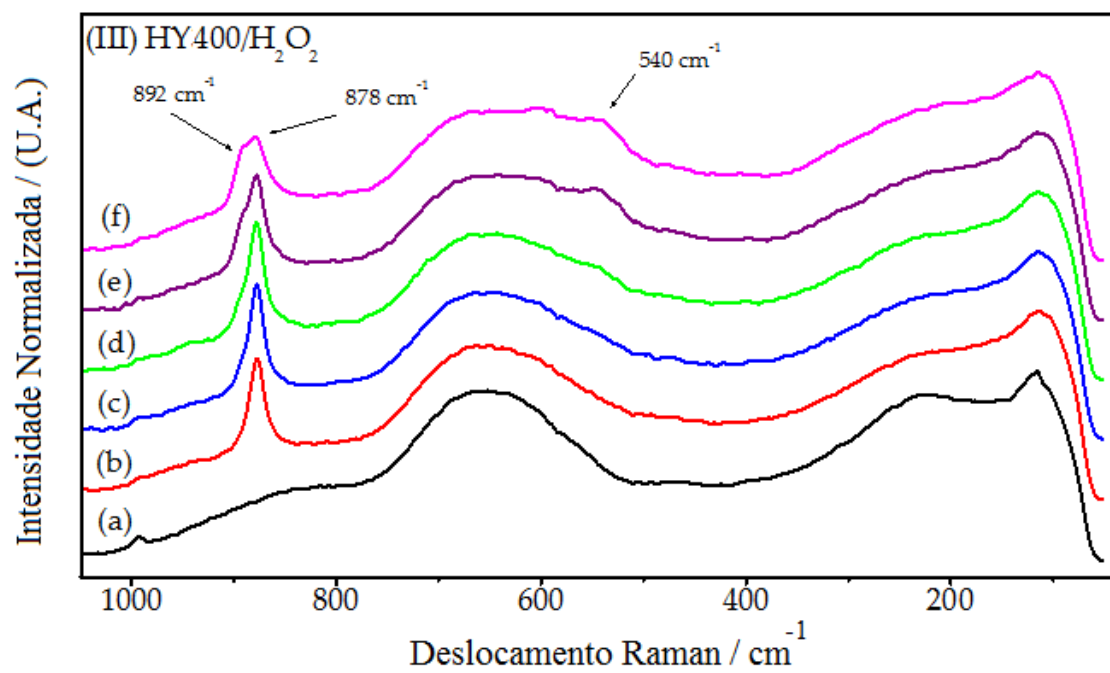
Os resultados obtidos para análise *in situ* no estudo por espectroscopia Raman, tanto para a amostra HY400 não tratada (Figura 36 (III (a))) quando após tratamento com peróxido de hidrogênio (Figura 36 (III (b))), mostram uma redução inicial da intensidade do sinal em 878 cm^{-1} quando comparado com a amostra do HY340 no mesmo período de tempo de análise (Figura 36 (I (b))). No decorrer do experimento,

pode ser observado que, de maneira semelhante ao resultado obtido para HY340, ocorre o aparecimento de um segundo sinal a 892 cm^{-1} , referente ao sistema di- η^2 -peroxo (Figura 36 (III (c-e))). Entretanto, neste caso, em nenhum momento a intensidade da absorção a 892 cm^{-1} ultrapassa a intensidade do sinal em 878 cm^{-1} , diferentemente do comportamento observado para HY340 (Figura 36 (I (f))). Além disso, ambos os sinais a 878 e 892 cm^{-1} (Figura 36 (III (f))) apresentam a sua intensidade diminuída quando comparados aos resultados obtidos no estudo em menor intervalo de tempo de análise (Figura 36 (III (d))). Observações semelhantes podem ser aplicadas aos sinais a 540 e 590 cm^{-1} (Figura 36 (III (b-f))).

Já os resultados observados para a amostra HY400 são provavelmente consequência do estado de cristalinidade no qual se encontra esta amostra, sendo que a temperatura de tratamento a qual foi submetida, ou seja $400\text{ }^\circ\text{C}$, possivelmente coincide com o início da transição de fase do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ para a fase $TT\text{-Nb}_2\text{O}_5$. Para os catalisadores HY340 e HY400 foi possível observar a presença dos sistemas η^2 -peroxo e di- η^2 -peroxo associados aos sítios NbO_7 e NbO_8 , que são caracterizados pelo sinal a 878 e 892 cm^{-1} . No transcorrer da análise, a diferença de intensidade entre os sinais nos espectros Raman para os catalisadores HY340 e HY400 (Figura 36 (I (e-f)) e (II (e-f))), com um sinal mais intenso a 892 cm^{-1} para HY340 quando comparado a HY400 (Figura 36 (III (e-f))), indica que um número menor de sítios do tipo NbO_8 está presente no HY400. Como já dito acima, isso pode ser consequência da menor quantidade de sistemas di- η^2 -peroxo quando o catalisador é tratado a uma temperatura mais alta, quando então apresenta uma maior cristalinidade.

Outro fator que também sugere uma menor quantidade de sítios do tipo NbO_7 e NbO_8 , é a rápida eliminação desses sinais durante o experimento *in situ*.





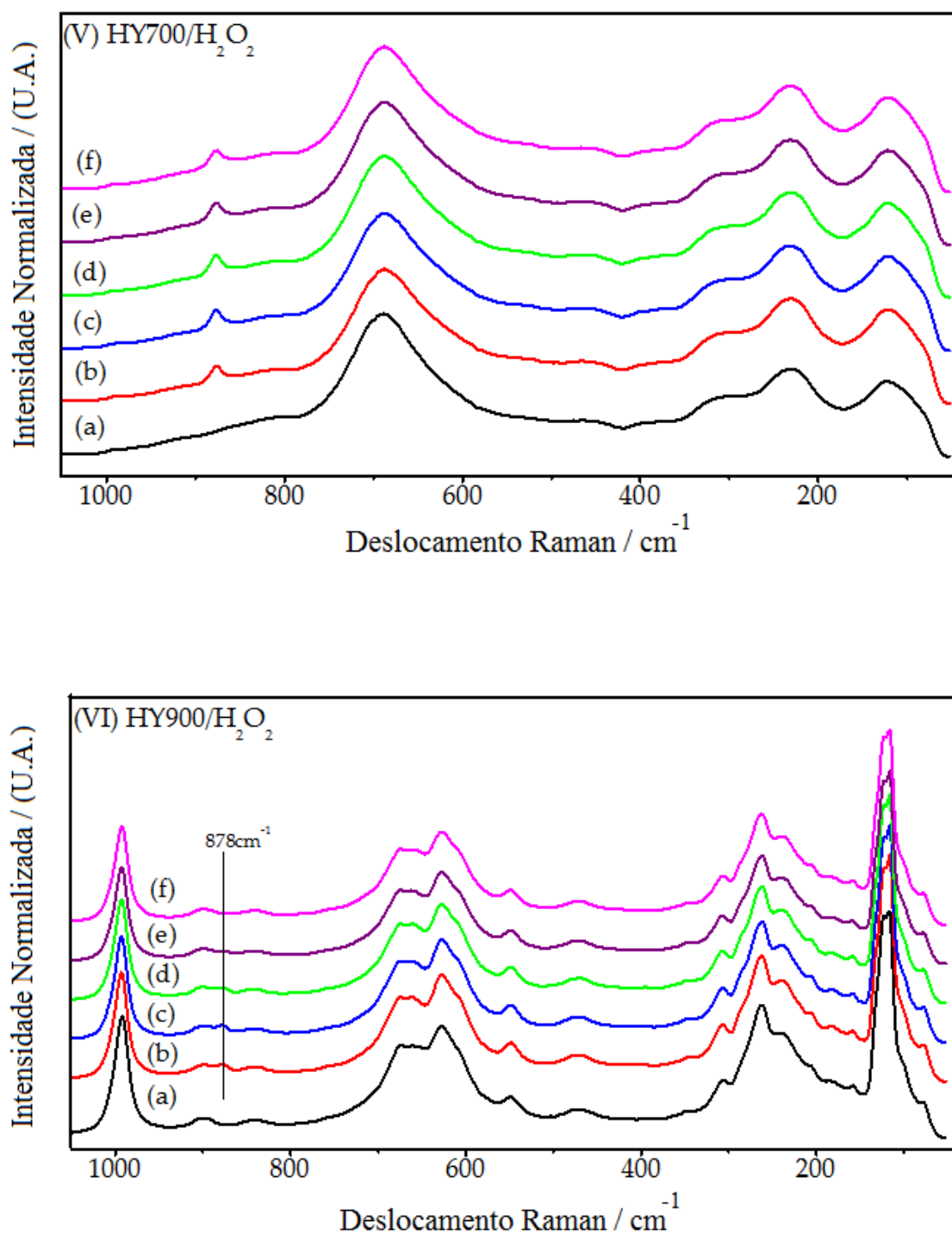


Figura 36. Espectros Raman *in situ* antes do tratamento com H₂O₂: (I (a)) e (II (a)) HY340; (III (a)) HY400; (IV (a)) HY500; (V (a)) HY700; e (VI (a)) HY900. Após a adição de peróxido de hidrogênio: (I (b–f)): HY340/H₂O₂, tomados após intervalos de tempo de 1 min entre os espectros; (II (b–f)): HY340/H₂O₂, tomados após 4 h de intervalo a 60 °C; (III (b–f)) HY400/H₂O₂; (IV (b–f)) HY500/H₂O₂; (V (b–f)) HY700/H₂O₂; e (VI (b–f)) HY900/H₂O₂, todos tomados após intervalos de 1 min.

Após o tratamento com peróxido de hidrogênio, o catalisador HY500 (Figura 36 (IV (a))), mostrou uma maior redução na intensidade relativa do sinal em 878 cm^{-1} (Figura 36 (IV (b))), quando comparado com HY340 e HY400 (Figura 36 (II (b)) e (III (b))), não tendo sido possível observar mudanças significativas na região de 892 cm^{-1} (Figura 36 (IV (c-e))). A menor relação observada entre as bandas em 892 e 878 cm^{-1} (Figura 36 (IV (c-f))), comparado com os catalisadores HY340 e HY400 (Figura 36 (I (b-f)) e (III (b-f))), é um indicativo claro da pequena quantidade de defeitos do tipo NbO_7 e, principalmente NbO_8 , sobre a superfície de HY500. Isso pode ser consequência de uma cristalinidade ainda maior para HY500, que deve conter uma maior proporção de sistemas NbO_6 em sua superfície.

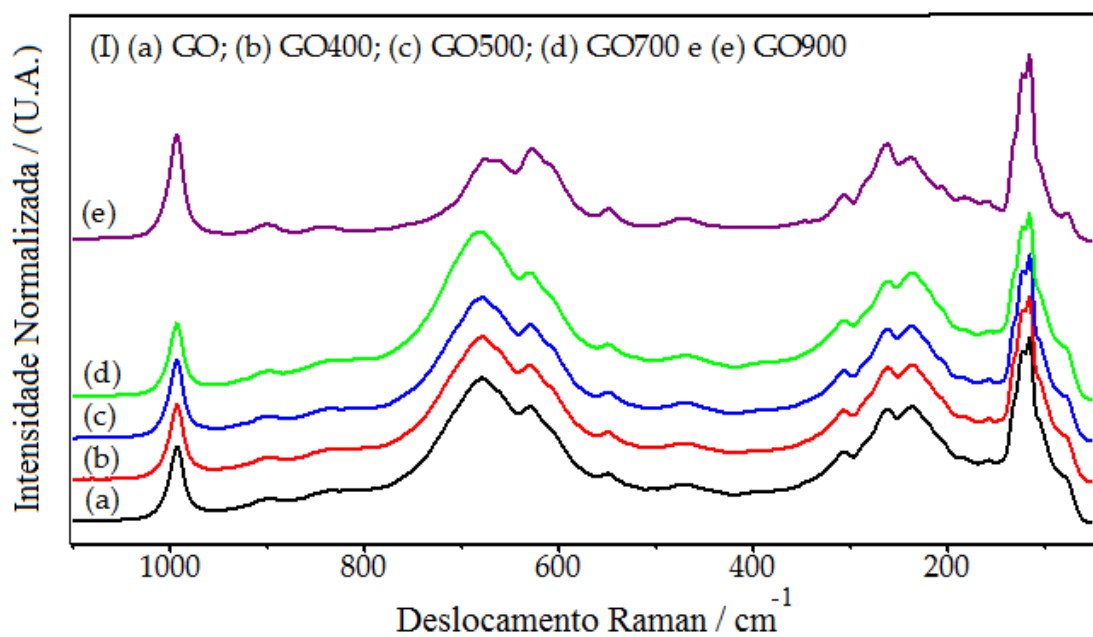
Por outro lado, os estudos com HY700 não tratado revelam um espectro Raman consistente com uma fase mais cristalina do que $T\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (Figura 36 (V (a))). Esse catalisador (HY700), quando tratado com H_2O_2 , mostra a formação de um único sinal em 878 cm^{-1} (Figura 36 (V (b-f))) o que é uma indicação clara da presença apenas de η^2 -peroxo. Nesse caso, os sítios ativos podem estar associados principalmente à existência de sistemas do tipo NbO_6 e NbO_7 na superfície do HY700.

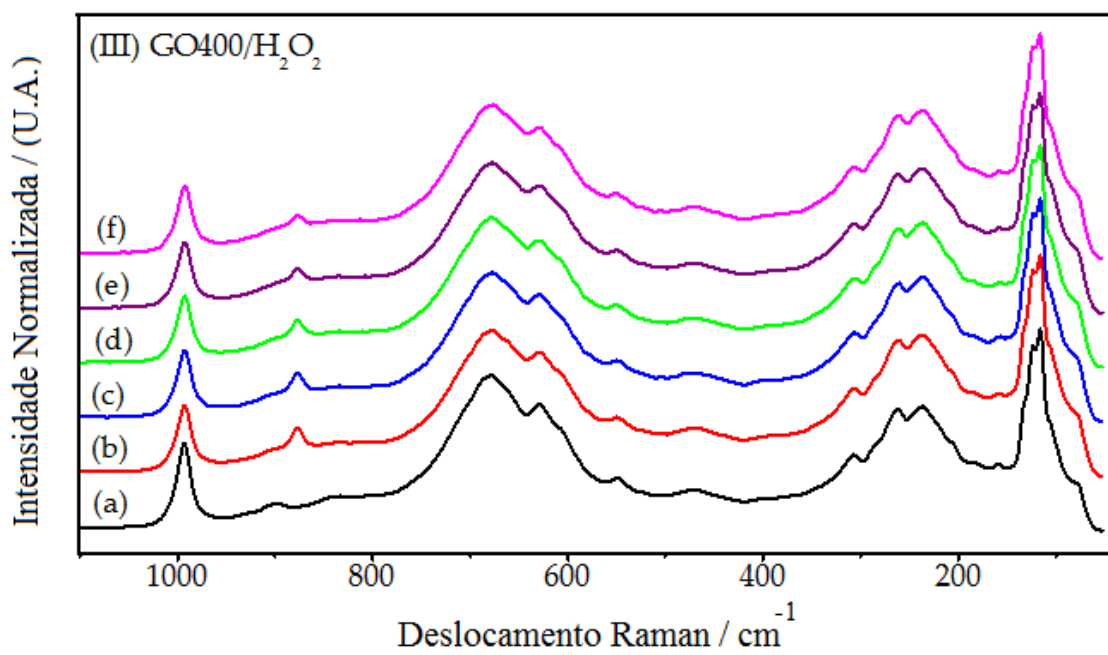
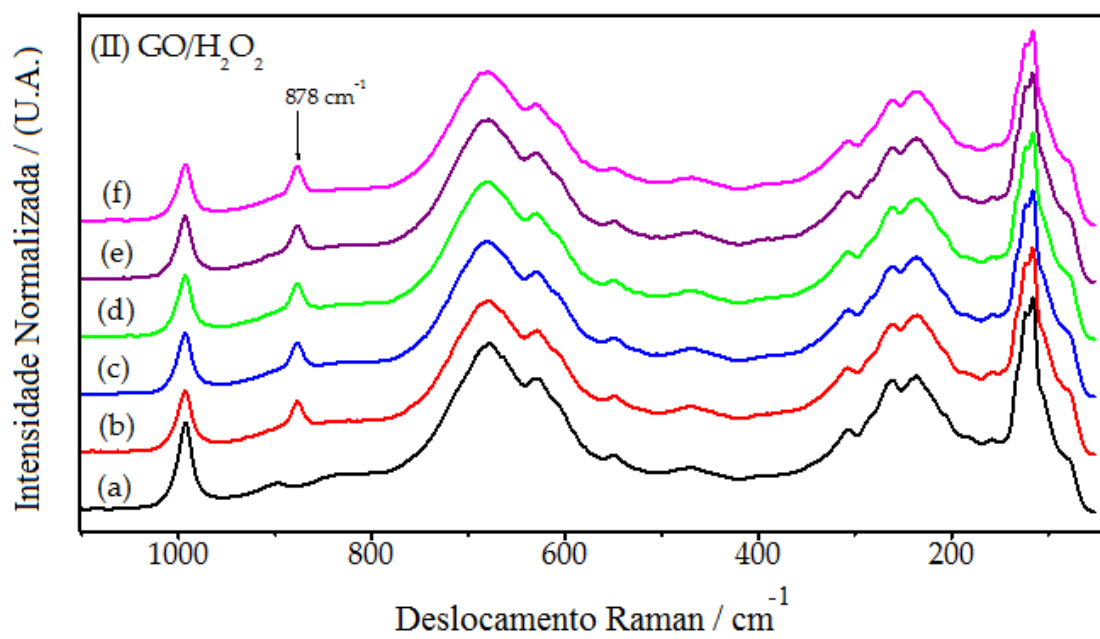
Finalmente, os espectros Raman para o HY900 não tratado mostraram um espectro muito característico de fase $H\text{-Nb}_2\text{O}_5$, com sinais em $993, 900, 840, 670$ e 630 cm^{-1} (Figura 36 (VI (a))). Após o tratamento de HY900 com peróxido de hidrogênio (Figura 36 (VI (b))), pôde ser observado um sinal residual em 878 cm^{-1} , referente ao sistema η^2 -peroxo, indicando um número pequeno de defeitos relacionados ao sistema NbO_7 que ainda podem estar presentes na superfície do catalisador. Em paralelo, pode-se sugerir a presença de sistemas octaedros do tipo NbO_6 contendo em sua estrutura átomos de Nb ligados a dois grupos hidroxila. Em nenhum dos experimentos (Figura 36 (VI (c-f))) observou-se a presença de um sinal em 892 cm^{-1} , indicativo de alta cristalinidade, e possivelmente a ausência por completo de sistemas do tipo NbO_8 .

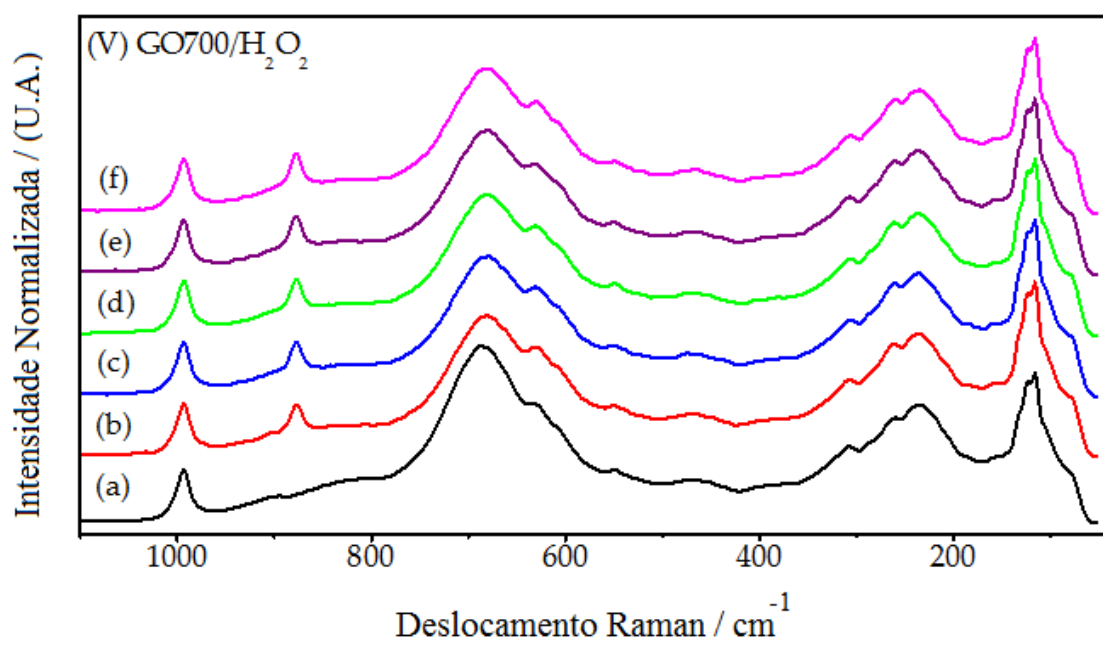
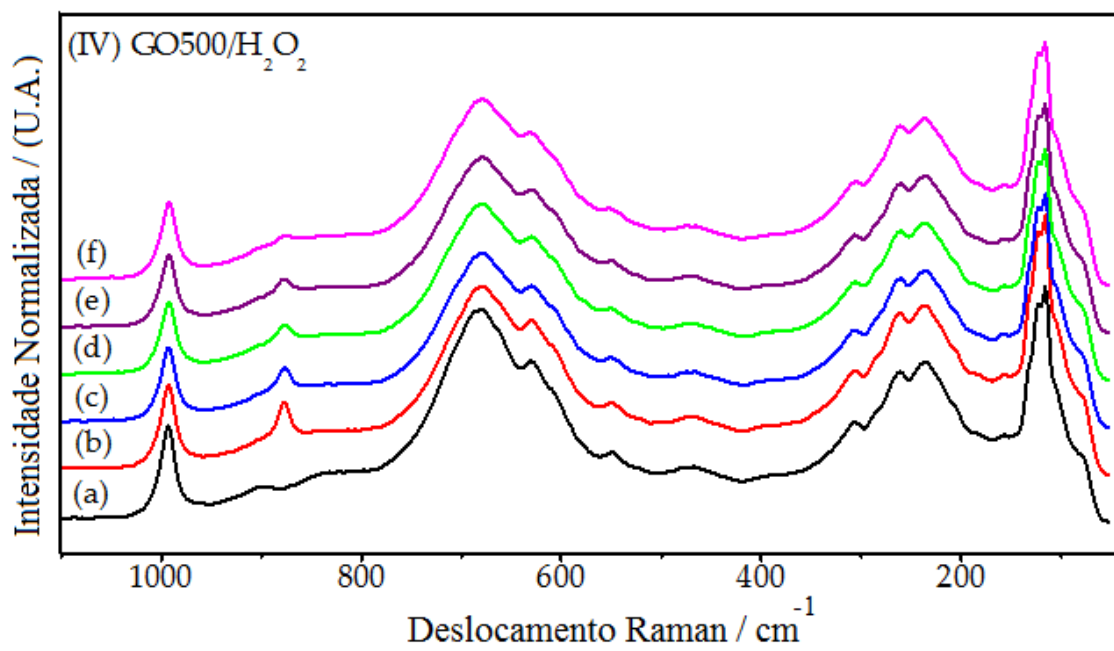
Em geral, a pequena mudança nas outras regiões do espectro Raman na região compreendida entre 50 a 450 cm^{-1} (Figura 36 (I-VI)) indica que a interação dos catalisadores com H_2O_2 ocorre especificamente nos defeitos associados aos sistemas NbO_7 e NbO_8 . É importante notar que para HY900 a intensidade do sinal em 993 cm^{-1} , referente ao sistema oxo ($\text{Nb}=\text{O}$), permaneceu constante, sugerindo a sua estabilidade mesmo após a adição de peróxido de hidrogênio. A região compreendida entre 50 a 450 cm^{-1} , característica da flexão angular do grupo O-Nb-O , não é muito informativa sobre as mudanças estruturais que ocorrem na superfície do Nb_2O_5 .^{134,137}

5.1.4 GO antes da adição de H₂O₂

Estudos por espectroscopia Raman para θ -Nb₂O₅ Grau Ótico (GO) (Figura 37 (I (a))), após o tratamento térmico realizado a 400 °C (GO400), 500 °C (GO500), 700 °C (GO700) e 900 °C (GO900) (Figura 37 (I (b–e))), indicam uma pequena diferença na cristalinidade para GO900 em relação às demais amostras estudadas, como pode ser visto nos espectros da Figura 37 (I (b–d)). Essas amostras apresentaram o mesmo perfil quando comparadas com o catalisador GO (Figura 37 (I (a))), ou seja, sinais em 993, 670 e 630 cm⁻¹, característicos da fase cristalina *H*-Nb₂O₅. Para o catalisador GO900 (Figura 37 (I (e))), podem ser observados, além dos sinais em 993, 670 e 630 cm⁻¹, um sinal em 840 cm⁻¹ para a vibração coaxial do grupo Nb–O–Nb, além do sinal de estiramento simétrico em 900 cm⁻¹ para o sistema Nb=O, sugerindo que o catalisador GO900 apresenta um espectro típico da fase *H*-Nb₂O₅.^{134,137}







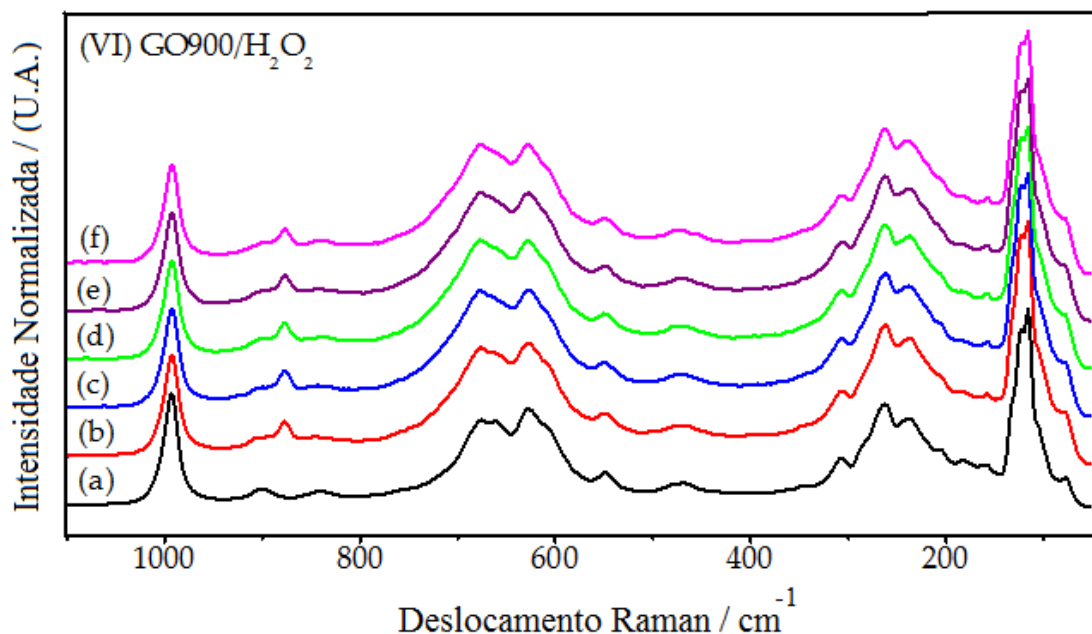


Figura 37. (I) Espectros Raman para os catalisadores GO tratados a diferentes temperaturas, antes da adição de peróxido de hidrogênio (não tratado, 400 °C, 500 °C, 700 °C e 900 °C): (a) GO; (b) GO400; (c) GO500; (d) GO700; e (e) GO900. Espectros Raman *in situ* para os catalisadores GO antes da adição de peróxido de hidrogênio (II (a)) GO; (III (a)) GO400; (IV (a)) GO500; (V (a)) GO700; e (VI (a)) GO900; e após a adição de peróxido de hidrogênio: (II (b–f)) GO; (III (b–f)) GO400; (IV (b–f)) GO500; (V (b–f)) GO700; e (VI (b–f)) GO900 em intervalos de tempo de 1 min entre as varreduras, para um total de 32 varreduras.

5.1.5 Amostras de GO: Após a adição de H_2O_2

Após o tratamento com peróxido de hidrogênio, os espectros Raman para GO, GO400, GO500 e GO700 (Figura 37 (II–V)) mostram o surgimento de um único sinal em 878 cm^{-1} , que pode ser atribuído ao sistema η^2 -peroxo, sugerindo que esses catalisadores apresentam estruturas muito semelhantes (Figura 37 (II–V)). Esse efeito indica também que a quantidade de defeitos relacionados aos sistemas NbO_6 e NbO_7 é a mesma em todos os casos. A ausência do sinal em 892 cm^{-1} permite descartar a existência da espécie NbO_8 na superfície desses catalisadores. A análise global desses resultados indica que o tratamento térmico ao qual GO foi submetido (400, 500 e 700 °C) não promoveu a alteração na estrutura desses sistemas, indicando que o modo de preparo do GO passa por uma etapa térmica com temperatura superior a 700 °C,

levando a uma alta cristalinidade (Figura 37 (II–V)). É interessante ressaltar que nas demais regiões dos espectros Raman para as amostras GO, GO400, GO500, GO700, ou seja, para os sinais em 993, 670 e 630 cm^{-1} (Figura 37 (II–VI)), não foram observadas mudanças significativas provocadas pelo tratamento com o H_2O_2 , indicando que a interação entre esses catalisadores com H_2O_2 ocorre sobre os defeitos relacionados aos sistemas NbO_6 e NbO_7 , responsáveis pela presença de no mínimo dois grupos hidroxila ligados ao mesmo átomo de Nb.

5.1.6 Amostras de GO900: Antes e após a adição de H_2O_2

Os resultados para o catalisador GO900 não tratado (Figura 37 (VI (a))) e tratado com peróxido de hidrogênio (Figura 37 (VI (b–f))) mostram a presença de um sinal em 878 cm^{-1} de menor intensidade quando comparado aos catalisadores GO, GO400, GO500 e GO700 (Figura 37 (II–V)), indicando uma redução na quantidade de sistemas NbO_7 em sua superfície. Isso sugere que a temperatura de tratamento térmico de 900 $^\circ\text{C}$, à qual a amostra foi submetida, promove mudanças na estrutura do catalisador GO, o que indica que na sua forma de preparo foi utilizada temperatura inferior a 900 $^\circ\text{C}$.

Assim, como visto anteriormente para os catalisadores GO, GO400, GO500 e GO700, a manutenção dos sinais em 993, 900, 840, 670 e 630 cm^{-1} para GO900 antes e após o tratamento com H_2O_2 , indica que a interação do H_2O_2 sobre a superfície do GO900 ocorre com a participação dos sistemas NbO_6 e NbO_7 , que possuem em sua estrutura dois grupos hidroxila ligados ao mesmo átomo de Nb.

Uma comparação entre os espectros Raman para os catalisadores HY900 (Figura 36 (VI)) e GO900 (Figura 37 (VI)) mostra que a intensidade do sinal em 878 cm^{-1} é maior para GO900, indicando um maior número de defeitos para este sistema. No entanto, comparando-se os espectros para HY900 e GO900 (Figura 36 (VI (a))) e 37 (VI (a))), é possível constatar que ambos os catalisadores apresentam uma estrutura muito semelhante, correspondente à fase $H\text{-Nb}_2\text{O}_5$, com sinais em 993, 900, 840, 670 e 630 cm^{-1} , que possivelmente contém em sua estrutura somente sistemas NbO_4 e NbO_6 . Nesse caso, mesmo uma fase caracterizada como sendo $H\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (Figura 36 (VI (a))) e Figura 37 (VI (a))) pode conter em sua superfície defeitos estruturais correlacionados com a presença de grupos hidroxila característicos de sítios ácidos de Brønsted. Se considerarmos que na fase $H\text{-Nb}_2\text{O}_5$ somente estão presentes os sistemas NbO_4 e NbO_6 , sendo que o primeiro (NbO_4) não participa da interação com H_2O_2 para a formação dos

sistemas η^2 -peroxo, torna-se necessário então que NbO_6 contenha defeitos com no mínimo dois grupos hidroxila ligados ao mesmo átomo de nióbio, os quais serão responsáveis pela formação do sistema η^2 -peroxo.

5.1.7 Amostras de UP: Antes da adição de H_2O_2

Espectros Raman para Nb_2O_5 Ultra Puro (UP) e após o tratamento térmico a 400 °C (UP400), 500 °C (UP500), 700 °C (UP700) e 900 °C (UP900) (Figura 38 (I (a-e))) indicam que não ocorreram mudanças estruturais nessas amostras provocadas pelo tratamento térmico, bem como nas intensidades relativas entre as bandas em 993, 900, 840, 690 e 640 cm^{-1} , características de uma fase $H\text{-Nb}_2\text{O}_5$, quando comparadas com a amostra UP (sem tratamento térmico) (Figura 38 (I (a))).^{134,137}

5.1.8 Amostras de UP: Após a adição de H_2O_2

Da mesma forma que para os catalisadores não tratados (Figura 38 (I)), os espectros Raman para os catalisadores UP, UP400, UP500, UP700 e UP900 após o tratamento com peróxido de hidrogênio (Figura 38 (II (a-e))) não apresentaram nenhuma mudança. Após tratamento com H_2O_2 não foi possível observar o aparecimento de sinais em 878 e 892 cm^{-1} , o que indica claramente a ausência de defeitos estruturais correlacionado a sistemas NbO_7 e NbO_8 , bem como de algum NbO_6 que possa conter dois grupos hidroxila ligados ao mesmo átomo de nióbio, o que não permite a formação de um sistema η^2 -peroxo em sua superfície (Figura 38 (II (a-e))).

Os estudos por espectroscopia Raman deixaram claro que o catalisador UP apresenta uma elevada cristalinidade e baixa quantidade de defeitos correlacionados com a presença de grupos hidroxila em sua superfície. Esse fato provavelmente é resultado do tratamento térmico, indicando que este composto foi inicialmente produzido em temperatura igual ou superior a 900 °C, e que seu elevado grau de pureza (“cristalinidade”) diminui a quantidade de sistemas relacionados à presença de grupos hidroxila superficiais.

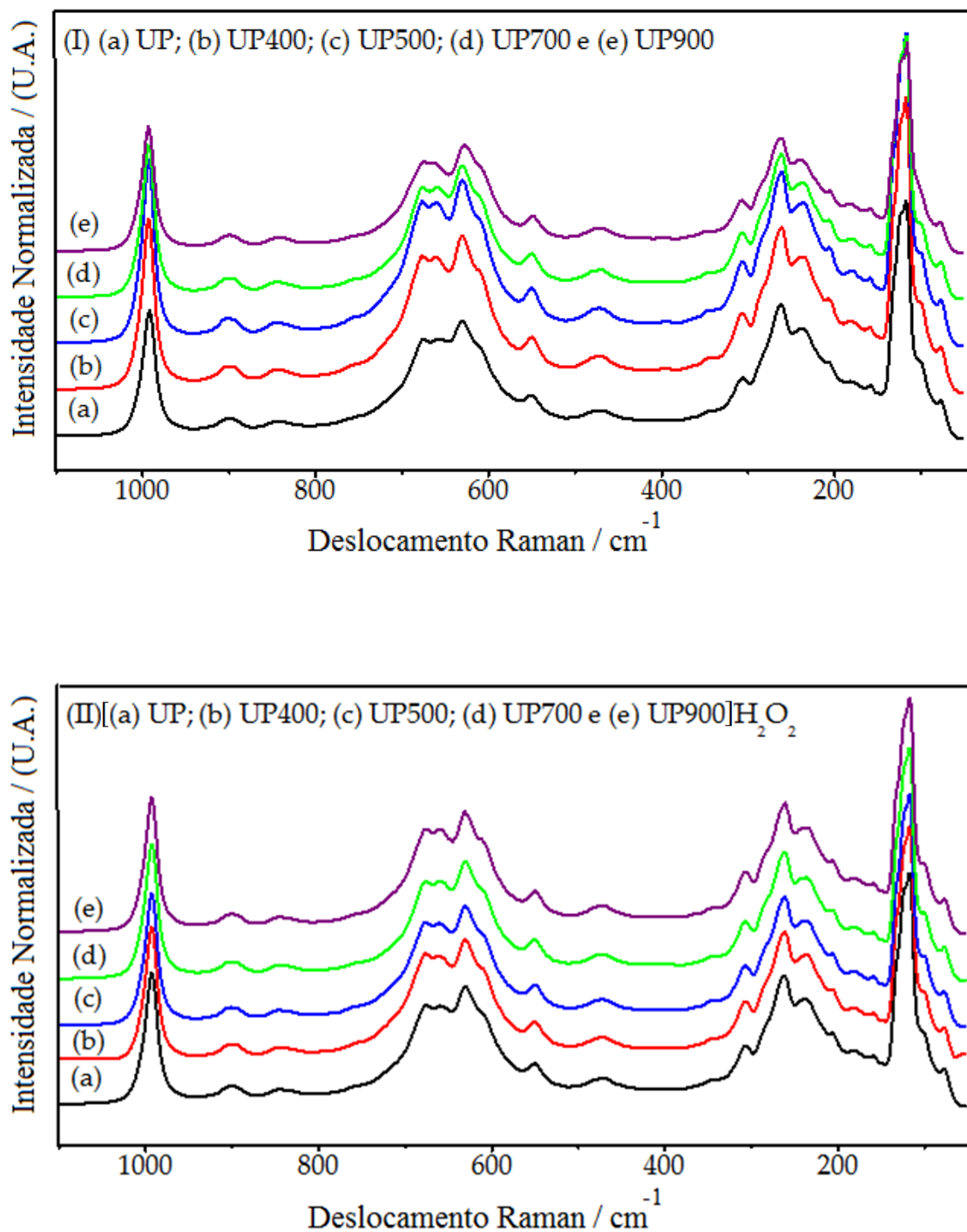


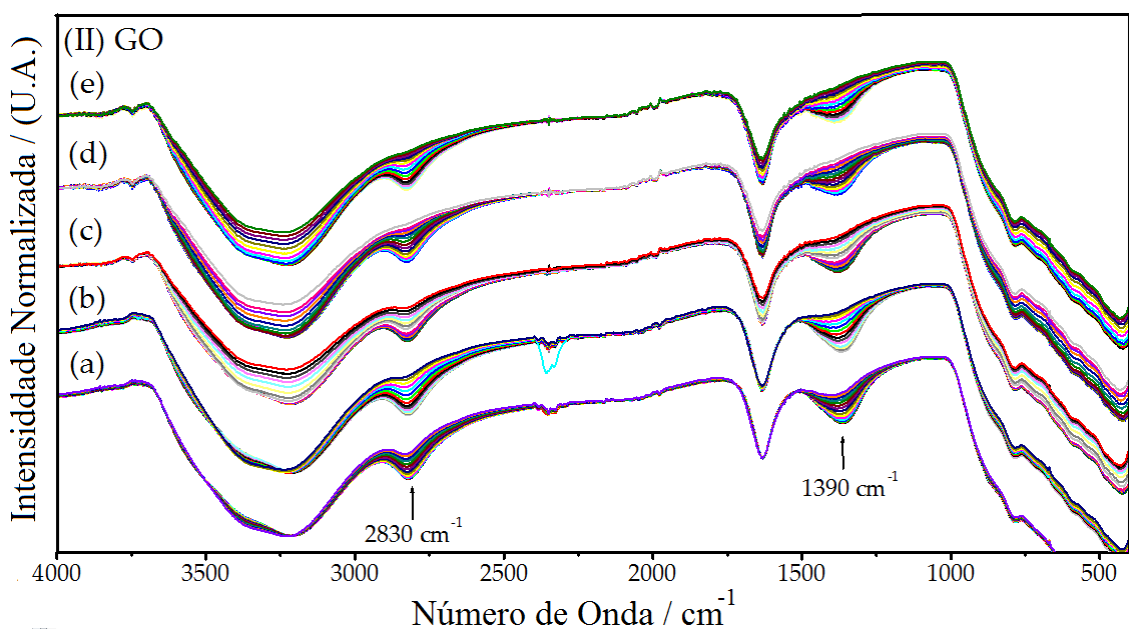
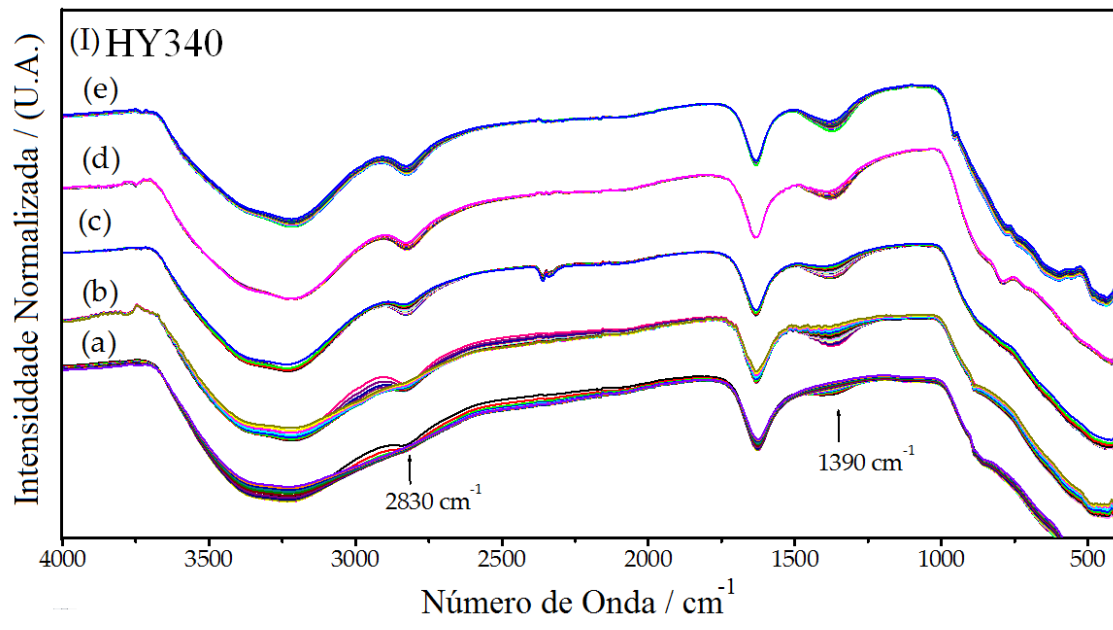
Figura 38. (I) Espectros Raman para os catalisadores: (I (a)) UP; (I (b)) UP400; (I (c)) UP500; (I (d)) UP700; e (I (e)) UP900. (II). Espectros Raman *in situ* para os catalisadores UP tratados por adição de peróxido de hidrogênio: (II (a)) UP; (II (b)) UP400; (II (c)) UP500; (II (d)) UP700; e (II (e)) UP900.

5.2 Estudos espectroscópicos na região do infravermelho – FTIR–ATR – para os catalisadores HY340, GO, UP e seus derivados tratados nas temperaturas de 400, 500, 700 e 900 °C

5.2.1 Amostras de HY340: Após a adição de H₂O₂

Nos estudos na região do infravermelho *in situ* (FTIR–ATR) para HY340 e seus derivados HY400, HY500, HY700 e HY900 (Figura 39 (I (a–e))), após o tratamento com H₂O₂ foi possível se observar a presença de sinais em 2839 e 1390 cm⁻¹, atribuídos, respectivamente, ao estiramento e deformação angular da ligação O–H do grupo hidroperóxido adsorvido em sua superfície.²³⁹ Esses sinais apresentam uma diminuição significativa em sua intensidade com o tempo de análise, bem como com a temperatura de tratamento (400 a 900 °C) a que os catalisadores foram submetidos. Para HY340, HY400 e HY500 pode-se observar um comportamento constante para o perfil de decomposição do H₂O₂ (2839 e 1390 cm⁻¹), com a intensidade do sinal diminuindo rapidamente ao longo do experimento, enquanto que para os catalisadores HY700 e HY900 esses mesmos sinais (2839 e 1390 cm⁻¹) apresentam uma diminuição muito menor em sua intensidade.

Esse comportamento em relação à persistência dos sinais em 2839 e 1390 cm⁻¹ durante a realização da análise *in situ* indica que os catalisadores HY340, HY400 e HY500, caracterizados por apresentar um maior número de sistemas do tipo NbO₇ e NbO₈ quando comparados a HY700 e HY900, promovem a decomposição do H₂O₂ com maior velocidade, (Ítems 5.1.2 e 5.1.3). Esses resultados indicam que a decomposição do H₂O₂ adsorvido sobre a superfície dos catalisadores estudados (Figura 39 (I)) é favorecida pela formação de sistemas do tipo η²-peroxo e di-η²-peroxo sobre a superfície do HY340, HY400 e HY500, diferentemente de HY700 e HY900 que apresentam uma capacidade reduzida de formar os sistemas η². Uma análise mais minuciosa do conjunto de catalisadores HY340, HY400 e HY500 também revela que a velocidade de decomposição do H₂O₂ diminui na sequência HY340 > HY400 > HY500, como consequência da redução paulatina dos sistemas NbO₇ e NbO₈ responsáveis pela formação do peroxo tipo η², como observado nos experimentos de espectroscopia Raman (Figura 36 (I, III e IV)).



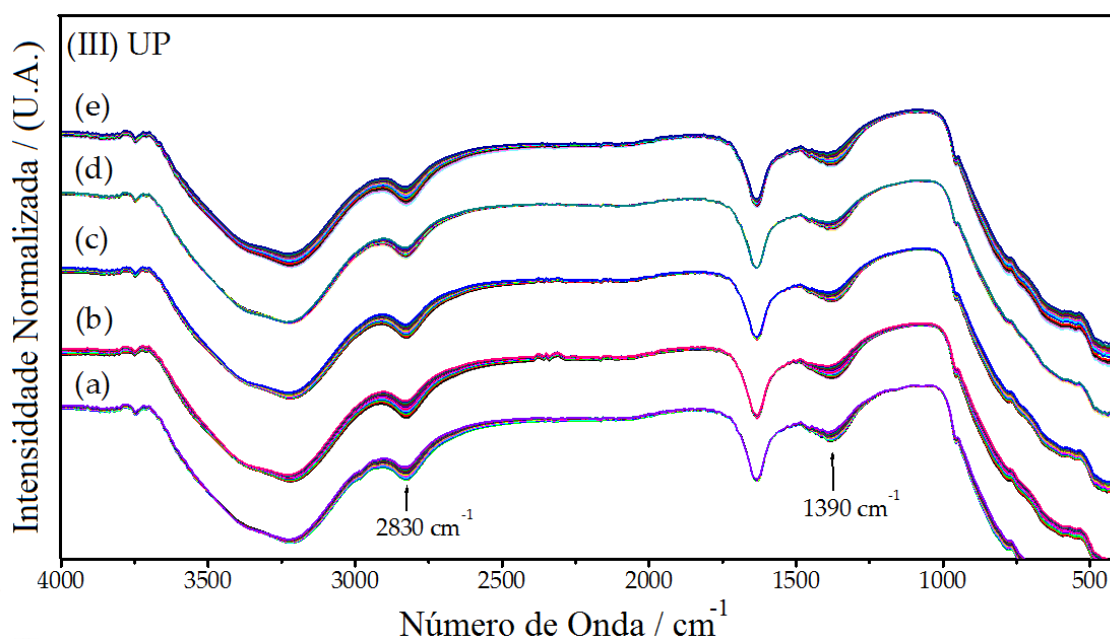


Figura 39. Espectros de FTIR–ATR *in situ* para os catalisadores tratados por adição de peróxido de hidrogênio, registrados com intervalos de 1 min, com 32 varreduras e total de 18 análises por amostra: (I) (a) HY340; (b) HY400; (c) HY500; (d) HY700; e (e) HY900. (II) (a) GO; (b) GO400; (c) GO500; (d) GO700; e (e) GO900. (III) (a) UP; (b) UP400; (c) UP500; (d) UP700; e (e) UP900.

5.2.2 Amostras de GO: Após a adição de H₂O₂

Os espectros na reação do infravermelho (FTIR–ATR) para Nb₂O₅ grau ótico, GO, e seus derivados GO400, GO500 e GO700 (Figura 39 (II (a–d))), quando tratados com peróxido de hidrogênio, indicam que a velocidade de decomposição do H₂O₂ (sinais em 2839 e 1390 cm⁻¹) adsorvido sobre a superfície desses catalisadores é muito semelhante àquela observada para HY340, HY400, HY500 e HY700. Pode-se concluir, então, que ambos os tipos de catalisador apresentam possivelmente a mesma quantidade de sistemas NbO₇ em sua estrutura, como observado pelos experimentos empregando espectroscopia Raman (Ítem 5.1.5), podendo assim promover uma rápida decomposição de H₂O₂ via formação do sistema η²-peroxo.

Ao analisar o perfil de decomposição do H₂O₂ sobre a superfície do GO900, podemos observar uma rápida decomposição de H₂O₂ via formação do sistema η²-peroxo, que apresenta uma cinética relativamente mais lenta (Figura 39 (II (e))), quando

comparada aos demais catalisadores estudados (Figura 39 (II (a–d))), pode-se atribuir este efeito a um menor número de sistemas NbO_7 presentes em sua estrutura, como demonstrado pelos estudos de espectroscopia Raman (Ítem 5.1.6).

Uma comparação entre os resultados obtidos para a decomposição do H_2O_2 adsorvido sobre os catalisadores HY900 e GO900, que apresentam um espectro Raman característico de fase $H\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (Figura 36 (VI (a)) e Figura 37 (VI (a)), respectivamente), foi possível constatar que HY900 (Figura 39 (I (e))) apresenta uma velocidade de decomposição do H_2O_2 menor que GO900 (Figura 39 (II (e))), indicando assim um menor número de sistemas NbO_7 que leva à formação de espécies do tipo η^2 -peroxo.

5.2.3 Amostras de UP: Após a adição de H_2O_2

Finalmente, os espectros na região do infravermelho para UP e seus derivados UP400, UP500, UP700 e UP900, quando tratados com peróxido de hidrogênio (Figura 39 (III (a–e))) mostraram resultados semelhantes. Assim, foi observada uma cinética mais lenta para o processo de diminuição dos sinais em 2830 e 1390 cm^{-1} , quando comparado com os catalisadores HY340 e GO (Figura 39 (I (a)) e (II (a))), respectivamente), o que pode estar associado à ausência de sistemas NbO_7 e NbO_8 , como indicado pelo estudo por espectroscopia Raman (Ítem 5.1.8).

De forma geral, os espectros de FTIR–ATR para os catalisadores HY340, GO e UP, bem como para os que sofreram tratamento térmico a 400 , 500 , 700 e 900 °C , indicam que a interação do peróxido de hidrogênio é extremamente sensível à presença de defeitos constitucionais decorrentes da presença de NbO_6 , NbO_7 e NbO_8 . Alguns catalisadores podem apresentar uma maior quantidade de sítios capazes de levar à formação do peroxometal do tipo η^2 , como no caso do HY340, HY400, HY500, GO, GO400, GO500, GO700, mostrando assim velocidade de decomposição do H_2O_2 acelerada. Por outro lado, aqueles que apresentam uma quantidade reduzida de defeitos superficiais levam a uma menor taxa de decomposição do H_2O_2 , como observado para o HY900, UP, UP400, UP500, UP700 e UP900, sendo o comportamento de GO900 intermediário entre os dois grupos.

É interessante notar que os resultados obtidos por espectroscopia Raman para o catalisador HY500, após o tratamento com peróxido de hidrogênio (Figura 36 (V (a–f))), indicam uma maior cristalinidade quando comparado a HY400 (Figura 36 (IV (a–f))). No entanto, os espectros de FTIR–ATR para HY500 tratado com peróxido de hidrogênio (Figura 39 (I (c))) demonstram um comportamento semelhante ao encontrado para o catalisador HY400 (Figura 39 (I (b))). Essa discrepância no comportamento desses catalisadores, verificada pela comparação entre ambos os experimentos, origina-se nos diferentes fenômenos físicos observados nos dois casos. Enquanto a espectroscopia Raman é sensível à detecção de modos vibracionais de ligações Nb–O, a espectroscopia FTIR–ATR é sensível a modos vibracionais de ligações OH. Assim, pode-se concluir que o catalisador HY500 tem, possivelmente, uma cristalinidade que se encontra entre HY400 e HY700, apresentando uma série de defeitos correlacionados aos grupos OH de superfície, os quais se assemelham aos encontrados para HY400. Por outro lado, considerando os sinais referentes aos sistemas η^2 -peroxo, HY500 tem mais semelhança com HY700, mostrando um único sinal a 878 cm^{-1} e com uma estrutura cristalina muito mais definida (Figura 36 (V (b–f))).

5.3 Espectroscopia UV–Visível

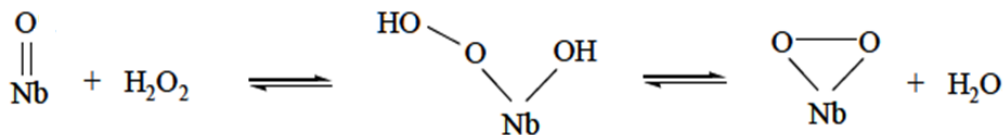
5.3.1 Amostras de HY340: Antes e após a adição de H_2O_2

O estudo dos catalisadores HY340, HY400, HY500, HY700 e HY900 por espectroscopia na região do Ultravioleta–visível em modo de reflectância difusa (UV–Vis), na região entre 200 a 600 nm (Figura 40 (I (a–e))), indica que o aumento da temperatura de tratamento (400 a 900 °C) leva a um deslocamento batocrômico de até 25 nm na banda de absorção com máximo a cerca de 290 nm para HY340 (Figura 40 (I (a))). Isso pode ser interpretado como consequência da redução da área específica desses catalisadores com o aumento da temperatura de calcinação, o que leva ao aumento da densidade superficial dos sistemas NbO_4 , como observado para HY900 (Figura 40 (I (e))). Esse sistema, quando estudado por espectroscopia Raman

caracterizou-se por apresentar um sinal bem definido em 993 cm^{-1} , referente ao estiramento assimétrico da ligação Nb=O do sistema oxo (Figura 35 (e))^{153,223}.

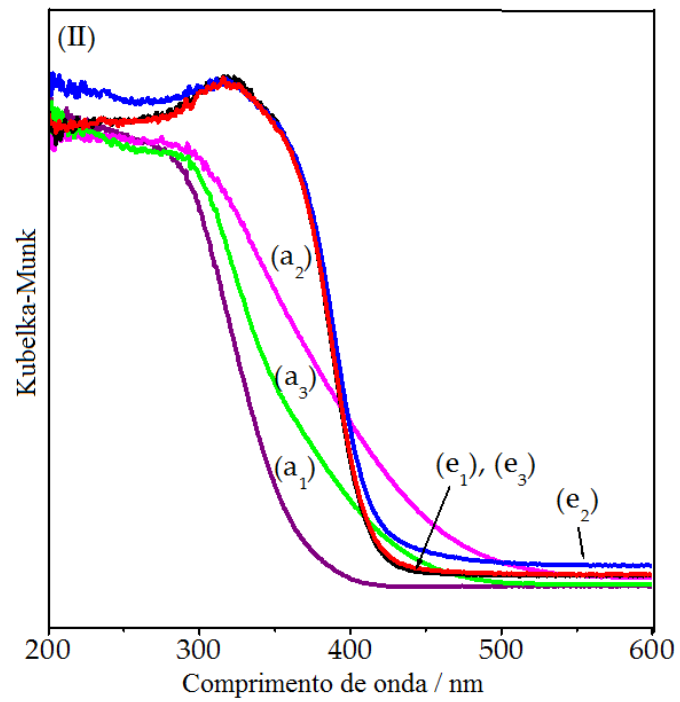
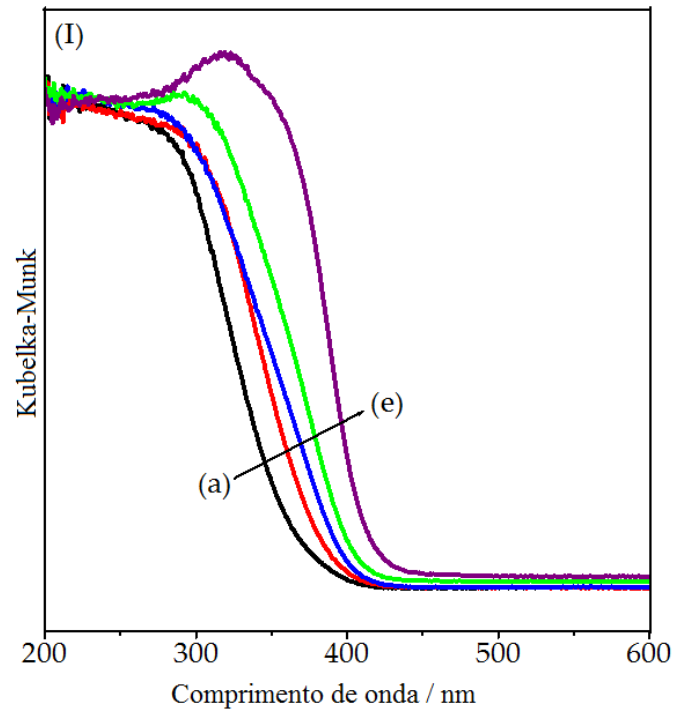
Para os catalisadores HY340 e HY900, após o tratamento com H_2O_2 (Figura 40 (II)), foi possível observar um deslocamento batocrômico na região entre 400 a 500 nm (Figura 40 (II)), o qual foi mais pronunciado para HY340 do que para HY900. Nos espectros UV-Vis para HY340 (Figura 40 (II (a1-a3))) pode ser observado que o máximo de deslocamento batocrômico ocorre imediatamente após o tratamento com H_2O_2 (Figura 40 (II (a2))), sendo que este efeito é reduzido quando HY340/ H_2O_2 é submetido a um tratamento térmico a $60\text{ }^\circ\text{C}$, por um período de 12 horas (Figura 40 (II (a3))). Ao se analisar os efeitos do tratamento com H_2O_2 para HY900 (Figura 40 (II (e1-e3))), pode-se verificar que as mudanças espectrais são bem reduzidas quando comparadas àquelas observadas para HY340. Assim, somente é possível observar uma pequena mudança para o espectro obtido imediatamente após o tratamento do HY900 com o H_2O_2 (Figura 40 (II (e2))), sendo que após o tratamento térmico por um período de 12 horas, a $60\text{ }^\circ\text{C}$, HY900/ H_2O_2 (Figura 40 (II (e3))) apresenta um espectro idêntico ao composto HY900 não tratado (Figura 40 (II (a1))). A diferença observada nos espectros na região do UV-Vis para os catalisadores HY340 e HY900, após o tratamento com H_2O_2 , indica que a maior quantidade relativa de sistemas NbO_7 e NbO_8 presentes na estrutura do HY340 acarreta um maior efeito batocrômico sobre o seu espectro de absorção. Esses sistemas permitem a formação de um sistema peroxometal do tipo η^2 , responsável direto pelo processo de absorção do HY340 em maiores comprimento de onda.

No caso do estudo por espectroscopia de UV-Vis para o HY900 em presença de H_2O_2 (Figura 40 (II (e1-e3))), o pequeno deslocamento batocrômico observado sugere a formação de um complexo de transferência de carga, que pode estar associado à formação de um peroxo metal do tipo η^2 . Nesse caso, a interação de H_2O_2 com a superfície do HY900 não deve ocorrer com os sistemas do tipo oxo (Nb=O), presentes nos poliedros NbO_4 . Caso isso fosse possível, deveria se esperar uma diminuição na quantidade de sistemas NbO_4 sobre a superfície do catalisador, o que deveria resultar em um deslocamento hipsocrômico para HY900/ H_2O_2 quando comparado a HY900 devido a formação do η^2 -peroxo em substituição ao sistema oxo (Esquema 29).



Esquema 29. Interação de H_2O_2 em sistemas NbO_4 sobre a superfície do catalisador.

Esses resultados indicam que o número de defeitos na superfície do óxido de nióbio correlacionados aos sistemas NbO_7 e NbO_8 , diminui com a temperatura, conforme observado pelas mudanças espectrais encontradas para HY340 (Figura 40 (II (a1-a2))) e HY900 (Figura 40 (II (e1-e2))).^{153,223} Em termos comparativos, os estudos por espectroscopia Raman para o HY900, antes e depois da adição de H_2O_2 (Figura 36 (VI)), mostram apenas uma pequena intensidade para o sinal a 878 cm^{-1} , atribuído ao sistema η^2 -peroxo, o que está de acordo com os efeitos observados nos espectros UV-Vis (Figura 40 (II)), onde HY340 apresenta uma coloração amarelo intenso, enquanto que HY900 torna-se apenas levemente amarelado após o tratamento com o H_2O_2 . Ambos resultados, Raman e UV-Vis, confirmam a possibilidade de formação de um complexo do tipo η^2 -peroxo em pequenas quantidades sobre a superfície de HY900, enquanto que para HY340 é possível a formação de sistemas η^2 -peroxo e di- η^2 -peroxo após o tratamento com peróxido de hidrogênio.



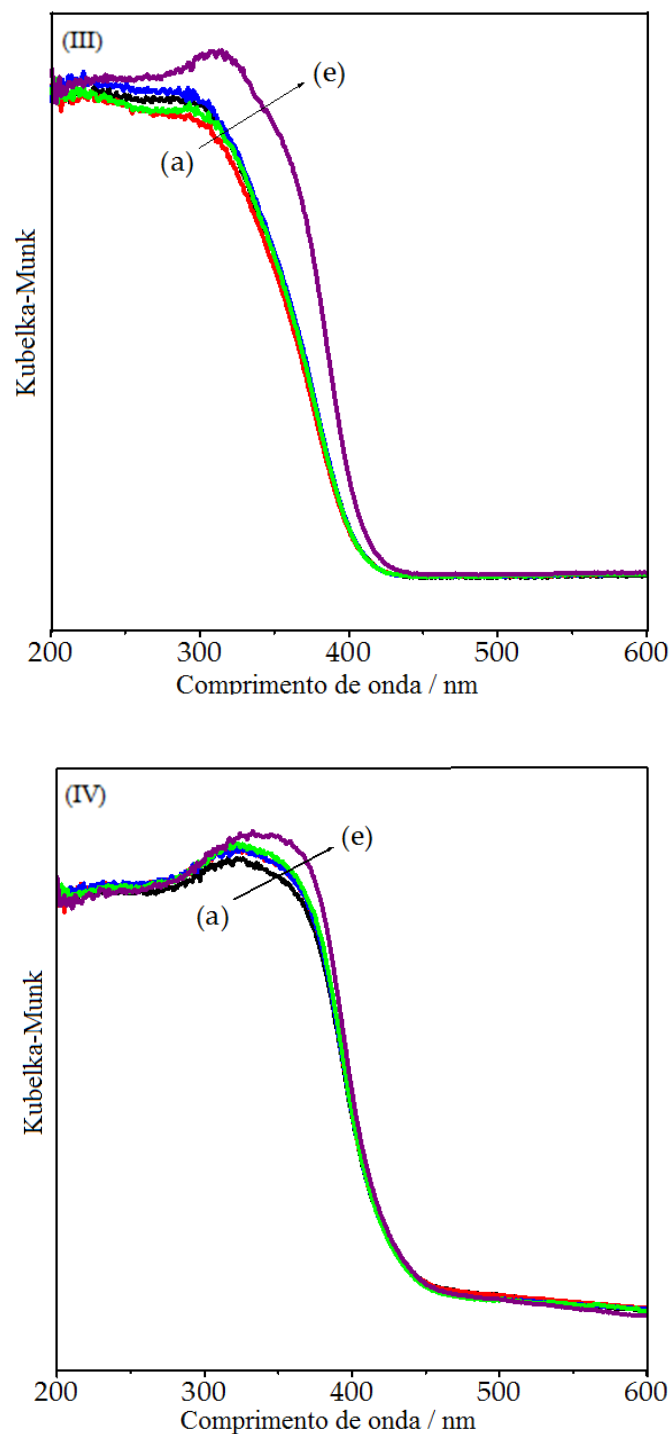


Figura 40. Espectros de reflectância difusa no UV-Vis. (I) Antes do tratamento com peróxido de hidrogênio: (a) HY340; (b) HY400; (c) HY500; (d) HY700; e (e) HY900. (II) Após o tratamento com peróxido de hidrogênio: (a₁) HY340; (a₂) HY340/H₂O₂; (a₃) HY340/H₂O₂ 12 h a 60 °C; (e₁) HY900; (e₂) HY900/H₂O₂; e (e₃) HY900/H₂O₂/12 h a 60 °C. (III) (a) GO; (b) GO400; (c) GO500; (d) GO700; e (e) GO900. (IV) (a) UP; (b) UP400; (c) UP500; (d) UP700; e (e) UP900.

5.3.2 Amostras de GO

Os catalisadores GO400, GO500 e GO700, preparados a partir do óxido de nióbio GO, não mostraram alterações nos seus espectros de absorção na região do UV–Vis (Figura 40 (III (a–d))), indicando que a temperatura de tratamento não alterou significativamente a sua estrutura. No entanto, o leve deslocamento batocrômico de 300 para 314 nm observado para a amostra GO900 pode ser uma consequência das mudanças estruturais promovidas pelo tratamento térmico, levando a uma diminuição da área específica e conseqüentemente uma maior densidade de sistemas oxo Nb=O em sua superfície (Figura 40 (III (e))).

5.3.3 Amostras de UP

Para o catalisador UP e seus derivados UP400, UP500, UP700 e UP900 (Figura 40 (IV (a–e))) não foram observados efeitos significativos em sua banda de absorção a 315 nm, indicando que estes catalisadores não apresentam alteração em sua estrutura após tratamento térmico, o que possivelmente pode ser consequência da alta cristalinidade inicial devido ao seu modo de preparo.^{57,223}

Dos resultados apresentados nos Ítems 5.3.2 e 5.3.3 pode-se concluir que os espectros na região do UV–Visível em modo de reflectância difusa mostram uma dependência da temperatura para os catalisadores HY340, HY400, HY500, HY700 e HY900, enquanto os espectros dos conjuntos GO (exceto GO900) e UP são independentes da temperatura. Esse comportamento pode estar associado a uma redução da área específica dos catalisadores. O aumento da cristalinidade pode levar a um aumento relativo da concentração superficial dos sistemas NbO₄, caracterizados pela presença do grupo niobato (Nb=O), o que resultaria no deslocamento batocrômico observado nos espectros de absorção.^{134,148} O tratamento térmico dos catalisadores HY340 nas temperaturas entre 400 e 900 °C, possivelmente leva a mudanças estruturais significativas, com redução na área específica, seguida de aumento de sua cristalinidade. Os catalisadores GO, GO400, GO500 e GO700 mostraram espectros de absorção UV–Vis semelhantes, apresentando cristalinidade intermediária. Entretanto GO900 mostra

mudanças significativas nos seus espectros de Raman e de absorção UV–Vis após tratamento térmico, o que resulta em um aumento da cristalinidade. Finalmente, os catalisadores da série UP provavelmente apresentam uma elevada cristalinidade com o tratamento térmico, não resultando em nenhuma modificação na sua estrutura.

5.4 Reação de oxidação

Com base nos resultados experimentais obtidos anteriormente por espectroscopia Raman, FTIR–ATR e UV–Vis, foram escolhidos os catalisadores HY340, HY900, GO e UP para estudar a influência da cristalinidade e da presença dos diferentes tipos de sistemas NbO_4 , NbO_6 , NbO_7 , NbO_8 sobre a atividade do processo de oxidação de ésteres metílicos insaturados na presença de peróxido de hidrogênio. A escolha destes 4 catalisadores teve como base inicial os resultados apresentados na literatura para o HY340 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, o qual é capaz de levar à formação de sistemas peroxometal do tipo η^1 e η^2 , alterando fortemente a estrutura do catalisador,¹⁵⁷ bem como os resultados de espectroscopia Raman, antes e após a adição de H_2O_2 apresentados acima (Ítem 5.1.3. Assim, os catalisadores GO e HY900 foram selecionados com base nos estudos por espectroscopia Raman que indicam diferenças estruturais entre os dois compostos, com destaque para HY900 que deve possuir uma estrutura característica de uma fase $H\text{-Nb}_2\text{O}_5$, enquanto que GO apresentou uma estrutura menos cristalina (Figuras 36 (VI (a)) e 37 (VI (a))). Entretanto, para ambos os catalisadores foi observada uma interação com peróxido de hidrogênio, levando à formação de uma pequena quantidade de sistema η^2 –peroxo (Ítems 5.1.3 e 5.1.6). Por fim, o catalisador UP foi escolhido por sua característica altamente cristalina, semelhante ao $H\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (Figura 38 (I (a))), na superfície do qual não ocorre a formação de peroxometal do tipo η^2 em sua superfície quando tratado com H_2O_2 (Ítem 5.1.8 acima), ao contrário de HY900 e GO.

5.4.1 Reação do éster metílico do ácido oleico catalisada por diferentes tipos de óxido de nióbio (Nb_2O_5)

Nas condições reacionais descritas acima e usando HY340, HY900, GO e UP como catalisadores em presença de H_2O_2 , foram realizados estudos de reatividade com oleato de metila, que não forneceram uma quantidade significativa de produtos ($< 1\%$) (Figura 41).²¹

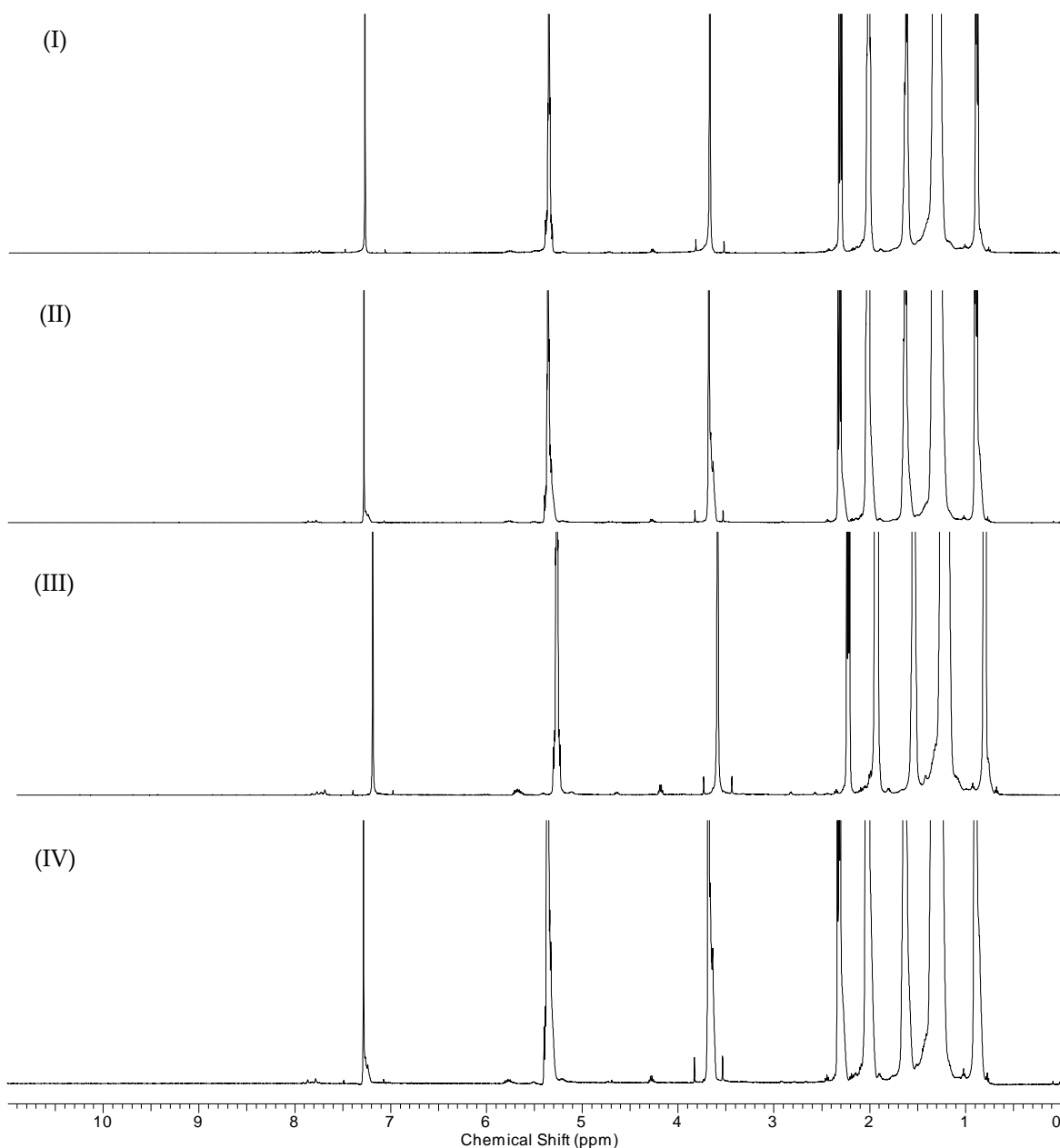
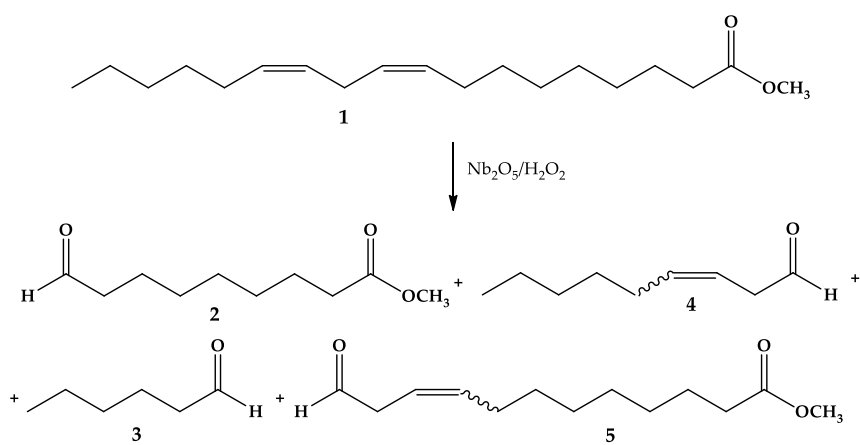


Figura 41. Espectros de RMN de ^1H (500 MHz) para os produtos da reação de oxidação do oleato de metila com peróxido de hidrogênio, catalisada por: (I) HY340; (II) HY900; (III) GO; e (IV) UP, após 60 minutos de reação, em CDCl_3 e TMS como padrão interno.

5.4.2 Reação do éster metílico do ácido linoleico catalisada por diferentes tipos de óxido de nióbio (Nb₂O₅)

O estudo da atividade catalítica para esses quatro catalisadores, isto é, HY340, HY900, GO e UP, em relação à eficiência do processo de oxidação do linoleato de metila na presença de H₂O₂ foi acompanhada por cromatografia com fase gasosa utilizando um detector por ionização de chama (CG-FID), sendo a composição dos produtos reacionais posteriormente elucidada por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) e Ressonância magnética nuclear de hidrogênio e de carbono 13 (RMN ¹H e ¹³C). Para todos os catalisadores empregados os produtos principais formados foram o 9-oxo-nonanoato de metila (2), *n*-hexanal (3), non-3-enal (4) e 12-oxo-dodec-9-enoato de metila (5) (Esquema 30). Os produtos secundários (6), (7) e (8), observados por cromatografia gasosa, tiveram a sua massa computada nos cálculos de rendimento, não tendo sido possível, entretanto, a elucidação da sua fórmula estrutural.



Esquema 30. Principais produtos obtidos da oxidação do linoleato de metila.

Nas Figuras 42 a 45 estão apresentados os cromatogramas obtidos por CG-EM para a reação de oxidação do linoleato de metila por peróxido de hidrogênio catalisada por HY340, HY900, GO e UP, a 80 °C.

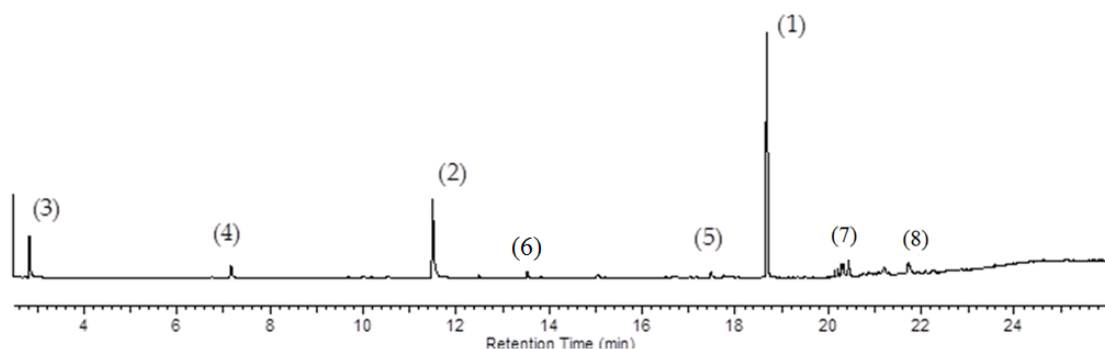


Figura 42. CG-EM para a oxidação do linoleato de metila com HY340/H₂O₂ a 80 °C após 60 minutos de reação: (1) linoleato de metila; (2) 9-oxo-nonanoato de metila; (3) *n*-hexanal; (4) non-3-enal; (5) 12-oxo-dodec-9-enoato de metila; [(6); (7) e (8) sinais referentes aos subprodutos secundários, não identificados].

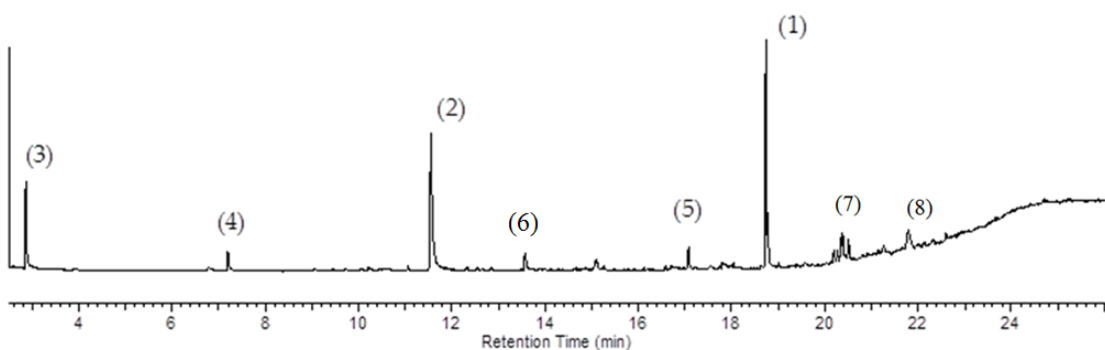


Figura 43. CG-EM para a oxidação do linoleato de metila com HY900/H₂O₂ a 80 °C após 60 minutos de reação: (1) linoleato de metila; (2) 9-oxo-nonanoato de metil; (3) *n*-hexanal; (4) non-3-enal; (5) 12-oxo-dodec-9-enoato de metila; [(6); (7) e (8) sinais referentes aos subprodutos secundários, não identificados].

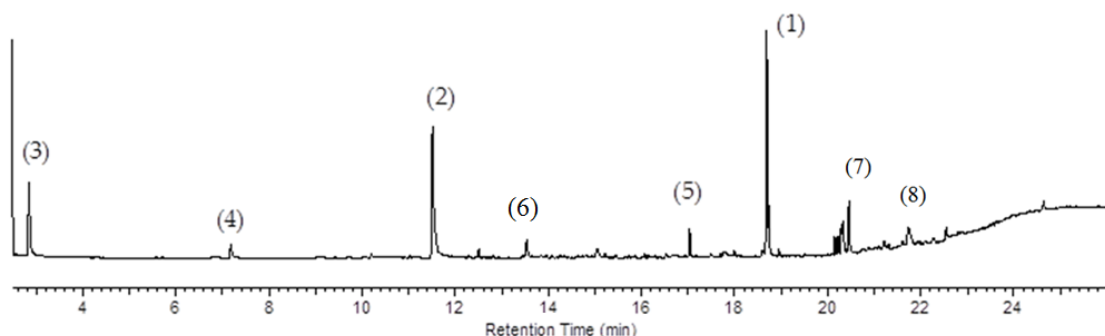


Figura 44. CG-EM para a oxidação do linoleato de metila com GO/H₂O₂ a 80 °C após 60 minutos de reação: (1) linoleato de metila; (2) 9-oxo-nonanoato de metila; (3) *n*-hexanal; (4) non-3-enal; (5) 12-oxo-dodec-9-enoato de metila; [(6); (7) e (8) sinais referentes aos subprodutos secundários, não identificados].

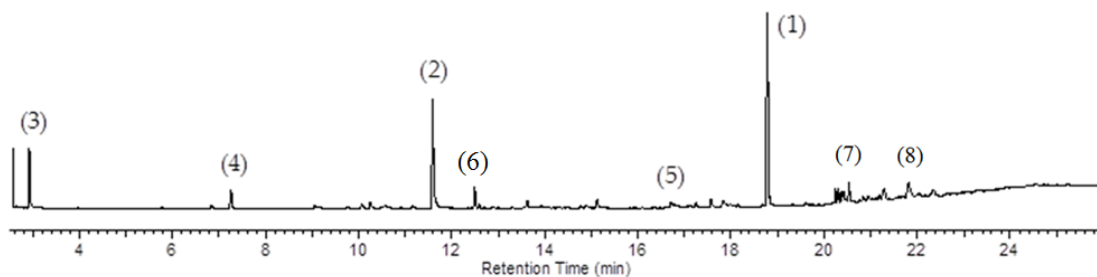


Figura 45. CG-EM para a oxidação do linoleato de metila com UP/H₂O₂ a 80 °C após 60 minutos de reação: (1) linoleato de metila; (2) 9-oxo-nonanoato de metila; (3) *n*-hexanal; (4) non-3-enal; (5) 12-oxo-dodec-9-enoato de metila; [(6); (7) e (8) sinais referentes aos subprodutos secundários, não identificados].

Nas Figuras 46 (a) e (b) estão representados os fragmentogramas de massas para a reação de oxidação do linoleato de metila (1) catalisada por HY340/H₂O₂, onde podemos destacar a formação como produtos principais de 9-oxo-nonanoato de metila (2), *n*-hexanal (3), non-3-enal (4) e 12-oxo-dodec-9-enoato de metila (5), e sinais referentes aos subprodutos secundários (6), (7) e (8).

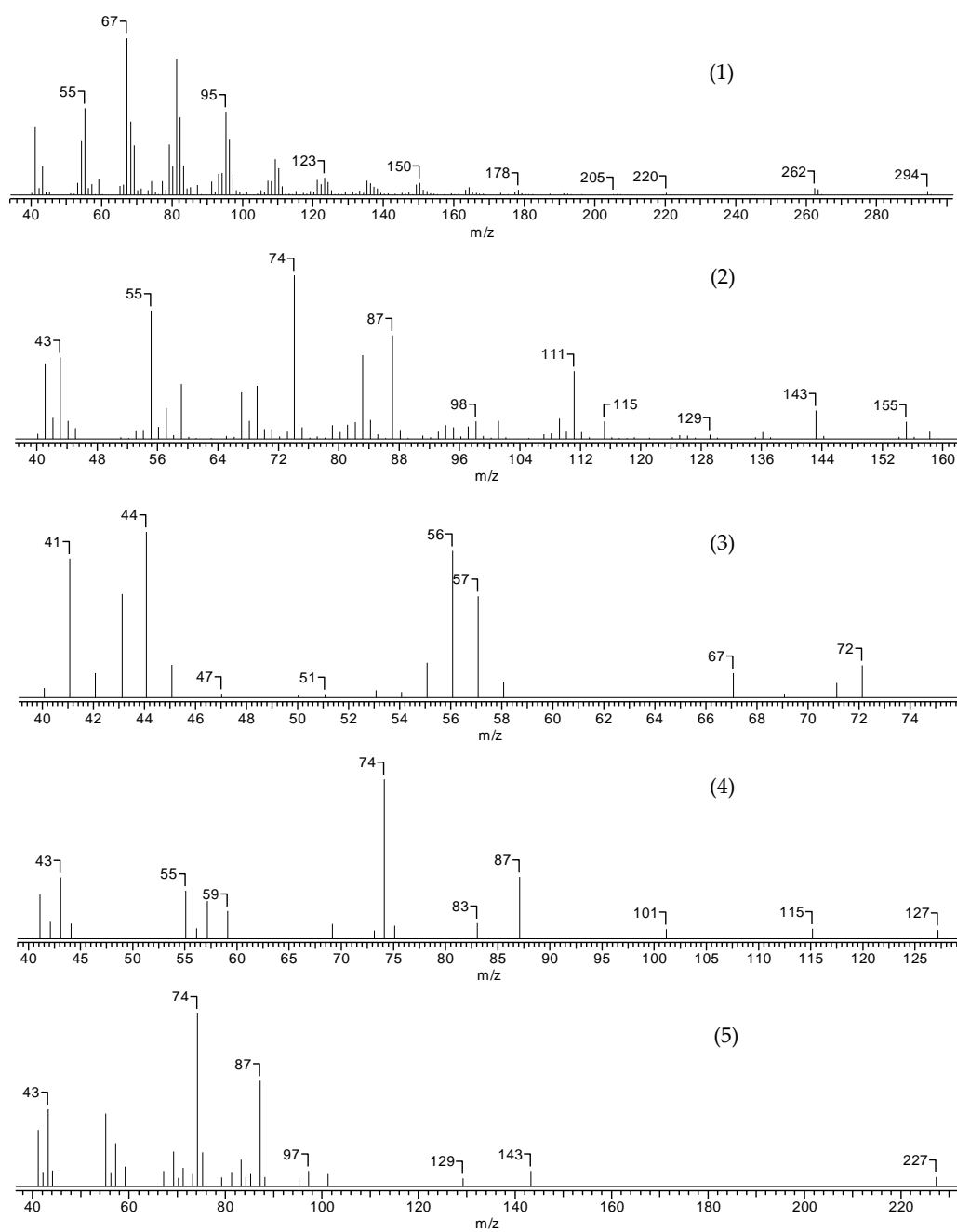


Figura 46 (a). Fragmentos de massa para os produtos da reação de oxidação do linoleato de metila catalisada por HY900: (1) linoleato de metila; (2) 9-oxo-nonanoato de metila; (3) *n*-hexanal; (4) non-3-enal; e (5) 12-oxododec-9-enoato de metila.

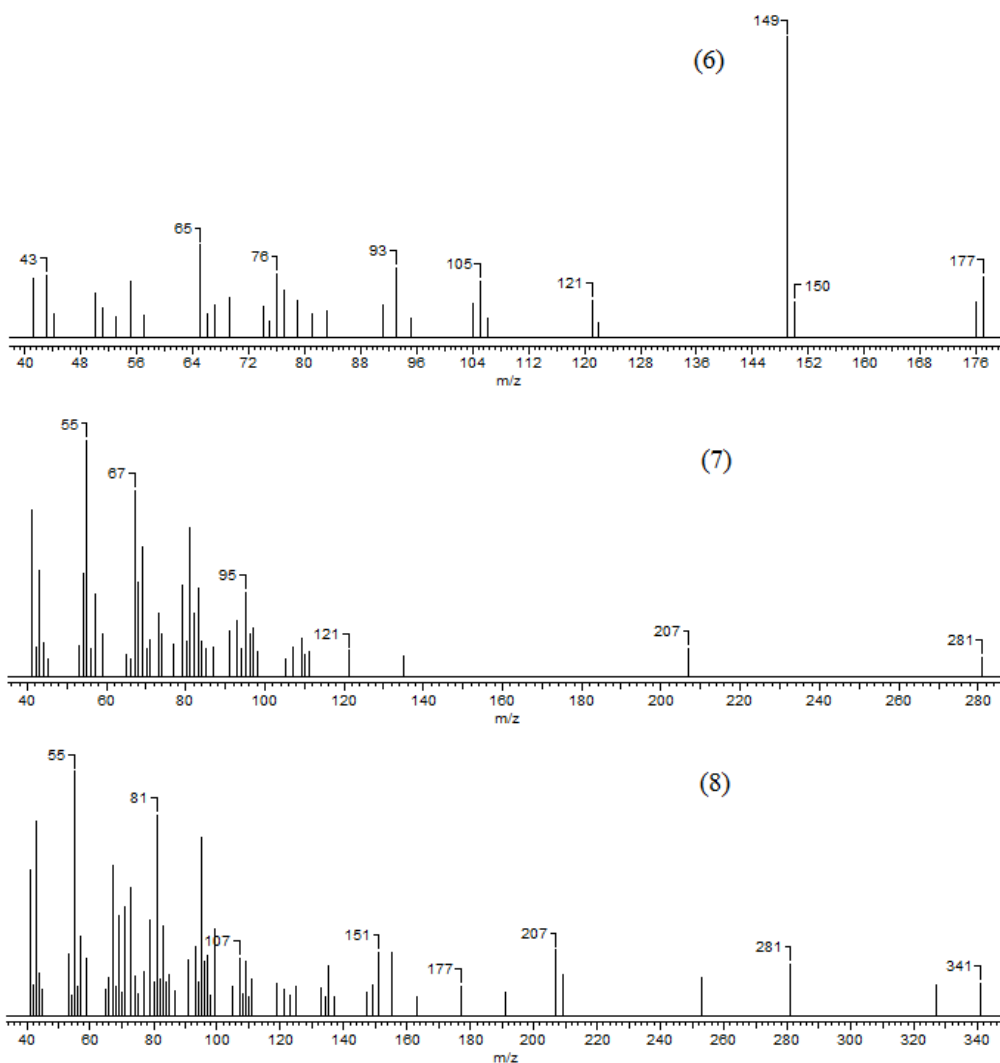


Figura 46 (b). Fragmentos de massa para os produtos da reação de oxidação do linoleato de metila catalisada por HY900: (6), (7) e (8) sinais referentes aos subprodutos secundários.

A Tabela 09 mostra os dados da composição percentual relativa (%) em função do tempo de reação para a reação de oxidação do linoleato de metila com peróxido de hidrogênio na presença dos catalisadores HY340, HY900, GO e UP, com o acompanhamento da reação tendo sido feito por cromatografia de gás (detetor FID). A partir desses dados foram construídos os gráficos apresentados na Figura 47, sendo possível observar a partir deles que os melhores catalisadores para a produção de metil-9-oxo-nonanoato (2) e *n*-hexanal (3) foram HY900 e GO (Figura 47 (II e III)), enquanto HY340 e UP mostraram-se menos ativos (Figura 47 (I e IV)).

Tabela 09. Composição percentual relativa (%) para a reação de oxidação do linoleato de metila com peróxido de hidrogênio na presença dos catalisadores HY340, HY900, GO e UP.

Produtos / Tempo (min)	0	10	20	30	40	60	80	100	120
HY340									
<i>n</i> -hexanal	0	0,0	7,4	9,4	12,1	16,9	15,6	21,3	19,3
non-3-enal	0	1,1	0,7	3,4	3,5	4,0	4,6	2,4	4,0
metil 9-oxo-nonanoato	0	2,7	12,5	21,3	24,8	28,5	33,2	33,7	36,2
metil 12-oxo-dodec-9-enoato	0	0,0	1,9	2,8	1,9	3,1	3,5	3,2	2,5
linoleato de metila	100	92,2	69,7	48,7	42,3	31,9	27,4	22,2	18,5
Outros	0	3,9	7,9	14,4	15,4	15,5	15,8	17,2	19,5
HY900									
<i>n</i> -hexanal	0	0,0	8,5	14,7	17,8	20,0	20,7	21,6	22,5
non-3-enal	0	1,4	2,4	2,9	3,6	3,9	3,2	3,2	3,5
metil 9-oxo-nonanoato	0	4,4	16,2	28,4	32,3	35,4	43,2	44,9	45,1
metil 12-oxo-dodec-9-enoato	0	0,9	1,8	2,1	2,8	3,0	3,2	3,0	3,4
linoleato de metila	100	89,2	62,7	40,4	28,1	16,8	9,4	7,3	4,0
Outros	0	4,1	8,3	11,4	15,4	21,0	20,3	20,0	21,5
GO									
<i>n</i> -hexanal	0	3,5	9,9	14,4	18,3	21,9	25,7	25,4	24,0
non-3-enal	0	3,9	6,3	5,1	5,1	4,1	5,0	5,4	4,7
metil 9-oxo-nonanoato	0	7,4	18,2	28,1	35,3	40,4	41,6	41,6	40,2
metil 12-oxo-dodec-9-enoato	0	3,4	5,2	6,1	5,7	5,0	3,9	4,0	3,8
linoleato de metila	100	75,7	50,0	30,9	19,1	5,2	4,3	2,4	1,0
Outros	0	6,1	10,5	15,4	16,5	23,3	19,5	21,3	26,3
UP									
<i>n</i> -hexanal	0	4,9	7,5	10,0	10,3	14,9	17,3	19,8	17,0
non-3-enal	0	1,4	1,8	3,4	2,6	7,0	3,1	3,8	3,8
metil 9-oxo-nonanoato	0	4,9	12,6	16,7	21,3	24,8	28,9	34,6	38,9
metil 12-oxo-dodec-9-enoato	0	1,9	1,1	0,0	3,2	5,7	0,8	3,2	3,5
linoleato de metila	100	83,1	71,2	61,7	52,0	30,3	22,2	18,3	17,3
Outros	0	3,8	5,9	8,2	10,6	17,2	27,7	20,3	19,6

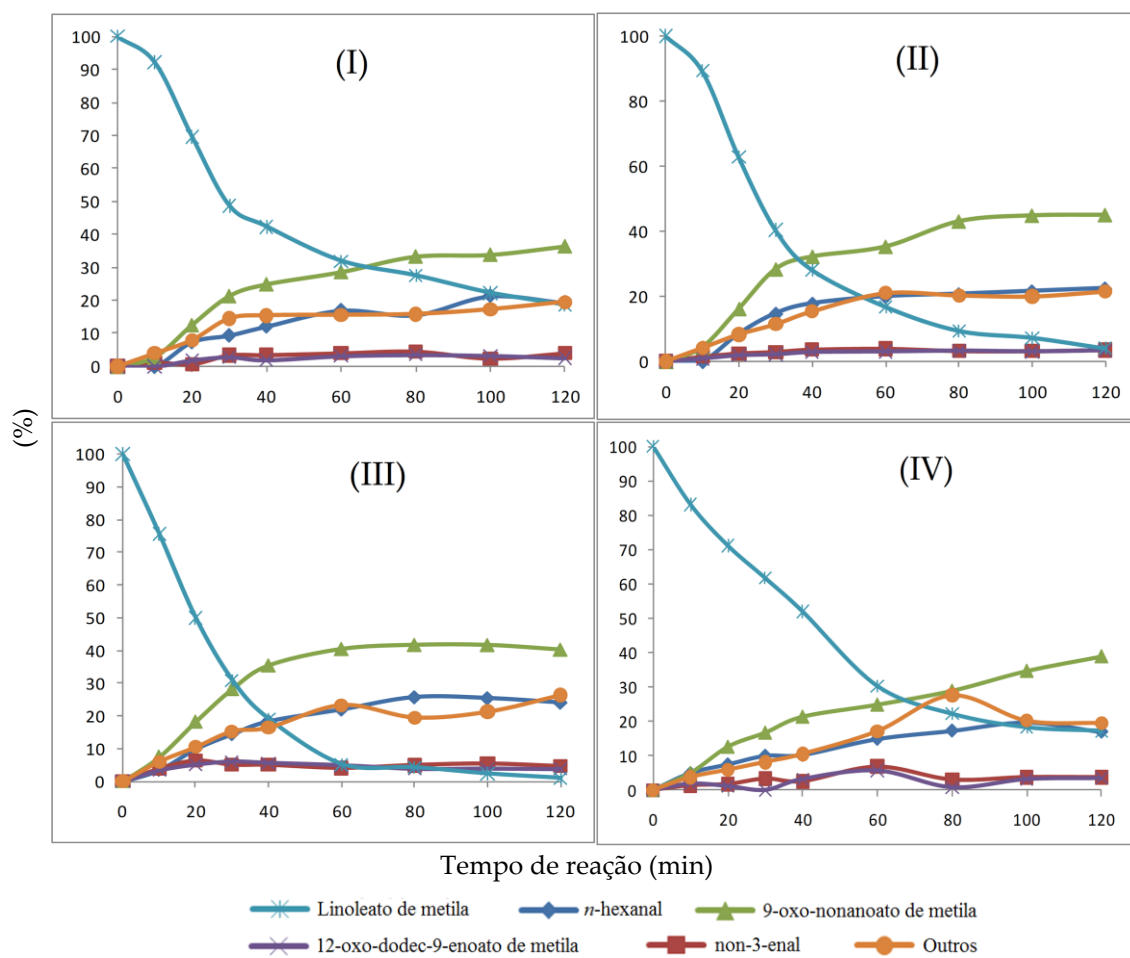


Figura 47. Gráficos da composição relativa (%) x tempo de reação (0, 10, 20, 40, 60 e 120 minutos), para a reação de oxidação do linoleato de metila com peróxido de hidrogênio na presença dos catalisadores: (I) HY340; (II) HY900; (III) GO; e (IV) UP.

Uma análise sistemática dos dados apresentados na Tabela 09 e Figura 47 permite correlacionar a atividade observada para o processo de oxidação do linoleato de metila com os diferentes catalisadores, aos diferentes tipos de sítios reacionais presentes na superfície do Nb_2O_5 (HY340, HY900, GO e UP) quando tratado com H_2O_2 , responsáveis pela geração da espécie ativa.

De acordo com os resultados apresentados do estudo espectroscópico da superfície dos catalisadores derivados do Nb_2O_5 , o catalisador HY340 (Figura 47 (I)) deve apresentar diversos sítios reacionais em sua superfície. A grande quantidade de defeitos constitucionais do tipo OH na superfície, oriundos dos sistemas do tipo NbO_6 , NbO_7 e NbO_8 (Ítem 5.1.3), deveria torná-lo então o catalisador mais reativo, o que não foi observado. Em termos comparativos, HY340 possui a mesma atividade que a encontrada para Nb_2O_5 -UP (Figura 47 (IV)), sendo que para este catalisador não foi

observada a formação do sistema peroxometal do tipo η^2 sobre a sua superfície (Ítem 5.1.8). Esses resultados indicam que a atividade do catalisador para a oxidação do linoleato não está ligada à formação de sistemas do tipo η^2 . É interessante notar que a ausência do sinal referente ao η^2 -peroxo quando UP foi tratado com H_2O_2 (Figura 38 (II (a))) indica que o processo oxidativo observado para esse catalisador deve ocorrer por um outro tipo de sítio reacional, que pode estar ligado à formação de sistemas do tipo peroxo η^1 em sua estrutura.

Os resultados apresentados na Tabela 09 e na Figura 47 descrevem um comportamento semelhante para os catalisadores mais ativos HY900 e GO, indicando que eles devem apresentar em sua superfície provavelmente a mesma quantidade de sítios ativos responsáveis pelo processo oxidativo do linoleato de metila na presença de H_2O_2 . Nos estudos descritos acima por espectroscopia Raman foi demonstrado que, apesar desses dois catalisadores possuírem estruturas distintas, com o GO apresentando uma menor cristalinidade quando comparado ao HY900, ambos são capazes de formar uma pequena quantidade do sistema η^2 -peroxo (878 cm^{-1}) quando tratados com H_2O_2 (Figura 36 (VI (b)) e Figura 37 (VI (b))). Isso indica a existência sobre a sua superfície de um número considerável de defeitos correlacionados à presença de grupos OH, principalmente aqueles que podem estar ligados ao sistema NbO_6 .

Uma das hipóteses mais prováveis que pode justificar os resultados obtidos para a reação de oxidação do linoleato de metila (Figura 47 (I–IV)) está relacionada à formação dos sistemas peroxometal do tipo η^1 (η^1 -superoxo e η^1 -hidroperoxo) como espécie ativa quando os catalisadores HY340, HY900, GO e UP são tratados com o H_2O_2 . Esses sistemas são extremamente difíceis de serem detectados por técnicas espectroscópicas comuns tais como FTIR–ATR ou Raman, somente sendo possível a confirmação do seu envolvimento por técnicas de EPR em condições de temperatura extremamente baixas ou por *trapping* de radicais para sistemas η^1 -superoxo,¹⁵³ ou empregando a técnica de XPS para η^1 -hidroperoxo.²²⁵ É interessante ressaltar ainda o fato de que os sistemas do tipo η^1 necessitam da presença de no mínimo um defeito do tipo OH sobre a superfície do catalisador para que ocorra a sua formação.

A maior atividade de HY900/ H_2O_2 quando comparado com HY340/ H_2O_2 indica que o processo oxidativo provavelmente esteja ligado a defeitos que levam à formação de sistemas η^1 -hidroperoxo, uma vez que se os sistemas do tipo η^2 fossem os responsáveis pelo processo oxidativo o catalisador HY340 seria o mais reativo. Uma interpretação desses resultados pode estar no mecanismo com que ocorre o processo de

interação entre o H_2O_2 e o HY340. A existência de um equilíbrio entre os diferentes sistemas ativos η^1 -hidroperoxo, η^1 -superoxo, η^2 -peroxo e di- η^2 -peroxo deve ser o fator responsável pela atividade apresentada por essas espécies (Figura 43). A maior quantidade de sistemas NbO_7 e NbO_8 presentes sobre a superfície do HY340 desloca o equilíbrio, no processo de interação com o H_2O_2 na direção da formação de sistemas η^2 -peroxo e di- η^2 -peroxo. Conseqüentemente, há uma diminuição significativa na concentração de sistemas η^1 -hidroperoxo, o que se reflete na menor atividade do HY340 quando comparado ao HY900. O grau de desidratação provocado pelo processo de tratamento térmico para a obtenção do HY900 diminui consideravelmente a quantidade de defeitos do tipo NbO_7 e NbO_8 restando ainda, entretanto, um número significativo de defeitos que sustentam apenas um grupo hidroxila ligado ao átomo de Nb. A presença desse grupo hidroxila pode deslocar o equilíbrio da interação entre o HY900 e H_2O_2 para uma posição onde a formação de sistemas η^1 -superoxo seja predominante, justificando assim a maior atividade para o HY900.

Os resultados aqui apresentados segundo a atividade dos catalisadores HY340, HY900, GO e UP sugerem que o sistema η^1 -hidroperoxo é a espécie ativa no processo de oxidação do linoleato de metila. A distribuição dos produtos, muito semelhante em todos os casos estudados (HY340, HY900, GO e UP), indica a possibilidade de que um único mecanismo reacional esteja operando nessa reação de oxidação. Dessa forma, pode-se explicar a diferença de atividade como sendo consequência do grau de cristalinidade que determina o número de hidroxilas livres sobre a superfície do Nb_2O_5 . Espera-se então que, para catalisadores como o HY340, que possui em sua superfície um número suficiente de hidroxilas, permitindo assim a formação dos sistemas η^2 -peroxo e di- η^2 -peroxo, tenha pequena atividade. Com a eliminação de uma quantidade significativa dessas hidroxilas livres, como no caso de HY900 e GO, ocorre um aumento na conversão do reagente em aldeído (composto 2, Figura 43), quando a reação é comparada a HY340. A maior reatividade para HY900 e GO deve então estar associada ao fato de que, nesses dois casos, a formação de sistemas η^1 -hidroperoxo se torna mais favorável.

Já no caso do catalisador UP foi observado um comportamento oposto, ou seja, uma baixa atividade devido à sua elevada cristalinidade, apresentando um número reduzido de hidroxilas responsáveis pelos defeitos estruturais e, por consequência, um reduzido número de sistemas do tipo η^1 e, possivelmente, nenhum sistema do tipo η^2 .

Considerando que o catalisador HY900 apresenta uma alta atividade para a reação do linoleato de metila com H_2O_2 , foram realizados estudos acerca da formação dos produtos como uma função do tempo, empregando a técnica de RMN de 1H e ^{13}C . O espectro de RMN de 1H do linoleato de metila (Figura 48 (a)) mostra sinais para: CH olefínico em C9, C10, C12 e C13, δ_H 5,3–5,4 (*m*, 4H); CH_3O , δ_H 3,65 (*s*, 3H); CH_2 bis-alílico, δ_H 2,80 (*m*, 2H); CH_2 em C2, δ_H 2,5 (*t*, 2H); CH_2 em C8 e C14, δ_H 2,3 (*m*, 4H); CH_2 em C3, δ_H 1,60 (*m*, 2H); CH_2 em C4–C7 e C15–C17, δ_H 1,25 (*m*, 14H); e CH_3 em C18, δ_H 0,87 (*t*, 3H). Após 10 minutos de reação, novos sinais foram observados (Figura 43 (b)) entre δ_H 5,40 e 6,70, os quais estão acoplados ao RMN de ^{13}C em δ_C 123–140 (Figura 48) sendo, portanto, atribuídos a hidrogênios olefínicos. No campo baixo (Figura 48 (b)), podem ser observados os sinais característicos de hidrogênio para um hidroperóxido (ROOH) em 7,9–8,0, assim como um sinal a δ_H 4,35 (*m*), atribuído ao próton de grupo metínico unido ao grupo COOH (hidroperóxido). Este próton é acoplado ao carbono em δ_C 86,40, o que indica claramente a formação inicial de hidroperóxido(s) no processo de oxidação (Figura 49).²³⁹⁻²⁴²

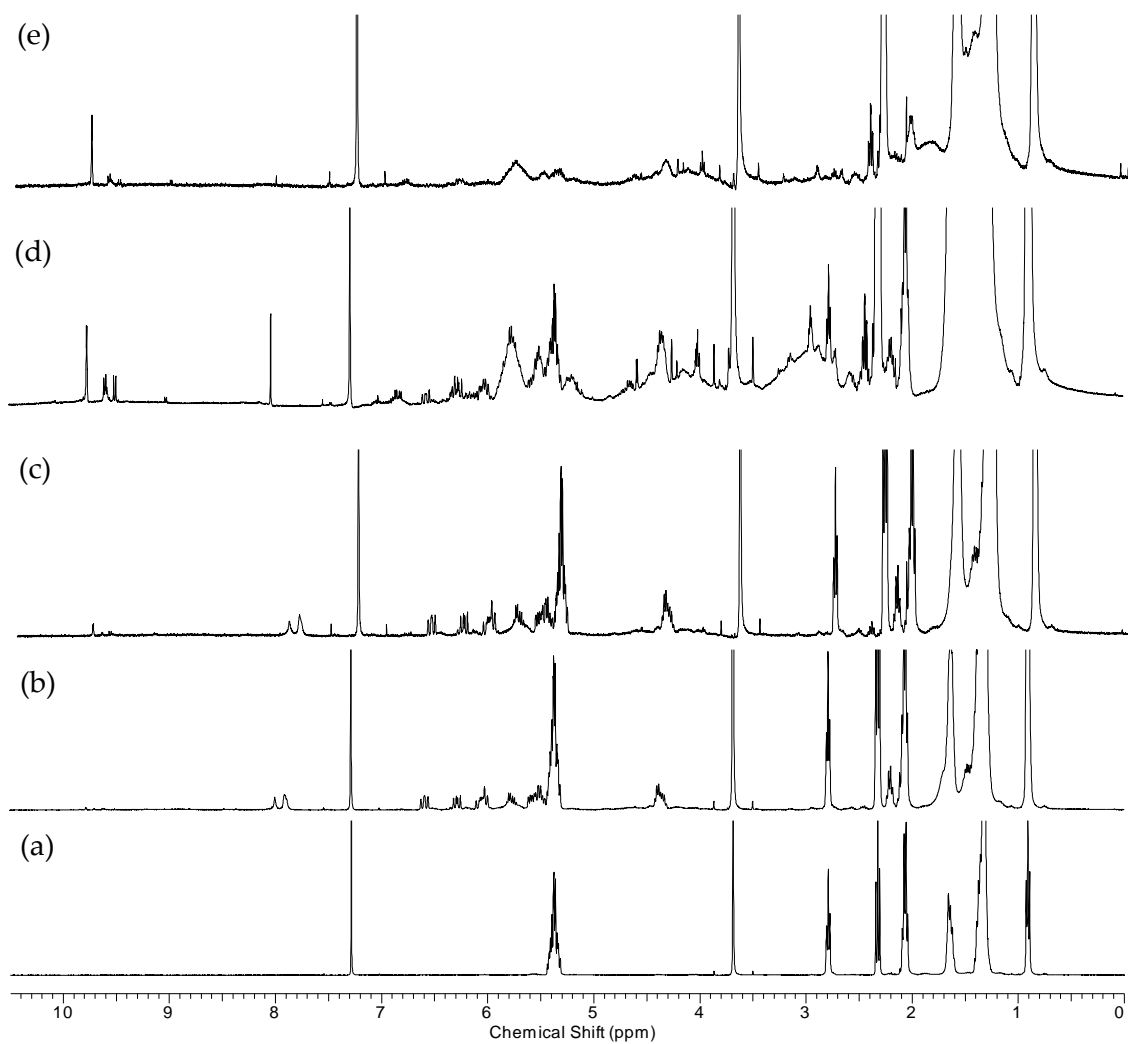


Figura 48. Espectros de RMN de ^1H (500 MHz) para os produtos da reação de oxidação do linoleato de metila com peróxido de hidrogênio, catalisada por HY900, a diferentes tempos de reação: (a) zero; (b) 10; (c) 30; (d) 60; e (e) 120 min, em CDCl_3 e TMS como padrão interno.

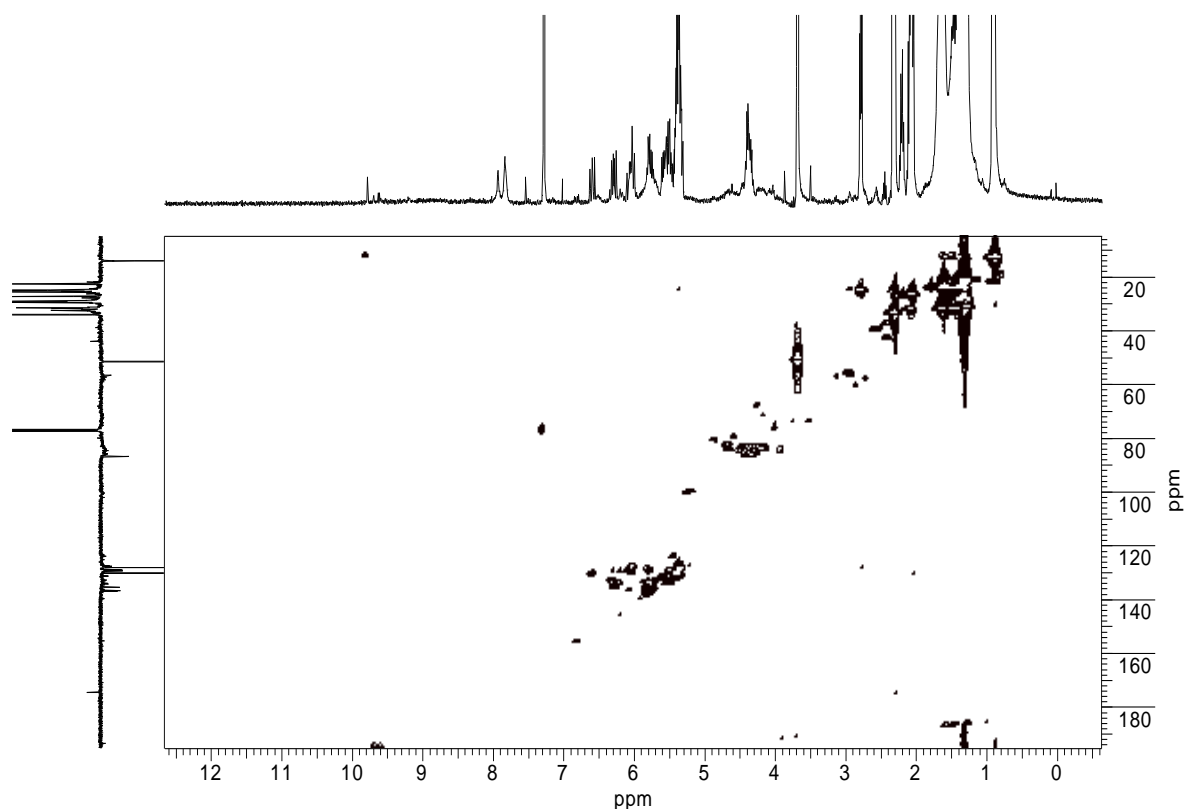


Figura 49. Espectro de HSQC (500 MHz) para os produtos formados após a reação de oxidação do linoleato de metila catalisada por HY900/H₂O₂ no tempo de reação de 30 min, em CDCl₃ e TMS como padrão interno.

Após 30 min de reação (Figura 48 (c)), pode-se observar o aparecimento de sinais na região δ_H 9,4–9,8, que estão diretamente acoplados ao sinal de carbono carbonílico em δ_C 194 (Figura 49), sinal esse que é característico de grupo carbonila em aldeídos.²⁴⁰ Após 60 min (Figura 48 (d)), os sinais em δ_H 4,45 (H–COOH) e δ_H 7,9–8,0 (ROOH) são relativamente pequenos e um aumento nos sinais em δ_H 9,4–9,82 é claramente observado. A 120 min (Figura 48 (e)), os sinais em δ_H 9,4–9,82 são relativamente intensos e pode-se observar um desaparecimento quase completo dos sinais para os hidrogênios olefínicos que pertencem ao linoleato de metila em δ_H 5,3–5,4. Ao mesmo tempo, os sinais atribuídos aos hidroperóxidos do linoleato de metila a δ_H 7,9–8,0 (ROOH) e ao hidrogênio metínico a δ_H 4,35 (HCOOH) também desaparecem. A análise de RMN de ¹H para a oxidação do linoleato de metila utilizando os catalisadores HY340, GO e UP e 60 min de tempo de reação levou a resultados semelhantes, como mostrado na Figura 50.

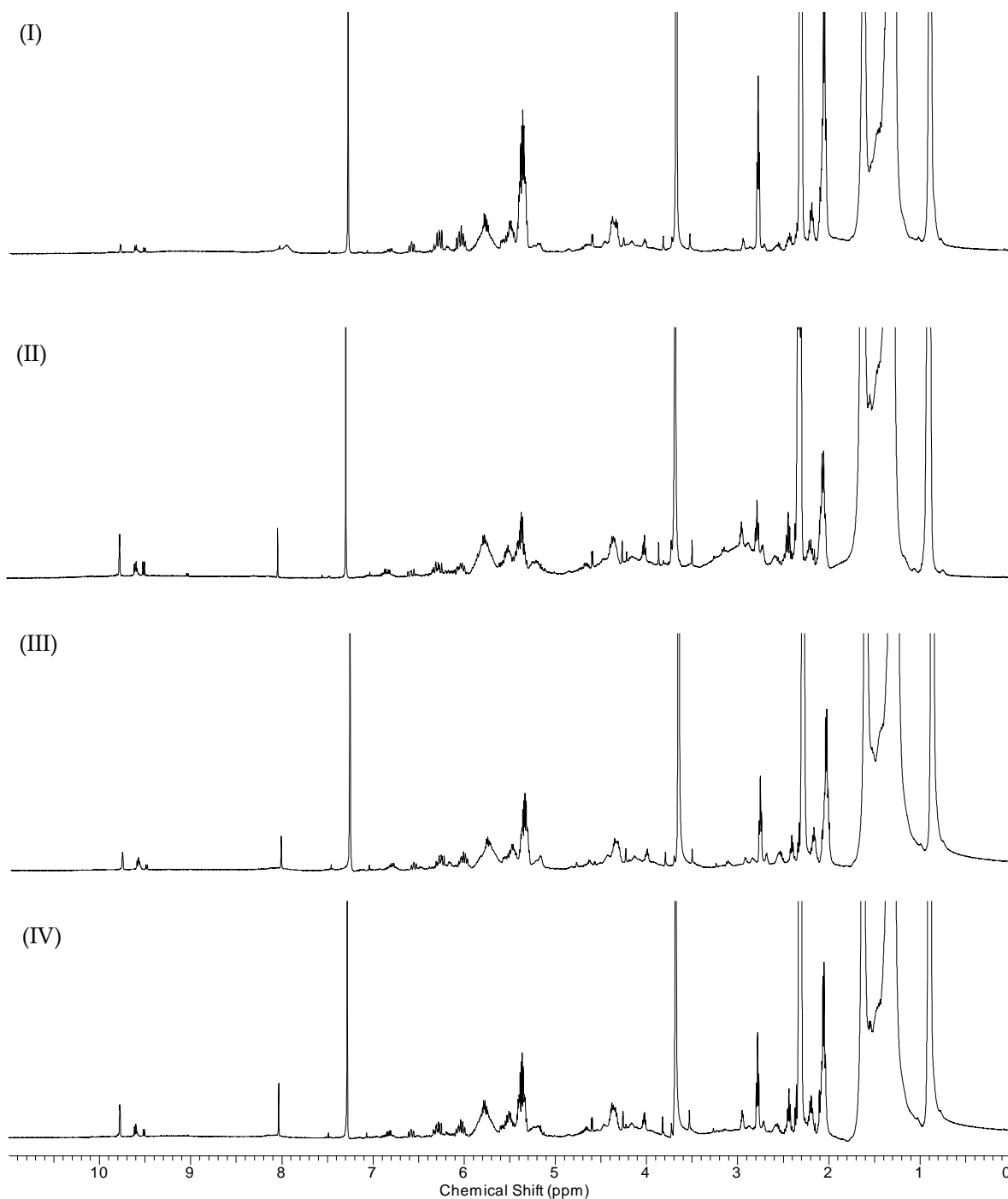
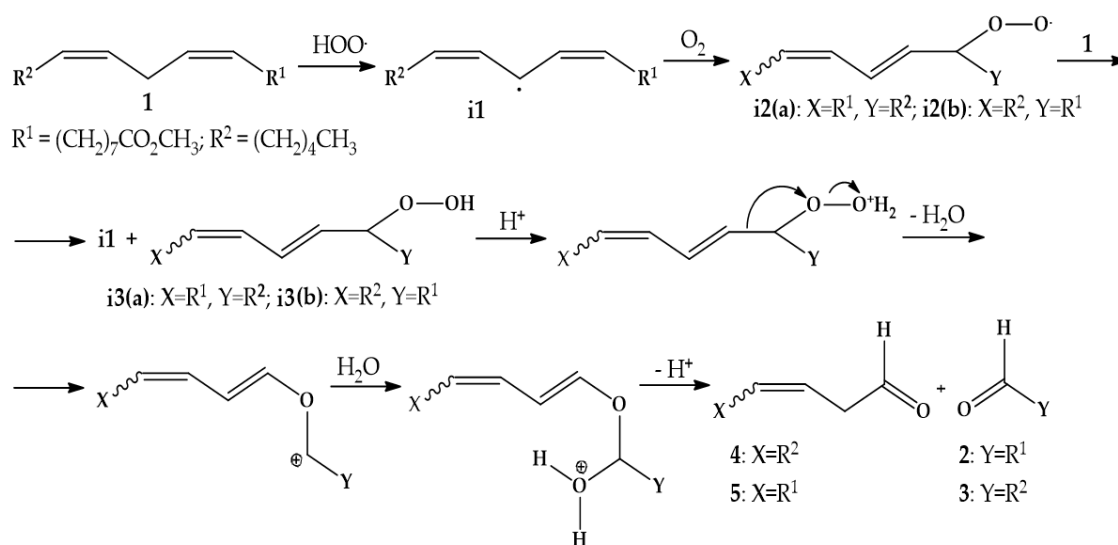


Figura 50. Espectros de RMN de ^1H (500 MHz) para os produtos da reação de oxidação do linoleato de metila com peróxido de hidrogênio, catalisada por: (I) HY340; (II) HY900; (III) GO; e (IV) UP após 60 minutos de tempo de reação, em CDCl_3 e TMS como padrão interno.

Os resultados obtidos a partir de estudos de RMN de ^1H e de ^{13}C para a reação de oxidação do linoleato de metila por peróxido de hidrogênio e catalisada por HY900 indicam que a oxidação inicial conduz à formação de um hidroperóxido conjugado

designado como i3, resultante da formação inicial de um radical peroxila i2, (Esquema 31) que é um intermediário proposto em muitos processos oxidativos envolvendo ácidos graxos insaturados e seus derivados.^{54,243,244}

A presença do sinal característico para o hidroperóxido (ROOH) a δ_H 4,35 (m) é uma indicação clara da formação do intermediário i2^{240,242} no Esquema 31. A ausência de hidroperóxidos nas posições alílicas simples C8 e C14, bem como a falta de reatividade para o oleato de metila, sugere um mecanismo iniciado por radicais hidroperoxila formados a partir da interação entre Nb₂O₅ e H₂O₂.²¹⁹ Essas espécies são menos reativas do que o radical hidroxila envolvido na auto-oxidação de lipídios e são capazes de abstrair seletivamente um átomo de hidrogênio na posição *bis*-alílica, levando à formação do intermediário radical i1 (Esquema 31). Por outro lado, peróxido de hidrogênio na presença de íons de metais de transição pode gerar eficientemente oxigênio molecular sem o envolvimento de radicais hidroxila extremamente reativos.^{245,246} O radical *bis*-alila i1 reage com oxigênio preferencialmente em C9 e C13, formando os radicais peroxila i2(a) e i2(b) conjugados e mais estáveis (Esquema 31). Estes radicais abstraem um átomo de hidrogênio de C11 em (I), regenerando i1 e formando os hidroperóxidos i3(a) e i3(b), que sofrem um rearranjo de tipo Hock²⁴⁷ catalisado pela acidez do Nb₂O₅. Esse rearranjo ocorre com a eliminação da água através de um deslocamento 1,2-suprafacial, formando como intermediários cátions estabilizados pela presença de oxigênio, os quais reagem com água e geram hemiacetais protonados, que podem então se fragmentar nos dois possíveis aldeídos.



Esquema 31. Reação do sistema *bis*-alílico levando à formação de aldeídos.

A baixa concentração observada para os aldeídos insaturados 4 e 5 (Figuras 48 e 49) deve-se ao fato de que esses compostos contêm ligações CH lábeis, ou seja, alílicas e α a uma carbonila de aldeído (energia de dissociação da ligação $\sim 82,5$ kcal/mol),⁵³ que sofrem um segundo processo oxidativo produzindo malonaldeído (que não é detectado nas condições analíticas empregadas nesse trabalho) e formação adicional de 3 a partir de 4 e de 2 a partir de 5 (Esquema 30).

A ausência nos espectros de RMN de ^1H (Figura 44 (b–e)) dos sinais relativos a CH carbinólico de dióis a δ_{H} 3,42–3,85 e o CH de oxiranos a δ_{H} 2,98–3,10^{49,248,249} exclui um processo oxidativo que ocorre através de mecanismos 1,3 e 2,3 dipolares e envolvendo uma transferência concertada de dois elétrons.^{59,208} Esses resultados nos levam a concluir que não há participação do complexo do tipo η^2 -peroxo (NbO_2) no processo oxidativo, o que levaria à formação inicial de um epóxido e posteriormente de dióis, cetonas ou ácidos carboxílicos.^{19,208,250,251} Além disso, o alto grau de oxidação do Nb_2O_5 também deve impedir que processos semelhantes à reação de Fenton envolvam a formação de radicais hidroxila como espécies reativas.²⁵² O envolvimento de radicais hidroxila pode ser inequivocamente descartado pela ausência no espectro de RMN de ^1H (Figura 44) de sinais que poderiam ser atribuídos a outros produtos gerados pela reação entre radicais hidroxila e linoleato de metila, tais como aqueles resultantes da reação de adição a ligações duplas levando à formação de diol ou da abstração de hidrogênio ligados a carbono diferente daquele da posição *bis*-alílica.²⁵²

Na Tabela 10 estão dispostos os principais sinais observados no estudo por espectroscopia Raman para os catalisadores HY340, GO, UP, tratados nas temperaturas de, 400, 500, 700 e 900 °C.

A Tabela 11 apresenta um resumo dos principais sinais de RMN ^1H e ^{13}C , para a reação de oxidação do linoleato de metila.

5.4.3 Reação do éster metílico do ácido linolênico catalisada por diferentes tipos de óxido de nióbio (Nb₂O₅)

O estudo da atividade catalítica para o linolenato de metila foi realizado com o HY900, o qual se mostrou como o melhor catalisador para o linoleato de metila, um sistema *bis*-alílico semelhante. As mesmas condições reacionais empregadas para o linoleato de metila foram utilizadas nesse caso com a reação sendo realizada em um tempo de 60 minutos. Uma mistura complexa de produtos de oxidação foi formada, não tendo sido possível determinar nem a natureza dos produtos e nem a sua quantidade. A reação foi posteriormente realizada em um tempo menor (30 minutos), tendo sido observado o consumo do reagente e a formação de uma mistura muito complexa de produtos, o que inviabilizou o seu estudo.

Tabela 10. Resumo dos principais sinais observados no estudo por espectroscopia Raman para os catalisadores HY340, GO, UP, nas respectivas temperaturas de tratamento, 400, 500, 700 e 900 °C.

HY340 Amorfo - Sinal intenso e largo (O-Nb-O) centrado em 640; - Ombro largo em (750-1000);	HY340 400°C - Sinal intenso e largo (O-Nb-O) centrado em 650; - Ombro largo em (750-1000);	HY340 500° - Sinal intenso e largo (O-Nb-O) centrado em 700; - Observado uma melhora na definição dos sinais em 40-400;	HY340 700°C - Sinal intenso e largo (O-Nb-O) centrado em 688; - Observado uma melhora na definição dos sinais em 40-400;	HY340 900°C - Sinal intenso em 993, sinal pq. 900 (Nb=O); - 840 Nb-O-Nb; - Sinal intenso e largo (O-Nb-O) 630 e 670; - Observado uma melhora na definição dos sinais em 40-400;
Com H ₂ O ₂ : Amorfo - Ombros em 540 e 590 (Metal-peroxo); - 878 η ² -peroxo; - 892 di-η ² -peroxo;	Com H ₂ O ₂ : 400°C - Ombros em 540 e 590 (Metal-peroxo); - 878 η ² -peroxo↓; - 892 di-η ² -peroxo↓;	Com H ₂ O ₂ : 500° - Ombros em 540 e 590 (Metal-peroxo); - 878 η ² -peroxo↓↓; - 892 di-η ² -peroxo↓↓↓;	Com H ₂ O ₂ : 700°C - Ombros em 540 e 590 (Metal-peroxo); - 878 η ² -peroxo↓↓↓; - 892 (ausente);	Com H ₂ O ₂ : 900°C - Sinais em: 630, 670, 840, 900 e 993 oxo Nb=O; - 878 η ² -peroxo↓↓↓↓↓; - 892 (ausente);
GO - Sinal intenso em 993 (Nb=O); - 840 Nb-O-Nb; - Sinal intenso e largo (O-Nb-O) 630 e 670;	GO 400°C - Sinal intenso em 993 (Nb=O); - 840 Nb-O-Nb; - Sinal intenso e largo (O-Nb-O) 630 e 670;	GO 500° - Sinal intenso em 993 (Nb=O); - 840 Nb-O-Nb; - Sinal intenso e largo (O-Nb-O) 630 e 670;	GO 700°C - Sinal intenso em 993 (Nb=O); - 840 Nb-O-Nb; - Sinal intenso e largo (O-Nb-O) 630 e 670;	GO 900°C - Sinal intenso em 993, sinal pq. 900 (Nb=O); - 840 Nb-O-Nb; - Sinal intenso e largo (O-Nb-O) 630 e 670;
GO - 878 η ² -peroxo, único sinal; - Sinais 630, 670 e 993 inalterados;	GO 400°C - 878 η ² -peroxo, único sinal; - Sinais 630, 670 e 993 inalterados;	GO 500° - 878 η ² -peroxo, único sinal; - Sinais 630, 670 e 993 inalterados;	GO 700°C - 878 η ² -peroxo, único sinal; - Sinais 630, 670 e 993 inalterados;	GO 900°C - 878 η ² -peroxo, único sinal↓; - Sinais 993, 900, 840, 670 e 630 inalterados;
UP sem alterações	UP sem alterações	UP sem alterações	UP sem alterações	H-Nb ₂ O ₅

* (↓ indica a diminuição do sinal correspondente)

Tabela 11. Principais sinais de RMN ^1H e ^{13}C , deslocamento químico (ppm), multiplicidade/n^o de hidrogênios, para a reação de oxidação do linoleato de metila, nos tempos 0, 10, 30 e 60 minutos.

Sinais de RMN ^1H e ^{13}C	Deslocamento químico (ppm)	Multiplicidade/ n ^o de hidrogênios
CH olefínico em C9, C10, C12 e C13,	δ_{H} 5,3–5,4	(<i>m</i> , 4H)
CH ₃ O	δ_{H} 3,65	(<i>s</i> , 3H)
CH ₂ <i>bis</i> -alílico,	δ_{H} 2,80	(<i>m</i> , 2H)
CH ₂ em C2	δ_{H} 2,5	(<i>t</i> , 2H)
CH ₂ em C8 e C14	δ_{H} 2,3	(<i>m</i> , 4H)
CH ₂ em C3	δ_{H} 1,60	(<i>m</i> , 2H)
CH ₂ em C4–C7 e C15–C17	δ_{H} 1,25	(<i>m</i> , 14H)
CH ₃ em C18	δ_{H} 0,87	(<i>t</i> , 3H)

Após 10 minutos de reação, novos sinais foram observados nos espectros.

CH olefínico acoplado ^{13}C	δ_{H} 5,40 e 6,70 δ_{C} 123–140	–
H (ROOH)	δ_{H} 7,9–8,0	–
H–COOH (hidroperóxido) acoplado ^{13}C	δ_{H} 4,35 e δ_{C} 86,40	δ_{H} 4,35 (<i>m</i>)

Após 30 min de reação, novos sinais foram observados nos espectros.

H aldeído acoplado C carbonílico	δ_{H} 9,4–9,82 e δ_{C} 194	–
----------------------------------	--	---

Após 60 min de reação observou-se:

Desaparecimento dos sinais	δ_{H} 4,45 (H–COOH) δ_{H} 7,9–8,0 (ROOH)	–
Aumento dos sinais	δ_{H} 9,4–9,82	–

6 CONCLUSÕES

Os estudos por espectroscopia Raman para os diversos óxidos de nióbio empregados indicaram a presença de sinais em 878 e 892 cm^{-1} , relacionados à existência de defeitos estruturais na superfície dos catalisadores.

Esses defeitos são capazes de originar sistemas do tipo η^2 -peroxo e *cis*-di- η^2 -peroxo que dependem da presença de estruturas NbO_7 e NbO_8 , sendo o HY340 amorfo o catalisador com o maior número desses tipos de defeitos.

Diferentes catalisadores como HY900 e GO, que mostram um elevado grau de cristalinidade e um pequeno número de defeitos, apresentam uma menor capacidade de gerar um sistema η^2 -peroxo.

Para o catalisador UP, a ausência de sinais referentes ao sistema do tipo η^2 -peroxo também pode estar associada ao número reduzido de defeitos, os quais poderiam estar relacionados à sua maior cristalinidade.

Os estudos por espectroscopia FTIR-ATR para os diferentes catalisadores mostram que a decomposição do peróxido de hidrogênio sobre a sua superfície depende diretamente dos defeitos presentes em sua estrutura.

Os dados obtidos nos permitem concluir que para a formação de sistemas do tipo η^2 -peroxo é necessária a existência de defeitos estruturais do tipo NbO_7 e NbO_8 .

A menor taxa de decomposição do peróxido de hidrogênio – devido à ausência de defeitos de superfície – observada nos espectros FTIR-ATR para os catalisadores HY900 e UP permite a formação de espécies do tipo η^1 (superóxido ou hidroperoxo), responsáveis pela seletividade da reação observada na reação de oxidação do linoleato de metila.

O aumento na absorção observada na região 400–500 nm do espectro UV-Vis para o catalisador HY340 após a adição de H_2O_2 pode ser uma consequência direta da associação entre os defeitos de NbO_7 e NbO_8 presentes e a formação dos sistemas do tipo η^2 -peroxo e *cis*-di- η^2 -peroxo.

O oleato de metila, mostrou-se não reativo nas condições catalíticas utilizadas,, provavelmente por possuir uma única instauração (maior energia para a ligação do H- alílico).

A alta atividade observada para a formação oxidativa de 9-oxo-nonanoato de metila a partir de linoleato de metila, para os catalisadores HY900 e GO em comparação com HY340, e a ausência de produtos do tipo diol ou epóxido, nos permite concluir que os sistemas do tipo η^2 -peroxo não participam como espécies oxidantes na reação de linoleato de metila com o peróxido de hidrogênio catalisado por HY900.

O linolenato de metila, devido à complexidade dos compostos formados, mostra-se um sistema mais sensível para esta reação, sendo muito reativo, o que provavelmente se deve-se ao maior número de insaturações, formando dois sistemas *bis*-alílicos, aumentando assim a presença de outros centros reacionais.

O catalisador HY900 é mais ativo quando comparado com o UP, ambos mostram cristalinidade muito semelhante, e a presença de um sinal no espectro Raman a 993 cm^{-1} , característica dos sistemas do tipo NbO_4 , sugere que a presença desses sistemas não tem efeito sobre a atividade observada no processo oxidativo.

O mecanismo proposto, que leva à formação inicial de um hidroperóxido na reação de oxidação do linoleato de metila pelo óxido de nióbio (V)/ H_2O_2 , sugere que a atividade catalítica observada deve estar associada à formação de espécies radicalares, de baixo potencial oxidativo, como um radical hidroperoxila ou um complexo do tipo η^1 superoxo, o que então poderia justificar tanto a atividade como a seletividade apresentadas por esta reação.

MDPI Journals A-Z Information & Guidelines Initiatives About
Login Register Sub





Volume 8, Issue 1



Stacked Wire Mesh Monoliths for the Simultaneous Abatement of VOCs and Diesel Soot

Volume 8, Issue 1, January 2018

Views

1517

Downloads

854

Citations

1



Article Versions

- Abstract
- Full-Text PDF (4369 KB)
- Full-Text HTML
- Full-Text XML
- Full-Text Epub
- Article Versions Notes
- Supplementary material

Related Info

- Google Scholar
- Order Reprints

More by Authors

- on DOAJ
- on Google Scholar
- on PubMed

Export Article

- BibTeX
- EndNote
- RIS






Catalysts 2018, 8(1), 6; https://doi.org/10.3390/catal8010006

[Open Access](#) [Article](#)

New Insights on the Oxidation of Unsaturated Fatty Acid Methyl Esters Catalyzed by Niobium(V) Oxide. A Study of the Catalyst Surface Reactivity

Christian Marcelo Paraguassú Cecchi ^{1,2,*}, Darí Cesarin-Sobrinho ², Aurélio Baird Buarque Ferreira ² and José Carlos Netto-Ferreira ^{2,3,*}

¹ Instituto Federal Fluminense (IFF), Campus: Campos-Centro, Campos dos Goytacazes 28030-130, Brazil
² Departamento de Química, ICE, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), BR-465, Km 7, Seropédica 23897-000, Brazil
³ Divisão de Metrologia Química, Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO), Duque de Caxias 25250-020, Brazil

* Authors to whom correspondence should be addressed.

Received: 17 November 2017 / Revised: 18 December 2017 / Accepted: 22 December 2017 / Published: 3 January 2018

Full-Text
 PDF (4369 KB, uploaded 23 January 2018)
 Figures

Abstract

The catalytic properties of niobium(V) oxide (Nb₂O₅-CBMN) of different grades: amorphous, optical and ultra-pure, untreated or heat-treated at 400, 600, 700 and 800 °C were studied, before and after interaction with H₂O₂, by in situ Raman, FTIR-ATR and diffuse reflectance UV-Visible spectroscopy. The presence of different reaction sites for NbO₇ and NbO₆ type systems, which are directly related to surface defects present in different states of crystallization, were fully characterized. The reactivity of different catalysts obtained from niobium(V) oxide was investigated, using the oxidation of methyl linoleate in the presence of hydrogen peroxide as probe reaction. The reaction was followed by GC-MS, as well as by ¹H and ¹³C NMR spectrometry and the dominant product was 9-oxo-nonanoic acid methyl ester. A reaction mechanism related to an auto-oxidation process must be occurring, leading initially to the formation of hydroperoxides, which decompose rapidly via Hock-type rearrangement, leading to the formation of aldehydes. View Full-Text

Keywords: Nb₂O₅; H₂O₂; methyl linoleate; Raman spectroscopy; oxidation; 9-oxo-nonanoic acid methyl ester; hock rearrangement

▼ Figures





An Open Access Journal of Scientific Research

- ✓ Covers all research fields
- ✓ Criteria for publications:
 - Scientific soundness
 - Proper reporting
- ✓ Post-Publication Peer Review
- ✓ No publishing fees in 2018



PERSPECTIVAS FUTURAS

- **Livro (convite);**

Dear Christian Marcelo Paraguassú Cecchi,

I am Ecaterina Focsa from OmniScriptum Publishing Group.

We would be interested to publish a printed book based on your research entitled "New Insights on the Oxidation of Unsaturated Fatty Acid Methyl Esters Catalyzed by Niobium(V) Oxide".

In brief, OmniScriptum is dedicated to scientific works written in English. Our books are distributed worldwide through well known shops such as Amazon, Morebooks, Barnes & Nobles. In addition, we bear all costs related to the production, marketing and distribution of our books.

Christian Marcelo Paraguassú Cecchi, would you agree to receive more information?

I am looking forward to your reply.

- **Reação com óleos naturais;**
- **Estudo do comportamento catalítico dos outros óxidos caracterizados neste trabalho;**

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Mbaraka, I.K.; Shanks, B.H. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2006**, *83*, 79-91, doi:10.1007/s11746-006-1179-x.
2. Biermann, U.; Bornscheuer, U.; Meier, M.A.; Metzger, J.O.; Schäfer, H.J. *Angew. Chem. Int.* **2011**, *50*, 3854-3871, doi:10.1002/anie.201002767.
3. Anneken, D.J.; Both, S.; Christoph, R.; Fieg, G.; Steinberner, U.; Westfechtel, A. *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.* **2006**, *14*, 73-116, doi:10.1002/14356007.a10_245.pub2.
4. Godard, A.; De Caro, P.; Thiebaud-Roux, S.; Vedrenne, E.; Mouloungui, Z. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2013**, *90*, 133-140, doi:10.1007/s11746-012-2134-7.
5. Samarth, N.B.; Mahanwar, P.A. *Open J. Org. Polym. Mater.* **2015**, *5*, 1-22, doi:10.4236/ojopm.2015.51001.
6. Kerenkan, A.E.; Béland, F.; Do, T.-O. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 971-987, doi:10.1039/C5CY01118C.
7. Holleben, M.L.A.V.; Schuch, C.M. *Quim. Nova* **1997**, *20*, 58-71, doi:10.1590/S0100-40421997000100008.
8. Spannring, P.; Bruijninx, P.C.A.; Weckhuysen, B.M.; Gebbink, R.J.M.K. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 2182-2209, doi:10.1039/C3CY01095C.
9. Khlebnikova, T.B.; Pai, Z.P.; Fedoseeva, L.A.; Mattsat, Y.V. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2009**, *98*, 9-17, doi:10.1007/s11144-009-0054-9.
10. Pérez, J.E.; Haagenon, D.M.; Pryor, S.W.; Ulven, C.A.; Wiesenborn, D.P. *Trans. ASABE* **2009**, *52*, 1289-1297, doi:10.13031/2013.27772.
11. Mungroo, R.; Goud, V.V.; Pradhan, N.C.; Dalai, A.K. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* **2011**, *6*, 14-22, doi:10.1002/apj.448.
12. Tan, S.G.; Chow, W.S. *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **2010**, *49*, 1581-1590, doi:10.1080/03602559.2010.512338.
13. Santacesaria, E.; Renken, A.; Russo, V.; Turco, R.; Tesser, R.; Di Serio, M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *51*, 8760-8767, doi:10.1021/ie2016174.
14. Oakley, M.A.; Woodward, S.; Coupland, K.; Parker, D.; Temple-Heald, C. *J. Mol. Catal. A Chem.* **1999**, *150*, 105-111, doi:10.1016/S1381-116900213-7.
15. Köckritz, A.; Martin, A. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2011**, *113*, 83-91, doi:10.1002/ejlt.201000117.
16. Kulik, A.; Janz, A.; Pohl, M.M.; Martin, A.; Köckritz, A. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2012**, *114*, 1327-1332, doi:10.1002/ejlt.201200027.
17. Santacesaria, E.; Sorrentino, A.; Rainone, F.; Di Serio, M.; Speranza, F. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 2766-2771, doi:10.1021/ie990920u.
18. Zaldman, B.; Kisilev, A.; Sasson, Y.; Garti, N. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1988**, *65*, 611-615, doi:10.1007/BF02540689.
19. Turnwald, S.E.; Lorier, M.A.; Wright, L.J.; Mucalo, M.R. *J. Mater. Sci. Lett.* **1998**, *17*, 1305-1307, doi:10.1023/A:1006532314593.
20. Schaich, K.M.; Borg, D.C. *Lipids* **1988**, *23*, 570-579, doi:10.1007/BF02535600.

21. Nouredдини, H.; Kanabur, M. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1999**, *76*, 305-312, doi:10.1007/s11746-999-0236-7.
22. Rup, S.; Zimmermann, F.; Meux, E.; Schneider, M.; Sindt, M.; Oget, N. *Ultrason. Sonochem.* **2009**, *16*, 266-272, doi:10.1016/j.ultsonch.2008.08.003.
23. Otte, K.B.; Kirtz, M.; Nestl, B.M.; Hauer, B. *ChemSusChem* **2013**, *6*, 2149-2156, doi:10.1002/cssc.201300183.
24. Liguori, A.; Belsito, E.L.; Gioia, M.L.; Leggio, A.; Malagrino, F.; Romio, E.; Siciliano, C.; Tagarelli, A. *Open Food Sci. J.* **2015**, *9*, 5-13, doi:10.2174/1874256401509010005.
25. Sun, Y.-E.; Wang, W.-D.; Chen, H.-W.; Li, C. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2011**, *51*, 453-466, doi:10.1080/10408391003672086.
26. Iizuka, T.; Ogasawara, K.; Tanabe, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 2927-2931, doi:10.1246/bcsj.56.2927.
27. Nakajima, K.; Baba, Y.; Noma, R.; Kitano, M.; Kondo, J.N.; Hayashi, S.; Hara, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4224-4227, doi:10.1021/ja110482r.
28. Nico, C.; Monteiro, T.; Graça, M.P.F. *Prog. Mater. Sci.* **2016**, *80*, 1-37, doi:10.1016/j.pmatsci.2016.02.001.
29. Valencia-Balvín, C.; Pérez-Walton, S.; Dalpian, G.M.; Osorio-Guillén, J.M. *Comp. Mater. Sci.* **2014**, *81*, 133-140, doi:10.1016/j.commatsci.2013.07.032.
30. Aleshina, L.A.; Malinenko, V.P.; Phouphanov, A.D.; Jakovleva, N.M. *J. Non-Cryst. Solids* **1986**, *87*, 350-360, doi:10.1016/S0022-309380008-4.
31. Frevel, L.K.; Rlnn, H.W. *Anal. Chem.* **1955**, 1329-1330, doi:10.1021/ac60104a035.
32. Holtzberg, F.; Reisman, A.; Berry, M.; Berkenblit, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2039-2043, doi:10.1021/ja01566a004.
33. Kato, V.K.; Tamura, S. *Acta Cryst.* **1975**, *B31*, 673-677, doi:10.1107/S0567740875003603.
34. Gatehouse, B.M.; Wadsley, A.D. *Acta Cryst.* **1964**, *17*, 1545-1554, doi:10.1107/S0365110X6400384X.
35. Guerrero-Perez, M.O.; Banares, M.A. *Catal. Today* **2009**, *142*, 245-251, doi:10.1016/j.cattod.2008.10.041
36. Chen, C.; Zhao, X.; Chen, J.; Hua, L.; Zhang, R.; Guo, L.; Hou, Z. *ChemCatChem* **2014**, *6*, 3231-3238, doi:10.1002/cctc.201402545.
37. Marchetti, F.; Pampaloni, G.; Zacchini, S. *Polyhedron* **2009**, *28*, 1235-1240, doi:10.1016/j.poly.2009.02.037.
38. Marin-Astorga, N.; Martinez, J.J.; Suarez, D.N.; Cubillos, J.; Rojas, H.; Ortiz, C.A. *Curr. Org. Chem.* **2012**, *16*, 2797-2801, doi:10.2174/138527212804546813.
39. Nowak, I.; Kilos, B.; Ziolk, M.; Lewandowska, A. *Catal. Today* **2003**, *78*, 487-498, doi:10.1016/S0920-586100332-2.
40. Tiozzo, C.; Bisio, C.; Carniato, F.; Guidotti, M. *Catal. Today* **2014**, *235*, 49-57, doi:10.1016/j.cattod.2014.02.027.

41. Tiozzo, C.; Palumbo, C.; Psaro, R.; Bisio, C.; Carniato, F.; Gervasini, A.; Guidotti, M. *Inorg. Chim. Acta* **2015**, *431*, 190-196, doi:10.1016/j.ica.2015.01.048.
42. Turco, R.; Aronne, A.; Carniti, P.; Gervasini, A.; Minieri, L.; Pernice, P.; Di Serio, M. *Catal. Today* **2015**, *254*, 99-103, doi:10.1016/j.cattod.2014.11.033.
43. Hill, J.; Nelson, E.; Tilman, D.; Polasky, S. Tiffany, D. *PNAS* **2006**, *103*, 11206-11210, doi:10.1073/pnas.0604600103.
44. Baumann, H.; Bühler, M.; Fochem, H.; Hirsinger, F.; Zobelein H.; Falbe, J. *Angew. Chem.* **1988**, *27*, 41-62, doi: 10.1002/anie.198800411.
45. Bierman, U.; Friedt, W.; Lang, S.; Lühs, W.; Machmüller, G.; Metzger, J.O.; Klaas, M.R.; Schäfer, H.J.; Schneider, M.P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2206-2224, doi: 10.1002/1521-3773(20000703)39:13<2206::AID-ANIE2206>3.0.CO;2-P.
46. [<http://biodieselmagazine.com/articles/3241/animal-fat-based-biodiesel-explore-its-untapped-potential>, acesso 14/5/2018].
47. Huang, D.; Zhou, H.; Lin, L. *Energy Procedia* **2012**, *16*, 1874-1885, doi:10.1016/j.egypro.2012.01.287.
48. Ramos, L.P.; Silva, F.R.; Mangrich, A.S.; Cordeiro, C.S. *Rev. Virtual Quim.* **2011**, *3(5)*, 385-405, doi: 10.5935/1984-6835.20110043.
49. Mungroo, R.; Pradhan, N.C.; Goud, V.V.; Dalai, A.K. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2008**, *85*, 887-896, doi:10.1007/s11746-008-1277-z.
50. Chen, C.; Yuan, H.; Wang, H.; Yao, Y.; Ma, W.; Chen, J.; Hou, Z. *Catal.* **2016**, *6*, 3354-3364, doi:10.1021/acscatal.6b00786.
51. Min, D.B.; Boff, J.M. Chapter 11, Lipid Oxidation of Edible Oil. In *Food Lipids: Chemistry, Nutrition and Biotechnology*, 2nd ed.; Akoh, C.C., Min, D.B., Eds.; CRC Press: New York, NY, USA, **2002**; 335-364, ISBN 0-8247-0749-4, doi:10.1201/9780203908815.
52. Mattila, H.; Khorobrykh, S.; Havurinne, V.; Tyystjärvi, E. *J. Photochem. Photobiol. B* **2015**, *152*, 176-214, doi:10.1016/j.jphotobiol.2015.10.001.
53. -Luo, Y.-R. *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, **2007**, ISBN 9780849373664.
54. Choe, E.; Min, D.B. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* **2006**, *5*, 169-186, doi:10.1111/j.1541-4337.2006.00009.x.
55. Levenspiel, O. *Engenharia das reações químicas*. Tradução de Verônica M. A. Calado. 3ª (edição americana). ed. São Paulo: Edgard Blüncher LTDA, 563 p. **2000**, ISBN 852120275X.
56. Schmal, M. *Catálise Heterogênea*. Rio de Janeiro: Synergia, 376 p., **2011**, ISBN 9788561325534.
57. Sheldon, R.A.; Arends, I.W.C.E.; Lempers, H.E.B. *Catal. Today* **1998**, *41*, 387-407, doi:10.1016/S09205861(98)00027-3.
58. Hagen, J. *Industrial Catalysis - A Practical Approach*. Second Edition, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2006**, ISBN 3-527-31144-0.
59. Mimoun, H.; De Roch, I.S.; Sajus, L. *Tetrahedron* **1970**, *26*, 37-50, doi:10.1016/0040-402085005-0.

60. Bayot, D.; Devillers M. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2610-2626, doi:10.1016/j.ccr.2006.04.011.
61. Master, C. *Homogenous transition-metal Catalysis*, Chapman and Hall Ltd, London, **1983**.
62. Oliveira, S.A. *Avaliação cinética e potencial do Nb₂O₅ obtido a partir de um complexo de nióbio para formação do oleato de metila através da reação de esterificação do ácido oleico* **2014**, 127 f. (Dissertação de Mestrado) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.
63. Morais, J.F. *Estudo da acidez superficial de catalisadores de óxido de nióbio* **1991**, 84 f. (Dissertação Mestrado) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 1991.
64. [https://en.wikipedia.org/wiki/Jacobsen_epoxidation, acesso 21/06/2018].
65. Carniti, P.; Gervasini, A.; Biella, S.; Auroux, A. *Catal. Today* **2006**, *118*, 373-378, doi:10.1016/j.cattod.2006.07.024.
66. Li, Y.; Yan, S.; Qian, L.; Yang, W.; Xie, Z.; Chen, Q.; Yue, B.; He, H. *J. Catal.* **2006**, *241*, 173-179.
67. Peters, T.A.; Benes, N.E.; Holmen, A.; Keurentjes, J.T.F. *Appl. Catal. A* **2006**, *297*, 182-188.
68. Okuhara, T.; Kimura, M.; Kawai, T.; Xu, Z.; Nakato, T. *Catal. Today* **1998**, *45*, 73-77.
69. Paulis, M.; Martin, M.; Soria, D.B.; Diaz, A.; Odriozola, J.A.; Montes, M. *Appl. Catal. A* **1999**, *180*, 411-420, doi:10.1016/S0926-860X(98)00379-2.
70. Yamashita, K.; Hirano, M.; Okumura, K.; Niwa, M. *Catal. Today* **2006**, *118*, 385-391, doi:10.1016/j.cattod.2006.07.025.
71. Paiva, J.B.; Monteiro, W.R.; Zacharias, M.A.; Rodrigues, J.A.J.; Cortez, G.G. *Braz. J. Chem. Eng.* **2006**, *23*, 517-524.
72. Braga, V.S.; Garcia, F.A.C.; Dias, J.A.; Dias, S.C.L. *J. Catal.* **2007**, *247*, 68-77.
73. Noronha, F.B.; Aranda, D.A.G.; Ordine, A.P.; Schmal, M. *Catal. Today* **2000**, *57*, 275-282.
74. Kominami, H.; Oki, K.; Kohno, M.; Onoue, S.; Kera, Y.; Ohtani, B. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 604-609, doi: 10.1039/b008745i.
75. Prado, A.G.S.; Faria, E.A.; Souza, J.R.; Torres, J.D. *J. Mol. Catal. A* **2005**, *237*, 115-119.
76. Torres, J.D.; Faria, E.A.; Souza, J.R.; Prado, A.G.S. *J. Photochem. Photobiol. A* **2006**, *182(2)*, 202-206.
77. Nowak, I.; Ziolk, M. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3603-3624.
78. Williams, W.S. *J.O.M.* **1997**, *49*, 38-42, doi:10.1007/BF02914655.
79. Heisterkamp, F.; Carneiro, T. *Niobium: future possibilities – technology and the market place*. In: Niobium sci technol proc int symp, niobium, Orlando, Florida, USA; **2001**.
80. Kommel, L.; Kimmari, E.; Saarna, M.; Viljus, M. *J. Mater. Sci.* **2013**, *48*, 4723-4729, doi:10.1007/s10853-013-7210-3.
81. Halbritter, J. *Appl. Phys. A* **1987**, *43*, 1-28, doi:10.1007/BF00615201.

82. [<http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/anuario-mineral/anuario-mineral-brasileiro/anuario-mineral-brasileiro-2016-metalicos/@@download/file/Anu%C3%A1rio%20Mineral%20Brasileiro%202016%20-%20Met%C3%A1licos.pdf>, acesso 21/04/2018].
83. Bach, D.; Störmer, H.; Schneider, R.; Gerthsen, D. *Microsc. Microanal.* **2007**, *13*, 1274-1275, doi:10.1017/S143192760707359X.
84. Bach, D. *EELS investigations of stoichiometric niobium oxides and niobium-based capacitors*. Dissertation, Universität Karlsruhe, France; **2009**.
85. Cox, B.; Johnston, T. *Trans. Met. Soc. AIME* **1963**, *227*, 36-47.
86. Seeber, B. editor. Handbook of applied superconductivity, vol. 2. Bristol: CRC Press; **1998**.
87. Massalski, T.B. International ASM. Binary alloy phase diagrams. 2nd ed. Materials Park (OH): ASM Intl. **1990**.
88. [<http://www.mamore.net/port/niobio.htm>, acesso 17/05/2006].
89. Lide, D.R. CRC handbook of chemistry and physics. 85th ed. CRC Press; **2004**.
90. Lindau, I.; Spicer, W.E. *J. Appl. Phys.* **1974**, *45*, 3720-3725, doi:10.1063/1.1663849.
91. Ziolk, M. *Catal. Today* **2003**, *78*, 47-64.
92. Momma, K.; Izumi, F. *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1272-1276.
93. Bowman, A.L.; Wallace, T.C.; Yarnell, J.L.; Wenzel, R.G. *Acta Crystallogr.* **1966**, *21*, 843, doi:10.1107/S0365110X66004043.
94. Pollard Jr., E.R.; Electronic properties of niobium monoxide. Massachusetts Institute of Technology; **1968**.
95. Bach, D.; Schneider, R.; Gerthsen, D.; Verbeeck, J.; Sigle, W. *Microsc. Microanal.* **2009**, *15*, 505-523, doi:10.1017/S143192760999105X.
96. Elliott, R.P. *Trans. Am. Soc. Met.* **1960**, *52*, 990-1014.
97. Hulm, J.K.; Jones, C.K.; Hein, R.A.; Gibson, J.W. *J. Low Temp. Phys.* **1972**, *7*, 291-307, doi:10.1007/BF00660068.
98. Cheetham, A.K.; Rao, C.N.R. *Acta Crystallogr. B* **1976**, *32*, 1579-1580, doi:10.1107/S0567740876005876.
99. Rimai, D.S.; Sladek, R.J. *Phys. Rev. B* **1978**, *18*, 2807-2811, doi:10.1103/PhysRevB.18.2807.
100. Oliveira, L.C.A.; Ramalho, T.C.; Gonçalves, M.; Cereda, F.; Carvalho, K.T.; Nazarro, M.S.; Sapag, K. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *446*, 133-137, doi:10.1016/j.cplett.2007.08.037.
101. Zhao, Y.; Zhang, Z.; Lin, Y. *J. Phys. Appl. Phys.* **2004**, *37*, 3392-3395, doi:10.1088/0022-3727/37/24/006.
102. Janninck, R.F.; Whitmore, D.H. *J. Phys. Chem. Solids.* **1966**, *27*, 1183-1187, doi:10.1016/0022-3697(66)90094-1.
103. Brayner, R.; Bozon-Verduraz, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, *5*, 1457-1466, doi:10.1039/b210055j.
104. Pérez-Walton, S.; Valencia-Balvín, C.; Dalpian, G.M.; Osorio-Guillén, J.M. *Phys. Status Solidi. B* **2013**, *250*, 1644-1650, doi:10.1002/pssb.201248577.

105. Wachs, I.E.; Chena, Y.; Jehng, J.-M.; Briand, L.E.; Tanaka, T. *Catal. Today* **2003**, *78*, 13-24.
106. Oliveira, M.; Jansto, S.; Mohrbacher, H.; Patel, J.; Stuart, M. 30 Years of Niobium steel development in China. **2013**. Available from: http://www.metal.citic.com/iwcm/UserFiles/img/zlk/03_30zn/d7.pdf.
107. Alves, A.R.; Coutinho, A.R. *Mater. Res.* **2015**, *18*, 106-112, doi:10.1590/1516-1439.276414.
108. Pereira, R.R.; Aquino, F.T.; Ferrier, A.; Goldner, P.; Gonçalves, R.R. *J. Lumin.* **2016**, *170*, 707-717, doi:10.1016/j.jlumin.2015.08.068.
109. C. G. Handbook of Inorganic Electrochromic Materials (Elsevier Science, **2002**).
110. Wu, J.; Li, J.; Lü, X.; Zhang, L.; Yao, J.; Zhang, F.; Huang, F.; Xu, F. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1942-1946, doi:10.1039/b919594g.
111. Llorde´s, A.; Garcia, G.; Gazquez, J.; Milliron, D.J. *Nature* **2013**, *500*, 323-327, doi:10.1038/nature12398.
112. Tanabe, K. *Catal. Today* **1990**, *8*, 1-11.
113. Tanabe, K.; Okazaki, S. *Appl. Catal. A-Gen.* **1995**, *133*, 191-218.
114. Tanabe, K. *Catal. Today* **2003**, *78*, 65-77.
115. Wachs, I.E.; Deo, G.; Weckhuysen, B.M.; Andreini, A.; Vuurman, M.A.; Boer, M.; Amiridis, M.D. *J. Catal.* **1996**, *161*, 211-221.
116. Zhao, S.; Liang, Z.; Song, L.; Ma, P.; Zhang, D.; Wang, J. *Inorg. Chem. Commun.* **2016**, *73*, 187-189, doi: 10.1016/j.inoche.2016.10.025.
117. Plies, V.; Gruehn, R. *J. Less-Common Met.* **1975**, *42*, 77-88.
118. Waring, J.L.; Roth, R.S.; Parker, H.S. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **1973**, *6*, 705-711.
119. Kodama, H.; Kikuchi T.; Goto, M. *J. Less-Common Metals* **1972**, *29*, 415-421.
120. Zibrov, I.P.; Filonenko, V.P.; Werner, P.-E.; Marinder, B.-O.; Sundberg, M. *J. Solid State Chem.* **1998**, *141*, 205-211.
121. Ko, E.I.; Weissman, J.G. *Catal. Today* **1990**, *8*, 27-36, doi:10.1016/0920-5861(87)005-N.
122. Tamura, S. *J. Mater. Sci.* **1972**, *7*, 298-302.
123. Schafer, H.; Gruehn, R.; Schulte, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *5*, 40-52, doi: 10.1002/anie.196600401.
124. Kato, K. *Acta Cryst.* **1976**, *B32*, 764-767, 10.1107/S0567740876003944.
125. Brauer, G. *Z. Anorg. Allg. Chem. Bd.* **1941**, *248*, 1-104.
126. Schafer, H.; Kahlenberg, F. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1958**, *294*, 242-253
127. Ercit, T.S. *Mineral. Petrol.* **1991**, *43*, 217-223.
128. Laves, F.; Moser, R.; Petter, W. *Naturwissenschaften* **1964**, *51*, 356-357.
129. Mertin, W.; Andersson, S.; Gruehn, R. *J. Solid State Chem.* **1970**, *1*, 419-424.
130. Andersson, S. *Chemie. Band.* **1967**, *351*, 106-112.
131. Petter, W.; Laves, F. *Eingegangen* **1965**, *2*, 617-618.
132. Gruehn, R. *J. less-common metals* **1966**, *11*, 119-126.

133. Jehng, J.-M.; Wachs, I.E. *Catal. Today* **1990**, *8*, 37-55.
134. Jehng, J.-M.; Wachs, I.E. *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 100-107, doi:10.1021/cm00013a025.
135. Jehng, J.-M.; Turek, A.M.; Wachs, I.E. *Appl. Catal. A-Gen.* **1992**, *83*, 179-200.
136. Maurer, S.M.; Ko, E.I. *J. Catal.* **1992**, *135*, 125-134.
137. Pittman, R.M.; Bell, A.T. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 12178-12185, doi:10.1021/j100149a013.
138. Yoshida, S.; Tanaka, T.; Hanada, T.; Hiraiwa, T.; Kanai, H Funabiki, T. *Catal. Lett.* **1992**, *12*, 277-286.
139. Ushikubo, T.; Koike, Y.; Wada, K.; Xie, L.; Wang, D.; Guo, X. *Catal. Today* **1996**, *28*, 59-69, doi:10.1016/0920-586100230-8.
140. Murayama, T.; Chen, J.; Hirata, J.; Matsumoto, K.; Ueda, W. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 4250-4257, doi:10.1039/C4CY00713A.
141. Neumann, G. *Acta. Chem. Scand.* **1964**, *18*, 278-280, doi:10.3891/acta.chem.scand.18-0278.
142. Sen B.K.; Saha, A.V.; Chatterjee, N. *Mat. Res. Bull.* **1981**, *16*, 923-932.
143. Sen, B.K.; Saha, A.V. *Mat. Res. Bull.* **1982**, *17*, 161-169, doi:10.1016/0025-5408(82)90142-8.
144. Tanabe, K. *Mater. Chem. Phys.* **1987**, *17*, 217-225, doi:10.1016/0254-058490057-5.
145. Ushikubo, T. *Catal. Today* **2000**, *57*, 331-338.
146. Ouqour, A.; Coudurier, G.; Viedrine, J.C. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 3151-3155, doi:10.1039/FT9938903151.
147. Védrine, J.C.; Coudurier, G.; Ouqour, A.; Oliveira, P.G.P.; Volta; J.C. *Catal. Today* **1996**, *28*, 3-15.
148. Lebarbier, V.; Houalla, M.; Onfroy, T. *Catal. Today* **2012**, *192*, 123-129, doi:10.1016/j.cattod.2012.02.061.
149. Chen, Z.-H.; Iizuka, T.; Tanabe, K. *Chem. Lett.* **1984**, 1085-1088, doi:10.1246/cl.1984.1085.
150. Vaska, L. *Acc. Chem. Res.* **1975**, *9*, 175-183, doi:10.1021/ar50101a002.
151. Sheldon, R.A.; Kochi, J.K. Activation of Molecular Oxygen by Metal Complexes. In *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds, Mechanistic Principles and Synthetic Methodology Including Biochemical Processes*, 1st ed.; Academic Press: New York, NY, USA, **1981**; *4*, 71-119, ISBN 978-0-12-639380-4, doi:10.1016/B978-0-12-639380-4.50002-6.
152. Bayot, D.; Devillers, M.; Peeters, D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4118-4123, doi:10.1002/ejic.200500428.
153. Ziolk, M.; Sobczak, I.; Decyk, P.; Sobanska, K.; Pietrzyk, P.; Sojka, Z. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *164*, 288-296, doi:10.1016/j.apcatb.2014.09.024.
154. Fan, W.; Zhang, Q.; Deng, W.; Wang, Y. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 3277-3287, doi:10.1021/cm400192q.

155. Kaim, W.; Schwederski, B.; Klein, A. *Bioinorganic Chemistry - Inorganic Elements in the Chemistry of Life An Introduction and Guide*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Ltd. Published **2013**, ISBN 978-0-470-97523-7.
156. Haikarainen, A. *Metal-salen catalysts in the oxidation of lignin model compounds*, Academic Dissertation, University of Helsinki, Finland, **2005**
157. Chagas, P.; Oliveira, H.S.; Mambrini, R.; Hyaric, M.L.; Almeida, M.V.; Oliveira, L.C.A. *Appl. Catal. A-Gen.* **2013**, *454*, 88-92, doi:10.1016/j.apcata.2013.01.007.
158. Farrell, F.J.; Mxroni, V.A.; Spiro, T.G. *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 12.
159. Katovic V.; Djordjevic, C. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 7, 1720-1723, doi:10.1021/ic50089a022.
160. Izumi, F.; Kodama, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *440*, 155-167, doi:10.1002/zaac.19784400115.
161. Ikeya, T.; Senna, M. *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, *105*, 243-250.
162. Orel, B.; Macek, M.; Grdadolnik, J.; Meden, A. *J. Solid State Electrochem* **1998**, *2*, 221-236.
163. Weissman, J.G.; Ko, E.I.; Wynblatt, P.; Howe, J.M. *Chem. Mater.* **1989**, *1*, 187-193, doi:10.1021/cm00002a005.
164. Rani, R.A.; Zoolfakar, A.S.; O'Mullane, A.P.; Austina, M.W.; Kalantar-Zadeh, K. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*, 15683-15703, doi:10.1039/c4ta02561j.
165. Ali, Md.A.; Siddiki, S.M.A.H.; Kon, K.; Hasegawa, J.; Shimizu, K. *J. Chem. Eur.* **2014**, *20*, 14256-14260.
166. Ali, Md.A.; Moromi, S.K.; Touchy, A.S.; Shimizu, K. *ChemCatChem* **2016**, *8*, 891-894.
167. Santos, C.G.; Marquez, D.T.; Crites, C.-O.L.; Netto-Ferreira, J.C.; Scaiano, J.C. *Tetrahedron Letters* **2017**, *58*, 427-431.
168. Gupta, N.K.; Fukuoka, A.; Nakajima, K. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 2430-2436.
169. Adaptado de
[[https://fi.wikipedia.org/wiki/Niobiumpentoksidi#/media/File:Kristallstruktur_Niob\(V\)-oxid.png](https://fi.wikipedia.org/wiki/Niobiumpentoksidi#/media/File:Kristallstruktur_Niob(V)-oxid.png)] acessado dia 01/06/2018 as 17:42 hs.
170. Rajagopalan, A.; Lara, M.; Kroutila, W. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 3321-3335.
171. Hill, K. *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1255-1264.
172. Köckritz, A.; Martin, A.; *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2008**, *110*, 812-824.
173. Silva, F.A.M.; Borges, M.F.M.; Ferreira, M.A. *Química Nova*, *22(1)*, **1999**, 94-103.
174. Frankel, E.N. *Chemistry of autoxidation: mechanism, products and flavor significance*. In: Min, D.B., Smouse, T.H. Eds. Flavor chemistry of fats and oils. Champaign, Ill.: *American Oil Chemistry Society* **1985**, 1-34.
175. Porter, N.A.; Caldwell, S.E.; Mills, K.A. *Lipids* **1995**, *30*, 277-290.
176. Allen, J.C.; Hamilton, R.J. *The chemistry of rancidity in foods*. In: *editors. Rancidity in foods*. 3rd ed. London: Blackie Academic & Professional. p 1-21, **1997**, ISBN 978-0-8342-1287-9.

177. Min, D.B.; Bradley, G.D. *Fats and oils: flavors*. In: Hui YH, editor. Wiley encyclopedia of food science and technology. New York: John Wiley & Sons. p 828-32, **1992**.
178. Frankel, E.N. *Prog. Lipid Res.* **1980**, *19*, 1-22, doi:10.1016/0163-7827(80)90006-5.
179. Aidos, I.; Lourenclo, S.; Padt, A.; Lutten, J.B.; Boom, R.M. *J. Food Sci.* **2002**, *67*, 3314-3320, doi:10.1111/j.1365-2621.2002.tb09585.x.
180. Porter, N.A.; Mills, K.A.; Carter, R.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6690-6696, doi: 10.1021/ja00094a026.
181. Catalá, A. *Int. J. Biochem. Cell Biol.* **2006**, *38*, 1482-1495, doi:10.1016/j.biocel.2006.02.010.
182. Porter, N.A. Autoxidation of polyunsaturated fatty acids: Initiation, propagation, and product distribution (Basic Chemistry). In C. Vigo-Pelfrey (Ed.), *Membrane lipid oxidation: vol. I*, **1990**, Boca Raton, FL: CRC Press.
183. Hiatt, R.; Mill, T.; Irwin, K.C; Mayo, T.R.; Gould, C.W.; Castleman, J.K. *J. Org. Chem.* **1968**, *33*(4), 1416-1420, doi: 10.1021/jo01268a022.
184. Guillen, M.D.; Cabo, N. *Food Chem.* **2002**, *77*, 503-510, doi:10.1016/S0308-8146(01)00371-5.
185. Matisova-Rychla, L.; Rychly, J. *Adv. Chem. Ser.* **1996**, *249*, 175-193, doi:10.1021/ba-1996-0249.ch012.
186. Matthaus, B.W. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1996**, *73*, 1039-1043, doi:10.1007/BF02523413.
187. Stenberg, C.; Svensson, M.; Johansson, M. *Ind. Crop. Prod.* **2005**, *21*, 263-272, doi:10.1016/j.indcrop.2004.04.002.
188. Köckritz, A.; Martin, A. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2011**, *113*, 83-91, doi:10.1002/ejlt.201000117.
189. Diaper, D.G.M. *Can. J. Chem.* **1955**, *33*, 1720-1723, doi:10.1139/v55-211.
190. Zaidman, B.; Klslev, A.; Sasson, Y.; Garti, N. *JAOCS*, **1988**, *65*, 611-615.
191. Harries, C.; Thieme, C. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1906**, *39*, 2844-2846.
192. Rebek, J.; Marshall, L.; McManis, J.; Wolak, R. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1649-1653, doi:10.1021/jo00360a003.
193. Kwart, H.; Starcher, P.S.; Tinsley, S.W. *Chem. Commun.* **1967**, 335-337, doi: 10.1039/C19670000335.
194. Rebek, J. *Heterocycles* **1981**, *15*, 517-545, doi:10.3987/S-1981-01-0517.
195. Fleming, I., *In Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*; John Wiley & Sons, Ed.; New York, **1976**.
196. Warwel, S.; Sojka, M.; Riisch, Mark. gen. Klaas, *Topics in Current Chemistry*, Vol. 164, Springer-Verlag Berlin Heidelberg **1993**, Institute of Technical Chemistry and Petrochemistry, Aachen University of Technology, D-5100 Aachen, FRG.
197. Kitajima, N.; Akita, M.; Moro-Oka, Y.; Ando, W. *Organic Peroxides*, Wiley, Chichester, UK, **1992**, 535-558.

198. Conte, V.; Di Furia, F. Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant, edited by G. Strukul, Chapt. Kluwer, Dordrecht **1992**, 7, 223-252.
199. Conte, V.; Di Furia, F.; Moro, S. *J. Phys. Org. Chem.* **1996**, 9, 329-336.
200. Sheldon, R.A. Topics in Current Chemistry, Vol. 164 Springer-Verlag Berlin Heidelberg **1993**, Faculty of Chemical Technology and Materials Science, Laboratory of Organic Chemistry, P.O. Box 5045, 2600 GA Delft, The Netherlands.
201. Arends, I.W.C.E.; Ingold, K.U.; Wayner, D.D.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4710-4711,
202. Arends, I.W.C.E.; Sheldon, R.A. *Appl. Catal. A-Gen.* **2001**, 212, 175-187.
203. MacFaul, P.A.; Arends, I.W.C.E.; Ingold, K.U.; Wayner, D.D.M. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1997**, 2, 135-145.
204. Patai, S. *The Chemistry of Peroxides*, John Wiley & Sons Ltd. University of Hebrew, Jerusalem, **1983**, doi:10.1002/9780470771730.
205. Ando, W. Organic Peroxides, Ed., Wiley, Chichester, **1992**, 845 p., ISBN 0-471-93438-0.
206. Conte, V.; Furia, F.; Licini, G. *Appl. Catal. A-Gen.* **1997**, 157, 335-361, doi:10.1016/S0926-860X(97)00023-9.
207. Campestrini, S.; Conte, V.; Furia, F. Modena, G. *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 5721-5724.
208. Mimoun, H.; Saussine, L.; Daire, E.; Postel, M.; Fischer, J.; Weiss, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3101-3110, doi:10.1021/ja00348a025.
209. Che, M.; Tench, A.J. *Adv. Catal.* **1982**, 31, 77-133.
210. Che, M.; Tench, A.J. *Adv. Catal.* **1983**, 3, 1-148.
211. Lunsford, J.H.; *Catal. Rev.* **1973**, 8, 135-157.
212. Maniatakou, A.; Makedonas, C.; Mitsopoulou, C.A.; Raptopoulou, C.; Rizopoulou, I.; Terzis, A.; Karaliota, A. *Polyhedron* **2008**, 27, 3398-3408, doi:10.1016/j.poly.2008.08.006.
213. Jimenez-Morales, I.; Teckchandani-Ortiz, A.; Santamaria-Gonzalez, J.; Maireles-Torres, P.; Jimenez-Lopez, A. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, 144, 22-28, doi:10.1016/j.apcatb.2013.07.002.
214. Ikeya, T.; Senna, M. *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, 105, 243-250, doi:10.1016/0022-309390313-4.
215. Prado, N.T.; Nogueira, F.G.E.; Nogueira, A.E.; Nunes, C.A.; Diniz, R.; Oliveira, L.C.A. *Energy Fuels* **2010**, 24, 4793-4796, doi:10.1021/ef100876k.
216. Bayot, D.; Tinant, B.; Devillers, M. *Catal. Today* **2003**, 78, 439-447, doi:10.1016/S0920-586100325-5.
217. Bayot, D.; Tinant, B.; Mathieu, B.; Declercq, J.P.; Devillers, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 4, 737-743, doi:10.1002/ejic.200390102.
218. Cornell, R.M.; Schwertmann, U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Second Edition, Second Edition, WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA, 703 p., **2003**, ISBN 3-527-30274-3.

219. Ramalho, T.C.; Oliveira, L.C.A.; Carvalho, K.T.G.; Souza, E.F.; Cunha, E.F.F.; Nazzaro, M. *Mol. Phys.* **2009**, *107*, 171-179, doi:10.1080/00268970902769489.
220. Goncalves, M.; Oliveira, L.C.A.; Guerreiro, M.C. *Quím. Nova* **2008**, *31*, 518-522, doi:10.1590/S0100-40422008000300010.
221. Ali, M.; Siddiki, S.M.A.; Kon, K.; Shimizu, K.I. *ChemCatChem* **2015**, *7*, 2705-2710, doi:10.1002/cctc.201500601.
222. Gupta, N.K.; Fukuoka, A.; Nakajima, K. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 2430-2436, doi:10.1021/acscatal.6b03682.
223. Ziolk, M.; Sobczak, I.; Decyk, P.; Wolski, L. *Catal. Commun.* **2013**, *37*, 85-91, doi:10.1016/j.catcom.2013.03.032.
224. Wojcieszak, R.; Jasik, A.; Monteverdi, S.; Ziolk, M.; Bettahar, M.M. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2006**, *256*, 225-233, doi:10.1016/j.molcata.2006.04.053.
225. Ramalho, T.C.; Oliveira, L.C.A.; Carvalho, K.T.G.; Souza, E.F.; Cunha, E.F.F. Nazzaro, M. *J. Mater. Sci.* **2008**, *43*, 5982-5988, doi:10.1007/s10853-008-2748-1.
226. Carvalho, K.T.; Silva, A.C.; Oliveira, L.C.; Gonçalves, M.; Magriotis, Z.M. *Quím. Nova* **2009**, *32*, 1373-1377, doi:10.1590/S0100-40422009000600002.
227. Anpo, M.; Che, M.; Fubini, B.; Garrone, E.; Giamello, E.; Paganini, M.C. *Top. Catal.* **1999**, *8*, 189-198.
228. Che, M.; Giamello E. *Stud. Surf. Sci. Catal. B* **1990**, *57*, B265-B332.
229. Ziolk, M.; Sobczak, I.; Lewandowska, A.; Nowak, I.; Decyk, P.; Renn, M.; Jankowska, B. *Catal. Today* **2001**, *70*, 169-181, doi: 10.1016/S0920-5861(01)00416-3.
230. Ziolk, M.; Decyk, P.; Sobczak, I.; Trejda, M.; Florek, J.; Golinska, H.; Klimas, W.; Wojtaszek, A. *Appl. Catal. A-Gen.* **2011**, *391*, 194-204, doi:10.1016/j.apcata.2010.07.022.
231. Kala Raj, N.K.; Ramaswamy, A.V.; Manikandan, P. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *227*, 37-45, doi:10.1016/j.molcata.2004.10.005.
232. Eimer, G.A.; Chanquia, C.M.; Sapag, K.; Herrero; E.R. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2008**, *116*, 670-676, doi:10.1016/j.micromeso.2008.05.040.
233. Fujii, S.; Tsueda, C.; Yamabe, K.; Nakajima, K.; Sakai, H. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 1207-1211, doi:10.1016/j.ica.2007.09.015.
Maurya, M.R.; Arya, A.; Adão, P.; Pessoa, J.C. *Appl. Catal. A-Gen.* **2008**, *351*, 239-252, doi:10.1016/j.apcata.2008.09.021.
234. Buettner, G.R. *Free Radical Bio. Med.* **1987**, *3*, 259-303, doi:10.1016/S0891-5849(87)80033-3.
235. [<http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2017/01/producao-brasileira-de-graos-deve-chegar-a-215-milhoes-de-toneladas>]
236. [https://www.agrolink.com.br/noticias/cresce-capacidade-para-processar-oleo-vegetal-no-pais_211893.html]

237. Oliveira, L.C.A.; Portilho, M.F.; Silva, A.C.; Taroco, H.A.; Souza, P.P. *Appl. Catal. B: Environ.* **2012**, *117-118*, 29-35, doi:10.1016/j.apcatb.2011.12.043.
238. Voraberger, H.; Ribitsch, V.; Janotta, M.; Mizaikoff, B. *Appl. Spectrosc.* **2003**, *57*, 574-579, doi:10.1366/000370203321666623.
239. Grechkin, A.N.; Kuramshin, R.A.; Latypov, S.K.; Safonova, Y.Y.; Gafarova, T.E.; Ilyasov, A.V. *FEBS J.* **1991**, *199*, 451-457, doi:10.1111/j.1432-1033.1991.tb16143.x.
240. Miccichè, F.; van Haveren, J.; Oostveen, E.; Ming, W.; van der Linde, R. *Appl. Catal. A Gen.* **2006**, *297*, 174-181, doi:10.1016/j.apcata.2005.09.008.
241. Juita; Dlugogorski, B.Z.; Kennedy, E.M.; Mackie, J.C. *Fire Sci. Rev.* **2012**, *1*, 1-36, doi:10.1186/2193-0414-1-3.
242. Brash, A.R. *Lipids* **2000**, *35*, 947-952, doi:10.1007/s11745-000-0604-0.
243. Yanez, J.; Sevilla, C.L.; Becker, D.; Sevilla, M.D. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 487-491, doi:10.1021/j100286a044.
244. Venkataraman, S.; Schafer, F.Q.; Buettner, G.R. *Antioxid. Redox Signal.* **2004**, *6*, 631-638, doi:10.1089/152308604773934396.
245. Kremer, M.L. *Int. J. Chem. Kinet.* **1985**, *17*, 1299-1314, doi:10.1002/kin.550171207.
246. Salem, I.A.; El-Maazawi, M.; Zaki, A.B. *Int. J. Chem. Kinet.* **2000**, *32*, 643-666, doi:10.1002/1097-460132:11<643::AID-KIN1>3.0.CO;2-C.
247. Wang, Z. Hock Rearrangement. In *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*; John Wiley & Sons: New York, NY, USA, 2010; pp. 1438-1442, ISBN 9780470638859, doi:10.1002/9780470638859.conrr321.
248. Li, Z.; Tran, V.H.; Duke, R.K.; Ng, M.C.; Yang, D.; Duke, C.C. *Chem. Phys. Lipids* **2009**, *158*, 39-45, doi:10.1016/j.chemphyslip.2008.12.004.
249. Farias, M.; Martinelli, M. *Quim. Nova* **2012**, *35*, 1538-1541, doi:10.1590/S0100-40422012000800009.
250. Bregante, D.T.; Flaherty, D.W. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6888-6898, doi:10.1021/jacs.7b01422.
251. Pai, Z.P.; Tolstikov, A.G.; Berdnikova, P.V.; Kustova, G.N.; Khlebnikova, T.B.; Selivanova, N.V.; Kostrovskii, V.G. *Russ. Chem. Bull.* **2005**, *54*, 1847-1854, doi:10.1007/s11172-006-0047-z.
252. Machulek, A.; Quina, F.H.; Gozzi, F.; Silva, V.O.; Friedrich, L.C.; Moraes, J.E. Chapter 11, Fundamental Mechanistic Studies of the Photo-Fenton Reaction for the Degradation of Organic Pollutants. In *Organic Pollutants Ten Years after the Stockholm Convention-Environmental and Analytical Update*; Intech: London, UK, **2012**; ISBN 978-953-307-917-2, 271-293, doi:10.5772/30995.

8 ANEXOS

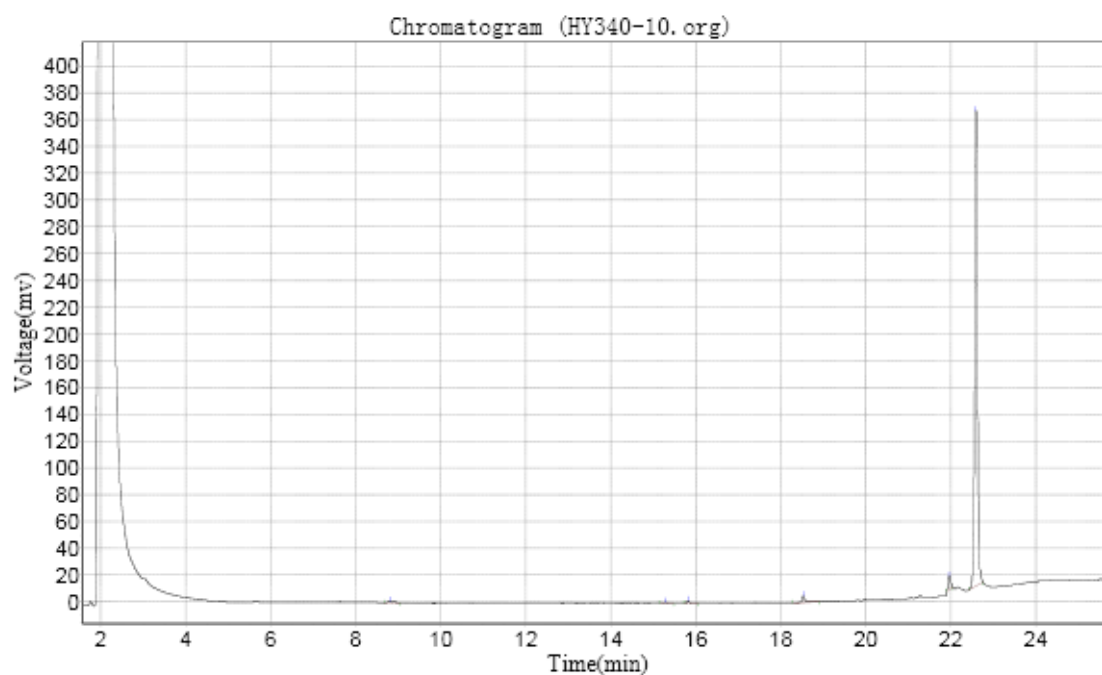


Figura 51. Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 10 min a 80 °C, catalisada por HY340.

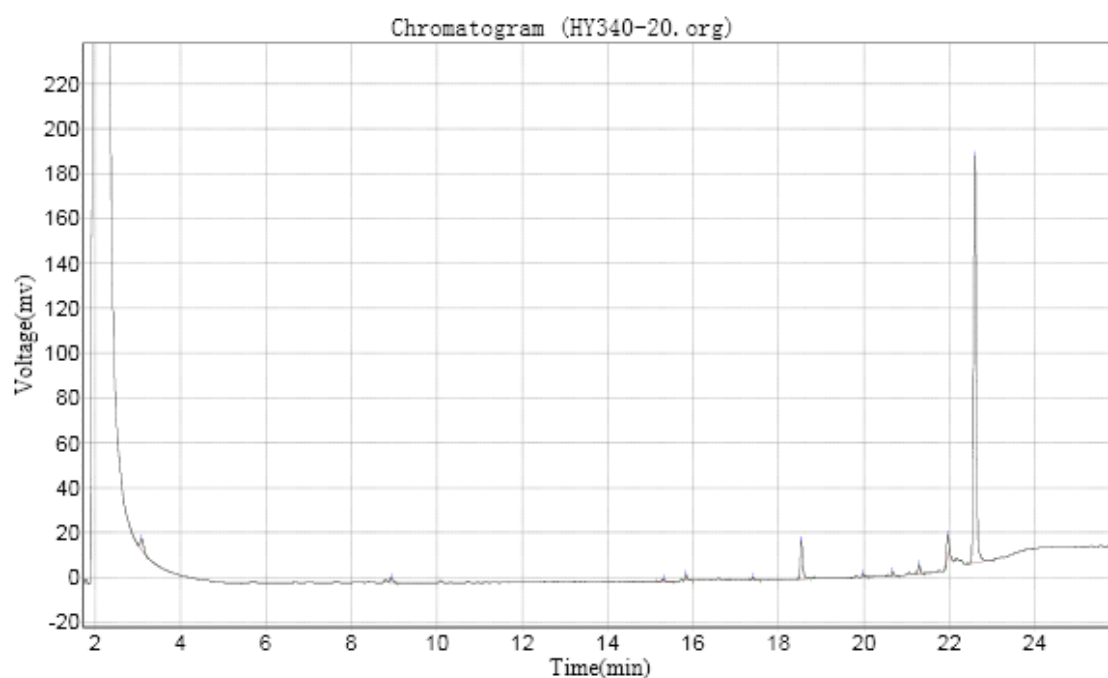


Figura 52. Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 20 min a 80 °C, catalisada por HY340.

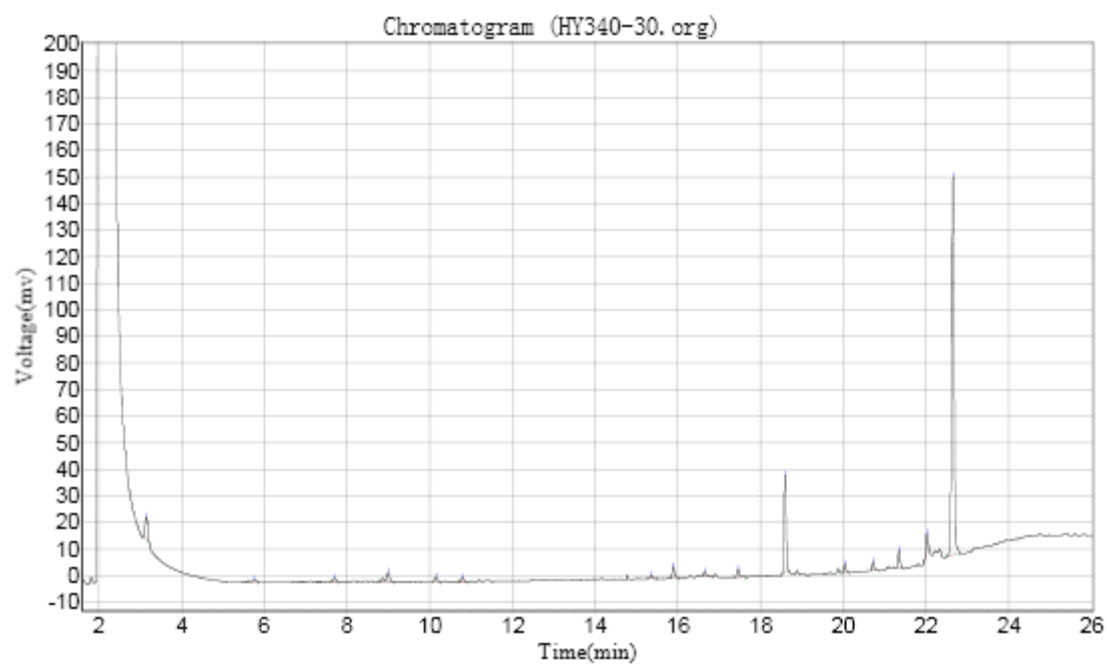


Figura 53. Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 30 min a 80 °C, catalisada por HY340.

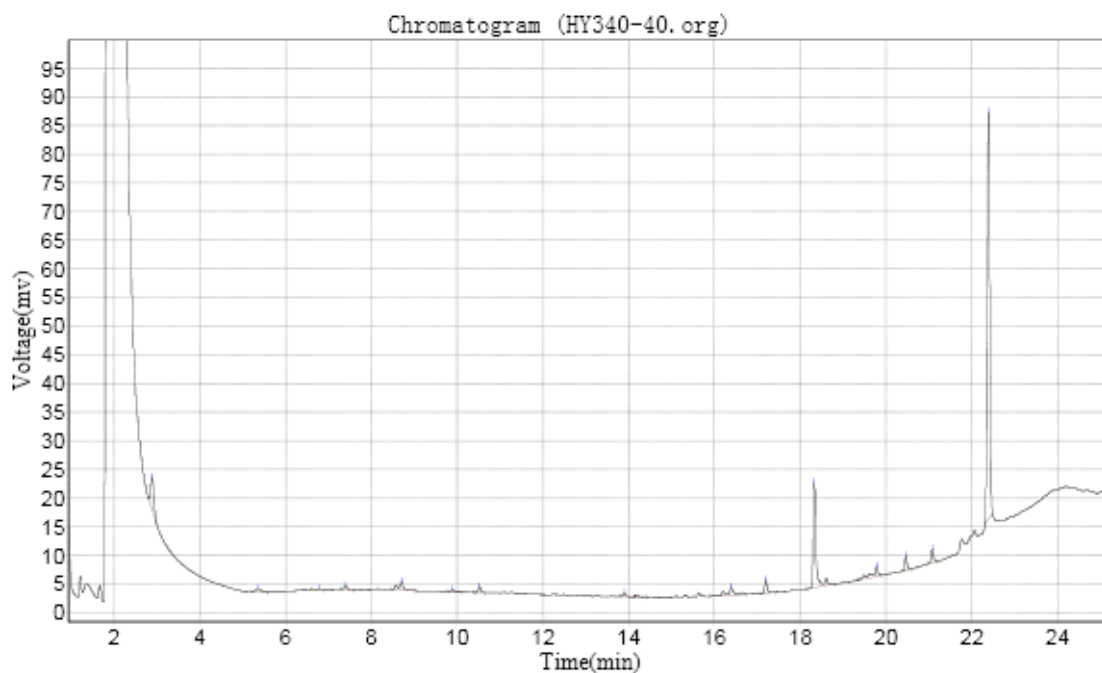


Figura 54. Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 40 min a 80 °C, catalisada por HY340.

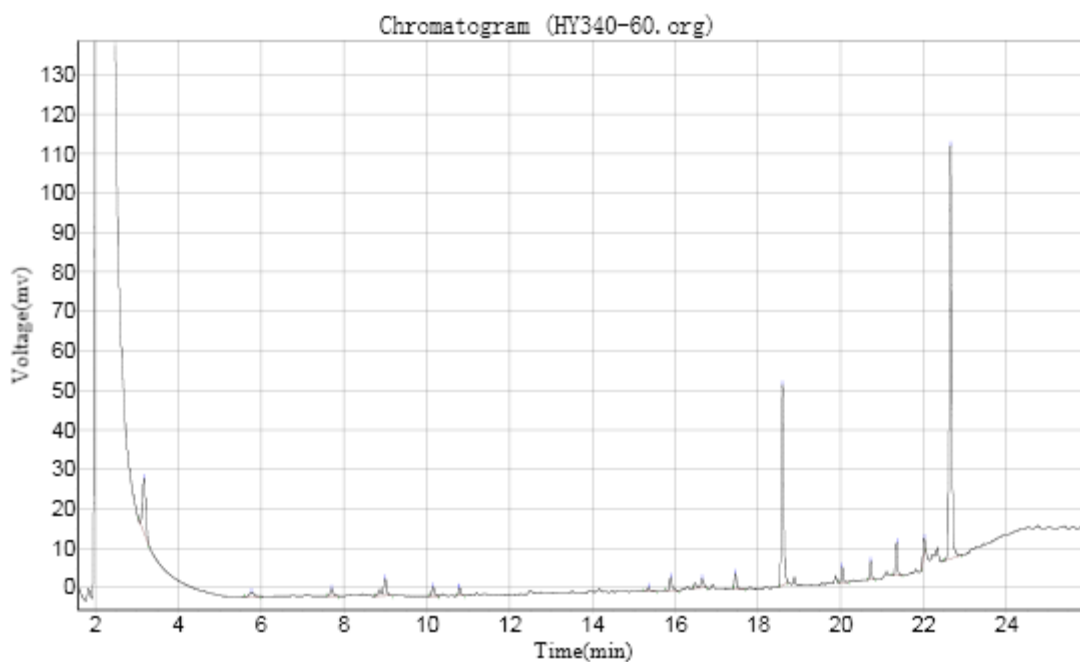


Figura 55. Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 60 min a 80 °C, catalisada por HY340.

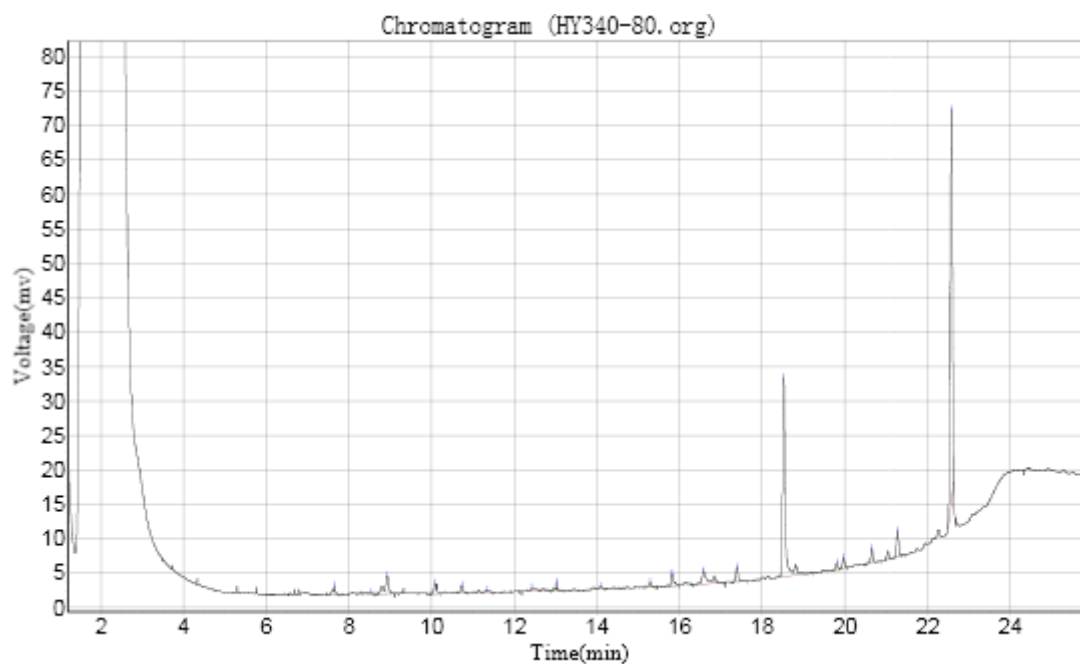


Figura 56. Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 80 min a 80 °C, catalisada por HY340.

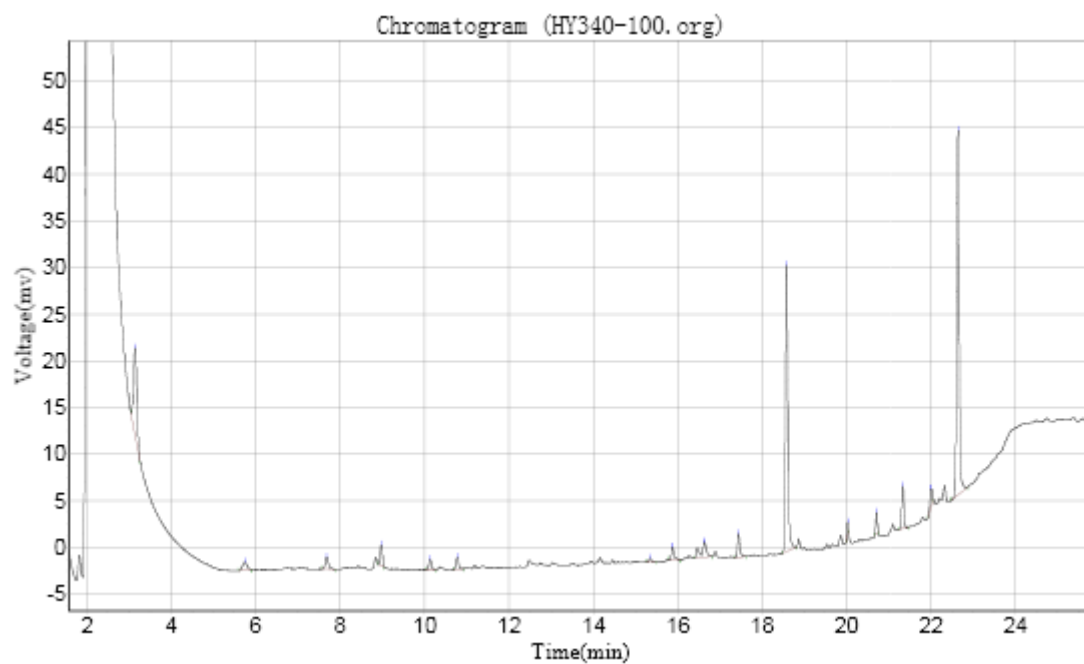


Figura 57. Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 100 min a 80 °C, catalisada por HY340.

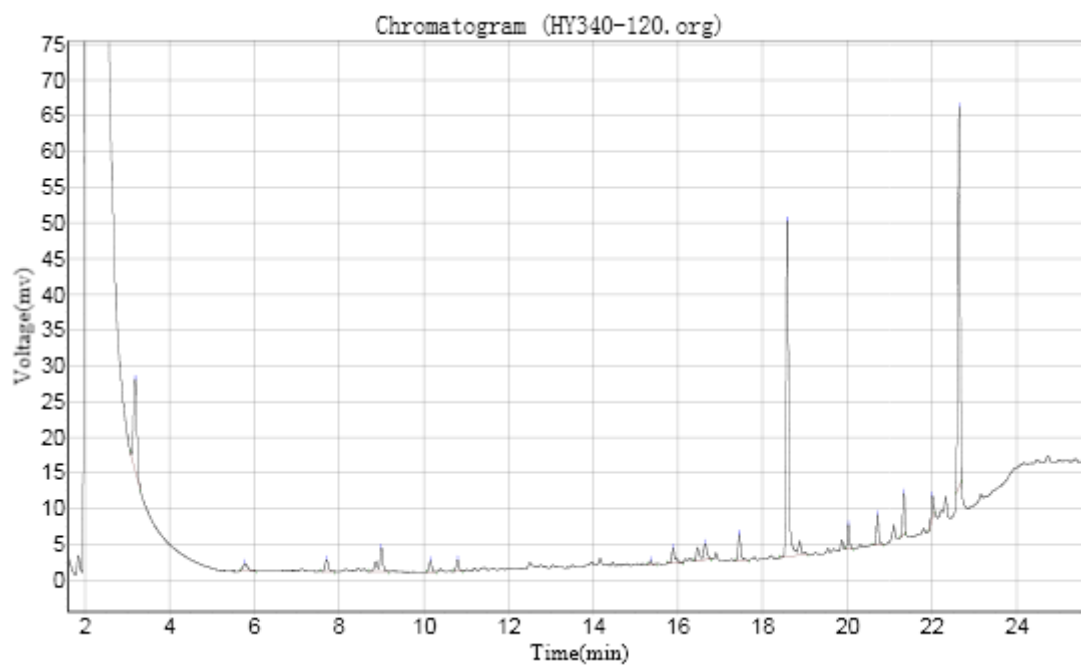


Figura 58. Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 120 min a 80 °C, catalisada por HY340.

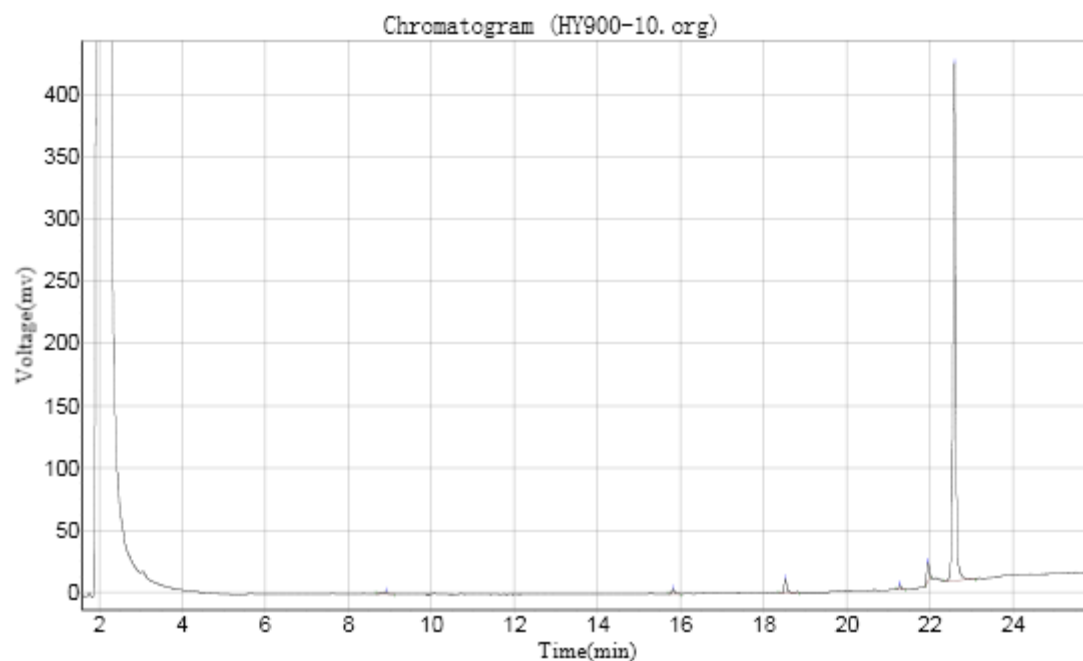


Figura 59. Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 10 min a 80 °C, catalisada por HY900.

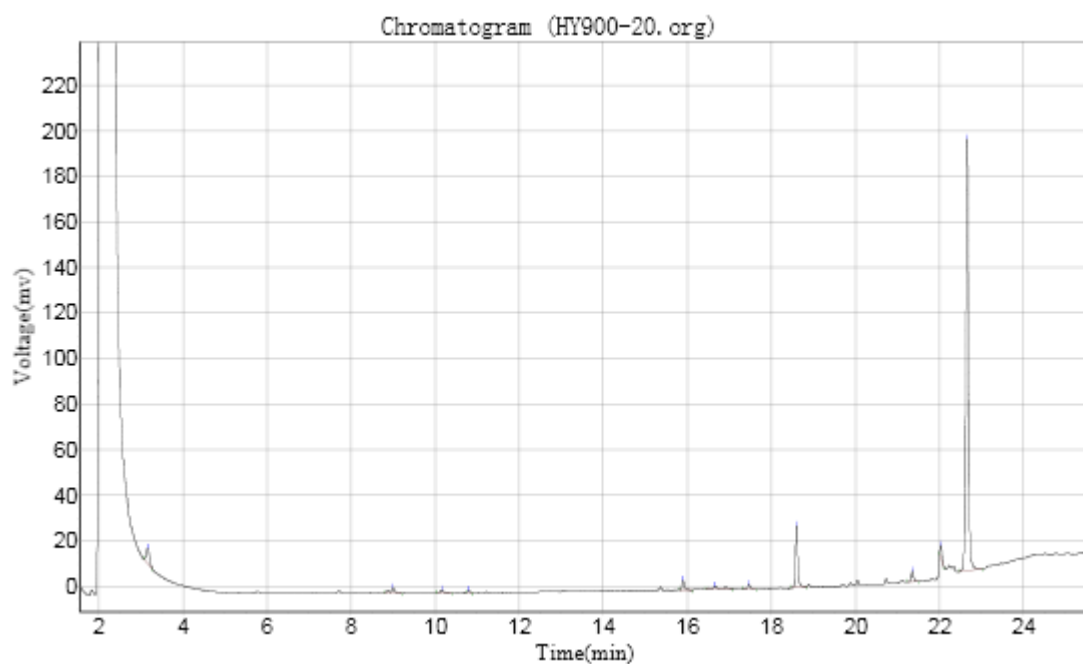


Figura 60. Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 20 min a 80 °C, catalisada por HY900.

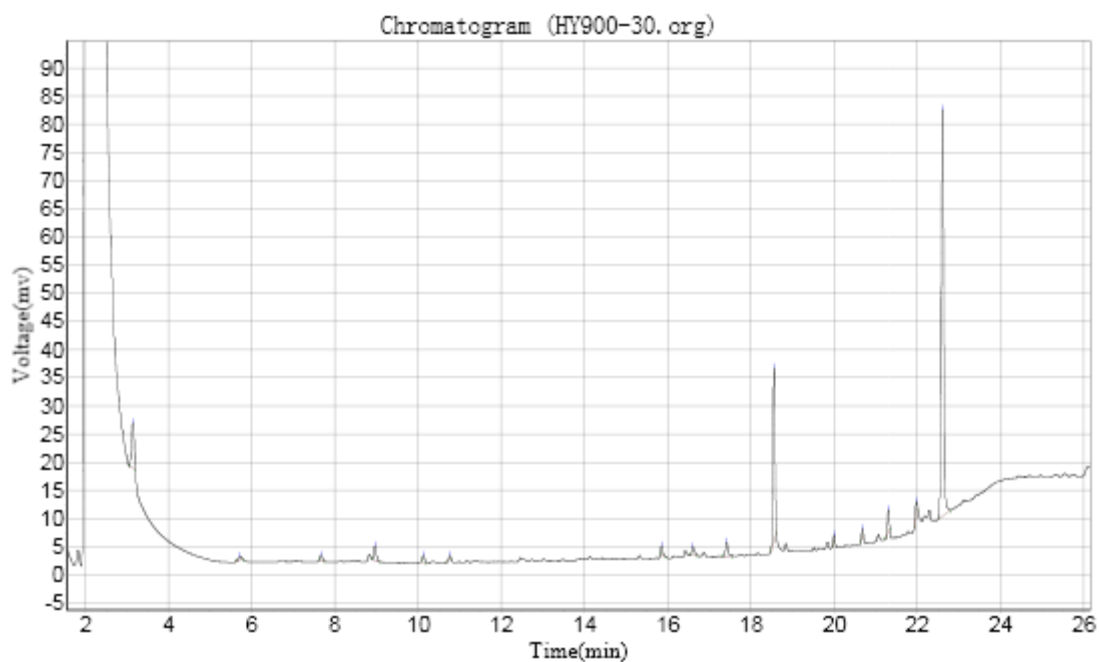


Figura 61. Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 30 min a 80 °C, catalisada por HY900.

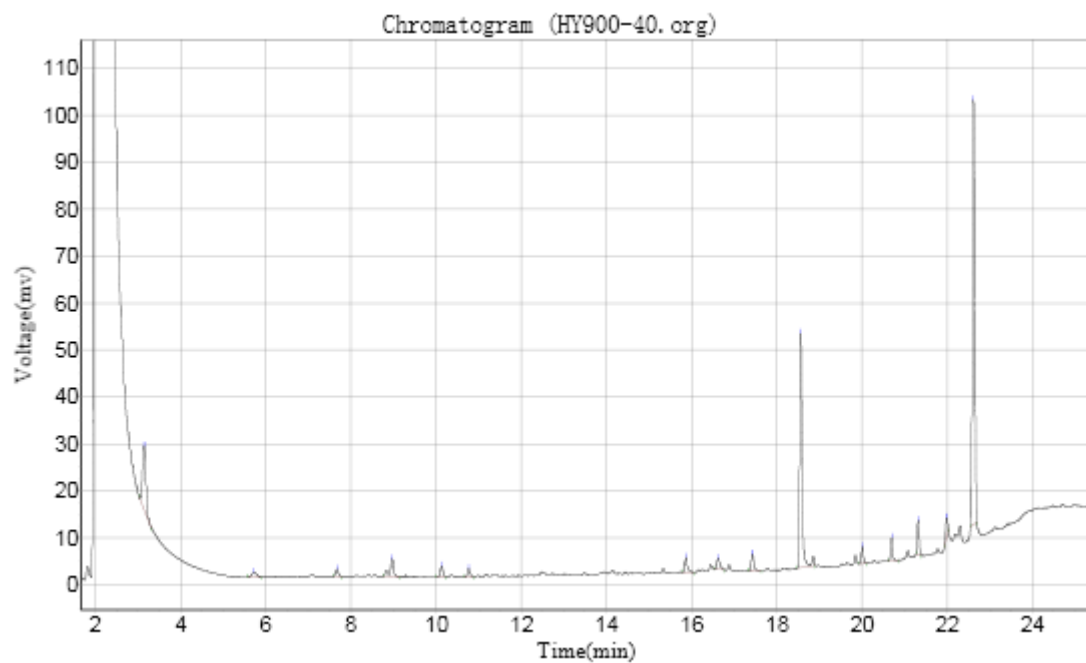


Figura 62. Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 40 min a 80 °C, catalisada por HY900.

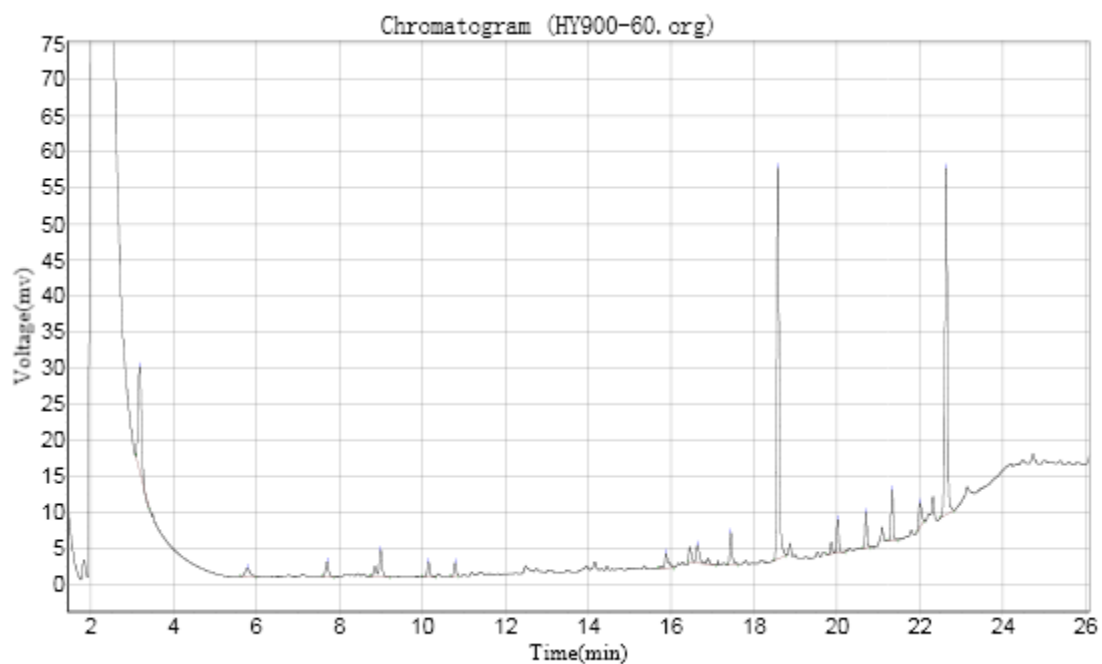


Figura 63. Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 60 min a 80 °C, catalisada por HY900.

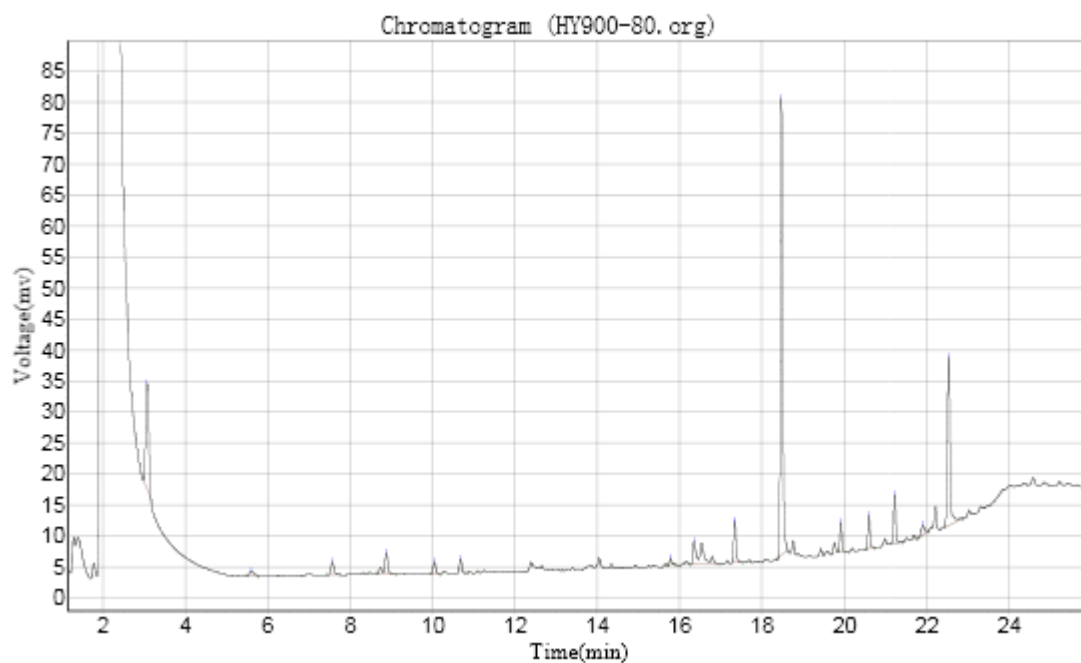


Figura 64. Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 80 min a 80 °C, catalisada por HY900.

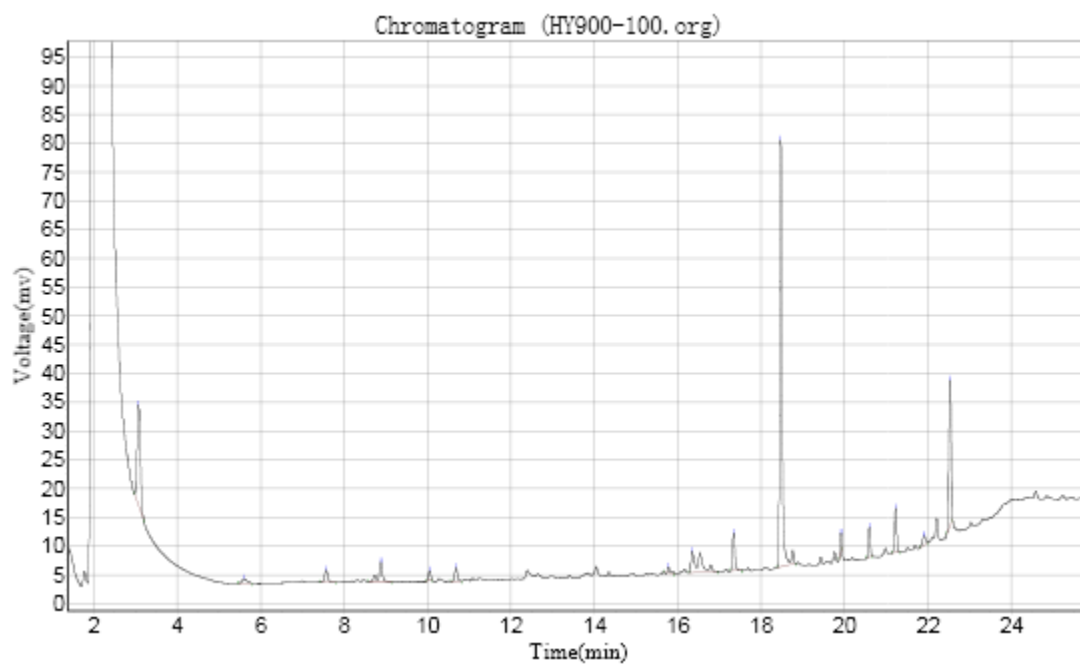


Figura 65. Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 100 min a 80 °C, catalisada por HY900.

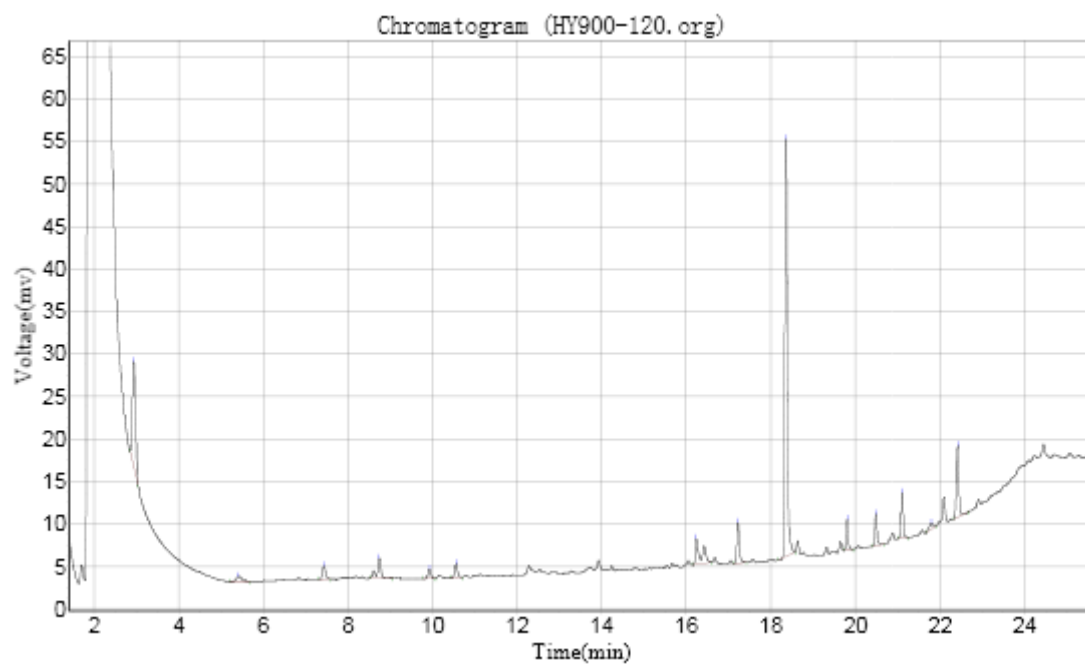


Figura 66. Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 120 min a 80 °C, catalisada por HY900.

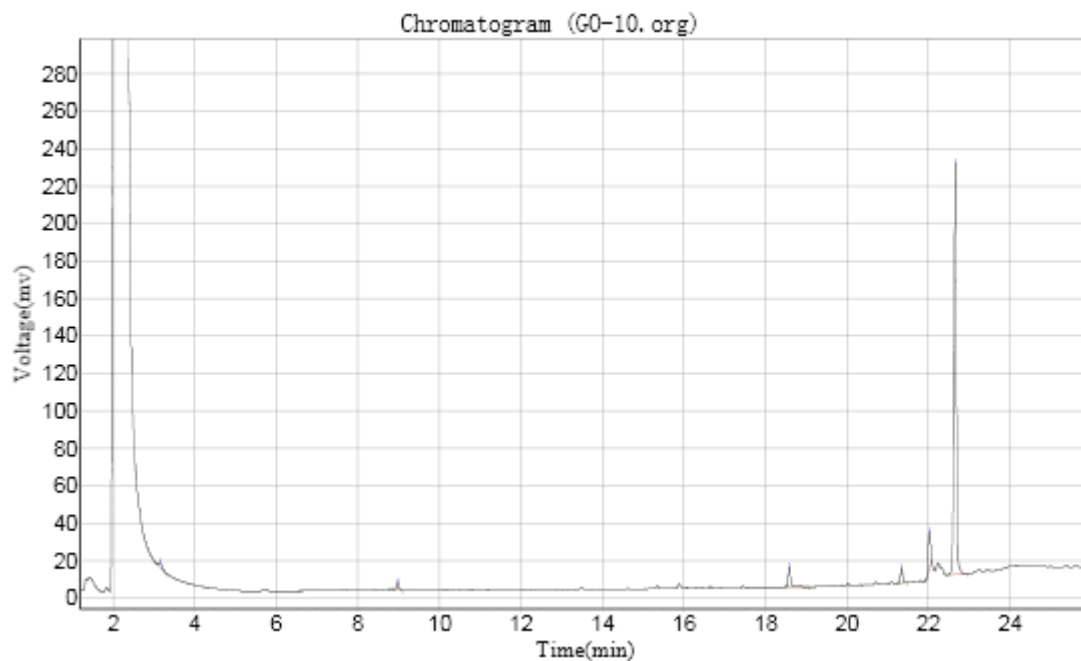


Figura 67. Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 10 min a 80 °C, catalisada por GO.

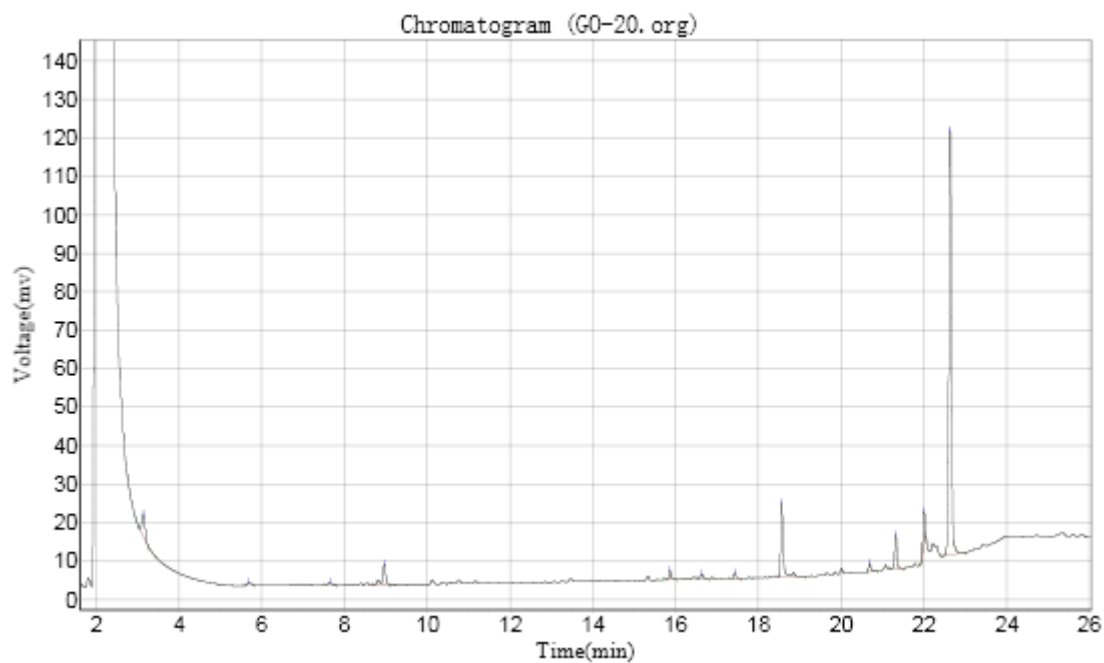


Figura 68. Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 20 min a 80 °C, catalisada por GO.

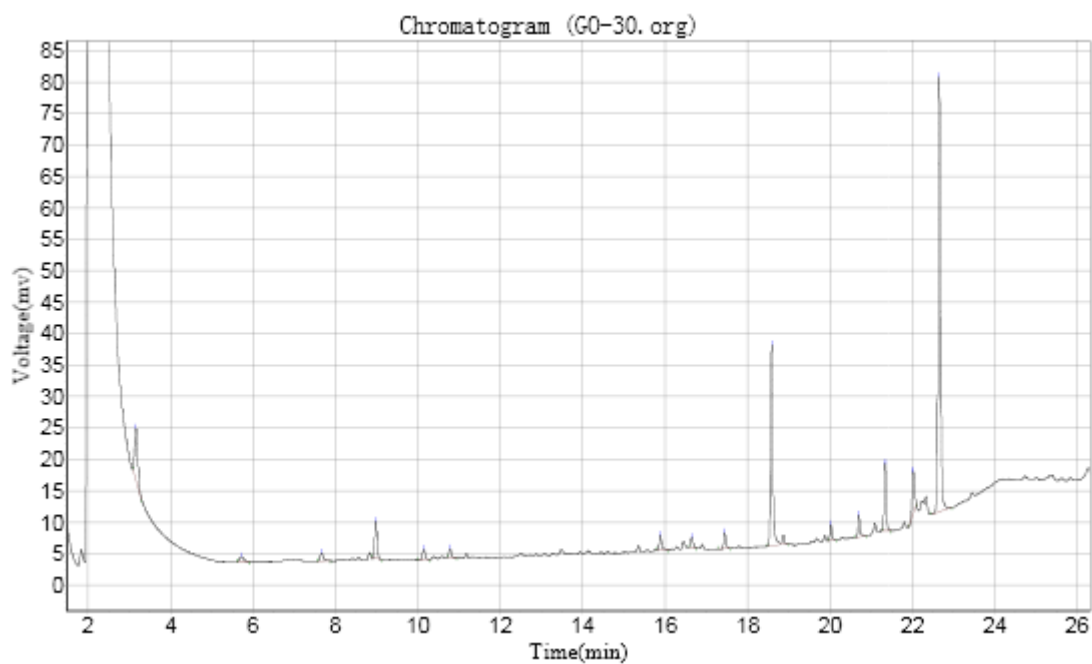


Figura 69. Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 30 min a 80 °C, catalisada por GO.

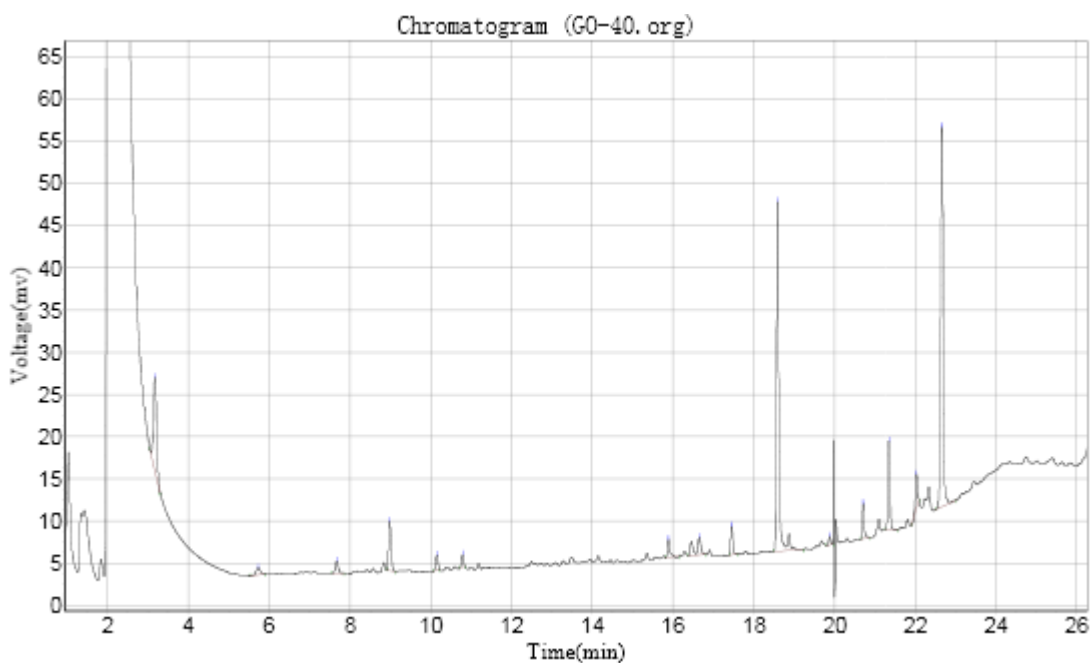


Figura 70. Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 40 min a 80 °C, catalisada por GO.

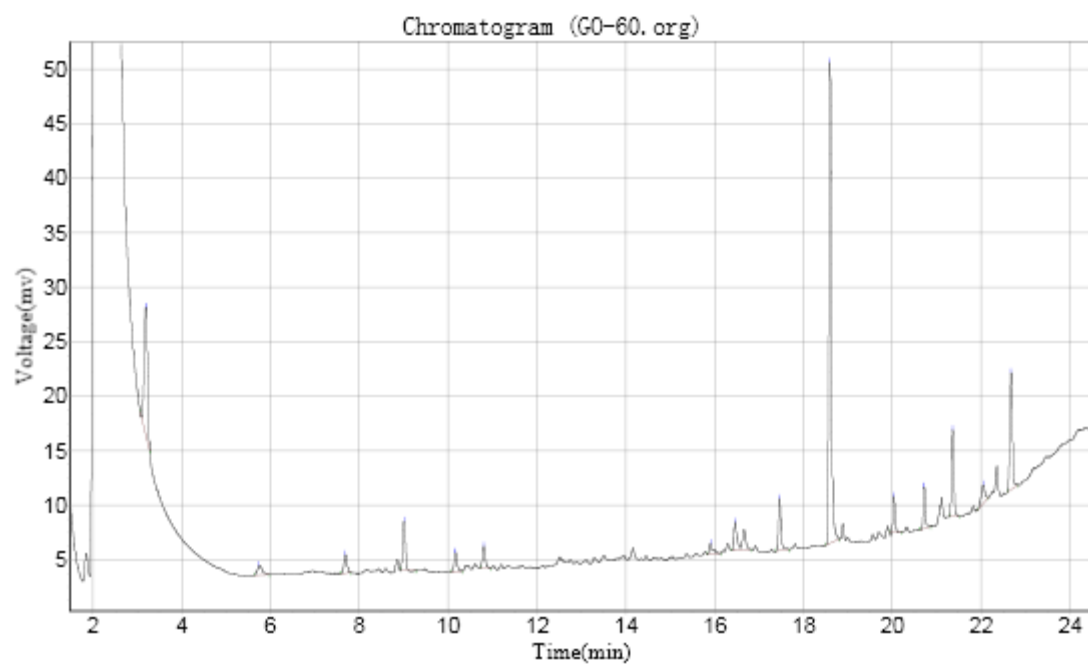


Figura 71. Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 60 min a 80 °C, catalisada por GO.

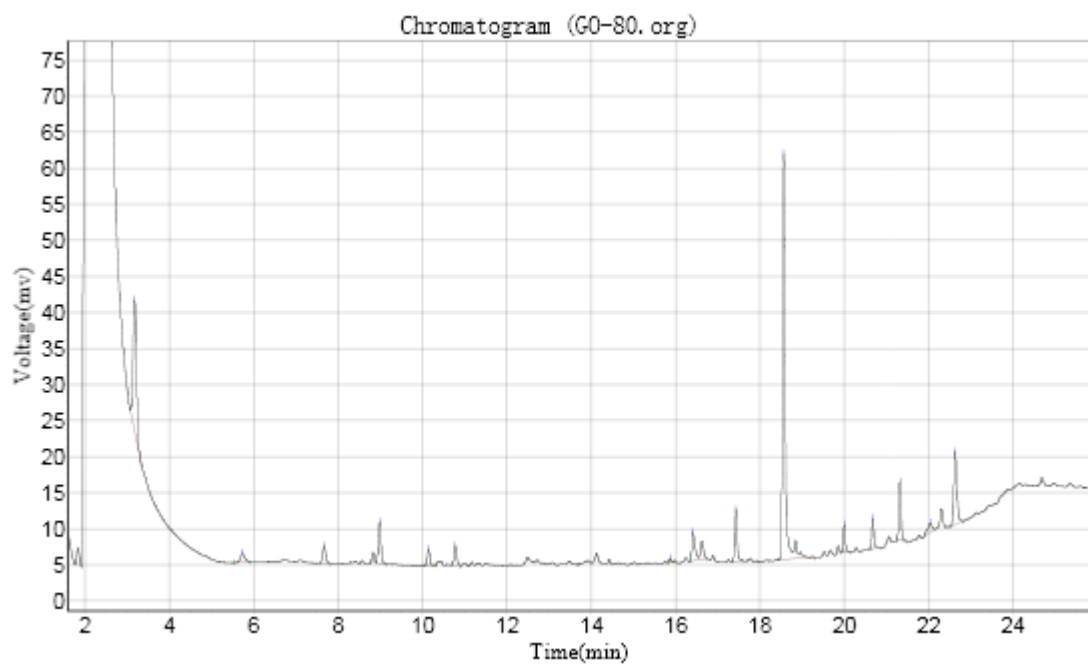


Figura 72. Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 80 min a 80 °C, catalisada por GO.

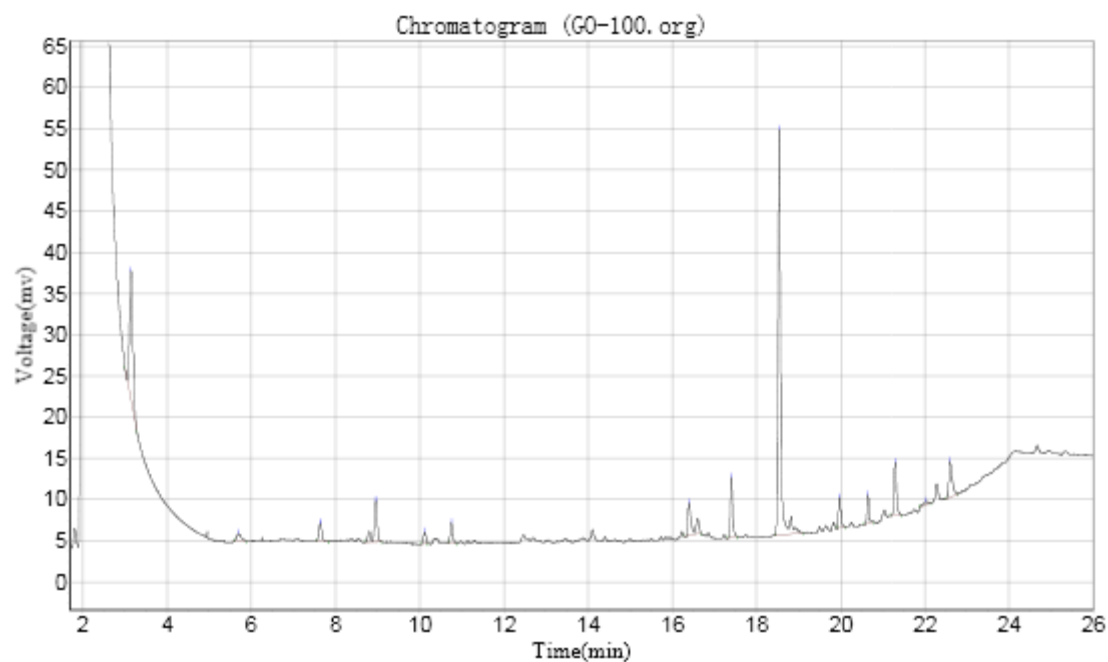


Figura 73. Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 100 min a 80 °C, catalisada por GO.

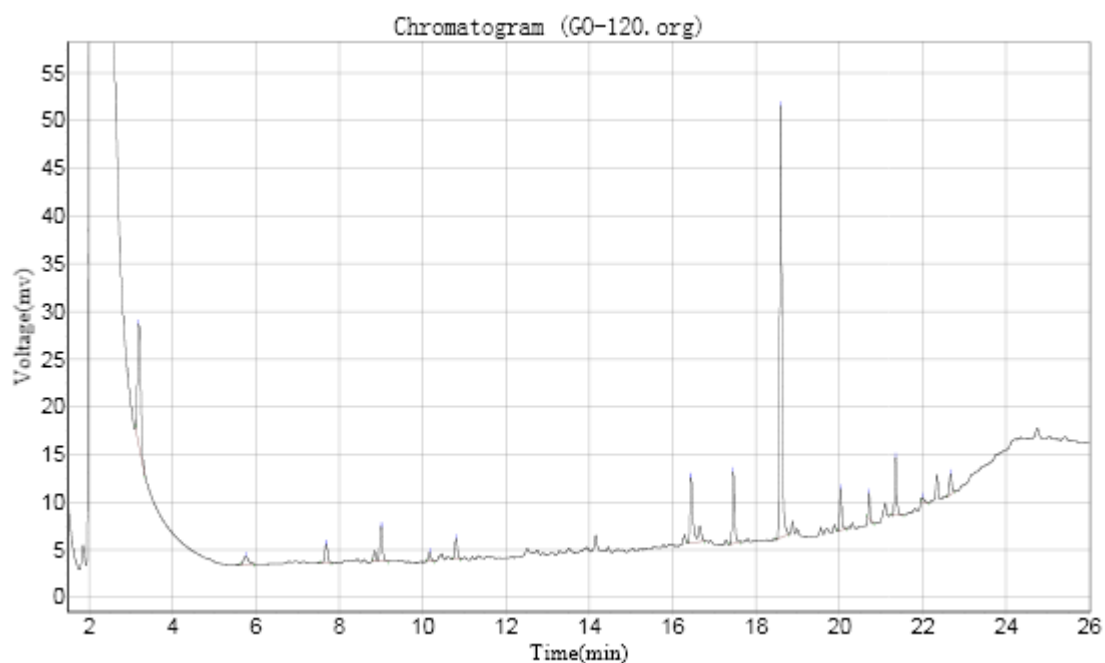


Figura 74. Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 120 min a 80 °C, catalisada por GO.

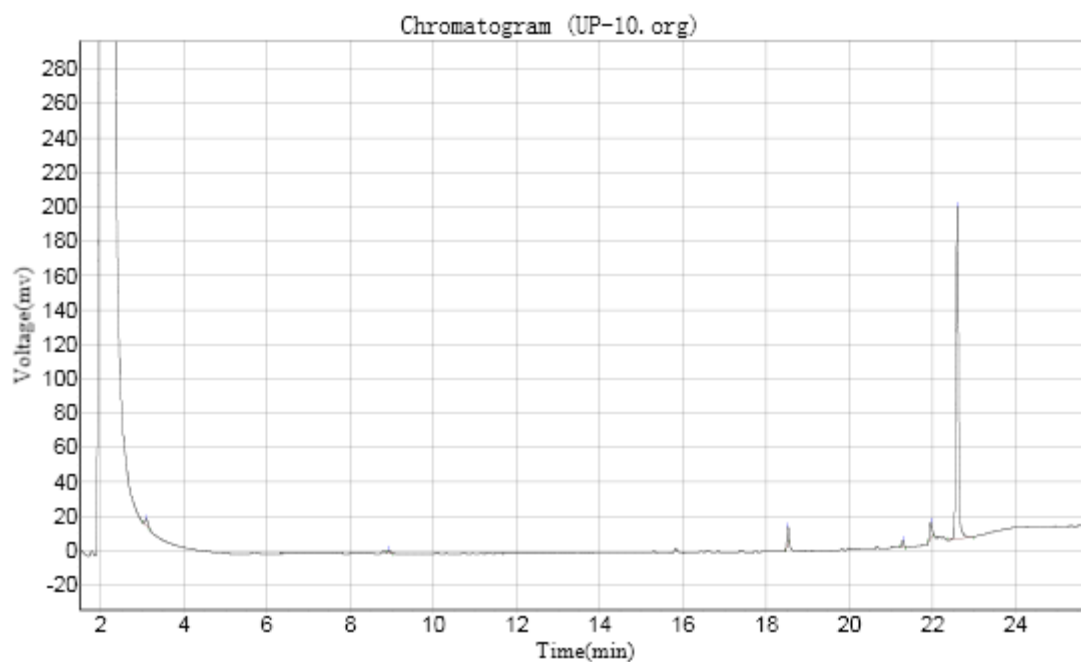


Figura 75. Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 10 min a 80 °C, catalisada por UP.

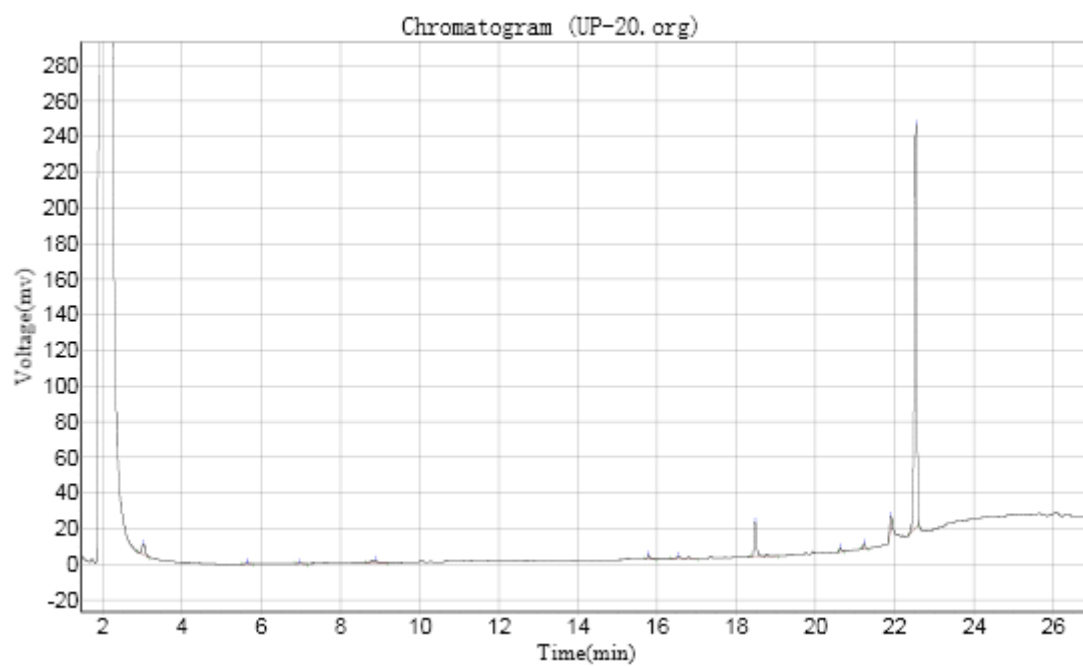


Figura 76. Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 20 min a 80 °C, catalisada por UP.

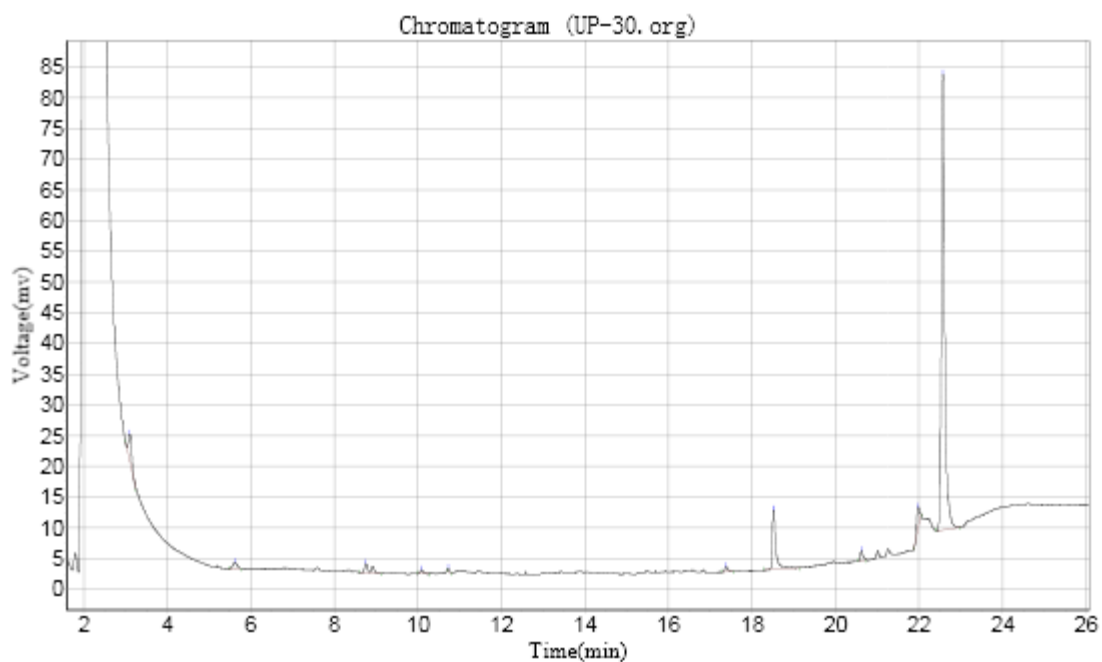


Figura 77. Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 30 min a 80 °C, catalisada por UP.

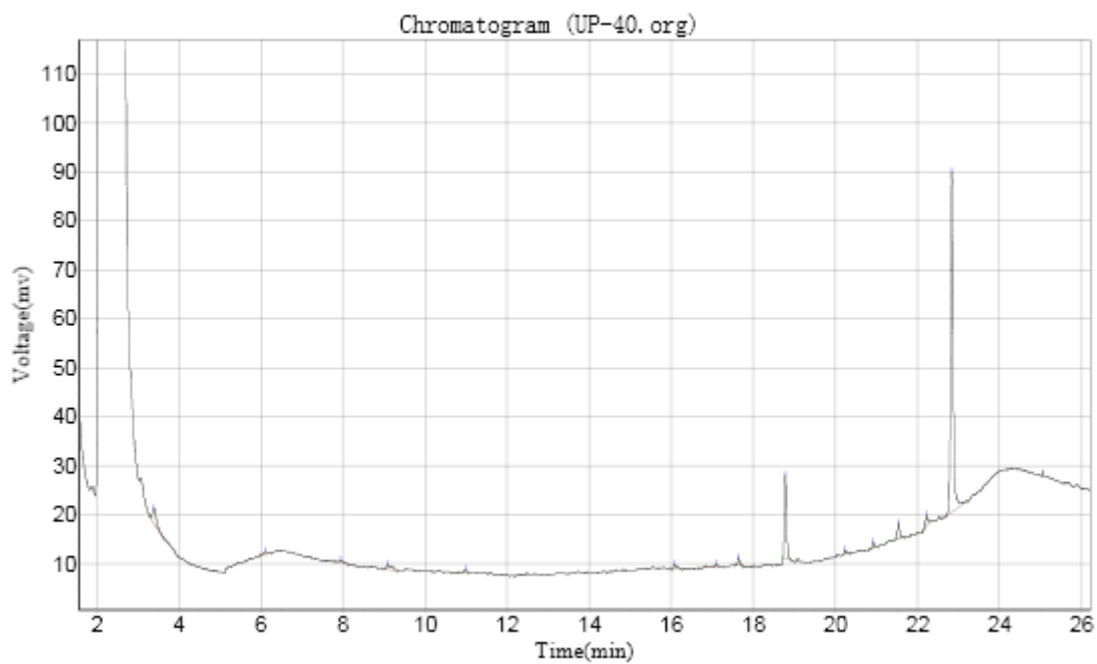


Figura 78. Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 40 min a 80 °C, catalisada por UP.

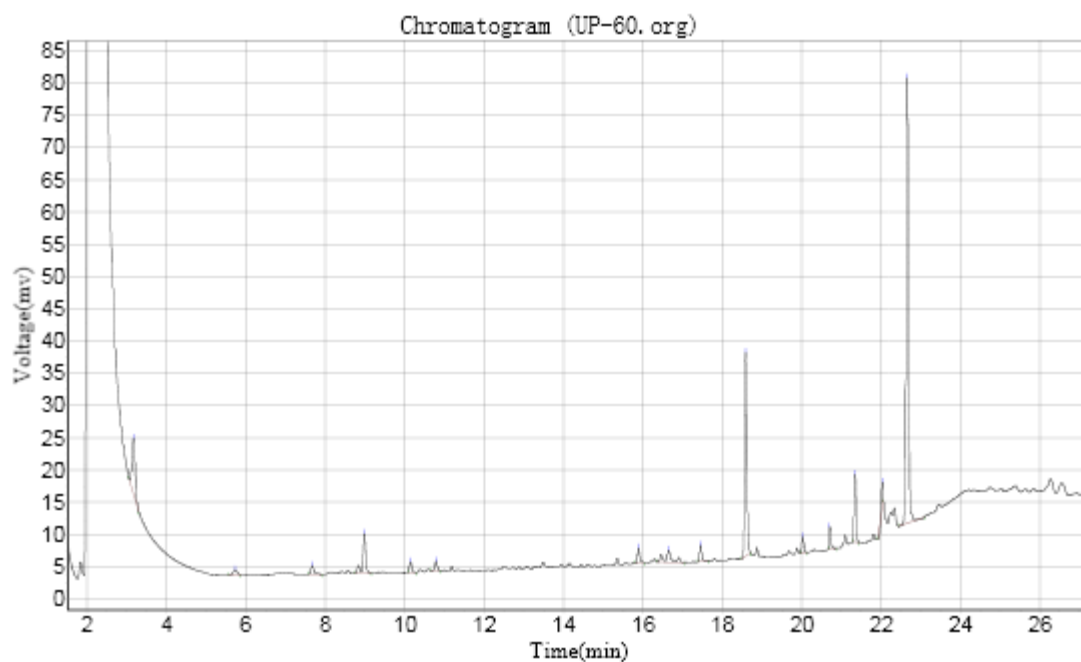


Figura 79. Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 60 min a 80 °C, catalisada por UP.

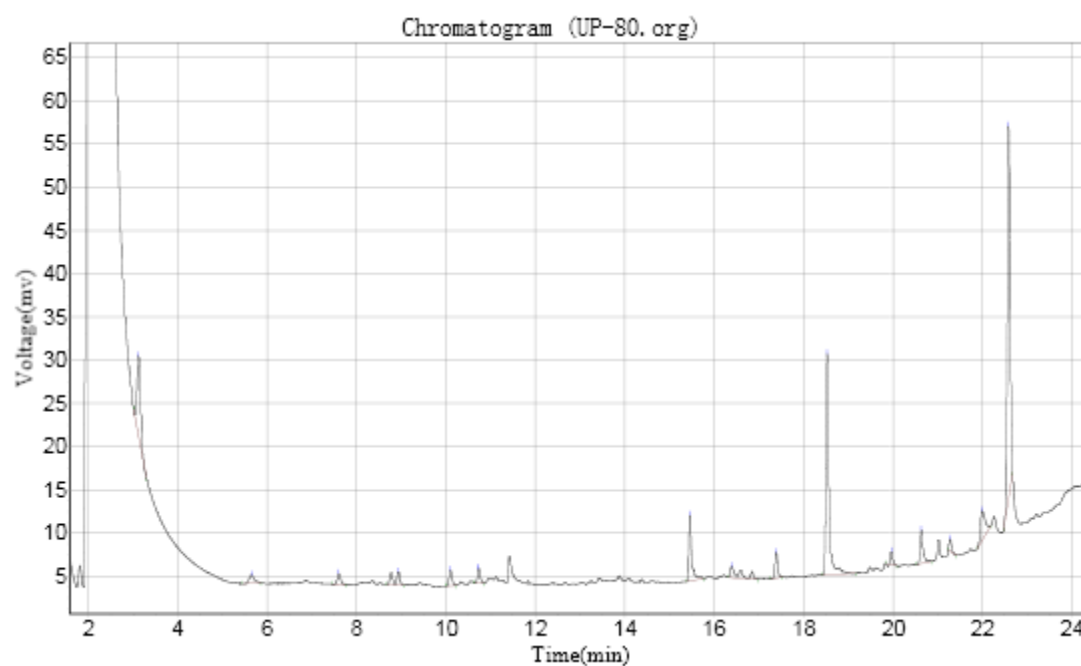


Figura 80. Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 80 min a 80 °C, catalisada por UP.

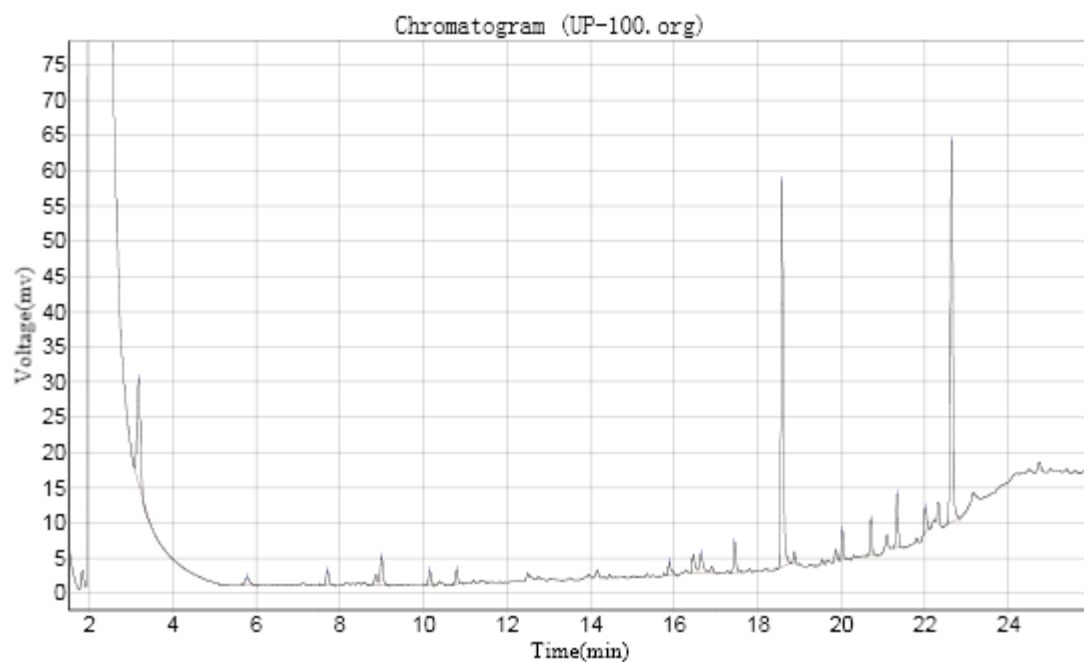


Figura 81. Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 100 min a 80 °C, catalisada por UP.

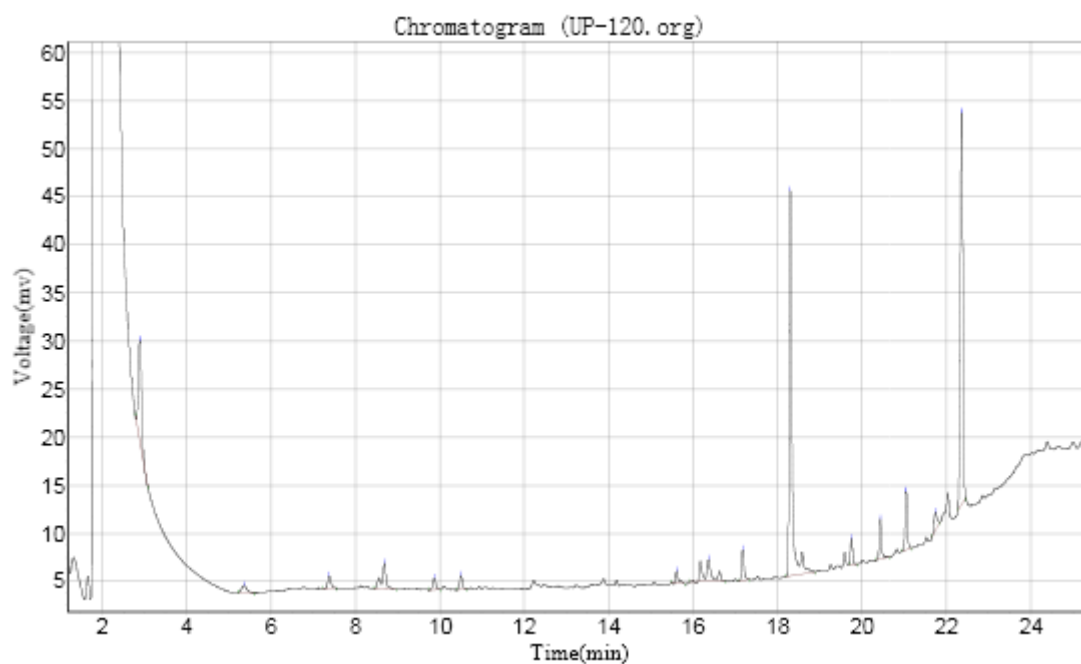


Figura 82. Cromatograma da reação de oxidação do linoleato de metila por 120 min a 80 °C, catalisada por UP.

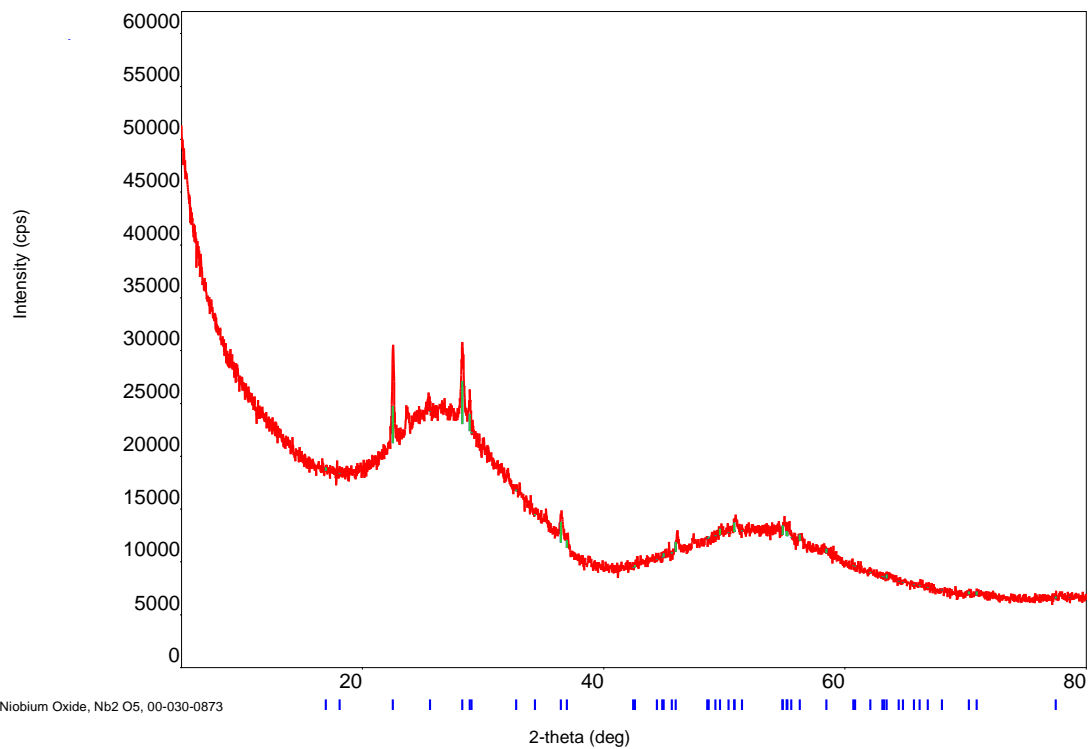


Figura 83. Difratoograma de Raios-X para o HY340.

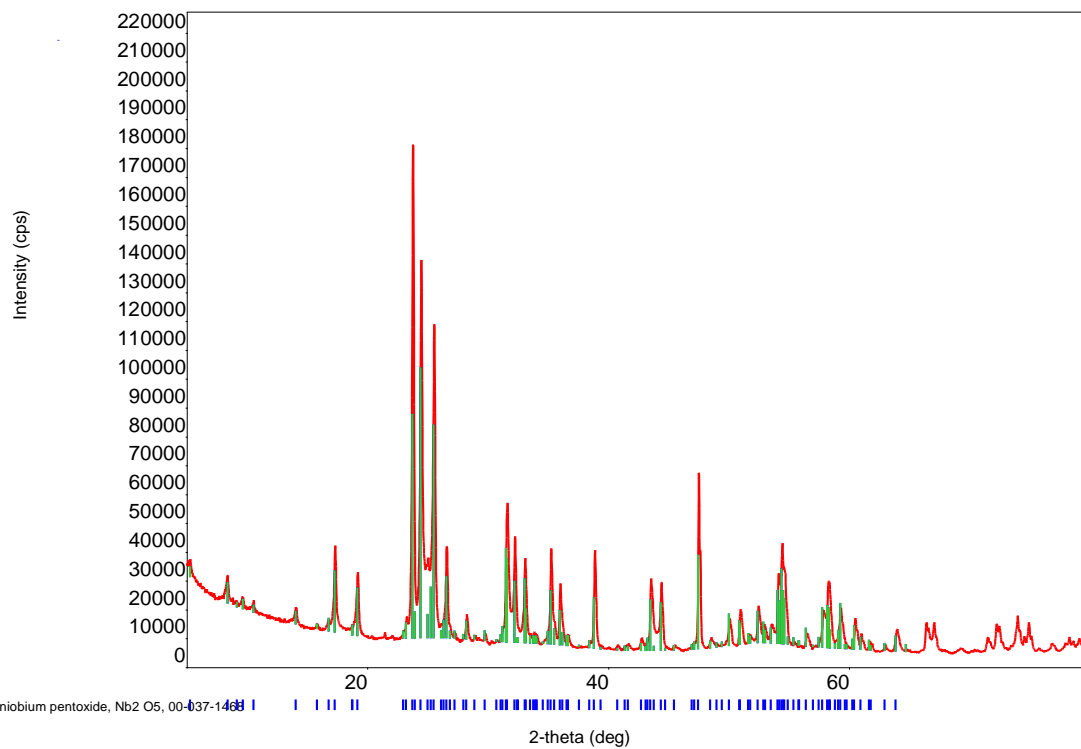


Figura 84. Difratoograma de Raios-X para o HY900.

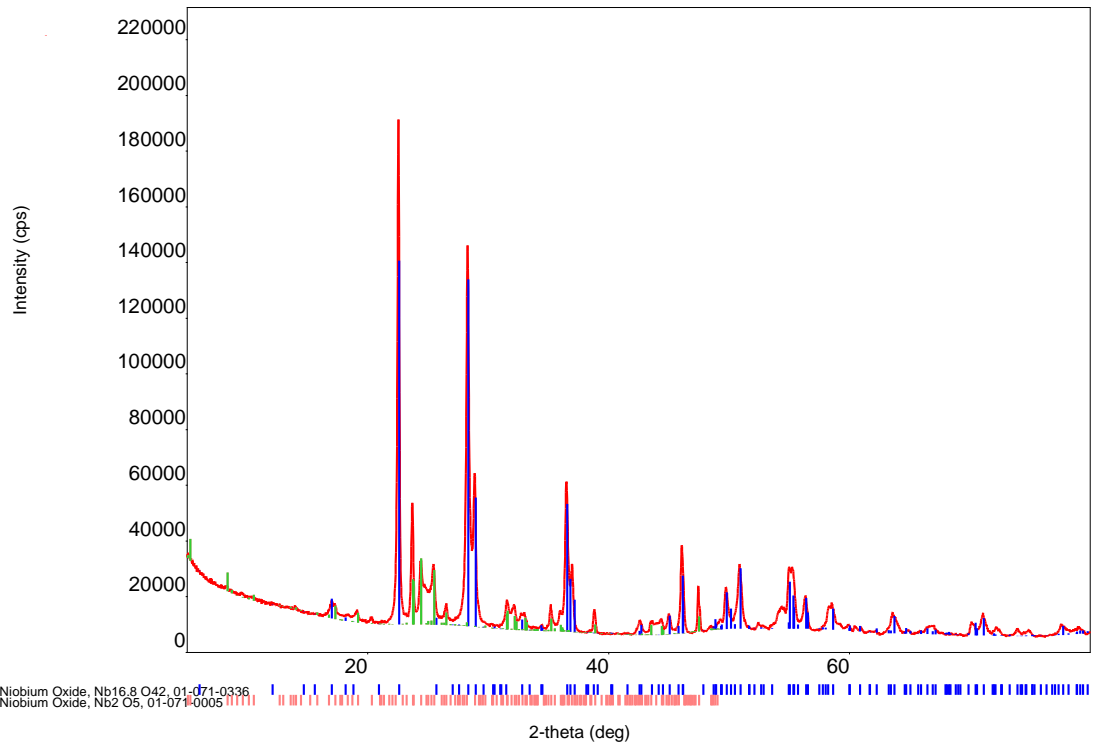


Figura 85. Difratoograma de Raios-X para o GO.