



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

MAURÍCIO ROCHA DE BRITO

**COMPÓSITOS BASEADOS EM NIÓBIO E METAIS NÃO NOBRES COMO
FOTOCATALISADORES ATIVOS SOB LUZ VISÍVEL**

SEROPÉDICA
2025



MAURÍCIO ROCHA DE BRITO

COMPÓSITOS BASEADOS EM NIÓBIO E METAIS NÃO
NOBRES COMO FOTOCATALISADORES ATIVOS SOB LUZ
VISÍVEL

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal Rural do Rio de
Janeiro, como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química,
Área de concentração: Química.

Orientador(a): Eduardo Hillmann
Wanderlind.

SEROPÉDICA
2025

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

MAURICIO ROCHA DE BRITO

Dissertação submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química, no Programa de Pós-Graduação em Química, Área de concentração Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 16/10/2025

Eduardo Hillmann Wanderlind Dr. UFRRJ
(Orientador)

Guilherme Pereira Guedes Dr. UFF

Antônio Marques da Silva Junior Dr. UFRRJ



TERMO Nº 899/2025 - PPGQ (12.28.01.00.00.00.60)

(Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 16/10/2025 12:24)

ANTONIO MARQUES DA SILVA JUNIOR

PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR

DQF (11.39.00.25)

Matrícula: ###158#3

(Assinado digitalmente em 16/10/2025 13:00)

EDUARDO HILLMANN WANDERLIND

PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR

DQO (11.39.00.23)

Matrícula: ###925#7

(Assinado digitalmente em 22/10/2025 08:17)

GUILHERME PEREIRA GUEDES

ASSINANTE EXTERNO

CPF: ###.###.717-##

Visualize o documento original em <https://sipac.ufrrj.br/documentos/> informando seu número: **899**, ano: **2025**, tipo: **TERMO**, data de emissão: **16/10/2025** e o código de verificação: **0666edf204**

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central/Central de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
Com os dados fornecidos pelo autor

B862c Brito, Maurício Rocha de, 1998-
COMPÓSITOS BASEADOS EM NIÓBIO E METAIS NÃO NOBRES
COMO FOTOCATALISADORES ATIVOS SOB LUZ VISÍVEL /
Maurício Rocha de Brito. - Seropédica, 2025.
114 f.: il.

Orientador: Eduardo Hillmann Wanderlind.
Dissertação (Mestrado). -- Universidade Federal Rural
do Rio de Janeiro, Programa de Pós Graduação em Química,
2025.

1. Fotocatálise. 2. Química de Materiais. 3. Nióbio.
4. Metais não nobres. I. Wanderlind, Eduardo
Hillmann, 1990-, orient. II Universidade Federal
Rural do Rio de Janeiro. Programa de Pós Graduação em
Química III. Título.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior-Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

É permitida a cópia parcial ou total desta Dissertação, desde que seja citada a fonte

AGRADECIMENTOS

Sou imensamente grato aos meus pais por terem sido fundamentais ao desenvolvimento do meu apreço pela ciência e ao estudo, através do estímulo desde criança à leitura, à inventividade, pelo apoio para seguir o caminho que tomei, e ainda por serem até hoje meu alicerce.

Aos meus irmãos, Guilherme e Henrique, além do meu primo Estevão, que enxergo como meu irmão mais novo, por sempre estarem comigo durante todas as fases da minha vida: a amizade e incentivo de vocês jamais podem ser esquecidos. Também sou grato à minha tia Dilma e aos demais tios e tias, primos e avós, que em algum grau definiram quem sou hoje.

Aos meus amigos de Anta/ Sapucaia, Giovani, Matheus, João Vitor, Antony e Cauã pela amizade longa, e em especial à Thalia, por me aturar por tantos anos com assuntos de engenharia, química e cultura pop, pelos *podcasts* e pelo seu amor.

Sou grato ao Eduardo, pela orientação logo no seu início como professor do programa de pós, pela oportunidade de me desenvolver em campos distintos, normalmente não apreciados simultaneamente, e por aturar meu jeito meio excêntrico de pesquisar. Espero que seus próximos orientandos tenham as mesmas oportunidades que tive.

Como não os agradei apropriadamente antes: aos meus amigos de graduação Henrique Boaro, Thomas, Felipe, Pedro e Gabriel, pelo aprendizado mútuo desde o primeiro semestre, e por mantermos há quase dez anos a composição de um grupo no WhatsApp. Jéssica, Gustavo e Ana Paula, por compartilharem parte do meu tempo em engenharia química. Também aos amigos que conheci, ou me aproximei durante o mestrado: Ian, Anderson, Ludmilla, Gabriel Teles, Andressa, Vivi, Hemilly, Aylla, Maicon e Ana.

Ao professor Cláudio pela orientação durante a graduação e colaboração durante o mestrado.

Aos membros do grupo de Pesquisa em Cinética Química, além dos já citados, a qual sou grato por me permitir dar os primeiros passos em química teórica, pela amizade e as diversas festinhas. E ao professor Glauco pela sua polivalência como coordenador do grupo, da pós, professor de diversas disciplinas (incluindo meus dois estágios) e agente agregador no IQ.

Agradeço à oportunidade conferida pelos professores Leonardo, José Carlos, em conjunto com Eduardo, para atuar como pesquisador no projeto de fundo setorial que me levou a esse trabalho de dissertação. Aos ICs João e Rafaela pela amizade e atuação árdua em todas etapas desse trabalho, e à colaboração direta ou indireta dos demais membros do “grupo do nióbio”.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo suporte financeiro (bolsa modalidade SET-G, nº processo 350277/2023-0). À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio técnico e financeiro ao Programa de Pós-Graduação em Química. E às Centrais Analíticas Multiusuário dos Programas de Pós-Graduação em Química da UERJ e da UFRRJ pela estrutura fundamental a esse trabalho.

RESUMO

BRITO, Maurício Rocha de. **Compósitos Baseados em Nióbio e Metais Não Nobres Como Fotocatalisadores Ativos Sob Luz Visível**. 2026. 115 f. Dissertação de Mestrado em Química - Instituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2025.

Visando a obtenção de novos fotocatalisadores ativos sob luz visível, e de baixo custo, o presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de seis compósitos fotocatalíticos baseados em três misturas distintas das fases cristalinas do pentóxido de nióbio em combinação com os metais não nobres alumínio e cobre. O processo escolhido para as sínteses foi o preparo de uma matriz orgânica baseada em oligômeros da conversão da frutose em meio de etilenoglicol e sais solúveis como precursores dos metais não nobres, seguida da adição da mistura reagida sobre uma suspensão de óxido de nióbio no mesmo solvente, a 105 °C. A partir da análise por refletância difusa no ultravioleta e visível (RDUV/Vis) dos materiais obtidos foi possível estimar as energias de banda proibida pelo método de Tauc, todas entre 1,79 e 2,47 eV, situadas no domínio da luz visível, em contraste com os materiais precursores (2,93~3,53 eV). Em adição, a determinação das energias de Urbach (0,295~0,538 eV nos compósitos e 0,080~0,129 nos óxidos precursores) corroboram com o potencial de aplicabilidade dos materiais como fotocatalisadores. Todos materiais foram testados fotocataliticamente para degradação do corante rodamina B em meio aquoso sob irradiação de luz visível de uma lâmpada de LED de 100 W e “temperatura de cor” de 6500 K, apresentando percentuais de descoloramento superiores aos óxidos de partida em 2h. Foi realizada uma breve discussão quanto aos possíveis mecanismos de ação dos materiais, o que levou à escolha do material Al/Fru@Up (70,4% de descoloramento) para uma tentativa de otimização do processo de síntese, levando ao material Al/Fru@Up^{1/2}, com atividade similar (73,4%). Posteriormente, foram realizados ensaios de adsorção, destacando o emprego de métodos numéricos para análise cinética e a possibilidade de um mecanismo de duas etapas. Por fim, um estudo baseado nas teorias do funcional de densidade livre e dependente do tempo foi iniciado para investigação do mecanismo de transformação da frutose e para determinação das propriedades eletrônicas do 5-hidroximetilfurfural, possível intermediário-chave do processo.

Palavras-Chaves: Pentóxido de nióbio, fotocatalise, metais não nobres, compósitos orgânicos-inorgânicos, descoloramento.

ABSTRACT

BRITO, Maurício Rocha de. **Compósitos Baseados em Nióbio e Metais Não Nobres Como Fotocatalisadores Ativos Sob Luz Visível**. 2026. 115 f. Dissertação de Mestrado em Química - Instituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2025.

Aiming at the synthesis of new visible-light-active photocatalysts, this work focused on six photocatalytic composites derived from three distinct mixtures comprising the crystalline phases of niobium pentoxide (named as "hydrate", "optical degree", and "high purity") combined with non-noble metals (aluminum or copper). The synthetic procedure involved preparing an organic matrix of fructose-derived oligomers with non-noble metal precursor salts in an ethylene glycol medium, followed by addition into an Nb₂O₅/ethylene glycol suspension at 105 °C. Bandgap energies were estimated using the Tauc-plot method from UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy data, showing that all composites exhibit visible-light-range bandgaps (1.79~2.47 eV), significantly lower than those of the precursor oxides (2.93~3.53 eV). Urbach energy values (0.295~0.538 eV for composites vs. 0.080~0.129 eV for precursors) further supported the enhanced photocatalytic potential. Photocatalytic activity was evaluated in aqueous medium through rhodamine B dye decolorization under irradiation by a 100 W white LED (6500 K). All composites demonstrated superior decolorization efficiencies compared to their respective pristine oxides after 2 h. A brief discussion of the catalytic mechanism was provided, identifying the Al/Fru@Up composite as the most promising candidate for optimization (originally achieving 70.4% decolorization), with the optimized Al/Fru@Up^{1/2} variant showing similar performance (73.4%). Adsorption assays were subsequently performed, highlighting numerical approaches for kinetic analysis and suggesting a two-step adsorption mechanism per site. Finally, preliminary theoretical studies were conducted using density functional theory (time-dependent and stationary cases) to investigate the fructose transformation mechanism and to determine the optical properties of 5-hydroxymethylfurfural, a possible key intermediate.

Keywords: Niobium pentoxide, photocatalysis, non-noble metals, organic-inorganic composites, decolorization.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Processo de obtenção dos compósitos: 1 - Dissolução de frutose e precursor metálico em etilenoglicol, aquecimento e agitação a 105 °C (8 ou 3h); 2 - Adição da mistura sobre suspensão de Nb ₂ O ₅ em etilenoglicol a (105 °C, 2h).....	22
Figura 2. Produto da reação entre a frutose e Al ₂ SO ₄ (à esquerda) e o produto da reação entre a frutose e CuCl ₂ (à direita), ambos em etilenoglicol.....	25
Figura 3. Evolução temporal da mistura reativa de frutose/sulfato de alumínio em etilenoglicol a 100 °C observada no UV/Vis com fator de diluição de 2268 vezes em solução aquosa a 25 °C.....	27
Figura 4. Evolução temporal da mistura reativa de frutose/cloreto de cobre em etilenoglicol a 100 °C e observada no UV/Vis com fator de diluição 2268 vezes em solução aquosa a 25 °C.....	29
Figura 5. Monossacarídeos testados.....	30
Figura 6. Espectro de RDUV/Vis do compósito Al/Fru@Up (A) e do Nb ₂ O ₅ Up (B) e as respectivas determinações da energia de banda proibida (C e D).....	32
Figura 7. Espectro de RDUV/Vis do compósito Al/Fru@Up (A) e do Nb ₂ O ₅ Up (B) e as respectivas determinações da energia de Urbach (C e D).....	33
Figura 8. Difrátograma de raios X dos compósitos de Nb ₂ O ₅ Up.....	35
Figura 9. Curvas de análise termogravimétrica dos compósitos de HY-340.....	36
Figura 10. Curvas de termogravimetria dos compósitos de alumínio e Nb ₂ O ₅ Up.....	37
Figura 11. Evolução temporal do espectro de absorção da rodamina B em presença do Nb ₂ O ₅ e comparação entre os óxidos de nióbio.....	38
Figura 12. Evolução temporal do espectro de absorção da rodamina B em presença do compósito Al/Fru@HY e comparação dos ensaios fotocatalíticos entre os compósitos de Nb ₂ O ₅ HY.....	39
Figura 13. Evolução temporal do espectro de absorção da rodamina B em presença do compósito Al/Fru@GO e comparação dos ensaios fotocatalíticos entre os compósitos de Nb ₂ O ₅ GO.....	39
Figura 14. Evolução temporal do espectro de absorção da rodamina B em presença do compósito Al/Fru@Up ^{1/2} e comparação dos ensaios fotocatalíticos entre os compósitos de Nb ₂ O ₅ Up.....	40
Figura 15. Mecanismo proposto para degradação fotocatalisada de rodamina B a rodamina 110 em presença de um semicondutor.....	42
Figura 16. Cinética de adsorção de 40 ppm de RhB ao compósito Al/Fru@Hy.....	47
Figura 17. Cinética de adsorção de 8,6 ppm de RhB ao compósito Al/Fru@Up.....	47
Figura 18. Cinética de adsorção da RhB aos materiais de Nb ₂ O ₅ Up.....	48
Figura 19. Algoritmo adotado para otimização dos coeficientes de velocidade e concentração de sítios para o modelo cinético proposto.....	48
Figura 21. Determinação das energias de banda proibida (à esquerda) e de Urbach (à direita) do compósito Al/Fru@Hy a partir dos dados de RDUV/Vis.....	59
Figura 23. Determinação das energias de banda proibida (à esquerda) e de Urbach (à direita) do compósito Cu/Fru@Hy a partir dos dados de RDUV/Vis.....	60
Figura 25. Determinação das energias de banda proibida (à esquerda) e de Urbach (à direita) do compósito Al/Fru@GO a partir dos dados de RDUV/Vis.....	61
Figura 27. Determinação das energias de banda proibida (à esquerda) e de Urbach (à direita) do compósito Cu/Fru@GO a partir dos dados de RDUV/Vis.....	62
Figura 29. Determinação das energias de banda proibida (à esquerda) e de Urbach (à direita) do compósito Al/Fru@Up a partir dos dados de RDUV/Vis.....	63

Figura 31. Determinação das energias de banda proibida (à esquerda) e de Urbach (à direita) do compósito Cu/Fru@Up a partir dos dados de RDUV/Vis.....	64
Figura 33. Determinação das energias de banda proibida (à esquerda) e de Urbach (à direita) do compósito Al/Fru@Up4x a partir dos dados de RDUV/Vis.....	65
Figura 35. Determinação das energias de banda proibida (à esquerda) e de Urbach (à direita) do compósito Al/Fru@Up ^{1/2} a partir dos dados de RDUV/Vis.....	66
Figura 37. Determinação das energias de banda proibida (à esquerda) e de Urbach (à direita) do Nb2O5 HY-340 a partir dos dados de RDUV/Vis.....	67
A10. Óxido Nb2O5 GO Figura 38. Espectro de RDUV/Vis obtido para o Nb2O5 GO.....	68
Figura 39. Determinação das energias de banda proibida (à esquerda) e de Urbach (à direita) do Nb2O5 GO a partir dos dados de RDUV/Vis.....	68
A11. Óxido Nb2O5 Up Figura 40. Espectro de RDUV/Vis obtido para o Nb2O5 Up.....	69
Figura 41. Determinação das energias de banda proibida (à esquerda) e de Urbach (à direita) do Nb2O5 Up a partir dos dados de RDUV/Vis.....	69
Figura 42. Curvas de análise termogravimétrica para o compósito Al/Fru@Hy.....	71
Figura 43. Difratoograma de raios X do compósito Al/Fru@Hy.....	71
Figura 44. Curvas de análise termogravimétrica para o compósito Cu/Fru@Hy.....	72
Figura 45. Difratoograma de raios X do compósito Cu/Fru@Hy.....	72
Figura 46. Curvas de análise termogravimétrica para o compósito Al/Fru@GO.....	73
Figura 47. Difratoograma de raios X do compósito Al/Fru@GO.....	73
Figura 48. Curvas de análise termogravimétrica para o compósito Cu/Fru@GO.....	74
Figura 49. Difratoograma de raios X do compósito Cu/Fru@GO.....	74
Figura 50. Curvas de análise termogravimétrica para o compósito Al/Fru@Up.....	75
Figura 51. Difratoograma de raios X do compósito Al/Fru@Up.....	75
Figura 52. Curvas de análise termogravimétrica para o compósito Cu/Fru@Up.....	76
Figura 53. Difratoograma de raios X do compósito Cu/Fru@Up.....	76
Figura 54. Curvas de análise termogravimétrica para o compósito Al/Fru@Up4x.....	77
Figura 55. Difratoograma de raios X do compósito Al/Fru@Up4X.....	77
Figura 56. Desidratação da frutose em meio aquoso: protonação. Resultados obtidos aplicando a metodologia de Janik et al (solvatação por água em multiescala: solvente explícito para interações pontuais e continuum polarizável para interações deslocalizadas)72.....	81
Figura 57. Desidratação da frutose em meio aquoso: formação de carbocátion. Resultados obtidos aplicando a metodologia de Janik et al72.....	81
Figura 58. Desidratação da frutose em meio aquoso: abstração de hidrogênio. Resultados obtidos aplicando a metodologia de Janik et al72.....	82
Figura 59. Desidratação da frutose em etilenoglicol: protonação. Resultados obtidos adaptando metodologia de Janik et al72 para o solvente etilenoglicol a partir dos resultados de Ikuta et al73.....	82
Figura 60. Desidratação da frutose em etilenoglicol: formação de carbocátion. Resultados obtidos adaptando metodologia de Janik et al72 para o solvente etilenoglicol a partir dos resultados de Ikuta et al73.....	83
Figura 61. Desidratação da frutose em etilenoglicol: abstração de hidrogênio. Resultados obtidos adaptando metodologia de Janik et al72 para o solvente etilenoglicol a partir dos resultados de Ikuta et al73.....	83
Figura 62. Diagrama de energia para a primeira desidratação da frutose. Solvatação multiescala pelo método CPCM e solvente explícito: água (—), etilenoglicol (—).....	84
Figura 63. Desidratação do primeiro intermediário em meio aquoso: protonação. Resultados	

obtidos aplicando a metodologia de Janik et al72.....	85
Figura 64. Desidratação do primeiro intermediário em meio aquoso: formação de carbocátion. Resultados obtidos aplicando a metodologia de Janik et al72.....	85
Figura 65. Desidratação do primeiro intermediário em meio aquoso: abstração de hidrogênio. Resultados obtidos aplicando a metodologia de Janik et al72.....	86
Figura 66. Desidratação do primeiro intermediário em etilenoglicol: protonação. Resultados obtidos adaptando metodologia de Janik et al72 para o solvente etilenoglicol a partir dos resultados de Ikuta et al73.....	86
Figura 67. Desidratação do primeiro intermediário em etilenoglicol: formação de carbocátion. Resultados obtidos adaptando metodologia de Janik et al72 para o solvente etilenoglicol a partir dos resultados de Ikuta et al73.....	87
Figura 68. Desidratação do primeiro intermediário em etilenoglicol: abstração de hidrogênio. Resultados obtidos adaptando metodologia de Janik et al72 para o solvente etilenoglicol a partir dos resultados de Ikuta et al73.....	87
Figura 70. Desidratação do 2º intermediário em meio aquoso: protonação. Resultados obtidos aplicando a metodologia de Janik et al (solvatação por água em multiescala: solvente explícito para interações pontuais e continuum polarizável para interações deslocalizadas)72.....	89
Figura 71. Desidratação do 2º intermediário em meio aquoso: formação de carbocátion. Resultados obtidos aplicando a metodologia de Janik et al72.....	89
Figura 72. Desidratação do 2º intermediário em água: abstração de hidrogênio. Resultados obtidos aplicando a metodologia de Janik et al72.....	90
Figura 73. Desidratação do 2º intermediário em etilenoglicol: protonação. Resultados obtidos adaptando metodologia de Janik et al72 para o solvente etilenoglicol a partir dos resultados de Ikuta et al73.....	90
Figura 74. Desidratação do 2º intermediário em água: formação de carbocátion. Resultados obtidos adaptando metodologia de Janik et al72 para o solvente etilenoglicol a partir dos resultados de Ikuta et al73.....	91
Figura 75. Desidratação do 2º intermediário em etilenoglicol: abstração de hidrogênio. Resultados obtidos adaptando metodologia de Janik et al72 para o solvente etilenoglicol a partir dos resultados de Ikuta et al73.....	91
Figura 76. Diagrama de energia para a terceira desidratação da frutose. Solvatação multiescala pelo método CPCM e solvente explícito: água (—), etilenoglicol (—).....	92
Figura 77. Espectro de absorção no UV/Vis experimental do 5-HMF (—) e sinais previstos por TDDFT com tratamento do solvente água apenas como continuum ().....	94
Figura 78. Transições eletrônicas majoritárias (>81%) para os estados excitados encontrados por TDDFT em nível B3LYP 6-311++G(d,p)/ TPSSh auc-cc-pVTZ. Em meio aquoso, tratado como um continuum.....	94
Figura 79. Espectro de UV/Vis experimental do 5-HMF (—) e previsão por TDDFT com tratamento misto da solvatação em água como 4 moléculas explícitas e continuum com 25 () e 50 raízes ().....	95
Figura 80. Espectro de UV/Vis experimental do 5-HMF (—) e previsão por TDDFT (50 estados excitados) com tratamento misto da solvatação em água como 6 moléculas explícitas e continuum ().....	95
Figura 81. Espectros de absorção no UV/Vis da Rodamina B em solução aquosa e curva de calibração.....	97
Figura 82. Espectros de absorção no UV/Vis da Rodamina B em solução de etanol/água 1:1 (v/v) e curva de calibração.....	98

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 1. Levantamento de catalisadores baseados em alumínio e Nb ₂ O ₅ .	8
Quadro 2. Levantamento de catalisadores baseados em cobre e Nb ₂ O ₅	16

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Compósitos de nióbio e metais não nobres almejados.	23
Tabela 2. Energias de banda proibida e de Urbach dos materiais obtidos e precursores.	34
Tabela 3. Resultados dos ensaios de equilíbrio de adsorção para o Al/Fru@HY.	43
Tabela 4. Barreiras energéticas teóricas para as reações de desidratação da frutose no nível B3LYP/6-311++G(d,p) em função do solvente.	96

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	4
2.1 CATALISADORES DERIVADOS DE Nb ₂ O ₅ e ALUMÍNIO.....	5
2.2 CATALISADORES DERIVADOS DE Nb ₂ O ₅ e COBRE.....	11
3 OBJETIVOS.....	20
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
4.1 MATERIAIS.....	21
4.2 EQUIPAMENTOS.....	21
4.3 METODOLOGIA.....	22
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	26
5.1 SÍNTESE DOS COMPÓSITOS DE Nb ₂ O ₅ E METAIS NÃO NOBRES.....	26
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE Nb ₂ O ₅ E METAIS NÃO NOBRES... 32	
5.2.1 Espectroscopia de refletância difusa no ultravioleta e luz visível (RDUV/Vis).. 32	
5.2.2 Difratometria de Raios X.....	35
5.2.3 Análises Termogravimétricas.....	37
5.3 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA SOB LUZ VISÍVEL.....	39
5.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	44
6. CONCLUSÕES.....	50
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	51
APÊNDICE A: ESPECTROS DE RDUV/Vis.....	58
APÊNDICE B: DIFRATOGRAMAS DE DRX E CURVAS DE TERMOGRAVIMETRIA.....	70
APÊNDICE C: INVESTIGAÇÃO COMPUTACIONAL DAS REAÇÕES DE DESIDRATAÇÃO DE FRUTOSE A 5-HIDROXIMETILFURFURAL.....	78
APÊNDICE D: CURVAS DE CALIBRAÇÃO DA RODAMINA B.....	97

1. INTRODUÇÃO

A fotocatalise pode ser definida de um modo geral como a ação concomitante da catálise e indução por luz em processos químicos. Em termos práticos, a fotocatalise é a técnica capaz de tornar certos processos outrora lentos, ou mesmo tecnicamente inacessíveis para as reações puramente térmicas, realizáveis a partir da absorção de luz. Fujishima e Honda, em 1972, descreveram a “eletrólise fotoquímica” da água produzindo os gases oxigênio e hidrogênio empregando um eletrodo de óxido de titânio, fotoexcitado a comprimentos de onda inferiores a 415 nm, energia equivalente à energia de banda proibida (*bandgap*) desse semiconductor, segundo os autores. Atribui-se a esse trabalho o marco inicial para fotocatalise, uma vez que, a partir do emprego de luz sobre um catalisador, os pesquisadores foram capazes de realizar a eletrólise da água em uma diferença de potencial elétrico muito inferior ao que se esperaria para um procedimento não assistido por fótons^{1,2}.

Quanto à configuração dos processos, as reações fotocatalisadas podem ser divididas em homogêneas e heterogêneas, a depender se todas as espécies estão dissolvidas em uma única fase ou não. Os processos heterogêneos comumente possuem a vantagem da fácil separação do fotocatalisador do meio reacional, uma vez que nesses casos, os catalisadores se apresentam como sólidos suspensos ou imobilizados. E dentre os materiais empregados na fotocatalise em sistemas heterogêneos, os materiais semicondutores se destacam, com o óxido de titânio, seguido do óxido de zinco, como os materiais mais largamente estudados e modificados.

O mecanismo básico para as reações assistidas por fotocatalisadores pode ser descrito em duas etapas: primeiramente, luz é absorvida pelo material, que atinge um estado excitado no qual um dos elétrons da chamada banda de valência é promovido a um estado da banda de condução, deixando um “buraco” na banda de origem. Esse par “elétron-buraco” pode realizar concomitantemente reações de oxidação e redução com as substâncias presentes no meio. Comumente, quando em meio aquoso, o buraco, carregado positivamente, reage com moléculas de água, formando radicais hidroxila, que promovem a degradação de substâncias dissolvidas no meio, potencialmente levando à mineralização completa destas.

Materiais semicondutores mais comuns apresentam diferenças de energia entre bandas, o *bandgap*, equivalentes à energia de fótons do ultravioleta próximo (385 nm para o TiO_2 e ZnO , por exemplo), o que os torna efetivamente transparentes para a luz visível³. Por outro lado, a radiação eletromagnética proveniente do Sol que atinge a troposfera é composta majoritariamente de luz visível e infravermelho (42-43% e 52-55%, respectivamente), e por este motivo, esforços têm sido dirigidos para a modificação desses materiais a fim de obter novos catalisadores ativos sob luz visível e, portanto, de maior aplicabilidade em termos de aproveitamento de energia renovável⁴. Dentre as possíveis modificações dos fotocatalisadores estão a dopagem e a formação de compósitos, onde ambas se baseiam na combinação das bandas de valência e de condução dos materiais a fim de tanto evitar a recombinação de cargas, bem como diminuir a diferença de energia entre bandas, deslocando para a região visível do espectro eletromagnético. No entanto, ainda hoje, em termos de dopagem, comumente são empregados materiais de alto custo, como metais nobres e terras raras⁵.

Uma extensa classe de materiais expoentes para aplicações de alto rendimento, incluindo a fotocatalise, são os materiais baseados em nióbio, porém ainda pouco estudada. Dentro dessa classe, cita-se o pentóxido de nióbio, que apresenta diferentes fases cristalográficas a depender do tratamento térmico utilizado na fabricação. Embora apresentem *bandgaps* próximos ao óxido de titânio, além da localização similar das bandas, cada forma do pentóxido de nióbio demonstra ter diferentes atividades catalíticas, tanto em processos fotoquímicos quanto térmicos. Para a degradação do corante Rodamina B, diferentes relatos da literatura apontam os óxidos de nióbio hidratado e grau óptico como superiores ao óxido de titânio, largamente estudado⁶⁻⁷.

Consoante ao fato de o Brasil possuir mais de 98% das reservas minerais de nióbio do mundo, além de responder pela maior parte das exportações ao redor do globo, em 2022 foi publicada pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) a chamada pública “InovaNióbio”, cujo objetivo consiste em “[...] promover e apoiar o desenvolvimento de PD&I na cadeia produtiva de nióbio, estimulando a cooperação entre empresas e ICTs e visando a agregar valor, adensar o conhecimento e promover a sustentabilidade e competitividade dessa cadeia no Brasil.” (BRASIL, 2022). Nesse contexto, como desdobramento de um dos projetos contemplados na linha 2 (“Diversificação dos usos e aplicações de

óxidos de nióbio em materiais de alto desempenho, como lentes ópticas, precursores de catalisadores, catalisadores, suportes em reações de catálise, acumuladores de energia, entre outros”), o presente trabalho teve como premissa a obtenção de fotocatalisadores de nióbio e metais não nobres para promoção de reações, como a produção de hidrogênio e degradação de poluentes, sob ação da luz visível⁸.

2 REVISÃO DA LITERATURA

O alumínio, décimo terceiro elemento da tabela periódica, bem como o menor metal remanescente em número atômico após a exclusão dos alcalinos e alcalinos terrosos, é também o menor nesse aspecto dentre todos os metais que podem se apresentar no estado de oxidação zero, puro, em condições normais de temperatura e pressão e em atmosfera oxidante, como a troposfera contemporânea, com apenas o custo de formar naturalmente uma fina camada passivante. Além disso, é o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre, o mais abundante dentre os metais e, no entanto, numa aparente contradição, só foi descoberto na forma metálica entre 1825 e 1827 por Ørsted e Wöhler, enquanto a produção ostensiva ainda levava cerca de um século para se consolidar, após os processos de Hall e Héroult e, posteriormente, o processo Bayer⁹.

Em contraste, os outros metais não nobres mais produzidos no mundo, o ferro e o cobre, estão presentes no rol de materiais utilizados pela humanidade há tanto tempo que a implementação contínua de processos de produção é um dos principais marcadores temporais da proto-história, as chamadas “idades dos metais”¹⁰. Indo além, dentre os metais nobres, o ouro e a prata compõem alguns dos objetos metálicos mais antigos do mundo, com o ouro sendo potencialmente o primeiro metal a ser forjado, mesmo que todo material desse elemento já descoberto e utilizado pelo ser humano seja estimado em apenas 23 metros cúbicos¹¹⁻¹³.

Essas aparentes contradições, no entanto, encontram explicações ao se analisar as propriedades químicas dos elementos citados, que também refletem as disparidades encontradas no estudo da química de materiais entre as duas categoriais de metais, em especial na produção de catalisadores e fotocatalisadores: dentre as diferentes definições para essa dualidade, metais nobres podem ser considerados como aqueles que são encontrados na natureza sob a forma metálica “livre” (de maneira similar aos “gases nobres”), devido ao fato de que a formação de substâncias entre esses elementos e agentes oxidantes triviais não é favorável termodinamicamente. Por isso, por mais que sejam relativamente raros (outro motivador para o termo “nobre”), sua descoberta não exigiu condições de desenvolvimento tecnológico comparáveis àquelas dos metais não nobres.

Nessa mesma linha, metais não nobres são aqueles que são encontrados naturalmente em estados oxidados, como sais ou óxidos, devido à relativa facilidade em reagirem na forma metálica, e justamente por isso, a produção em escala desses materiais só foi possível a partir de momentos em que a humanidade ultrapassou progressivas barreiras energéticas, como a descoberta do alto-forno, para o ferro, e da geração de eletricidade com custos realizáveis, para o alumínio. No entanto, embora a produção desses metais seja considerada trivial há muito tempo, o mesmo ainda não é realidade para a produção de catalisadores e fotocatalisadores, em especial para os materiais nanoestruturados e/ou aqueles cujas aplicações primárias sejam os processos fotoinduzidos. Soma-se a isso o fato de o nióbio possuir uma distribuição de ocorrência natural extremamente desigual entre os países, e o resultado é a carência da literatura de catalisadores baseados em nióbio e metais não nobres¹⁴.

2.1 CATALISADORES DERIVADOS DE Nb₂O₅ e ALUMÍNIO

Os materiais desenvolvidos como potenciais agentes catalisadores para a diversidade de processos químicos controlados pelo ser humano, no contexto dos catalisadores baseados em alumínio e óxidos de nióbio (e derivados), podem ser divididos em cinco grandes grupos de aplicações: catalisadores para processos de aproveitamento de subprodutos da biomassa; produção de insumos para química fina; técnicas de controle de poluição; beneficiamento ou produção de combustíveis tradicionais ou alternativos; e por fim, os fotocatalisadores. É de se imaginar que essas categorias não são auto excludentes, pois há grandes interseções que serão explicitadas, além de, notoriamente, todos os catalisadores inclusos no presente levantamento buscarem se adequar de alguma forma a práticas de sustentabilidade no uso dos recursos naturais¹⁵⁻³⁸.

Dentre os catalisadores desenvolvidos para processos de aproveitamento de subprodutos da biomassa, uma cadeia proeminente é composta por aqueles que operam na transformação de biomoléculas em derivados do furano e esses por sua vez em moléculas orgânicas de grande importância comercial: Sihai Yang e colaboradores apresentam um catalisador de sílica mesoporosa dopada com nióbio e alumínio, obtido através da síntese hidrotérmica da sílica na presença de epóxidos de Al³⁺ e Nb⁵⁺, e utilizado para conversão de 2-metilfurano em pentadienos. Os autores demonstram, a partir do controle das proporções entre os constituintes, que

a presença do nióbio é responsável por elevar sensivelmente a força e número dos sítios ácidos de Lewis, que inicia o processo por quimissorção do substrato, ao passo que também eleva o número de sítios ácidos de Brønsted, que atuam nas etapas de clivagem do anel e posterior desidratação. Por fim, após otimização, os autores atingiram uma excelente conversão quase-estequiométrica (99%) e alta seletividade a pentadienos (91%), importantes para a indústria de resinas, combustíveis e química fina por processos como a reação de Diels-Alder¹⁵.

Outra substância almejada a partir do processamento da biomassa é o ácido levulínico, insumo de larga aplicação na indústria de polímeros, além de uma vasta lista de substâncias derivadas importantes. Rui Wang *et al.* apresentam um conjunto de catalisadores de óxido misto de alumínio e nióbio capazes de converter frutose e glicose em ácido levulínico, motivados pelo aproveitamento dos resíduos da indústria alimentícia do kiwi. Nas melhores condições, os autores obtiveram 74% de conversão de frutose em apenas 10 minutos de reação, e 47 % para 15 minutos, no caso da glicose¹⁶. Na mesma linha, outro trabalho de Sihai Yang e colaboradores descrevem a obtenção de uma zeólita da classe ZSM-5 co-dopada com alumínio e nióbio, a qual é empregada para obtenção de butenos a partir da γ -valerolactona, produto comumente obtido da biomassa, a partir do ácido levulínico¹⁷.

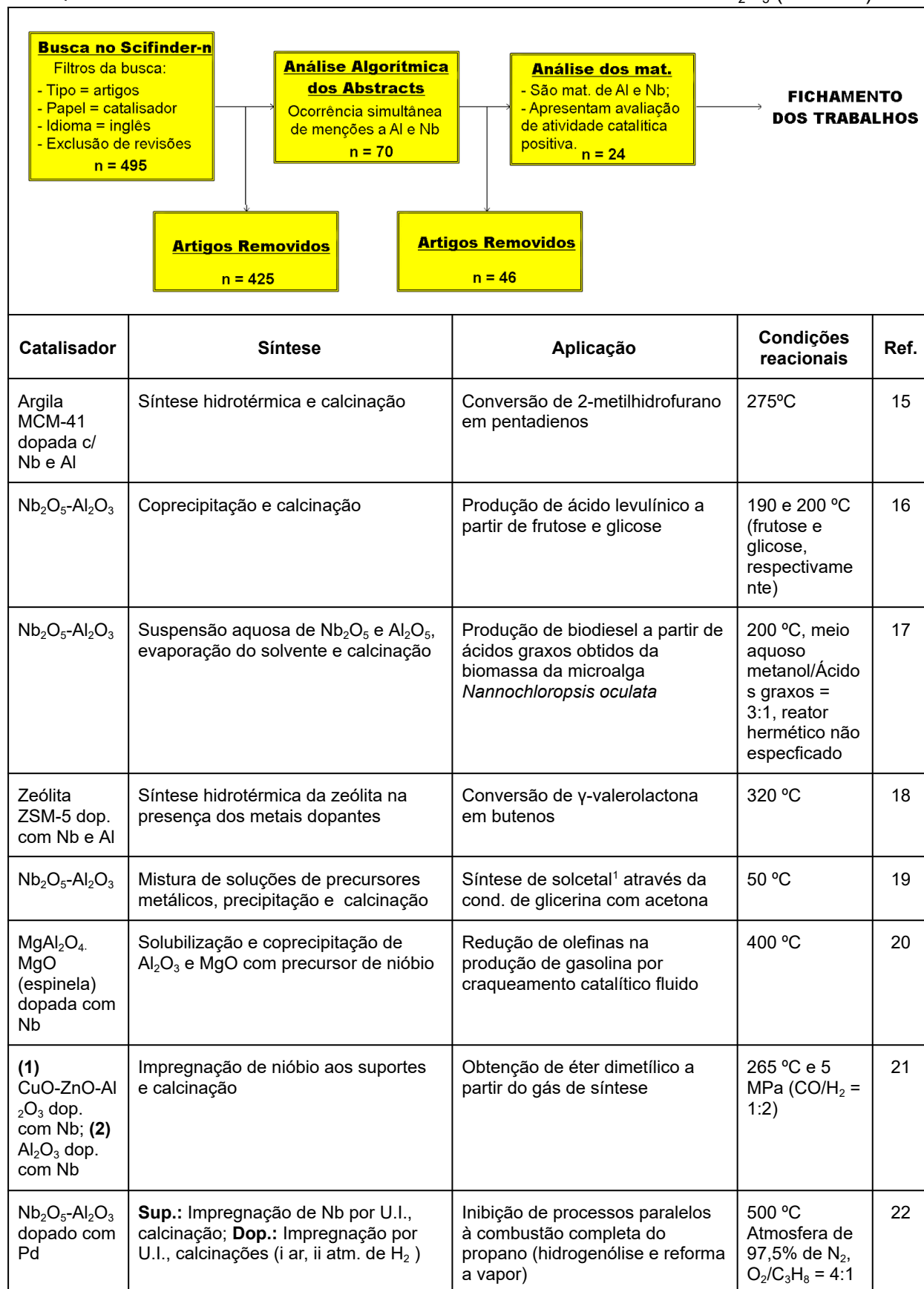
Dos catalisadores obtidos visando aplicações no setor de combustível, três aplicações se sobressaem: os processos de obtenção de combustíveis tradicionais, a obtenção de combustíveis emergentes e os processos de beneficiamento de combustíveis, visando aumento de performance ou redução de emissão de poluentes. Yan-Jin Ren e Shi Li obtiveram gasolina pelo processo de craqueamento catalítico fluido (FCC) a partir de espinélios de Mg/Al dopados com nióbio ou lantânio²⁰. Faro Jr. *et al.* por outro lado utilizaram um catalisador de alumina e outro de CuO-ZnO-Al₂O₃ dopados com nióbio por impregnação por umidade incipiente, para obtenção de éter dimetillico a partir de gás de síntese (*syngas*), um potencial combustível alternativo ao diesel, menos poluente. Os autores obtiveram resultados de seletividade ou taxa de renovação superiores ao catalisador de óxido misto comercial²¹.

Na linha dos catalisadores visando processos de prevenção às emissões de poluentes, há aqueles que atuam diretamente no tratamento de efluentes: Troncoso e Tonetto obtiveram um catalisador a partir da anodização de uma folha de alumínio em meio ácido, com posterior impregnação de nióbio e o utilizaram para degradação

de azul de metileno e de simulações de efluentes têxteis por processos tipo-Fenton²⁵. Já na linha dos catalisadores visando a obtenção de insumos para a indústria da química fina, os trabalhos de Crivelaro e Cortez, Mucherie *et al* e Zhao *et al*. apresentam diferentes catalisadores para o processo de desidrogenação oxidativa do propano para propeno, um insumo importante para o setor de polímeros, dentre outros. O primeiro grupo atinge o processo a partir de óxido misto de alumínio e nióbio, dopados com vanádio, largamente presente em catalisadores para o processo, modificado ainda com estrôncio²⁷. O segundo grupo segue na mesma linha, a partir da anodização de uma folha de alumínio formando uma camada de Al_2O_3 , na qual Nb_2O_5 e vanádio são depositados²⁸. O terceiro grupo também se baseia em uma solução tradicional, a dopagem com platina, no entanto, sob forma de nanopartículas²⁹.

No presente levantamento, apenas três trabalhos tiveram sucesso no objetivo de obter de fotocatalisadores baseados em nióbio e alumínio, dois dos quais satisfatoriamente realizam a degradação fotocatalisada de corantes, ao passo que o terceiro apresenta um conjunto de catalisadores capazes de produzir gás hidrogênio através de um processo de degradação fotocatalisada da água, já citado neste trabalho como um dos grandes objetivos da fotocatalise contemporânea: Jun Wang e colaboradores alcançaram o objetivo de produção de H_2 a partir do processo de decomposição da água catalisada por luz visível a partir de um intrincado sistema compósito. Primeiramente, os autores obtiveram nanopartículas de óxido misto de ítrio e alumínio dopadas com érbio, que foram então ancoradas em Nb_2O_5 . O sistema foi então modelado como um filme a partir de deposição em rotação e foi então aderido a outro filme, de óxido de índio, espaçado por átomos de platina, submetendo por fim o candidato a catalisador a diferentes tratamentos térmicos. O conjunto de materiais, apresentando coeficiente de extinção médio superior aos óxidos de índio e nióbio em luz visível, foi submetido a ensaios de evolução de hidrogênio a partir de solução aquosa de metanol e uma lâmpada de Xe de 300 W, dotada de filtros para comprimentos menores que 420 nm e maiores que 800 nm, evitando assim processos térmicos e a ativação direta do óxido de nióbio por luz UV³⁶⁻³⁸.

Quadro 1. Levantamento de catalisadores baseados em alumínio e Nb₂O₅ (continua).



Quadro 1. Levantamento de catalisadores baseados em alumínio e Nb₂O₅ (continuação).

Compósitos de Nb ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃ dop. com Mo e Ni	Sup. (1): mistura física e calcinação Sup. (2): precipitação e calcinação; Dop.: Impregnações e calcinações	Dessulfurização e desnitrificação de diesel por hidroprocessamento	300 °C, 0,1 MPa de H ₂	23
(NH ₄) ₄ [NiMo ₆ O ₂₄ H ₆]•5H ₂ O suportado em Al ₂ O ₃ -Nb ₂ O ₅	Sup.: Coprecipitação de Al e Nb, calcinação; Dop.: Impregnação do complexo de Ni e Mo e secagem;	Hidrodessulfurização de tiofeno e dibenzotiofeno	350 °C 0,1 MPa de H ₂ (tiofeno); 320 °C e 8,2 MPa (dibenzotiofeno)	24
Nb ₂ O ₅ suportado em Al/Al ₂ O ₃	Anodização de folha de Al; Impregnação de Nb por imersão, calcinação	Degradação de azul de metileno e efluente por processo tipo-fentom	Temperatura ambiente, pH = 4,0	25
Compósito de NPs de Nb ₂ O ₅ com YAlO ₃ dop. com Er	Nb₂O₅: solubilização, precipitação e calcinação; Er³⁺:YAlO₃: coprecipitação, calcinações; Composição: dispersão, sonicação e calcinação	Degradação de cloridrato de metanfetamina	Temperatura ambiente, ultrassom (45 KHz e 700 W)	26
Al ₂ O ₃ -Nb ₂ O ₅ dopado com V e Sr	Sup.: Mistura física dos óxidos e calcinação; Dop: Impregnações por umidade incipiente e calcinações	Desidrogenação oxidativa de propano a propeno	500 °C, atmosfera de O ₂ e He	27
Al ⁰ revestido por Al ₂ O ₃ /Nb ₂ O ₃ /VO _x	(i) Anodização de folha de alumínio em ácido oxálico; (ii) Deposição-oxidação de precursores de Nb e V, respectivamente.	Desidrogenação oxidativa de propano a propeno	530 °C, atmosfera de O ₂ e Ar	28
Nb ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃ dopado com NPs de Pt	Coprecipitação de precursores de Al e Nb e calcinação; Impregnação de Pt por U.I. incipiente e calcinação	Desidrogenação de propano a propeno	600 °C	29
Al ₂ O ₃ revestida com Nb ₂ O ₅ , dopados com SnBu ₄ /Re ₂ O ₇ ou SnBu ₄ /MeReO ₃	Sup.: Impregnação de Nb em Al ₂ O ₃ e calcinação; Dop.: Impregnação de Sn e Re, calcinação	Metátese de hexeno em etileno	Temperatura ambiente	30
Óxido misto de Al, Sb, V e Nb	Refluxo de suspensão dos precursores e calcinações	Amoxidação de propano a acrilonitrila	650 °C, Atm.: C ₃ H ₈ , O ₂ , NH ₃ e Ne	31
Compósitos lamelares de zeólitas e Nb ₂ O ₅	Embebição das zeólitas, pilarização-inclusão de precursor de Nb e calcinação	Conversão de cicloexeno em epóxido e diol	40 °C	32
Nb ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃	Solubilização de folha de alumínio, coprecipitação com Nb e calcinação	Desidratação de glicerol a acroleína e acetaldeído	300 °C ou 400 °C	33
Nb ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃ dopado com Mo ou V	Sup.: Coprecipitação de sais de Al e Nb; Dop.: Impregnação de VOCl ₃ e calcinação	Oxidação de isopropanol a acetona	150 °C	34

Quadro 1. Levantamento de catalisadores baseados em alumínio e Nb₂O₅ (conclusão).

Al ₂ O ₃ dopada com Nb ₂ O ₅	Calcinação de boemita; Impregnação de Nb; Secagem em atm. de N ₂ , hidrólise por vapor de H ₂ O e calcinação	(1) Desidratação de isopropanol a éter; (2) Isomerização de 1-buteno a 2-buteno; (3) Desalquilação de cumeno a benzeno	(1) 180 °C (2) 75 °C (3) 455 °C	35
Microesferas de Nb ₂ O ₅ revestidas com ZnO-Al ₂ O ₃	Síntese hidrotérmica do sup.; Deposição de Al e Zn por precipitação, calcinação	Degradação fotocatalisada do corante vermelho congo em luz visível	Temperatura ambiente, luz branca	36
Nb ⁰ revestido com (1) Nb ₂ O ₅ ou (2) AlNbO ₄ ; (3) Material 2 dopado com Eu ³⁺ /Eu ²⁺ ou ZnO	Oxidação por plasma eletrolítico; (1) Sem aditivos na solução eletrolítica; (2) Aditivo de NaAlO ₂ ; (3) Aditivo de ZnO ou Eu ₂ O ₃	Degradação fotocatalisada de alaranjado de metila e azul de metileno por luz UV	Lâmpada simuladora de luz solar 300 W	37
Er ³⁺ :Y ₃ Al ₂ O ₁₃ @Nb ₂ O ₅ /Pt/IrO ₃	(i) Coprecipitação de Y, Al e Er, calcinação (ii) crescimento de filme de Nb ₂ O ₅ revestido com Er ³⁺ :Y ₃ Al ₂ O ₁₃ por rotação e Impregnação de Pt; (iii) Crescimento de filme de IrO ₃ por rotação	Produção de H ₂ através da decomposição fotocatalisada da água por luz visível	Lampada de Xe de 300 W com filtros para λ < 420 nm e λ > 800 nm	38

A busca consistiu em uma consulta ao Scifinderⁿ no dia 13 de outubro de 2025 pelos termos “*aluminum*” e “*Niobium pentoxide*”, aplicando os filtros do motor de busca: tipo de documento para apenas artigos, idioma inglês, “*substance role*” especificado para “*catalyst*” e excluindo os artigos classificados pela plataforma como “*review*”, gerando então uma lista contendo 495 artigos, com as respectivas informações básicas de publicação e *abstract*.

Os *abstracts* listados foram individualmente analisados procurando a ocorrência simultânea de pelo menos uma menção explícita ao elemento alumínio, em termos como “*aluminum*”, “*Al*”, “*alumina*”, “*bauxite*” e “*zeolite*” entre outros, e pelo menos uma menção ao elemento nióbio em termos como “*niobium*”, “*Nb*”, “*niobia*”, dentre outros, restando 70 trabalhos que apresentam ambas as menções no *abstract*. De maneira paralela, um algoritmo em JAVA foi construído para realizar automaticamente a seleção, chegando no mesmo resultado que a seleção manual, sendo, portanto, validado para uso em listagens maiores ou simplesmente uma filtragem instantânea.

Os trabalhos filtrados, foram então selecionados quanto à apresentação de materiais contendo pelo menos nióbio e alumínio, e que de fato foram avaliados como catalisadores para pelo menos um processo, de modo a excluir trabalhos de materiais com outras finalidades. Foram selecionados e fichados aqueles cuja adição do nióbio a uma matriz com alumínio, ou o oposto, resultou em melhoria em alguma métrica relativa à atividade catalítica, como o aumento da conversão de substrato ou de produto, redução da temperatura ou pressão positiva de operação,

aumento da frequência de ciclos catalíticos, aumento da seletividade para produtos desejados, entre outras medidas específicas de cada aplicação.

2.2 CATALISADORES DERIVADOS DE Nb₂O₅ e COBRE

De maneira similar aos materiais baseados em alumínio e óxidos de nióbio, o desenvolvimento de catalisadores derivados do cobre e óxidos de nióbio também pode ser classificado em cinco grandes grupos não dissociáveis completamente. No entanto, possivelmente pelos motivos apontados anteriormente com relação à maior facilidade em se trabalhar com cobre em comparação ao alumínio, o número de trabalhos apresentando materiais de cobre supera em muito a lista para os materiais de Al, no escopo dos derivados do Nb₂O₅. Tamanha é a disparidade que a presente revisão se limita apenas aos nove anos que antecedem a chamada pública “INOVA NIÓBIO” do CNPq, de modo que, ainda assim, o número de trabalhos ainda é 33,3% maior que a linha do tempo completa para a lista análoga ao alumínio³⁹⁻⁷⁰.

Desse modo, contando com o fato de que se trata de um recorte temporal recente, é possível observar uma maior proporção para os trabalhos visando o aproveitamento da biomassa, bem como aqueles visando os catalisadores para a prevenção ou remediação da poluição, destacando os catalisadores para eliminação dos óxidos de nitrogênio, os “NOx”, agentes de chuva ácida. Já as categorias de insumos para química fina e produção/beneficiamento de combustíveis foram menos expressivas fora das intersecções com as demais categorias. Por outro lado, os trabalhos apresentando fotocatalisadores ainda representam o menor grupo, demonstrando que ainda há essa lacuna.

No contexto dos catalisadores para processos de aproveitamento de subprodutos da biomassa, Hu Li *et al.* sintetizaram um material de fosfato de nióbio dopado com cobre metálico, a partir de um processo hidrotérmico partindo de óxido de nióbio, com posterior impregnação de cobre e redução em atmosfera de H₂. Os autores utilizam o material para síntese em autoclave de ácido levulínico a partir de furfural e ácido fórmico⁴⁰. Mais recentemente, Kim e colaboradores obtiveram ácido valérico a partir da redução de ácido levulínico em atmosfera de H₂ utilizando como catalisador um compósito de sílica porosa e zircônio, codopado com nióbio e cobre, esse último reduzido em atmosfera de H₂ após calcinação. Nas melhores condições, os autores atingiram rendimento de 99,8% de ácido valérico⁴¹.

Ainda nessa mesma frente, os grupos da China de Wang *et al.* e Brasileiro-Colombiano de Esteves e colaboradores desenvolveram processos de obtenção de combustíveis a partir de derivados do furfural. O primeiro grupo sintetizou um conjunto de óxidos de nióbio revestidos bimetalicamente por níquel e outro metal não nobre, destacando-se o cobre por atingir a maior conversão de um aduto de furfural e acetona em alcanos, potencialmente devido à formação de liga metálica superficialmente. Os autores utilizaram o substrato como modelo de matéria-prima oriunda da biomassa e obtiveram octano, dentre outros hidrocarbonetos, a partir de um processo de deoxigenação por H_2 a 250 °C e 4 MPa, atingindo uma conversão de 94,4% e rendimento em octano de 86,5%⁴². Por outro lado, o grupo Sulamericano foi na direção da obtenção de um combustível emergente: os autores descrevem a síntese de dimetilfurano (DMF) a partir de 5-hidróximetilfurfural (HMF), produto comum de substratos de biomassa ricos em carboidratos furanoses e derivados. O grupo utiliza um conjunto de compósitos de óxido de alumínio e nióbio dopados com cobre, além de variar o suporte para alumina e óxido férrico, ou puramente alumina. Dentre os diversos materiais, o compósito de $Cu@Nb_2O_5-Al_2O_3$ foi o que apresentou melhor seletividade de DMF no recorte selecionado pelos autores; além disso, ao final do processo, a conversão de HMF foi completa⁴³.

Outro trabalho na intersecção entre o aproveitamento da biomassa e a produção de combustível está o relato de Fernandes-Machado, que prepararam óxidos de nióbio codopados com Cu e Ni por diferentes métodos: troca iônica, impregnação por umidade incipiente e coprecipitação. No trabalho, os autores avaliaram os materiais como catalisadores para o processo de reforma a vapor para produção de gás hidrogênio a partir de bioetanol. Após otimizações, os três materiais atingiram aproximadamente 100% de conversão do bioetanol. No entanto, o material obtido por coprecipitação demonstrou superioridade ao apresentar a segunda maior seletividade em H_2 sem produzir monóxido de carbono como subproduto⁴⁴.

Seguindo com a temática de obtenção de insumos industriais a partir de reação de oxidação, Hou *et al.* descrevem a obtenção de hexaniobato de potássio, que sofreu troca iônica ácida, formando nanofolhas, que posteriormente foram floculadas em Cu^{2+} e metamorfoseadas termicamente em nanotubos de $H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}-CuO$. Os autores empregaram o catalisador para epoxidação de

estireno utilizando peróxido de hidrogênio e de *terc*-butila, atingindo processos de maior seletividade ou conversão. Em ambos os casos, mais de 90% do produto era composto por epóxido de fenila⁵². Outro processo de oxidação foi obtido pela equipe de Notestein, que obteve um catalisador mais simples, de óxido dopado com cobre por umidade incipiente, e o empregou para conversão de ciclohexano em benzeno a partir da desidrogenação em atmosfera de oxigênio e hélio. Os autores correlacionam a acidez do suporte à atividade catalítica, ao ponto dos catalisadores mais seletivos (~100%) e com maiores frequências de ciclos catalíticos serem aqueles de óxidos de nióbio e tálio, ao passo que o material de óxido de magnésio foi tratado como controle negativo⁵³.

Outro trabalho na temática de obtenção de matéria-prima é o de Liu *et al.*, que desenvolveram um compósito de cobre e óxido de nióbio suportados em carbono e o avaliaram como eletrodo de trabalho para redução de nitrogênio molecular a amônia, um reagente de importância mundial desde o século XIX, cuja disponibilidade afeta, ou afetou, em algum grau, a soberania de muitos países. No trabalho, os autores obtiveram eficiência Faradaica de 13,25% sob potencial de -0,2 V, e utilizaram como fonte de carbono para o eletrodo o ácido tânico em solução de etileno glicol⁵⁶.

Uma das aplicações da amônia largamente observada durante o presente levantamento bibliográfico é definitivamente o sub-nicho mais populado de relatos experimentais: a redução catalítica seletiva dos “NO_x”, um grupo de poluentes de preocupação contemporânea, causadores de chuva ácida, bem como de problemas para a saúde respiratória. No rol dos trabalhos encontrados, Li *et al.* a avaliaram o um grupo de catalisadores de óxido de titânio e nióbio em condições adversas em dois trabalhos. Os autores primeiramente sintetizaram os compósitos de TiO₂-Nb₂O₅ por coprecipitação, dopagem com cobre e calcinação próximos à temperatura máxima de operação. Os autores, além de empregarem os interferentes O₂, SO₂, H₂O, ainda testaram o envenenamento por metais alcalinos e alcalinos-terrosos, simulando soluções de desnitrificação para plantas de queima de carvão e outras fontes fósseis, mantendo conversão acima de 80% e seletividade de 85% mesmo nos casos mais adversos^{61,62}.

Finalizando os catalisadores térmicos, Pereira *et al.* relataram a síntese de dois conjuntos de catalisadores, o primeiro constituído por nanopartículas de complexos organometálicos de cobre e nióbio obtidos por coprecipitação, ao passo

que o segundo é composto pelos óxidos resultantes da calcinação do primeiro grupo. Os autores avaliam os dois grupos de catalisadores como ativadores de processo tipo-Fenton visando a degradação de azul de metileno em solução ideal, bem como a degradação de um efluente real, cedido pelo Instituto de Tecnologia Química e Meio Ambiente Senai, que utiliza o corante como indicador para quantificação de surfactantes. Para o efluente, que possui potenciais interferentes, ambos os catalisadores obtiveram conversão acima de 80% e pelo menos 50% nos primeiros 5 minutos⁶⁷.

Novamente, apenas três trabalhos apresentando fotocatalisadores foram encontrados no espaço amostral bibliográfico. Dentre esses, Han *et al.* obtiveram compósitos microfiores de niobato de potássio dopados com diferentes frações mássicas de nanopartículas de cobre a partir de processos hidrotérmicos. Os autores avaliam os compósitos como candidatos a fotocatalisadores para produção de hidrogênio a partir da degradação da água em presença de metanol como agente de sacrifício. Embora os catalisadores não tenham sido ativos em luz puramente visível, nos domínios do ultravioleta e UV/Vis o conjunto de materiais foi em média superior ao controle positivo, composto por um compósito das mesmas microfiores dopadas com 0,4% de platina, um metal nobre largamente empregado em materiais nanoestruturados e fotocatalisadores. Nas melhores condições, o material contendo 0,4% de cobre apresentou aproximadamente três vezes a taxa de produção de H₂ em comparação ao controle positivo em operação análoga⁷⁰.

Quadro 2. Levantamento de catalisadores baseados em cobre e Nb₂O₅
(Continua).

Busca no Scifinder-n Filtros da busca: - Tempo = 2014 a 2022 - Tipo = artigos - Papel = catalisador - Idioma = inglês - Exclusão de revisões n = 2055 Análise Algorítmica dos Abstracts Ocorrência simultânea de menções a Cu e Nb n = 71 Análise dos mat. - São mat. de Cu e Nb; - Apresentam avaliação de atividade catalítica positiva. n = 32 FICHAMENTO DOS TRABALHOS Artigos Removidos n = 1984 Artigos Removidos n = 39				
Catalisador	Síntese	Aplicação	Condições reacionais	Ref.
Nb ₂ O ₅ dopado com Cu e/ou Au	Adição de Au: deposição-redução; Adição de Cu: Impregnação por U.I.	Oxidação do glicerol	60 ou 90 °C, 0,81 MPa de O ₂ , NaOH	39
Fosfato de nióbio dopado com Cu	Sup.: Solubilização-precipitação de Nb ₂ O ₅ ; Síntese hidrotérmica com H ₂ PO ₄ ⁻ e H ₃ PO ₄ , calcinação; Dop.: Impregnação de Cu ²⁺ , calcinação em atm de H ₂ /Ar	Conversão de furfural em ácido levulínico	160 °C em meio aquoso na presença de ácido fórmico (autoclave)	40
Compósito de sílica porosa com Zr, Cu e Nb	Sup.: Síntese hidrotérmica (Zr-sílica) e calcinação; Composição: Impregnação de Nb e Cu por umidade incipiente, calcinação e redução em atm H ₂ /Ar	Conversão de ácido levulínico a ácido valérico	150 °C 3 MPa de H ₂	41
Nb ₂ O ₅ revestido com liga metálica de Ni e Cu	Síntese hidrotérmica de Nb ₂ O ₅ e calcinação; Impregnação de Ni, e Cu por U.I., calcinação-redução (atm de 10% H ₂).	Hidrodessoxigenação de um aduto aldólico entre acetona e furfural para produção de alcanos	250 °C 4 Mpa de H ₂	42
Compósitos de Nb ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃ e Cu	Sup.: Calcinação de ambos óxidos, separadamente; Suspensão em etanol, evaporação e calcinação; Composição: impregnação de Cu por umidade incipiente, redução (atm. de H ₂).	Redução de hidroximetilfurfural em dimetilfurano em fase líquida com H ₂	150 °C, 20 bar de H ₂	43
Nb ₂ O ₅ dopado com Cu e Ni	Três métodos de dopagem: (1) Troca iônica em suspensão de Nb ₂ O ₅ em solução de Ni ²⁺ , Cu ²⁺ e Na ⁺ , filtração; (2) Impregnação por umidade incipiente com sais de Ni, Cu e Na; (3) Solubilização de Na₂O₅ e coprecipitação de com Ni, Cu em NaOH. Todos: Calcinação	Produção de H ₂ por reforma a vapor utilizando bioetanol	500 °C	44

Quadro 2. Levantamento de catalisadores baseados em cobre e Nb₂O₅
(Continuação).

Compósito de ZrO ₂ -Nb ₂ O ₅ com Ni e Cu	Sup.: Coprecipitação de precursores de Zr e Nb, calcinações; Composição: Impregnação de Ni e Cu por U.I., calcinação e redução (atm de H ₂ /Ar)	Produção de H ₂ a partir de metanol através da reforma a vapor	200~400 °C	45
Nb ₂ O ₅ dop. com Cu e Ni	Coprecipitação de sais de Nb, Ni e Cu e calcinação	Produção de H ₂ por reforma a vapor utilizando etanol	200 °C, atmosfera de etanol, água e N ₂	46
Nb ₂ O ₅ revestido por ZnO-CuO	Sup.: calcinação de Nb ₂ O ₅ ; Composição: suspensão do sup. em solução de Cu ²⁺ , Zn ²⁺ e Na ⁺ , calcinação	Produção de H ₂ por reação de deslocamento gás-água	230 °C	47
Compósito de nanofolhas de Ni ₉ S ₈ e nanotiras de Nb ₂ O ₅ separados por átomos de N e Cu	Nanotiras: precipitação hidrotérmica de precursor de Nb, lavagens-secagem, modelagem hidrotérmica; Composição: síntese solvotérmica a partir de suspensão das nanotiras e adição de sais de Ni, S e Cu;	Produção eletrolítica de H ₂	Temperatura ambiente, suspensão em etanol/ nafion	48
Cu/ZrO ₂ suportado em nanofibra de carbono, dopado com Nb ₂ O ₅	Sup.: oxidação com HNO ₃ ; Composição: Deposição dos precursores metálicos por precipitação, calcinação em atm de N ₂ redução em atm de H ₂	Produção de metanol a partir da hidrogenação de CO ₂ em fase líquida	Suspensão do catalisador em etanol; 3 MPa de CO ₂ /H ₂ 1:3; 180 °C.	49
Sílica em espuma celular mesoestruturada dopada com Au, Cu, Zn e Nb	Sup.: Impregnação de Nb por umidade incipiente; Revestimento: Deposição-redução de ouro, seguida de cobre.	Oxidação de metanol a formaldeído com gás oxigênio	200 °C atmosfera de argônio e O ₂	50
Nb ₂ O ₅ dopado com Cu e Nb	Sup.: Impregnação de Nb por umidade incipiente; Revestimento: Deposição-redução de ouro, seguida de cobre.	Oxidação de glicerol e metanol com gás oxigênio	90 °C (glicerol) 200 °C (metanol) atmosfera de argônio e O ₂	51
Nanotubos de H _x K _{4-x} Nb ₆ O ₁₇ -CuO	Sup.: Calcinação de precursores de K e Nb; Troca iônica de K ⁺ por H ⁺ em suspensão ácida e “metamorfismo” hidrotérmico; Nanotubos: Floculação com precursor de Cu, calcinação	Epoxidação de estireno	40 °C e H ₂ O ₂ como oxidante ou 83 °C com peróxido de terc-butila	52
Nb ₂ O ₅ dopado com Cu	Calcinação de Nb ₂ O ₅ e impregnação de Cu por U.I., seguida de calcinação	Desidrogenação do ciclohexano a benzeno	300 °C, atm. de O ₂ e He	53

Quadro 2. Levantamento de catalisadores baseados em cobre e Nb₂O₅
(Continuação).

Nb ₂ O ₅ revestido com Cu metálico	Suspensão de Nb ₂ O ₅ em Cu ²⁺ , sonicação, calcinação-redução	Hidrogenólise de éter difenílico em benzeno, hexano, hexanol e fenol	220 °C 1 MPa de H ₂	54
Nanopartículas de Cu/CuO ancoradas em Nb ₂ O ₅	Dispersão de Nb ₂ O ₅ em CuCl ₂ (aq) e sonicação; Complexação-redução do Cu; Redução (Ar/H ₂) e calcinação (O ₂)	Síntese de fosfonatos de alquinila a partir de alcinos e ésteres de fosfito	60 °C	55
Compósito de Cu-Nb ₂ O ₅ e C	Solubilização de precursores de Nb, Cu e C (ácido tânico); Autoclavagem, secagem e calcinação.	Eletrodo de trabalho para redução de N ₂ a NH ₃	-0,2 V (eficiência faradaica de 13,25%)	56
Nb ₂ O ₅ -CuO	Coprecipitação e calcinação	Redução de NO seletivamente a N ₂ , utilizando NH ₃	20~420 °C, atm. de NH ₃ , NO, H ₂ O, SO ₂ e N ₂	57
Nb ₂ O ₅ dopado com Cu	Calcinação de Nb ₂ O ₅ , impregnação de Cu por umidade incipiente e calcinação	Decomposição de NO	200 °C	58
Nb ₂ O ₅ -CeO ₂ dopado com CuO	Sup.: Impregnação de Cu por U.I. ao CeO ₂ , calcinação; Composição: Impregnação por U.I. de Nb, calcinação	Redução de NO seletivamente para N ₂ , utilizando NH ₃	100~400 °C, atm. de NO, NH ₃ , H ₂ O, SO ₂ , CO ₂ , O ₂ e C ₃ H ₆	59
Zeólita SSZ-13 dopada com Cu e Nb	Sup.: Síntese hidrotérmica de Na-SSZ-13 e calcinação; Dop. Cu: Trocas iônicas sucessivas de Na ⁺ por NH ₄ ⁺ e de NH ₄ por Cu ²⁺ , calcinação; Dop. Nb: Impregnação por umidade incipiente e calcinação	Redução de NO a N ₂ por NH ₃	250~625 °C, atmosfera de NO, NH ₃ , O ₂ , H ₂ O e N ₂	60
Nb ₂ O ₅ -TiO ₂ dopado com Cu	Sup.: Coprecipitação de sais de Ti e Nb, calcinações; Dop.: Impregnação por umidade incipiente e calcinação	Redução de NO a N ₂ utilizando NH ₃	Atmosfera de NH ₃ , NO, O ₂ , SO ₂ , H ₂ O e N ₂ e envenenamen to do catalisador com K, Na, Mg ou Ca	61 e 62
Nb ₂ O ₅ -CuO	Nb₂O₅: precipitação hidrotérmica, calcinação; Composição: impregnação por umidade incipiente e calcinação	Degradação oxidativa de trietilamina seletivamente a N ₂ e CO ₂	200 °C	63
CeO ₂ -Nb ₂ O ₅ dopado com Cu	Coprecipitação de Ce e Nb, calcinação; Impregnação de Cu por umidade incipiente e calcinação	Oxidação completa do tolueno	52~352 °C	64
Nb ₂ O ₅ -CuO	Calcinação de Nb ₂ O ₅ , impregnação de Cu por umidade incipiente e calcinação	Oxidação de CO com ar	200~350 °C	65

Quadro 2. Levantamento de catalisadores baseados em cobre e Nb₂O₅ (Conclusão).

Nb ₂ O ₅ -CuO	Coprecipitação e calcinação	Hidrodessulfurização de dibenzotiofeno seletiva a ciclohexilbenzeno	325 °C, 3 MPa de H ₂	66
(1) NPs de Cu-Nb c/ ligante orgânico (2) Nb ₂ O ₅ -CuO	(1) Coprecipitação de Nb com complexo orgânico de Cu; (2) Calcinação do material 1;	Adsorção e degradação de azul de metileno, e efluente o contendo, por processo tipo-fentom	Temperatura ambiente, H ₂ O ₂	67
Nb ₂ O ₅ dopado com Cu ou AuCu	Sup.: Síntese hidrotérmica em autoclave, calcinação; Dop. com Cu: Impregnação por umidade incipiente, calcinação; Dop. com Au: Deposição-redução.	Degradação fotocatalisada de metanol em fase vapor com luz visível	Lâmpada de Xe de 200 W, atmosfera de O ₂ e Ar	68
Perovskita NaNbO ₃ dopada com Cu metálico	(i) Autoclavagem de sais de Nb e Na; (ii) Dispersão-evaporação; (iii) Impregnação de Cu por U.I. e redução em atm de H ₂	Fotorredução de CO ₂ para produção de CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ e H ₂	60 °C, lâmpada de Xe 300 W com filtro para λ < 550 nm	69
Nanoflores de K ₄ Nb ₆ O ₁₇ dopadas com nanopartículas de Cu	Solubilização-precipitação hidrotérmica de precursor de Nb e K; Impregnação e redução de Cu em fase aquosa	Produção de H ₂ através da decomposição fotocatalisada da água por luz UV-Visível e UV	Lâmpada de Xe 300 W (UV-Vis) ou de Hg 500 W (UV). Atmosfera de N ₂ , água/metanol 4:1 a 8,5 °C	70

De maneira similar, a busca consistiu em uma consulta ao Scifinderⁿ no dia 13 de outubro de 2025 pelos termos “copper” e “Niobium pentoxide”, aplicando os filtros do motor de busca: tipo de documento para apenas artigos, idioma inglês, “*substance role*” especificado para “*catalyst*” e excluindo os artigos classificados pela plataforma como “*review*”, e dessa vez filtrando também o ano de publicação para 2014-2022, gerando então uma lista contendo 2055 *abstracts* de artigos.

Os *abstracts* listados foram analisados procurando a ocorrência simultânea de pelo menos uma menção explícita ao elemento cobre, em termos como “copper”, “Cu”, “*cupric*”, “*cuprous*”, “bronze”, “brass”, entre outros, e pelo menos uma menção ao elemento nióbio em termos como “*niobium*”, “Nb”, “*niobia*”, dentre outros, restando apenas 71 trabalhos que apresentam ambas menções no abstract. Neste caso, a inspeção individual foi realizada apenas com o algoritmo construído e validado durante a seleção dos trabalhos da seção dos materiais de nióbio e alumínio.

Os trabalhos filtrados, foram então analisados quanto à apresentação de materias contendo pelo menos nióbio e cobre na composição, e que de fato foram avaliados como catalisadores para pelo menos um processo, de modo a excluir trabalhos de materiais com outras finalidades. De maneira análoga, foram selecionados e fichados aqueles cuja adição do nióbio a uma matriz com cobre, ou o oposto, resultou em melhoria em alguma métrica relativa à atividade catalítica.

3 OBJETIVOS

O presente trabalho de dissertação teve como objetivo a síntese de compósitos fotocatalisadores orgânicos-inorgânicos baseados em óxido de nióbio e os metais não nobres cobre e alumínio. Além disso, também se buscou avaliar a atividade fotocatalítica dos materiais através da degradação do corante rodamina B sob luz visível.

Inicialmente, foram planejados 6 compósitos fotocatalisadores, que consistem nas possíveis combinações de três misturas comerciais do óxido de nióbio, comumente denominadas como “hidrato” (ou “HY-340”, “ácido nióbico”), “grau óptico” e “ultrapuro” (ou “alta pureza”), cada uma com cada um dos metais não nobres, alumínio e cobre, alternativamente.

Para a caracterização dos materiais, foram planejadas análises com as seguintes técnicas: espectroscopia de refletância difusa no ultravioleta e visível (RDUV/Vis), difratometria de raios X, termogravimetria, e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.

Por fim, almejou-se a avaliação da atividade fotocatalítica dos materiais compósitos sob luz visível para degradação do corante rodamina B, bem como a investigação da adsorção da substância-sonda aos catalisadores.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os compósitos de nióbio e metais não nobres foram obtidos através de um processo solvotérmico de duas etapas: a primeira consistiu no tratamento de um sal precursor do metal e frutose em solução de etilenoglicol. A segunda se resume à adição dessa mistura reativa sobre uma suspensão de óxido de nióbio, no mesmo solvente. Quanto ao processo de purificação, foram empregadas sucessivas centrifugações e ressuspensões do material em solventes, com a remoção térmica do solvente ao final do último ciclo.

Para caracterização, as técnicas empregadas foram a espectrometria de reflectância difusa no ultravioleta e luz visível (RDUV/Vis), difratometria de raios X em pó (DRX) e termogravimetria. Além disso, o meio reacional da primeira etapa foi investigado utilizando as técnicas de espectrometria de absorção no UV/Vis.

Por fim, os potenciais candidatos a fotocatalisadores foram avaliados tanto em termos de atividade sob luz branca para degradação da rodamina B, quanto em respeito à adsorção do corante na ausência de luz.

4.1 MATERIAIS

Os reagentes empregados nas sínteses dos compósitos possuem origem comercial e estão listados a seguir: CuCl_2 anidro (Sigma-Aldrich), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (14-18\text{H}_2\text{O})$ (Neon), D-(-)-Frutose (Neon), etilenoglicol (Proquimios), etanol absoluto (VetecTM), Nb_2O_5 hidrato (CBMM), Nb_2O_5 grau óptico (CBMM), Nb_2O_5 de alta pureza (CBMM). Para a análise de refletância difusa de luz ultravioleta e visível, foi utilizado como padrão, e diluente, o sulfato de bário “primeira classe” (tradução livre de “一級”, romanização de Hepburn: *ikkyuu*) fornecido pela FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation.

4.2 EQUIPAMENTOS

Os equipamentos utilizados no processo de síntese foi um agitador magnético com aquecimento modelo Fisatom 752A (Fisatom, lab. 51, IQ/ UFRRJ), centrífuga Centribio TDL80-2B (Daiki, lab. 51, IQ/ UFRRJ) e estufa a vácuo SL-104 (Solab Científica, central analítica multiusuário, IQ/ UFRRJ).

Para caracterização dos materiais compósitos foram utilizados: um espectrofotômetro Shimadzu UV-2700 (Shimadzu) para obtenção dos espectros de refletância difusa no UV/Vis, disponível na central analítica multiusuário do Instituto

de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, ao passo que os difratogramas de raios x e as curvas termogravimétricas foram obtidos em através da Central Analítica Multiusuário do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Por fim, para os ensaios de fotodegradação e adsorção foi ainda utilizada uma microcentrífuga Joanlab MC-4K e o monitoramento da concentração de substrato foi feito utilizando espectrofotometria de UV/Vis, utilizando o mesmo espectrofotômetro UV-2700 (Shimadzu), empregando o módulo CPS-240A para líquidos, comparando as amostras com curvas de calibração previamente construídas para soluções de rodamina B em água ou água/ etanol 1:1. Além disso, para os ensaios de fotodegradação ainda foi empregada uma lâmpada de 100 W de potência e espectro de emissão correspondente a um corpo negro na temperatura de 6500 K (também referido como “temperatura da cor”) como fonte luminosa.

4.3 METODOLOGIA

(a) Síntese dos compósitos de Nb_2O_5 e metais não nobres



Figura 1. Processo de obtenção dos compósitos: 1 - Dissolução de frutose e precursor metálico em etilenoglicol, aquecimento e agitação a 105 °C (8 ou 3h); 2 - Adição da mistura sobre suspensão de Nb_2O_5 em etilenoglicol a (105 °C, 2h).

Fonte: Elaboração própria

O processo de obtenção dos compósitos se deu em duas etapas, mantendo a temperatura do sistema em 105 °C durante toda síntese. Primeiramente, 4 g de sulfato de alumínio ou 800 mg de cloreto de cobre foram adicionados a um frasco de Erlenmeyer, ao passo que 9 g de frutose foi adicionada em outro frasco similar, e a cada um, foram também adicionados 20 mL de etilenoglicol. As duas misturas foram aquecidas sob agitação magnética por 30 minutos. Após o preparo das soluções, o frasco contendo o precursor metálico foi despejado sobre a solução de frutose, e o sistema resultante foi mantido em agitação na temperatura de síntese.

Decorridas 8 h, para os compósitos com alumínio, ou 3 h, para os materiais com cobre, a mistura foi adicionada a um terceiro frasco de Erlenmeyer, que continha uma suspensão de 1 g de um dos óxidos de nióbio em 20 mL de

etilenoglicol, previamente mantida em agitação a 105 °C por 30 minutos. A suspensão permaneceu sob agitação na mesma temperatura por mais 2 horas.

O isolamento dos compósitos se deu através de repetidas centrifugações e lavagens: primeiramente, a suspensão obtida no processo de síntese foi centrifugada em campo de força equivalente a 400 forças gravitacionais por 60 minutos utilizando (aproximadamente 1600 rpm para o modelo de centrífuga). Após isso, o conteúdo sobrenadante foi removido, preservando o sólido. Prosseguiu-se a uma ressuspensão do material sólido em água pura tipo 1, sucedida pela centrifugação da nova suspensão por 30 minutos com mesma intensidade, e ao final, o material sobrenadante foi novamente removido. Por fim, foram realizadas duas repetições do processo de ressuspensão-centrifugação empregando etanol absoluto, sob 400 forças gravitacionais por 20 minutos em cada uma. O sólido resultante foi seco a 105 °C sob vácuo por 24h.

Tabela 1. Compósitos de nióbio e metais não nobres almejados.

Entrada	Compósito	Precursor de nióbio	Precursor(es) de metal não nobre
1	Al/Fru@HY	Nb ₂ O ₅ HY-340	Al ₂ (SO ₄) ₃ • (14-18) H ₂ O
2	Cu/Fru@HY	Nb ₂ O ₅ HY-340	CuCl ₂ anidro
3	Al/Fru@GO	Nb ₂ O ₅ Grau óptico	Al ₂ (SO ₄) ₃ • (14-18) H ₂ O
4	Cu/Fru@GO	Nb ₂ O ₅ Grau óptico	CuCl ₂ anidro
5	Al/Fru@Up	Nb ₂ O ₅ Ultrapuro	Al ₂ (SO ₄) ₃ • (14-18) H ₂ O
6	Cu/Fru@Up	Nb ₂ O ₅ Ultrapuro	CuCl ₂ anidro
7	Al/Fru@Up4x	Nb ₂ O ₅ Up (4 g)	Al ₂ (SO ₄) ₃ • (14-18) H ₂ O
8	Al/Fru@Up1/2	Nb ₂ O ₅ Up (0,5 g)	Al ₂ (SO ₄) ₃ • (14-18) H ₂ O

(b) Avaliação da atividade fotocatalítica

Para avaliação do potencial dos materiais como fotocatalisadores ativados por luz visível, foi empregada uma lâmpada de LED branca de 100 W de potência e emissão equivalente a 6500 K. Como sonda, foi escolhido o corante rodamina B a ser degradado, cuja concentração foi determinada espectrofotometricamente comparando com uma curva de calibração previamente construída (**apêndice D**).

O procedimento consistiu em preparar uma suspensão de 20 mg do compósito em 38,4 mL de água ultrapura em um béquer de 50 mL coberto por uma placa de Pétri, e mantida sob agitação por 1 h. Após esse período, foram adicionados 1,6 mL de uma solução aquosa de rodamina B com concentração de 200 ppm, resultando numa concentração de 8 ppm, após a mistura. A partir de então, a lâmpada de LED foi repousada sobre a placa de Pétri e acionada.

Foram retiradas alíquotas do meio reacional ao longo do ensaio, mantendo a agitação, a fim de se obter uma amostra representativa do meio reacional contendo o sólido suspenso. Essas alíquotas foram diluídas em igual volume de etanol e agitadas vigorosamente em microtubos para centrifugação. Os tubos foram então centrifugados por cerca de 5 minutos sob 980 forças gravitacionais, e por fim, a concentração de rodamina B do sobrenadante foi aferida por espectrometria no UV/Vis.

(c) Ensaios de adsorção

Para investigação da cinética de adsorção da rodamina B nos materiais, o procedimento consistiu no preparo de suspensão contendo 20 mg do material sólido a ser avaliado, em 38,4 mL de água ultrapura, que foi mantida 1 h sob agitação até a adição de 1,6 mL de solução aquosa de rodamina B com concentração de 200 ppm. Alíquotas do ensaio foram retiradas ao longo do experimento, sob agitação, as quais foram centrifugadas para a remoção dos sólidos, e a concentração de rodamina B livre em solução foi determinada por espectrometria no UV/Vis.

Para o equilíbrio de adsorção, experimentos análogos foram realizados, diferindo na proporção entre os volumes de água ultrapura e solução de rodamina B a 200 ppm, para produzir concentrações iniciais do corante entre 2,5 e 100 ppm. Diluições foram realizadas durante a análise de maneira que as concentrações de RhB na cubeta estivessem situadas na faixa de calibração do **apêndice D**.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 SÍNTESE DOS COMPÓSITOS DE Nb₂O₅ E METAIS NÃO NOBRES

A obtenção dos compósitos de pentóxido de nióbio com alumínio ou cobre se deu em duas etapas. A primeira etapa consistiu na possível polimerização de derivados da frutose catalisada por íons Al³⁺ ou Cu²⁺ em solução de etileno glicol, levando a formação de produtos com alta absortividade de luz visível e ultravioleta próximo (**figura 2**, suspensões opacas). A segunda etapa se deu a partir da adição do material obtido sobre uma suspensão de pentóxido de nióbio em etileno glicol.

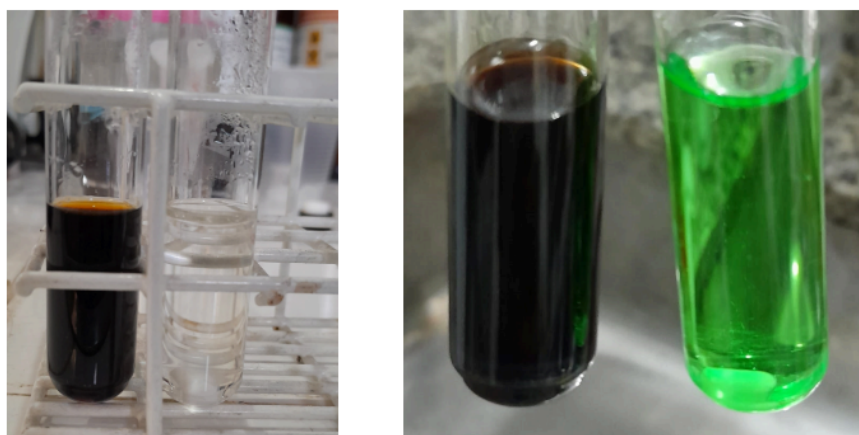


Figura 2. Produto da reação entre a frutose e Al₂SO₄ (à esquerda) e o produto da reação entre a frutose e CuCl₂ (à direita), ambos em etilenoglicol.

Fonte: Elaboração própria.

Visando investigar o tempo ótimo para finalização da primeira etapa, foi realizado o acompanhamento temporal das reações a partir da espectrofotometria no ultravioleta e visível. Uma vez que se almeja a obtenção de fotocatalisadores ativos por luz visível, sem necessariamente prejudicar a atividade sob luz ultravioleta, definiu-se o tempo ótimo para a primeira etapa como aquele cuja absorvância na luz visível é maximizada.

Após a determinação do tempo ótimo, prosseguiu-se para a síntese dos compósitos de alumínio ou cobre baseados em pentóxido de nióbio. Ao final deste tópico estão detalhados os dados de obtenção dos compósitos sintetizados referidos como Al/Fru@HY, Cu/Fru@HY, Al/Fru@GO, Cu/Fru@GO, Al/Fru@Up, Cu/Fru@Up, nos quais “HY”, “GO” e “Up” fazem menção aos pentóxidos de nióbio precursores (HY-340, Grau Óptico e Ultrapuro).

Na **figura 3** estão presentes os espectros de absorção no UV/Vis no domínio de 200 a 800 nm, obtidos em diferentes intervalos de tempo, a partir de alíquotas da

mistura reativa de sulfato de alumínio e frutose em etileno glicol a 105 °C, cujo fator de diluição em água foi de 2268 vezes. No decorrer do ensaio, três sinais com perfis temporais distintos podem ser observados: dois sinais agudos centralizados em 222 e 280 nm, além de um sinal relativamente difuso com máximo de absorvância em torno de 340 nm, com extensão considerável para comprimentos de onda localizados no domínio da luz visível.

A evolução dos três sinais no UV/VIS pode ser dividida em dois períodos: uma fase de crescimento estrito do valor máximo de absorvância, seguida do declive estrito. Por outro lado, cada um dos três sinais apresentou um limite temporal diferente entre essas duas fases. O sinal localizado em 222 nm apresenta crescimento estrito até um limite localizado entre 180 e 210 minutos, seguido de uma queda até o fim do experimento, em 600 minutos. Ao passo que, o sinal em 280 nm apresenta um período de crescimento inflexível seguido de um período de queda até o fim do experimento, com a divisão entre os regimes localizada entre 120 e 180 minutos. Por fim, o sinal difuso, com máximo de absorção em 340 nm, cresce por quase todo experimento, com início do declive próximo a 540 minutos.

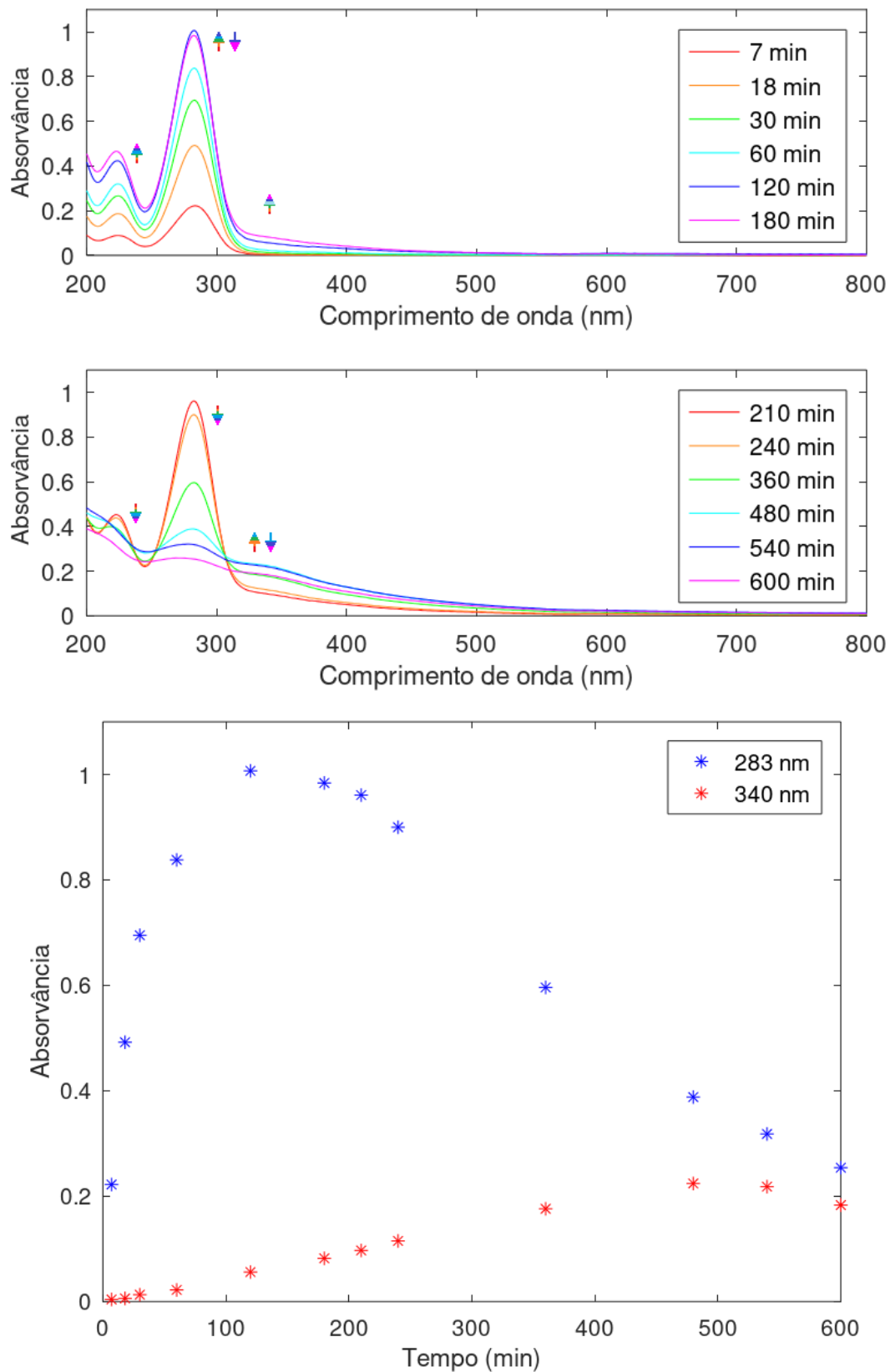


Figura 3. Evolução temporal da mistura reativa de frutose/sulfato de alumínio em etilenoglicol a 100 °C observada no UV/Vis com fator de diluição de 2268 vezes em solução aquosa a 25 °C.

Fonte: Elaboração própria.

Conforme o objetivo é a obtenção de materiais com alta absorvidade no espectro visível, a partir da dinâmica observada na evolução dos sinais de absorção, foi determinado que o tempo ótimo dessa etapa de reação se situa próximo a 8 horas (480 minutos), tempo no qual o meio reacional apresentou maior absorção de luz visível registrada.

De maneira semelhante, uma mistura reativa de cloreto de cobre e frutose foi monitorada por espectrofotometria no UV/Vis (**figura 4**). Os espectros apresentam um padrão análogo ao da mistura frutose/alumínio, com sinais levemente deslocados em termos de comprimento de onda: dois sinais agudos, agora em 218 nm e 282 nm, além do sinal difuso, desta vez centralizado em 328 nm.

A evolução temporal dos sinais é semelhante, diferenciando apenas na brevidade do processo: o sinal em 218 nm cresce até um limite entre 45 e 60 minutos, ao passo que o sinal em 282 nm possui essa fronteira entre 35 e 45 minutos. Já o sinal em 328 nm cresce até perto do fim do experimento, em 180 minutos e apresenta um leve declive no último espectro coletado, em 210 minutos. Com isso, o tempo ótimo de reação ficou estabelecido como 3h (180 minutos).

Após determinação dos respectivos tempos ótimos para os processos com alumínio e cobre, os seis compósitos com pentóxido de nióbio e metais não nobres foram obtidos. Além desses inicialmente previstos, foram sintetizados dois compósitos adicionais com pentóxido de nióbio ultrapuro e alumínio, justificado posteriormente na discussão dos ensaios fotocatalíticos.

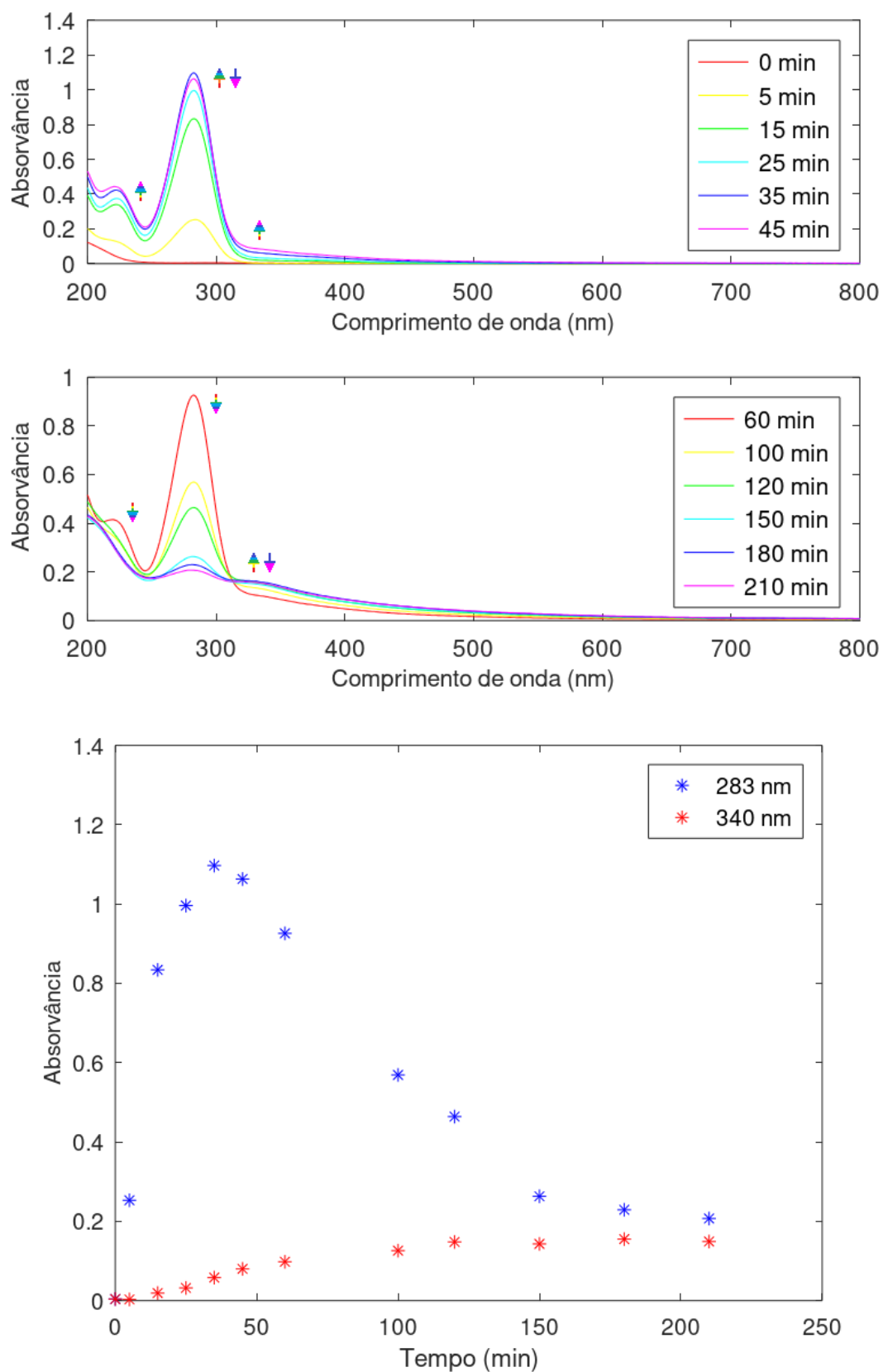


Figura 4. Evolução temporal da mistura reativa de frutose/cloreto de cobre em etilenoglicol a 100 °C e observada no UV/Vis com fator de diluição 2268 vezes em solução aquosa a 25 °C.

Fonte: Elaboração própria.

Adicionalmente, testes experimentais empregando outros carboidratos em substituição à frutose foram realizados, em virtude da observação das semelhanças entre os espectros de absorção no UV/Vis dos sistemas reacionais e os espectros do 5-hidroximetilfurfural e derivados, substâncias encontradas como subprodutos de biomassa rica em carboidratos, especialmente frutose e outras cetoses⁷¹. Foram avaliados os monossacarídeos glicose, galactose e sorbose (**figura 5**), além dos dissacarídeos sacarose e maltose.

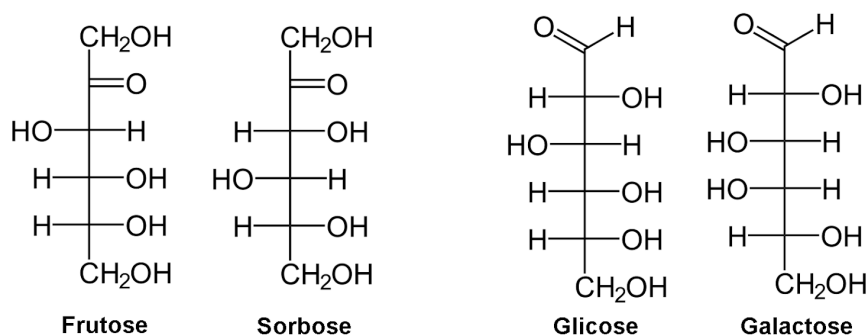


Figura 5. Monossacarídeos testados.

Fonte: Elaboração própria.

Dentre os monossacarídeos, apenas a sorbose, que também é uma cetose, reagiu em presença de Al^{3+} em solução de etilenoglicol de maneira semelhante à frutose e, dentre os dissacarídeos avaliados, apenas a sacarose, constituída pela condensação entre uma molécula de frutose e uma de glicose, reagiu de modo semelhante. Os demais monossacarídeos são aldo-hexoses, o que implica que suas formas cíclicas dominantes são piranoses, em contraste com as cetohexoses, que se apresentam na forma de furanoses, predominantemente. Do mesmo modo, a maltose é constituída por dois resíduos de glicose, uma aldose-hexose.

Além desses ensaios, foram realizadas tentativas de se replicar o processo em água e foi observado visualmente um aparecimento muito mais lento da coloração caramelo, atingindo ao final de seis dias uma tonalidade equivalente a diluição por um fator da ordem das dezenas para a reação de 8h em etilenoglicol.

Motivado pelo conjunto de observações, bem como os relatos da literatura, um estudo teórico ainda em curso das reações de desidratação consecutivas da frutose levando ao 5-HMF foi iniciado, como uma extensão ao método de Janik e colaboradores, detalhado no **apêndice C**. Até o presente momento, as investigações sugerem que a formação do 5-HMF solvatado por moléculas explícitas de etilenoglicol pode apresentar barreiras energéticas inferiores ao processo solvatado por água, devido a uma maior facilidade para transferência de

prótons nesse meio. Todas etapas reacionais foram analisadas a partir da descrição multiescala do solvente, utilizando moléculas explícitas para interações intermoleculares pontuais e transferência de prótons, somadas à descrição como *continuum* polarizável.

Além dos resultados obtidos até o momento, espera-se investigar as posteriores transformações do 5-HMF, incluindo a conversão em ácido levulínico e outros produtos, bem como a formação de oligômeros.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE Nb₂O₅ E METAIS NÃO NOBRES

5.2.1 Espectroscopia de refletância difusa no ultravioleta e luz visível (RDUV/Vis)

Os compósitos sintetizados, bem como os óxidos de nióbio de partida, foram analisados através da técnica de RDUV/Vis e a partir dos espectros obtidos, dois parâmetros físicos relevantes à fotocatalise puderam ser estimados para esses materiais: a energia de banda proibida (amplamente referida como “*bandgap*”, especificamente, óptico) e a energia de Urbach (**tabela 2**).

Para determinação da energia de banda proibida dos materiais foi utilizado o método do gráfico de Tauc, que consiste na composição de um gráfico do tipo **E versus (E* α)^{1/n}** a partir dos dados de espectroscopia de RDUV/Vis. **E** é a energia do fóton absorvido, **α** é o coeficiente de extinção do material e **n** é um número adimensional característico do processo de transição eletrônica, cujos valores mais comuns são ½ e 2, para uma transição eletrônica entre bandas direta ou indireta, respectivamente.

A partir de espectros de refletância difusa, os correspondentes espectros de coeficiente de extinção são obtidos substituindo **α** pela função de Kubelka–Munk, F(R_∞), dada por $F(R_{\infty}) = (1-R_{\infty})^2 \times (2R_{\infty})^{-1}$, onde R_∞ é o quociente entre a refletância de um filme infinitesimal do material e um material empregado como padrão (no presente trabalho, BaSO₄).

Por fim, a energia de transição entre bandas é determinada identificando uma seção reta no espectro de coeficiente de extinção. Em materiais semicondutores ideais, e perfeitamente cristalinos, esse segmento de reta divide o espectro em uma região de baixas energias e absorção praticamente nula e uma segunda seção de altas energias e absorção elevada. Com isso, a intersecção entre a reta que contém o segmento linear do espectro com o eixo dos valores de energia é a estimativa da diferença de energia entre as bandas para o método de Tauc (E_G), ou

algebricamente, o negativo do quociente entre os coeficientes linear e angular da reta (exemplo com o compósito Al/Fru@Up, **figura 6**)⁷⁴.

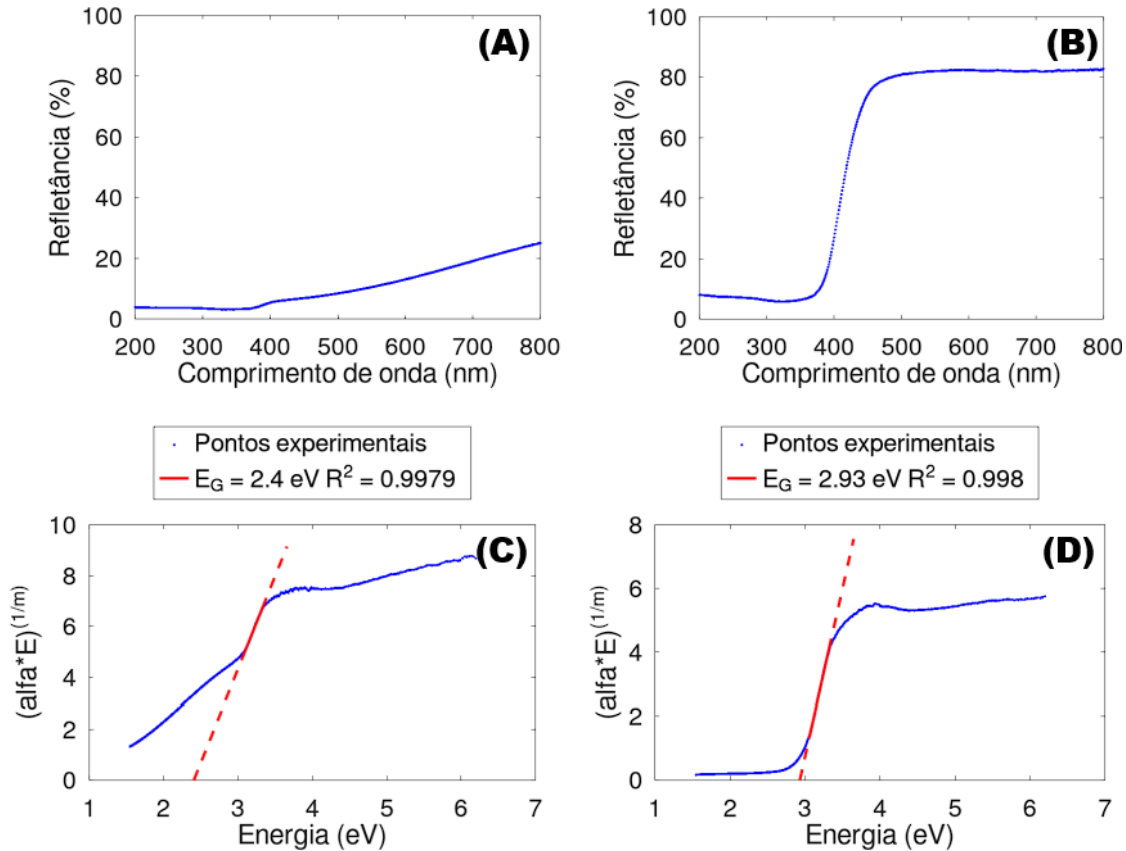


Figura 6. Espectro de RDUV/Vis do compósito Al/Fru@Up (A) e do Nb₂O₅ Up (B) e as respectivas determinações da energia de banda proibida (C e D).

Fonte: Elaboração própria.

Notadamente, os materiais compósitos apresentados nesse texto apresentam apreciável absorção de fótons de energia abaixo dos limites estimados pelo método do gráfico de Tauc. Esse fato pode ser associado a diferentes fatores, como falhas superficiais, dopagem, heterojunções ou ainda efeitos da tridimensionalidade do semiconductor. Um dos modelos capazes de quantificar o comportamento óptico de materiais com tais características é o modelo de Urbach, no qual o coeficiente de extinção no limite de baixas energias é descrito pelo crescimento exponencial $\alpha = \alpha_0 e^{h\nu/E_u}$, onde α é o coeficiente de extinção, α_0 é um parâmetro de ajuste, E é a energia do fóton incidente, e E_u é a energia de Urbach⁷⁵.

No presente relato, a energia de Urbach dos materiais foi estimada através do ajuste do tipo E versus $\ln(\alpha)$, tendo em vista que E_u^{-1} é equivalente ao coeficiente

linear para $\ln(\alpha)$ tomando a energia dos fótons incidentes como variável independente (exemplo na **figura 7**).

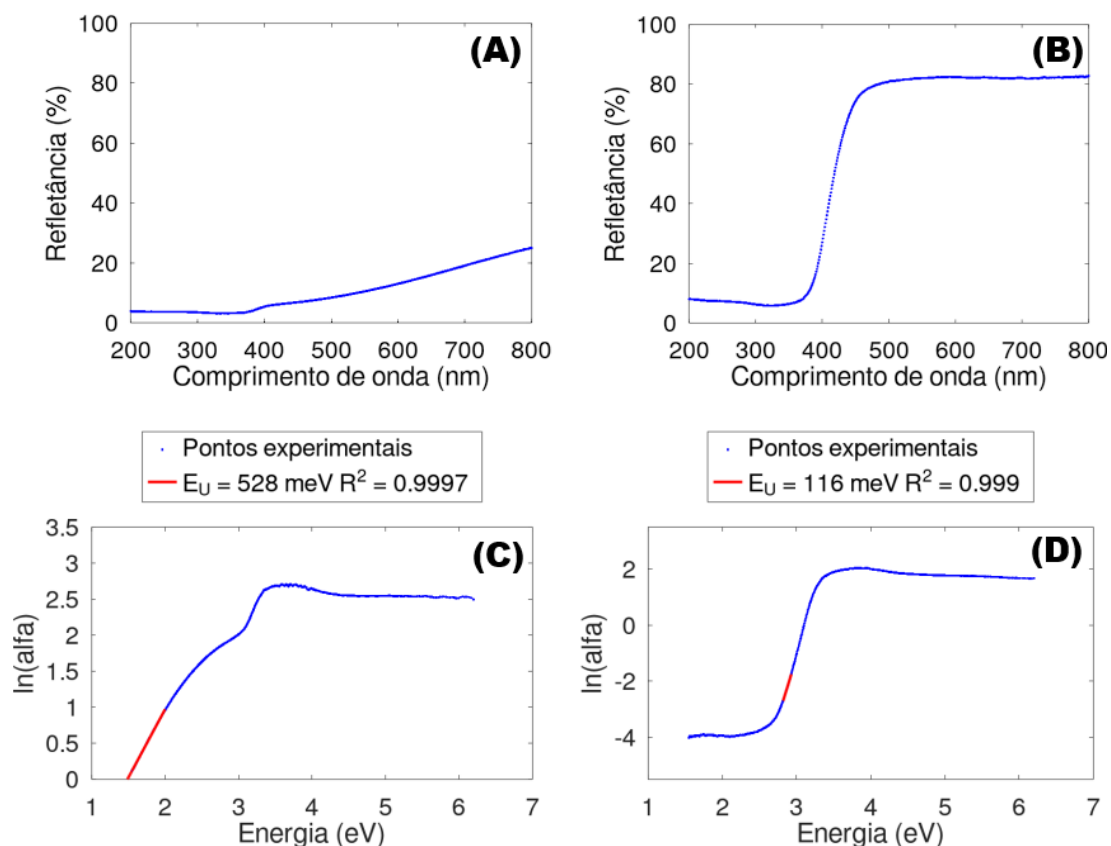


Figura 7. Espectro de RDUV/Vis do composto Al/Fru@Up (A) e do Nb₂O₅ Up (B) e as respectivas determinações da energia de Urbach (C e D).

Fonte: Elaboração própria.

Como dito anteriormente, os materiais compostos a base de pentóxido de nióbio demonstraram alta absorção de fótons de energia *sub-bandgap* e o modelo de Urbach apresentou satisfatória descrição para essa absorção em mais da metade da porção do espectro visível abaixo da “zona proibida”. Os valores estimados de energias de Urbach se situam entre 295 e 538 meV, muito maiores que dos materiais de partida. É notável pelas expressões algébricas do modelo que a energia de Urbach é inversamente proporcional ao fator exponencial de decréscimo do coeficiente de extinção em função do crescimento do comprimento de onda. Em outros termos, maiores energias de Urbach se traduzem na manutenção da absorvidade de fótons de energia cada vez menores, dentro da zona teórica de transição proibida. O resultado reforça o potencial dos materiais como fotocatalisadores ativados por luz visível, adicionando a possibilidade de melhor quantificação dos fótons absorvidos que o modelo de Tauc e uma possível correlação da atividade fotocatalítica em função do espectro incidente. Todos os

espectros de refletância difusa no UV/Vis obtidos para os compósitos e óxidos de partida, e os respectivos diagramas de Tauc e Urbach, estão dispostos no **apêndice A**.

Tabela 2. Energias de banda proibida e de Urbach dos materiais obtidos e precursores.

Entrada	Material	Tipo de Transição	Energia de banda proibida (eV)	Energia de Urbach (meV)
1	Al/Fru@HY	Indireta	2,13	538
2	Cu/Fru@HY	Indireta	1,79	406
3	Al/Fru@GO	Indireta	2,47	455
4	Cu/Fru@GO	Indireta	2,45	312
5	Al/Fru@Up	Indireta	2,40	527
6	Cu/Fru@Up	Indireta	2,24	295
7	Al/Fru@Up4x	Indireta	2,01	469
8	Al/Fru@Up1/2	Indireta	2,13	509
9	Nb ₂ O ₅ HY-340	Direta	3,53	129
10	Nb ₂ O ₅ GO	Indireta	3,03	80
11	Nb ₂ O ₅ Up	Indireta	2,93	116

5.2.2 Difractometria de Raios X

Os compósitos sintetizados foram analisados a partir da técnica de difratometria de raios X (DRX), com valores de 2θ entre 5 e 80°. Os difratogramas estão contidos no **apêndice B**. Utilizando como exemplo os dados dos compósitos de pentóxido de nióbio ultrapuro, Al/Fru@Up e Cu/Fru@Up, **Figura 8**, nota-se que os materiais apresentam padrões de difração indistinguíveis entre si, e o análogo pode ser observado ao se comparar materiais de alumínio e cobre que compartilham a mesma matriz.

Um motivo plausível para esse resultado é o fato das temperaturas das etapas de síntese serem relativamente brandas (105 °C e temperatura ambiente), se comparadas às temperaturas de calcinação responsáveis por alterar as proporções entre as fases cristalinas do pentóxido de nióbio do suporte. Além disso, o resultado também é excludente em relação à formação e ancoramento de

nanopartículas cristalinas dos metais alumínio ou cobre, restando as possibilidades de o material depositado sobre o pentóxido de nióbio ser constituído por nanopartículas amorfas, agregados e/ou polímeros/oligômeros derivados da frutose. No **apêndice B** é possível observar os demais compósitos, obtidos a partir dos pentóxidos de nióbio grau óptico e hidratado.

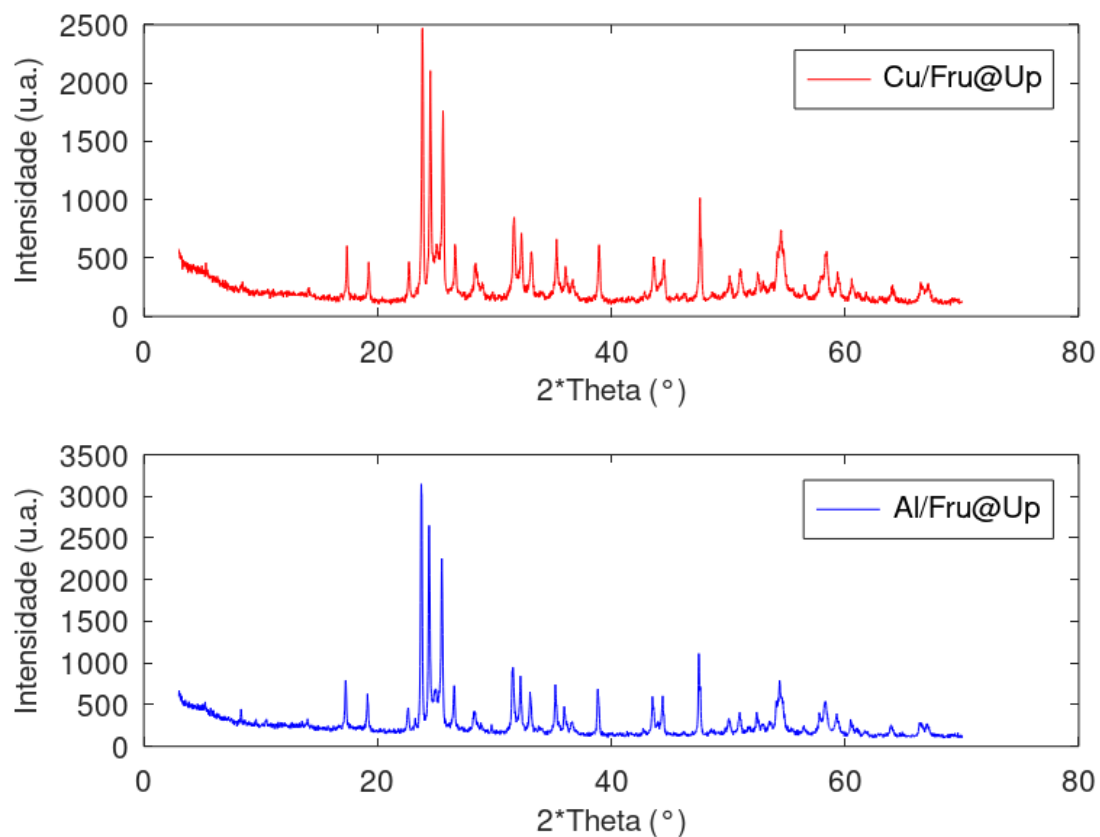


Figura 8. Difratoograma de raios X dos compósitos de Nb₂O₅ Up.
Fonte: Elaboração própria.

5.2.3 Análises Termogravimétricas

Os compósitos de nióbio e metais não nobres sintetizados foram submetidos à análises termogravimétricas. A **figura 9** contém as curvas de perda de massa em função da temperatura para os dois materiais baseados no pentóxido de nióbio hidratado, bem como as curvas para a derivada da massa, também em função da temperatura.

A partir dessas curvas de termogravimetria, pode-se observar que ambos os materiais apresentam quantidades não desprezíveis de substâncias voláteis remanescentes, de 3 e 5% de perda de massa abaixo de 100 °C para os materiais AlFru@Hy e CuFru@Hy, respectivamente. A partir dos gráficos do negativo da derivada da fração mássica pela temperatura é possível observar em quais temperaturas há máximos locais de perda de massa, e em ambos materiais há um máximo em temperaturas abaixo de 100 °C (aproximadamente 70 e 76 °C para os compósitos CuFru@Hy e AlFru@Hy, respectivamente), mesmo realizando secagem ao fim do procedimento de síntese.

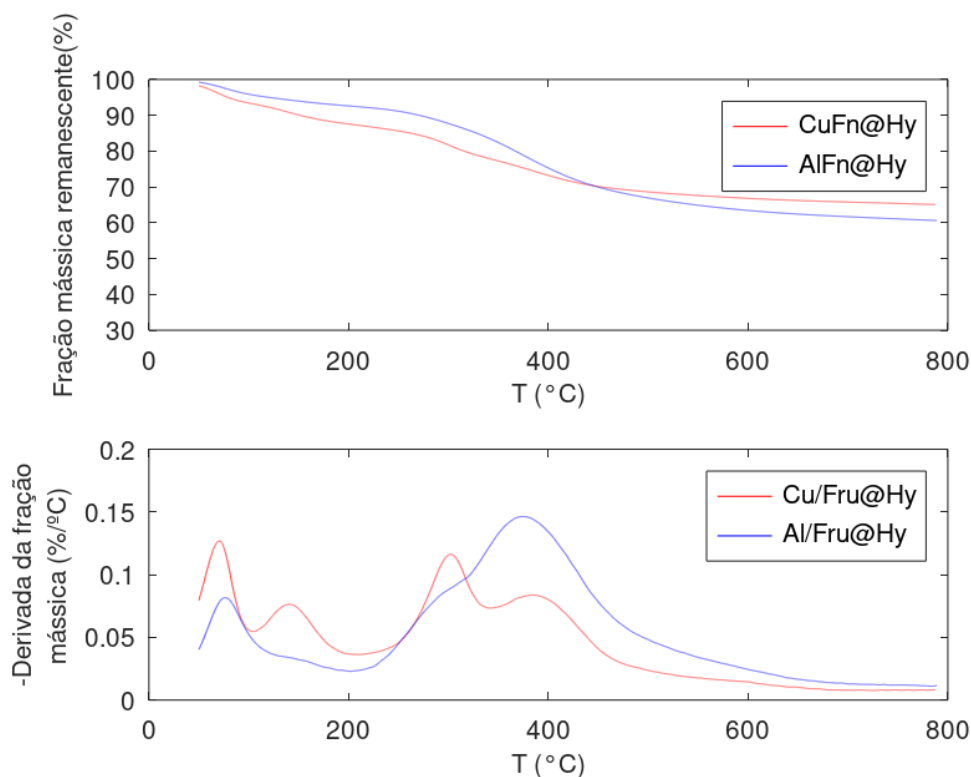


Figura 9. Curvas de análise termogravimétrica dos compósitos de HY-340.

Fonte: Elaboração própria.

Por outro lado, a **figura 10** apresenta as curvas de termogravimetria para os compósitos AlFru@Up e AlFru@Up4x. Na figura é possível observar picos de perda de massa em aproximadamente 350 e 500 °C, que coincidem em temperatura

entre os dois materiais, diferindo em magnitude. Necessária e suficientemente, o mesmo ocorre com as curvas de perda de massa: o compósito Al/Fru@Up4x, que possui o quádruplo de massa de precursor de nióbio em relação ao compósito Al/Fru@Up, sendo esta a única diferença em termos de metodologia de síntese, apresentou 68% de retenção de massa ao final do experimento, ao passo que no material com a quantidade usual de óxido, o conteúdo remanescente foi de 48% da massa inicial. Conforme o óxido é qualitativamente o mesmo, é possível afirmar que o compósito Al/Fru@Up apresenta fração mássica de natureza orgânica consideravelmente maior que o material Al/Fru@Up4x. É importante destacar que o óxido Nb₂O₅ Up é obtido a partir da calcinação em temperaturas iguais ou superiores a 1050 °C, de modo que a perda de massa decorrente do óxido de origem desses compósitos é desprezível. Mesmo para o óxido Nb₂O₅ GO a perda de massa é desprezível e para o óxido Nb₂O₅ HY-340 é concentrada em temperaturas mais baixas, visto que a perda de massa se dá exclusivamente pela perda de água da estrutura cristalina.

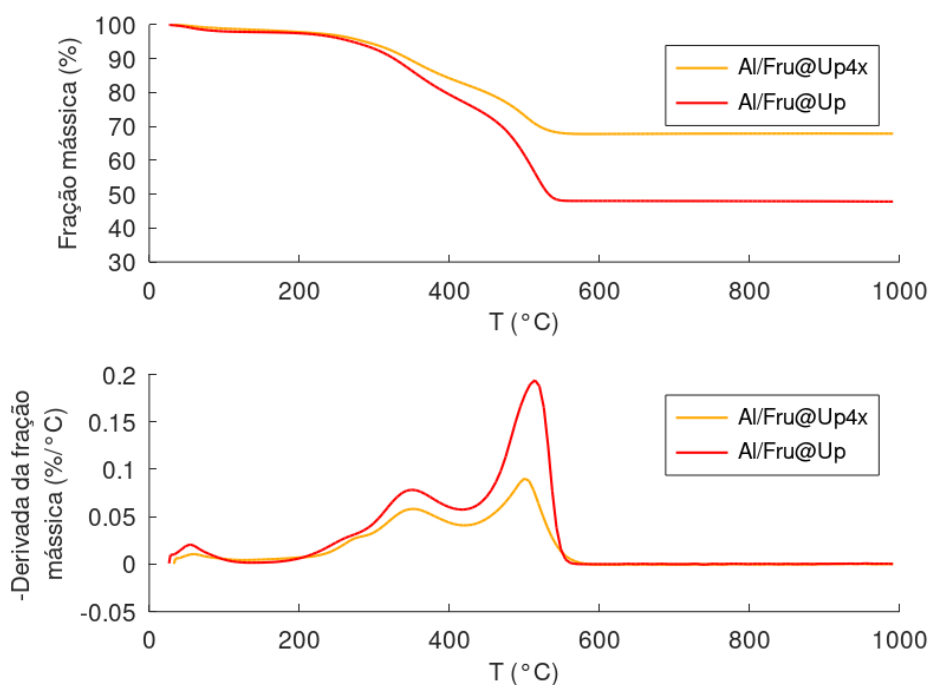


Figura 10. Curvas de termogravimetria dos compósitos de alumínio e Nb₂O₅ Up.

Fonte: Elaboração própria.

5.3 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA SOB LUZ VISÍVEL

Todos os compósitos foram testados fotocataliticamente e apresentaram atividade superior aos respectivos óxidos de partida em termos de descoloramento de soluções aquosas de rodamina B em 120 minutos. A **figura 11**, na porção superior, apresenta a evolução temporal do espectro de absorção do meio reacional do ensaio empregando Nb₂O₅ HY-340, ao passo que a parte inferior apresenta o comparativo de atividade fotocatalítica entre os óxidos de nióbio em termos de redução do valor máximo de absorvância. A **figura 12** apresenta uma disposição similar: a evolução do espectro de absorção no UV/Vis para o compósito de alumínio na porção superior e o comparativo para a cinética de degradação na presença dos compósitos de Nb₂O₅ HY-340 na parte inferior. As **figuras 13 e 14** por sua vez trazem esquemas análogos para os compósitos de Nb₂O₅ GO e Nb₂O₅ Up.

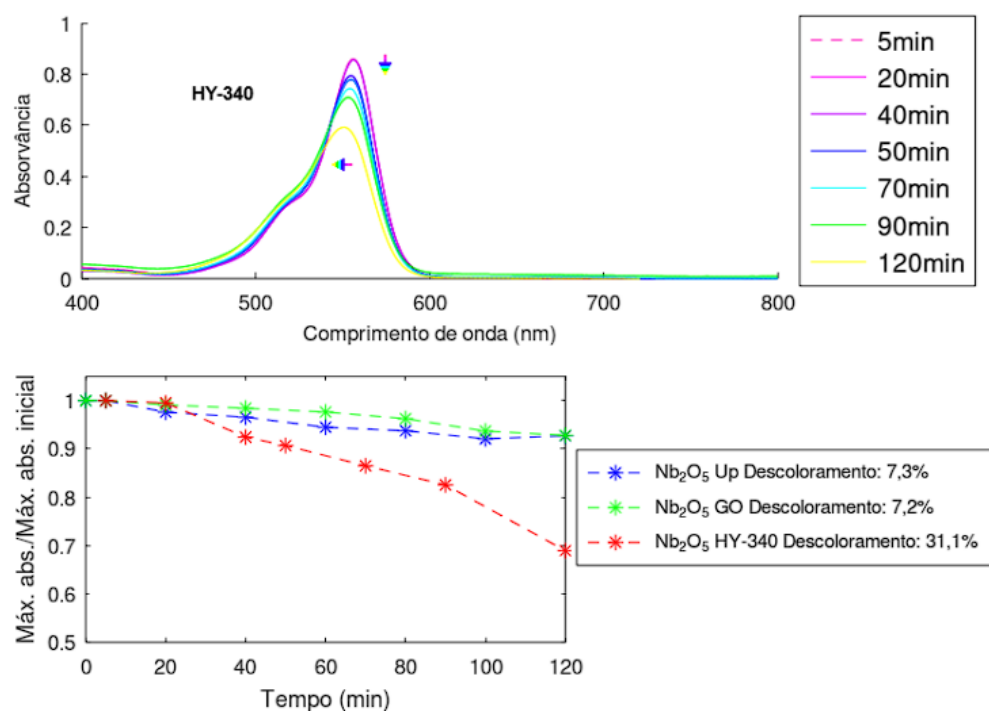


Figura 11. Evolução temporal do espectro de absorção da rodamina B em presença do Nb₂O₅ e comparação entre os óxidos de nióbio.

Fonte: Elaboração própria.

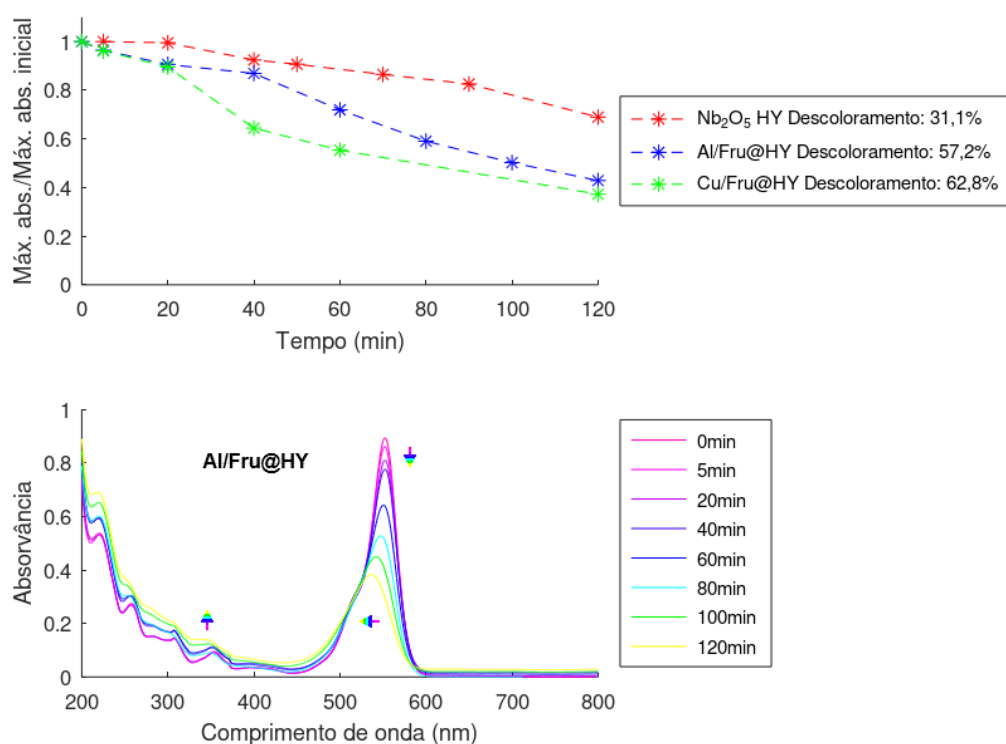


Figura 12. Evolução temporal do espectro de absorção da rodamin B em presença do compósito Al/Fru@HY e comparação dos ensaios fotocatalíticos entre os compositos de Nb₂O₅ HY.

Fonte: Elaboração própria.

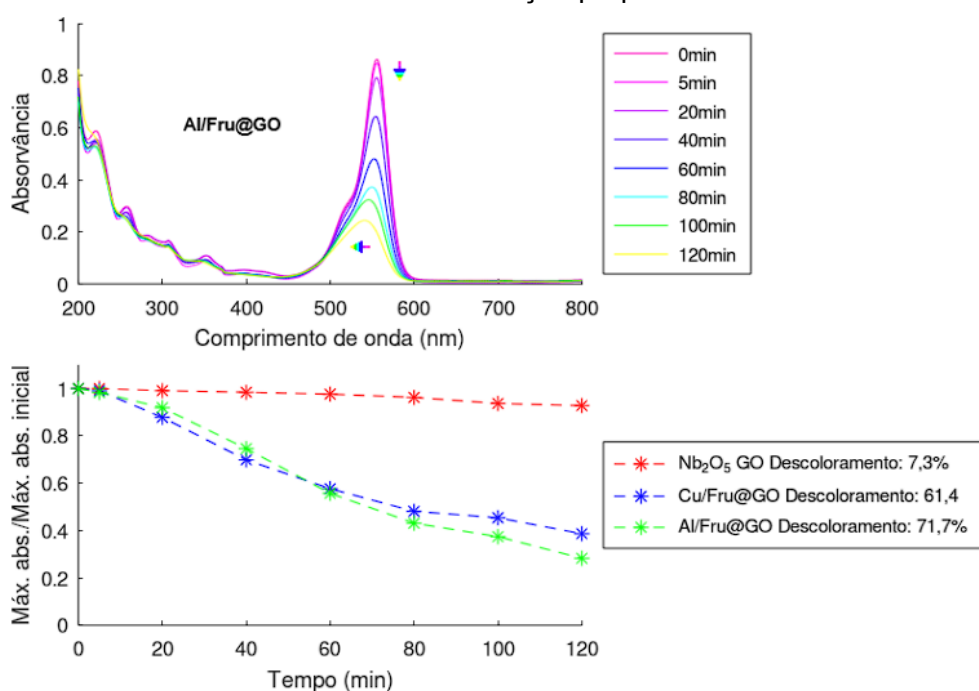


Figura 13. Evolução temporal do espectro de absorção da rodamin B em presença do compósito Al/Fru@GO e comparação dos ensaios fotocatalíticos entre os compositos de Nb₂O₅ GO

Fonte: Elaboração própria.

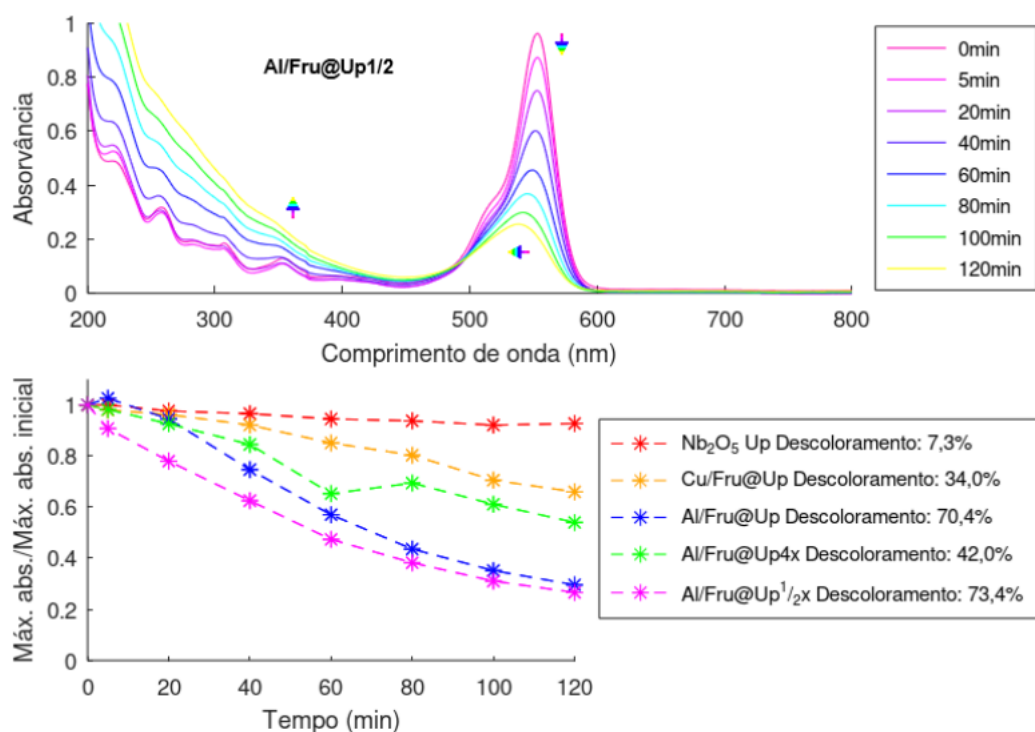


Figura 14. Evolução temporal do espectro de absorção da rodamina B em presença do compósito Al/Fru@Up¹/₂ e comparação dos ensaios fotocatalíticos entre os compostos de Nb₂O₅ Up.

Fonte: Elaboração própria.

Entre os óxidos de nióbio, o Nb₂O₅ HY-340 apresentou a atividade superior aos outros exemplares (31,1 % de decomposição da rodamina B frente a 7,2–7,3% para os demais), o que já era esperado devido à conhecida forte acidez desse material. Dentre os compostos, os materiais Al/Fru@GO e Al/Fru@Up se destacam por terem como suportes os óxidos menos ativos cataliticamente, enquanto eles próprios apresentam as maiores atividades, cerca de dez vezes em comparação aos materiais de partida (71,7% e 70,4%) e possuem alumínio.

Observa-se que, embora o material Al/Fru@GO tenha apresentado atividade similar ao análogo de Nb₂O₅ UP em termos de descoloramento, a evolução temporal dos espectros desses materiais foram distintas, e podem indicar que a atividade fotocatalítica do Al/Fru@GO está mais fortemente relacionada com o mecanismo de sensibilização por corantes do que o Al/Fru@Up.

Em ambos os casos, é possível notar um deslocamento do máximo de absorção de luz UV/Vis em direção a comprimentos de onda menores à medida que o tempo de experimento avança. Simultaneamente, para o compósito Al/Fru@Up há

uma crescente absorção de luz UV com a evolução do experimento, o que pouco é observado para o composto Al/Fru@GO.

Baseado em evidências da literatura, é provável que o deslocamento do máximo de absorção seja causado pela conversão da rodamina B em rodamina 110, o produto de quatro reações consecutivas de desetilação, com máximo de absorção em 500 nm em meio aquoso, além das espécies intermediárias, que preservam a estrutura cromófora (**Figura 15**). Por outro lado, o aumento progressivo da absorvidade de luz UV a partir da queda da absorção de luz visível pode estar relacionado com decomposições da rodamina B (e derivados desetilados) de maneira destrutiva à estrutura conjugada⁷⁶.

O primeiro fenômeno é associado à via de sensibilização do semicondutor, onde o substrato absorve luz visível e a partir do estado excitado transfere um elétron para a banda de condução do semicondutor, formando um cátion-radical da rodamina B. O cátion-radical formado pelo corante pode sofrer desetilação a partir de uma reação de dupla-troca do grupamento etila por um hidrogênio da água presente no meio. O novo cátion-radical pode então receptor o elétron outrora cedido à banda de condução do catalisador, e pode potencialmente continuar o processo a partir da abstração dos três grupamentos de etila remanescente. Conforme a rodamina 110 apresenta menor absorvidade molar no máximo de absorção em relação à rodamina B, além do deslocamento hipsocrômico desse máximo, num cenário ideal em que há apenas esse processo, um observador notaria a redução do máximo de absorção inicial com um crescimento da absorção em comprimentos de onda imediatamente inferiores (“à esquerda”).

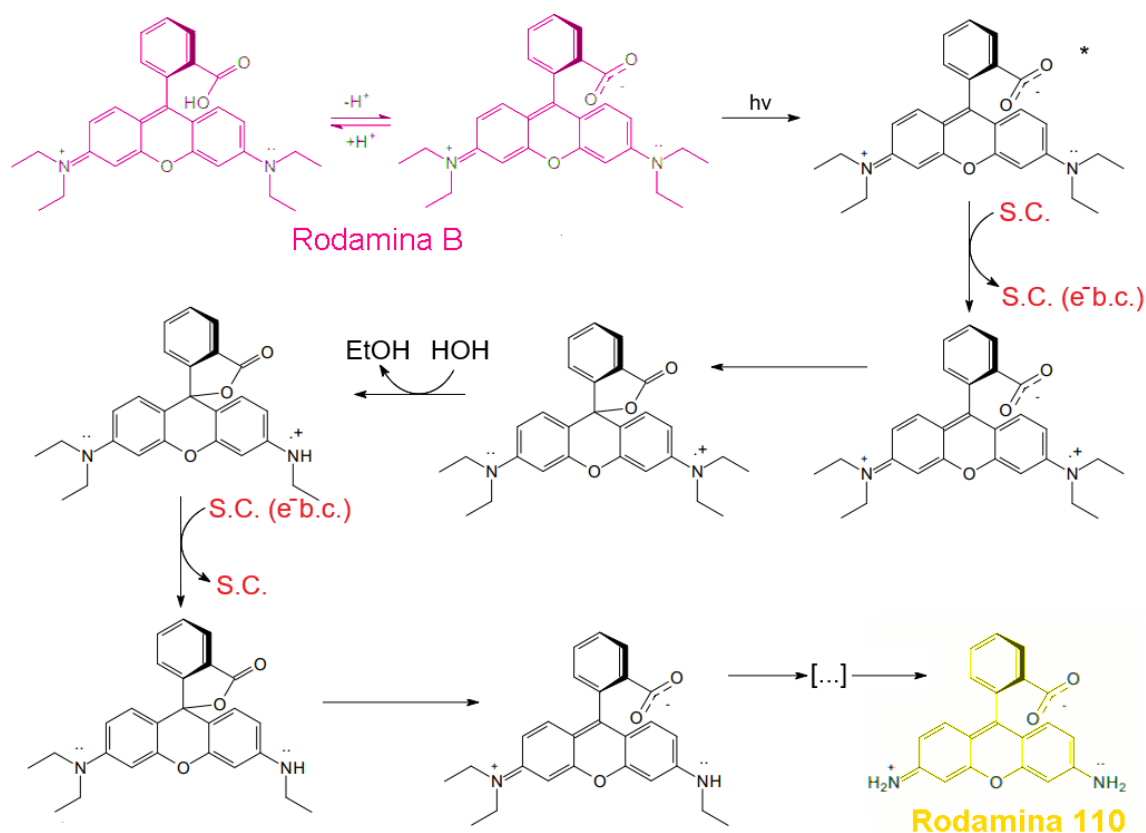


Figura 15. Mecanismo proposto para degradação fotocatalisada de rodamina B a rodamina 110 em presença de um semicondutor.

Fonte: Adaptação de Jakiminska *et al*⁷⁶.

Por outro lado, o elétron cedido à banda de condução do semicondutor pode levar à formação de espécies radiculares reativas a partir do solvente, agentes de sacrifício ou mesmo a partir do gás oxigênio dissolvido no meio reacional. Nesse cenário, as espécies formadas podem levar à degradação de diferentes porções do corante, incluindo a estrutura conjugada, maior responsável pelas propriedades ópticas do corante.

Por outro lado, o segundo fenômeno observado, do aumento da absorção de luz UV não está associado apenas à formação de radicais pelo semicondutor ao receber elétron do corante: caso o material apresente por si só absorvidade para a luz incidente (nesse caso, luz branca), o próprio catalisador atinge um estado excitado através da promoção de um elétron da banda de valência, gerando um par elétron-buraco, e ambos podem reagir com diferentes substâncias do meio para formar espécies reativas. Nesse cenário, há uma terceira via competitiva para a formação de subprodutos do corante com alta absorvidade no ultravioleta.

Tendo em vista o exposto, o material Al/Fru@Up apresenta maior potencial como fotocatalisador a partir de atividade intrínseca ao compósito em relação ao candidato Al/Fru@GO. Nesse sentido, dois compósitos adicionais, denominados Al/Fru@Up4x e Al/Fru@Up½, foram sintetizados variando a quantidade de óxido para quatro vezes ou metade da quantidade empregada originalmente para o Al/Fru@Up. Ambos os materiais foram caracterizados por RDUV/Vis e avaliados como fotocatalisadores (**figura 12**). Por fim, o material contendo maior carga orgânica, Al/Fru@Up½ apresentou maior desempenho para ambos os critérios abordados, de percentual de descoloramento e capacidade decomposição do grupo cromóforo da rodamina B.

5.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

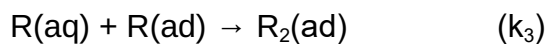
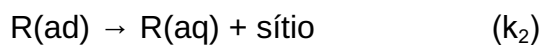
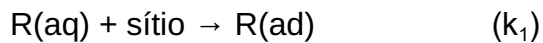
Inicialmente, foram realizadas análises da termodinâmica de adsorção do corante rodamina B aos dois primeiros compósitos sintetizados cronologicamente. A **tabela 3** apresenta os resultados para os ajustes a três modelos de isoterma de adsorção para os dados referentes ao compósito Al/Fru@HY, que são: Langmuir, Freudlich, Temkin e um modelo tipo-Langmuir que considera a existência de dois grupos distintos de sítios e independentes (Langmuir 2D). No entanto, devido à baixa capacidade de explicação seguindo alguns dos modelos tradicionais da literatura, além do tempo elevado para que se perfaça o equilíbrio, ensaios de cinética de adsorção foram preferidos por apresentarem previsibilidade satisfatória e maior relevância para o contexto do trabalho (**figuras 16-19**).

Tabela 3. Resultados dos ensaios de equilíbrio de adsorção para o Al/Fru@HY.

Entrada	Modelo de isoterma	Equação	R ²
1	Langmuir	$Q_e = Q_{max} * \frac{K C_{eq}}{1 + K C_{eq}}$	0,9225
2	Freudlich	$Q_e = K C_{eq}^{1/n}$	0,9278
3	Temkin	$Q_e = \frac{RT}{B} \ln(A * C_{eq})$	0,9610
4	Langmuir 2D	$Q_e = Q_1 * (\frac{K_1 C_{eq}}{1 + K_1 C_{eq}} * (1 + \alpha(\frac{K_2 C_{eq}}{1 + K_2 C_{eq}})))$	0,9668

Obs: Q_e é a razão entre a quantidade adsorvida e a quantidade de catalisador presente no meio, expressa por $Q_e = (C_0 - C_e)/Q_{cat}$, onde C_0 é a concentração inicial do corante, C_e é a respectiva concentração livre no equilíbrio e Q_{cat} é a quantidade de adsorvente utilizado.

Para modelagem da dinâmica de adsorção, foi adotado o mecanismo descrito abaixo, que consiste na adsorção da sonda rodamina B no material adsorvente em duas etapas reversíveis e elementares: (i) na primeira etapa, ocorre a adsorção do corante rodamina B aos sítios originais do material sólido, e (ii) posteriormente, uma segunda etapa reversível consiste na adsorção da rodamina B sobre um sítio já ocupado pela espécie, formando um dímero sobre o sítio original.



Observa-se que um modelo cinético composto por uma única etapa reversível aos moldes do modelo descrito acima coincide com o mecanismo de Langmuir, e portanto, o modelo em duas etapas é um dos modelos mais simples para essa classe. A partir de então, considerando todas as etapas como elementares, a lei de velocidade para o adsorvato é dada por:

$$\frac{dR(aq)}{dt} = -k_1 * R(aq) * s + k_2 * R(ad) - k_3 R(ad) * R(aq) + k_4 * R_{2(ad)}$$

Nota-se que a taxa da concentração do adsorvato R é indeterminável sem o conhecimento das concentrações de sítio ("s"), R_{ad} e R_{2ad} , descritas pelas leis de velocidade abaixo.

$$\frac{d[s]}{dt} = -k_1[R][s] + k_2[Rad]$$

$$\frac{d[Rad]}{dt} = k_1[R][s] - k_2[Rad] - k_3[Rad][s] + k_4[R_2ad]$$

$$\frac{d[R_2ad]}{dt} = k_3[Rad][s] - k_4[R_2ad]$$

O termo $[s](t = 0)$ pode ser considerado um parâmetro ajustável, isso é, a concentração inicial de sítios de adsorção, ao passo que as demais concentrações iniciais são conhecidas, uma vez que $[R_{ad}](0)$ e $[R_{2, ad}](0)$ são nulas e $[R](0)$ é de possível escolha. Com isso, as concentrações temporais de todas as espécies podem ser descritas pelo sistema de equações abaixo:

$$[R](t) = [R](0) + \int_0^t (-k_1[R][s] + k_2[Rad] - k_3[Rad][R] + k_4[R_2ad])dt$$

$$[s](t) = [s](0) + \int_0^t (-k_1[R][s] + k_2[Rad])dt$$

$$[Rad](t) = \int_0^t (k_1[R][s] - k_2[Rad] - k_3[Rad][s] + k_4[R2ad])dt$$

$$[R2ad](t) = \int_0^t (k_3[Rad][s] - k_4[R2ad])$$

Integrando numericamente a partir do método de Euler utilizando um passo de tamanho h:

$$\begin{aligned} [R](t + h) &= [R](t) + h(k_2[Rad] - k_1[R][s] - k_3[Rad][R] + k_4[R2ad]) \\ [s](t + h) &= [s](0) + h(k_2[Rad] - k_1[R][s]) \\ [Rad](t + h) &= [Rad](t) + h(k_1[R][s] - k_2[Rad] - k_3[Rad][s] + k_4[R2ad])h \\ [R2ad](t + h) &= [R2ad](t) + h(k_3[Rad][s] - k_4[R2ad]) \end{aligned}$$

Dados k_1 , k_2 , k_3 , k_4 e $[s](0)$, todas concentrações, interdependentes, podem ser estimadas para qualquer tempo à medida que se adote um passo de integração (h) suficientemente curto. No entanto, mesmo no limite de h infinitesimal, mantendo constante o conjunto de coeficiente de velocidades k_1 , k_2 , k_3 e k_4 , bem como $[s](0)$, haverá um limite para o ajuste da integração. Dessa maneira, é necessário modificar os coeficientes para um conjunto que leva a um ajuste satisfatório a partir de um determinado critério e um método adequado, e então, finalmente $[R](t)$ poderá ser calculada.

No presente trabalho, valores para os parâmetros k_1 , k_2 , k_3 , k_4 e $[s](0)$ foram definidos aleatoriamente e a resolução do sistema de equações diferenciais pelo método de Euler foi realizada através do *software GNU OCTAVE* utilizando 2000 passos de integração numérica entre cada ponto experimental. Alternativamente, um método de Runge-Kutta de quarto grau também foi utilizado. Para cada solução do sistema de EDOs, $[R](t)_{\text{calculado}}$ pode ser comparado a $[R](t)_{\text{experimental}}$, de maneira a ajustar os parâmetros e resolver novamente o sistema de EDOs numericamente. A partir de sucessivas resoluções-ajustes, critérios de parada para o processo iterativo são atingidos, resultando num conjunto final para os parâmetros k_1 , k_2 , k_3 e k_4 , e $[s](0)$.

O critério de parada adotado foi a convergência do coeficiente de determinação em quatro algoritmos. O ajuste dos parâmetros foi realizado a partir do método do máximo declive, comumente citado na literatura como “*steepest descent*”. O método de ajuste consiste em corrigir o conjunto de parâmetros a partir do gradiente de uma determinada função objetiva a ser minimizada, neste caso, $|R^2-1|$. Alternativamente, um método do tipo Monte Carlo também foi adotado para o

ajuste dos parâmetros, a **figura 19** apresenta um resumo, em fluxograma, do algoritmo apresentado.

Na **figura 16** está o resultado para o primeiro ensaio de cinética de adsorção realizado. Nesse experimento, a concentração inicial de rodamina B foi de aproximadamente 40 ppm, ao passo que a concentração de compósito, Al/Fru@HY foi de 0,5 g/L. Primeiramente, é possível notar o elevado tempo necessário para estabilidade da concentração livre de rodamina B (5 dias e 5 h), além do modelo proposto ajustar satisfatoriamente os dados experimentais. Por outro lado, a concentração trabalhada nesse experimento foi cinco vezes superior àquela empregada nos ensaios fotocatalíticos reportados nesse texto, e por isso, foram realizados experimentos de adsorção partindo de concentrações próximas àquelas dos ensaios de atividade fotocatalítica: a **figura 17** traz o resultado para o compósito Al/Fru@Up a partir da concentração inicial de 8,6 ppm, e é possível perceber que o modelo também é satisfatório para correlacionar as concentrações em função do tempo. Já a **figura 18** traz uma comparação entre o Al/Fru@Up e suas variantes, Al/Fru@Up4x e Al/Fru@Up $\frac{1}{2}$, além do óxido de nióbio ultrapuro, que apresentou adsorção quase nula. Ao se comparar as três cinéticas, é possível notar que a qualidade do ajuste possui relação positiva com a carga orgânica dos materiais, ou em outras palavras, o coeficiente de correlação cresce à medida que a quantidade de óxido de nióbio empregado diminui, o que pode evidenciar que o comportamento da adsorção pode estar diretamente atrelado ao componente orgânico dos compósitos.

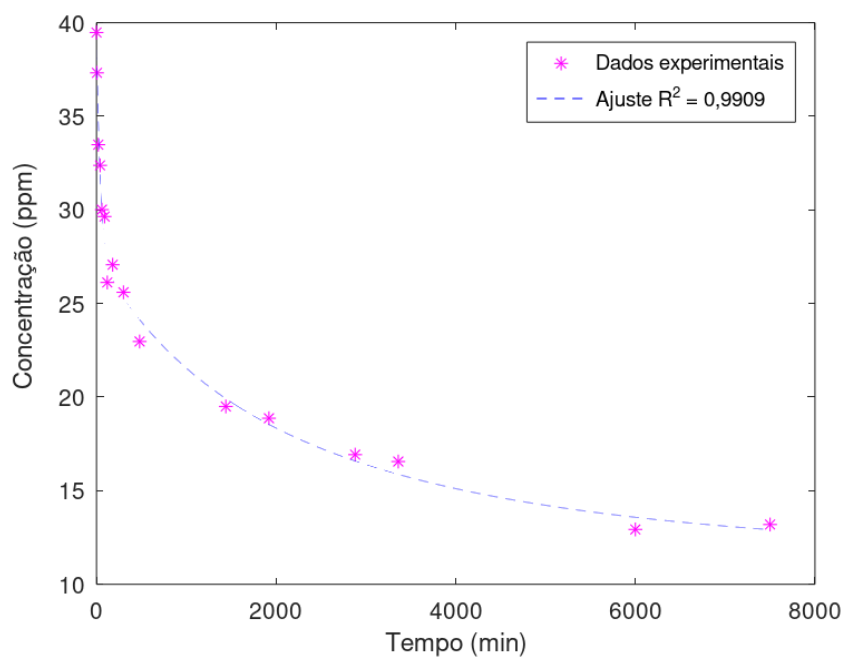


Figura 16. Cinética de adsorção de 40 ppm de RhB ao composto Al/Fru@Hy.
Fonte: Elaboração própria.

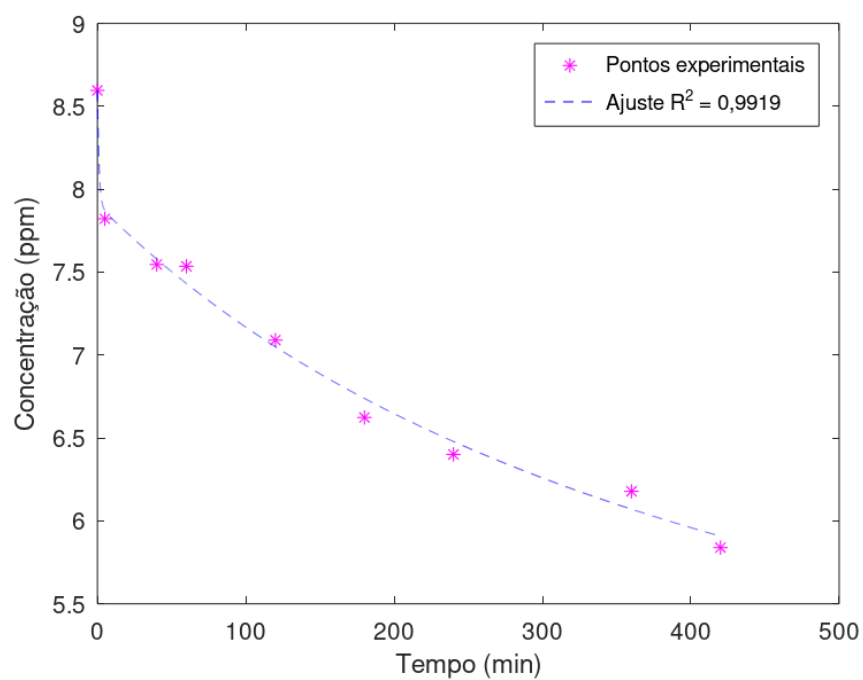


Figura 17. Cinética de adsorção de 8,6 ppm de RhB ao composto Al/Fru@Up.
Fonte: Elaboração própria.

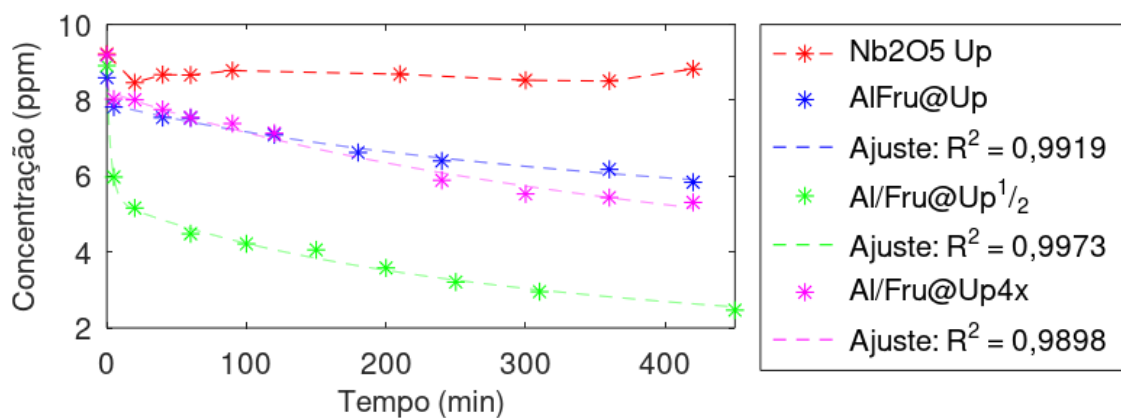


Figura 18. Cinética de adsorção da RhB aos materiais de Nb₂O₅ Up.

Fonte: Elaboração própria.

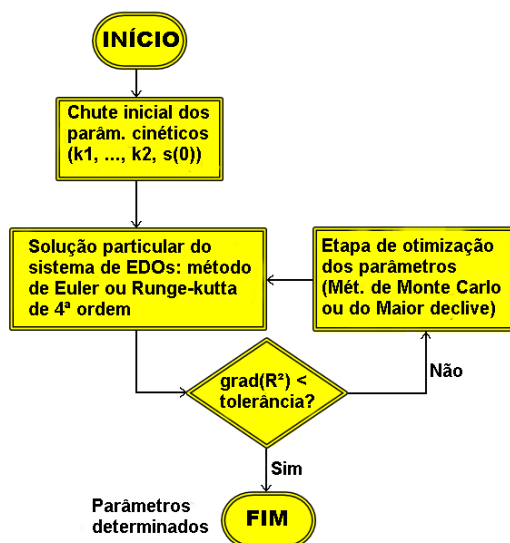


Figura 19. Algoritmo adotado para otimização dos coeficientes de velocidade e concentração de sítios para o modelo cinético proposto.

Fonte: Elaboração própria.

6. CONCLUSÕES

No presente trabalho, seis compósitos candidatos a fotocatalisadores baseados em pentóxidos de nióbio e os metais não nobres alumínio e cobre foram inicialmente sintetizados a partir da adição de uma estrutura orgânico-inorgânica derivada da frutose. Todos os compósitos obtidos até então apresentaram atividade superior aos pentóxidos de partida em termos de degradação fotocatalisada do corante rodamina B, com destaque aos materiais de alumínio e pentóxidos de nióbio ultrapuro e grau óptico, Al/Fru@Up e Al/Fru@GO. Nos ensaios de fotodegradação na presença dos dois materiais, os percentuais de descoloramento de soluções aquosas de rodamina B foram muito similares, 70,4 e 71,7% em 2 h, respectivamente, contra 7,2–7,3% para os óxidos precursores. O material eleito para passar por otimizações adicionais foi o Al/Fru@Up, que potencialmente apresentou a maior eficiência na geração de espécies reativas a partir do processo de ativação intrínseca ao material, em contraste com uma possível maior participação da sensibilização por corante para o material Al/Fru@GO.

Tendo em vista esses resultados, foram obtidas duas variantes de síntese para o material escolhido, chamadas durante o texto de Al/Fru@Up4x e Al/Fru@Up $\frac{1}{2}$, em virtude de a única variável alterada entre esses materiais ser a proporção de pentóxido de nióbio, o quádruplo ou metade daquela utilizada para obtenção do Al/Fru@Up. Por fim, ambos materiais foram avaliados fotocataliticamente e o material Al/Fru@Up $\frac{1}{2}$, desempenhou uma atividade fotocatalítica semelhante ao compósito padrão, Al/Fru@Up, ao passo que o compósito Al/Fru@Up4x apresentou queda significativa para o mesmo parâmetro, demonstrando que possivelmente, a proporção de óxido/material orgânico já estava otimizada. Posteriormente, foram realizados ensaios de equilíbrio e cinética de adsorção do corante aos catalisadores, tendo os ensaios dinâmicos um maior potencial descritivo do comportamento do sistema ao utilizar um modelo e algoritmo de otimização propostos, em comparação com os modelos estáticos tradicionais.

Como perspectivas, espera-se a realização de ensaios de produção de H₂ a partir do processo de decomposição da água fotocatalisada pelos compósitos ativados por luz branca. Além disso, a realização de ensaios utilizando agentes sequestrantes de espécies reativas e a continuidade dos estudos teóricos das transformações da frutose também estão em andamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - SARAVANAN, R.; GRACIA, F.; STEPHEN, A.; Nanocomposites for Visible Light-induced Photocatalysis, cap. 1 e 2. 1. ed. Gewerbestrasse: Springer International Publishing, 2017.
- 2 - FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, v. 238, 1972.
- 1 - ZOHAR, I. *et al.* Evidence for the cooking of fish 780,000 years ago at Gesher Benot Ya'aqov, Israel. *Nature Ecology & Evolution*, v. 6, 2022.
- 2 - MUHLY, J. D. Tin Trade Routes of the Bronze Age: New evidence and new techniques aid in the study of metal sources of the ancient world. *American Scientist*, v. 61, 1973.
- 3 - KHAN, M. M.; ADIL, S.F.; AL-MAYOUF, A; Metal oxides as photocatalysts. *J Saudi Chem Soc*, v. 19, 2015.
- 4 - KOLBE, L.; How Much Sun Protection Is Needed?: Are We on the Way To Full-Spectrum Protection? *J Invest Dermatol*, v. 132, 2012.
- 5 - EL NAZER, H. E. A. F. A. H.; GABALLAH, S. T. Nanocomposites for Visible Light-induced Photocatalysis, cap. 3. 1. ed. Gewerbestrasse: Springer International Publishing, 2017.
- 6 - JUNIOR, J. A. S.; CARVALHO, W. S.; ATAÍDE, C. H.; Catalytic effect of ZSM-5 zeolite and HY-340 niobic acid on the pyrolysis of industrial kraft lignins. *Industrial Crops and Products*, v. 111, 2018.
- 7 - RIBEIRO, M. C. M. DESENVOLVIMENTO DE FOTOCATALISADORES SOLARES À BASE DE FERRO E NÍÓBIO PARA REMOÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS EM ÁGUAS E EFLUENTES. Tese (Doutorado em Doutor em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2018.
- 8 - BRASIL. MCTI e CNPq abrem chamadas para o Inova Grafeno e Inova Níóbio, 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/mcti/pt-br/acompanhe-o-mcti/noticias/2022/08/mcti-e-cnpq-abrem-chamadas-para-o-inova-grafeno-e-inova-niobio>. Acesso em 31 de maio de 2024.

- 9 - ASHKENAZI, D.; How aluminum changed the world: A metallurgical revolution through technological and cultural perspectives. *Technol. Forecast. Soc. Change*, v. 143, 2019.
- 10 - OXFORD UNIVERSITY PRESS. The Metal Ages. Disponível em: https://xtec.gencat.cat/web/.content/alfresco/d/d/workspace/SpacesStore/0034/123e50f1-ff9a-466e-9bcc-2ca2d70e2fc1/metal_ages.pdf. Acesso em 28 de agosto de 2025.
- 11 - YANNOPOULOS, J. C.; The Extractive Metallurgy of Gold. 1 ed. Van Nostrand Reinhold, 1991.
- 12 - THE METROPOLITAN MUSEUM OF ART. Silver in Ancient Egypt. Disponível em: <https://www.metmuseum.org/essays/silver-in-ancient-egypt>. Acesso em 28 de agosto de 2025.
- 13 - UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY. How much gold has been found in the world? Disponível em: <https://www.usgs.gov/faqs/how-much-gold-has-been-found-world>. Acesso em 28 de agosto de 2025.
- 14 - SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. Nióbio Brasileiro. Disponível em: <https://www.sgb.gov.br/niobio-brasileiro> acesso em 4 de setembro de 2025.
- 15 - Yang, S. *et al.* Bimetallic Aluminum- and Niobium-Doped MCM-41 for Efficient Conversion of Biomass-Derived 2-Methyltetrahydrofuran to Pentadienes. *Angew. Chem. Int. Ed.* v. 61, 2022.
- 16 - Wand, R.; *et al.* Facile and low-cost preparation of Nb/Al oxide catalyst with high performance for the conversion of kiwifruit waste residue to levulinic acid. *Catalysts*. v. 5, 2015.
- 17 - Almares, A. *et al.* Hydroesterification of *Nannochloropsis oculata* microalga's biomass to biodiesel on Al₂O₃ supported Nb₂O₅ catalyst. *Nat. Sci.* v. 4, 2012.
- 18 - Yang, S. *et al.* Quantitative production of butenes from biomass-derived γ -valerolactone catalysed by hetero-atomic MFI zeolite. *Nat. Mater.* v. 19, 2020.
- 19 - Rodrigues, R. *et al.* Acetalization of acetone with glycerol catalyzed by niobium-aluminum mixed oxides synthesized by a sol-gel process. *J. Mol. Catal. A-Chem.* v. 422, 2016.
- 20 - Ren, Y.-J.; Li, S.; The Effect of Lanthanum and Niobium on Additives for Olefins Reduction of FCC Gasoline. *Cat. Lett.* v. 121, 2008.

- 21 - Lima, S. H. Niobia-alumina as methanol dehydration component in mixed catalyst systems for dimethyl ether production from syngas. *Appl. Catal. Gen.* v. 488, 2014.
- 22 - Aranda, D. A. G.; Noronha, F. B.; Ordine, A. P.; Schmal, M.; Redox properties of Pd/NbO_x/Al₂O₃ catalysts. *Phys. Status Solidi A.* v. 173, 1999.
- 23 - Weissman, J. G.; Niobia-alumina supported hydroprocessing catalysts: relationship between activity and support surface acidity. *Catal. Today.* v. 28, 1996.
- 24 - Puello-Polo, E.; Marquez, E.; Brito, J. L.; One-pot synthesis of Nb-modified Al₂O₃ support for NiMo hydrodesulfurization catalysts. *J. Solgel Sci. Technol.* v. 88, 2018.
- 25 - Troncoso, F. D.; Tonetto, G. M.; Nb₂O₅ monolith as an efficient and reusable catalyst for textile wastewater treatment. *Sustain. Environ. Res.* v. 31, 2021.
- 26 - Wei, C.; Yi, K.; Sun, G.; Wang, J.; Synthesis of novel sonocatalyst Er³⁺:YAlO₃/Nb₂O₅ and its application for sonocatalytic degradation of methamphetamine hydrochloride. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 42, 2018.
- 27 - Crivelaro, V. M.; Cortez, G. G.; Propane Oxidative Dehydrogenation Over Sr-Doped V Catalyst Supported on Nb₂O₅-Al₂O₃. *Cat. Let.* v. 153, 2023.
- 28 - Marshall, C. L.; *et al.* Oxidative dehydrogenation of propane over nanostructured membrane catalyst. *Preprints - American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry* v. 52, 2007.
- 29 - : Zhao, T.; *et al.* Roles of niobium in the dehydrogenation of propane to propylene over a Pt/Nb-modified Al₂O₃ catalyst. *New J. Chem.* v. 44, 2020
- 30 - Buffon, R.; Jannini, M. J. D. M.; Abras, A.; Effects of the addition of Nb₂O₅ to rhenium-based olefin metathesis catalysts. v. 115, 1997.
- 31 - Zanthoff, H. W.; Schaefer, S.; Wolf, G.-U.; Ammoxidation of propane over modified V-Sb-Al-oxides - The role of acidity and redox properties of the catalysts. *Applied Catalysis, A: General.* v. 164, 1997.
- 32 - Wojtaszek-Gurdak, A.; Zielinska, M.; Ziolk, M.; MWW layered zeolites modified with niobium species - Surface and catalytic properties. *Cat. Today.* v. 325, 2019.
- 33 - Nogueira, F. G. E.; *et al.* Alternative route for the synthesis of high surface-area η-Al₂O₃ /Nb₂O₅ catalyst from aluminum waste. *Materials Chemistry and Physics.* v. 184, 2026.
- 34 - Vedrine, J. C.; *et al.* Niobium oxide based materials as catalysts for acidic and partial oxidation type reactions. *Cat. Today.* v. 28, 1996.

- 35 - Faro Junior, A. C.; Acid-base reactions on alumina-supported niobia. *Applied Catalysis, A: General*, v. 305, 2006.
- 36 - Huang, G.; Nb₂O₅/ZnAl-LDH composites and its calcined products for photocatalytic degradation of congo red under visible light irradiation. *Mat. Let.* v. 173, 2016.
- 37 - Stojadinovic, S.; Radic, N.; Perkovic, M.; Nb₂O₅ and AlNbO₄ coatings formed by plasma electrolytic oxidation of niobium : synthesis, characterization, and photocatalytic activity. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. v. 35, 2024.
- 38 - Wang, D.; Preparation of high proportion of Z-scheme Er³⁺:Y₃Al₅O₁₂@Nb₂O₅/Pt/In₂O₃ composite for enhanced visible-light driven photocatalytic hydrogen production. *Mater Sci Eng B-Adv.* v. 257, 2020.
- 39 - Wolski, L.; Factors affecting the activity and selectivity of in liquid phase glycerol oxidation. *Cat. Today*. v. 354, 2020.
- 40 - Hu, L.; *et al.* One Pot Cascade Conversion of Bio-Based Furfural to Levulinic Acid with Cu- Doped Niobium Phosphate Catalysts. *Waste and Biomass Valorization*. v. 10, 2029.
- 41 - Karanwal, N.; *et al.* One-pot direct conversion of levulinic acid into high-yield valeric acid over a highly stable bimetallic Nb-Cu/Zr-doped porous silica catalyst. *Green Chemistry*. v. 22, 2020.
- 42 - Wang, P.; *et al.* Highly efficient alloyed NiCu/Nb₂O₅ catalyst for the hydrodeoxygenation of biofuel precursors into liquid alkanes. *Catalysis Science & Technology*. v. 10, 2020.
- 43 - Esteves, L. M.; *et al.* Effect of support on selective 5-hydroxymethylfurfural hydrogenation towards 2,5-dimethylfuran over copper catalysts. *Fuel*. v. 270, 2020.
- 44 - Alves da Silva, F.; *et al.* Production of hydrogen from bioethanol in Cu-Ni/Nb_xO_y catalysts obtained by different preparation methods. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 41, 2016.
- 45 - Lytkina, A. A.; *et al.* Effects of Support Structure and Composition on the Activity of Cu-Ni Catalysts for Methanol Steam Reforming. *Inorganic Materials*. v. 55, 2019.
- 46 - Alves da Silva, F.; *et al.* Kinetics of ethanol steam reforming over Cu-Ni/Nb_xO_y catalyst. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. v. 122, 2017.
- 47 - : Silva, L. P. C.; *et al.* Preparation of CuO/ZnO/Nb₂O₅ catalyst for the water-gas shift reaction. *Cat. Today*. v. 344, 2020.

- 48 - Liu, Y.; *et al.* Interface charge density modulation of a lamellar-like spatially separated Ni_9S_8 nanosheet/ Nb_2O_5 nanobelt heterostructure catalyst coupled with nitrogen and metal ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{or Cu}$) atoms to accelerate acidic and alkaline hydrogen evolution reactions. *Chemical Engineering Journal* (Amsterdam, Netherlands). v. 431, 2022.
- 49 - Din, I. U.; *et al.* Influence of niobium on carbon nanofibres based Cu/ZrO catalysts for liquid phase hydrogenation of CO_2 to methanol. *Cat.Today*. v. 259, 2016.
- 50 - Wolski, L.; Sobczak, I.; Ziolek, M.; Development of multifunctional gold, copper, zinc, niobium containing MCF catalysts - Surface properties and activity in methanol oxidation. *Microporous and Mesoporous Materials*. v. 243, 2017.
- 51 - Sobczak, I.; Wolski, L.; Au-Cu on Nb_2O_5 and Nb/MCF supports - Surface properties and catalytic activity in glycerol and methanol oxidation. *Cat. Today*. v. 254, 2015.
- 52 - Hou, W.; *et al.* Template-free method to prepare porous Cu-containing nanotubes with a good catalytic performance for styrene epoxidation. *Applied Surface Science*. v. 298, 2014.
- 53 - Nauert, S. L.; Savereide, L.; Notestein, J. M.; Role of Support Lewis Acid Strength in Copper -Oxide-Catalyzed Oxidative Dehydrogenation of Cyclohexane. *ACS Catalysis*. v. 8, 2018.
- 54 - Cao, J.-P.; *et al.* Selective cleavage of lignin-derived diphenyl ether C-O bond over weakly acidic Ni/ Nb_2O_5 catalyst. *Fuel*. v. 295, 2021.
- 55 - Yuan, T.; Chen, F.; Lu, G.; Direct synthesis of alkynylphosphonates from alkynes and phosphite esters catalyzed by Cu/ Cu_2O nanoparticles supported on Nb_2O_5 . *New Journal of Chemistry*. v. 42, 2018.
- 56 - Wang, J.; *et al.* Dopant-site lattice turbulence of Cu-substituted Nb_2O_5 for efficient nitrogen electroreduction. *Nanoscale*. v. 13, 2021.
- 57 - Niu, X.; *et al.* $\text{Cu}_x\text{-Nb}_{1.1-x}$ ($x = 0.45, 0.35, 0.25, 0.15$) bimetal oxides catalysts for the low temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 . *Applied Catalysis, B: Environmental*. v. 236, 2018.
- 58 - Shukla, M. K.; *et al.* Catalytic Direct Decomposition of NO_x Using Non-Noble Metal Catalysts. v. 3, 2022.
- 59 - Xie, S.; *et al.* Copper Single Atom-Triggered Niobia -Ceria Catalyst for Efficient Low-Temperature Reduction of Nitrogen Oxides. *ACS Catalysis*. v. 12, 2022.

- 60 - Liu, J.; *et al.* Niobium modification for improving the high-temperature performance of Cu-SSZ-13 in selective catalytic reduction of NO by NH₃. *Journal of Solid State Chemistry* v. 296, 2021.
- 61 - Wang, X.; *et al.* The alkali resistance of CuNbTi catalyst for selective reduction of NO by NH₃: A comparative investigation with VWTi catalyst. *Applied Catalysis, B: Environmental*. v. 246, 2019.
- 62 - Wang, X.; Promotional synergistic effect of Cu and Nb doping on a novel Cu/Ti-Nb ternary oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃. *Applied Catalysis, B: Environmental*. v. 220, 2018.
- 63 - Ma, W.; *et al.* Isolated CuO and medium strong acid on CuO/Nb₂O₅-H catalyst for efficient enhancement of triethylamine selective catalytic oxidation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. v. 11, 2023.
- 64 - Jardim, E. O.; High performance of Cu/CeO₂-Nb₂O₅ catalysts for preferential CO oxidation and total combustion of toluene. *Applied Catalysis, A: General*. v. 502, 2015.
- 65 - Leung, E.; Copper oxide catalyst supported on niobium oxide for CO oxidation at low temperatures. *Catalysis Communications*. v. 97, 2017.
- 66 - Mansouri, A.; Semagina, N.; Promotion of Niobium Oxide Sulfidation by Copper and Its Effects on Hydrodesulfurization Catalysis. *ACS Catalysis*. v. 8, 2018.
- 67 - da Cunha, Tamiris T.; *et al.* Multifunctional Nb-Cu nanostructured materials as potential adsorbents and oxidation catalysts for real wastewater decontamination. *New Journal of Chemistry*. v. 43, 2019.
- 68 - Wolski, L.; *et al.* Insight into methanol photooxidation over mono- (Au, Cu) and bimetallic (AuCu) catalysts supported on niobium pentoxide - An operando-IR study. *Applied Catalysis, B: Environmental*. v. 258, 2019.
- 69 - Li, P.; *et al.* Cu-Loaded NaNbO₃ Three-Dimensional Networks for CO₂ Photoreduction to C₂ Species. *Energy & Fuels*. v. 36, 2022.
- 70 - Han, S.; *et al.* Novel and Highly Active Potassium Niobate-Based Photocatalyst for Dramatically Enhanced Hydrogen Production. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. v. 6, 2018.
- 71 - Hudz, N.; Leontiev, D.; Wieczorek, P. P.; Spectral characteristics of 5-hydroxymethylfurfural as a related substance in medicinal products containing glucose. *Pharmacia*. v. 66, 2019.

- 72 - Tran, B.; Milner, S. T.; Janik, M. J.; Kinetics of Acid-Catalyzed Dehydration of Alcohols in Mixed Solvent Modeled by Multiscale DFT/MD. : ACS Catal. v. 12, 2022.
- 73 - Ikuta, S.; Nomura, O.; An Ab Initio Study on the Intramolecular Hydrogen Bond of Protonated Ethylene Glycol and Ethylenediamine. Chemical Physics Letters. v. 154, 1989.
- 74 - Makuła, P.; Pacia, M.; Macyk, W.; How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. The Journal of Physical Chemistry Letters. v. 9, 2018.
- 75 - Cody, G. D.; Tiedje, T.; Abeles, B.; Brooks, B.; Goldstein, Y.; Disorder and the Optical-Absorption Edge of Hydrogenated Amorphous Silicon. Physical Review Letters. V. 47, 1981
- 76 - Jakimińska, A.; Pawlicki, M.; Macyk, W.; Photocatalytic transformation of Rhodamine B to Rhodamine-110 – The mechanism revisited. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. v. 433, 2022.

APÊNDICE A: ESPECTROS DE RDUV/Vis

A1. Compósito Al/Fru@Hy

A2. Compósito Cu/Fru@Hy

A3. Compósito Al/Fru@GO

A4. Compósito Cu/Fru@GO

A5. Compósito Al/Fru@Up

A6. Compósito Cu/Fru@Up

A7. Compósito Al/Fru@Up4x

A8. Compósito Al/Fru@Up^{1/2}

A9. Óxido Nb₂O₅ HY-340

A10. Óxido Nb₂O₅ GO

A11. Óxido Nb₂O₅ Up

A1. Compósito Al/Fru@Hy

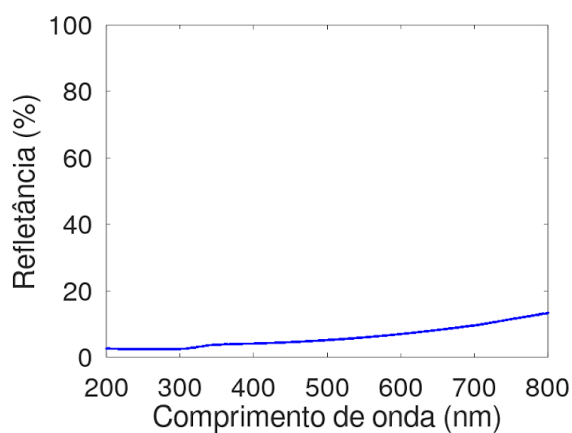


Figura 20. Espectro de RDUV/Vis obtido para o compósito Al/Fru@Hy.

Fonte: Elaboração própria.

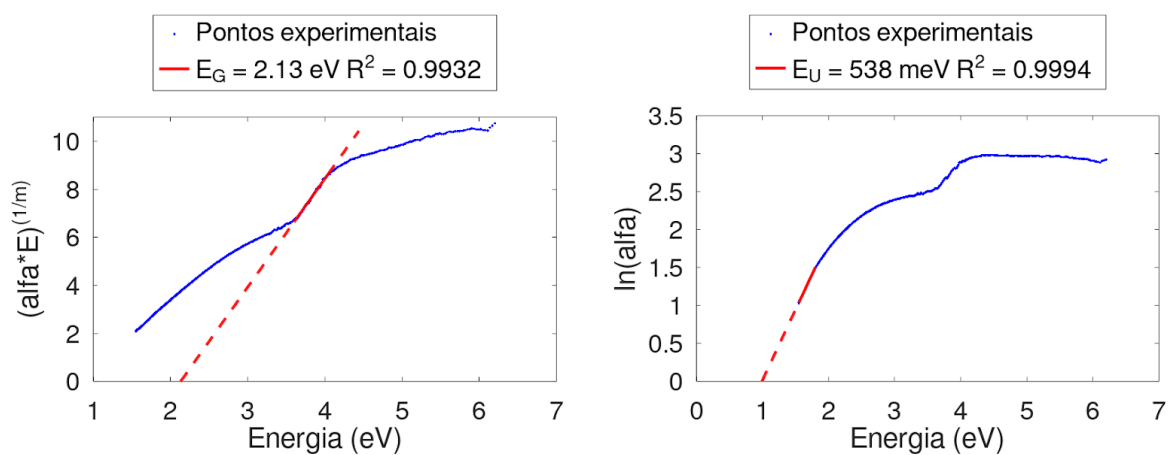


Figura 21. Determinação das energias de banda proibida (à esquerda) e de Urbach (à direita) do compósito Al/Fru@Hy a partir dos dados de RDUV/Vis.

Fonte: Elaboração própria.

A2. Compósito Cu/Fru@Hy

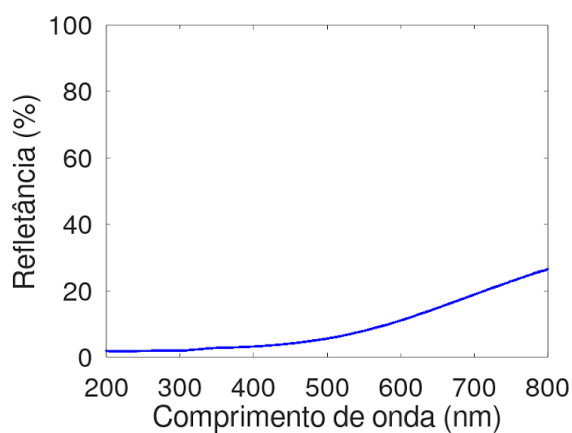


Figura 22. Espectro de RDUV/Vis obtido para o compósito Cu/Fru@Hy.

Fonte: Elaboração própria.

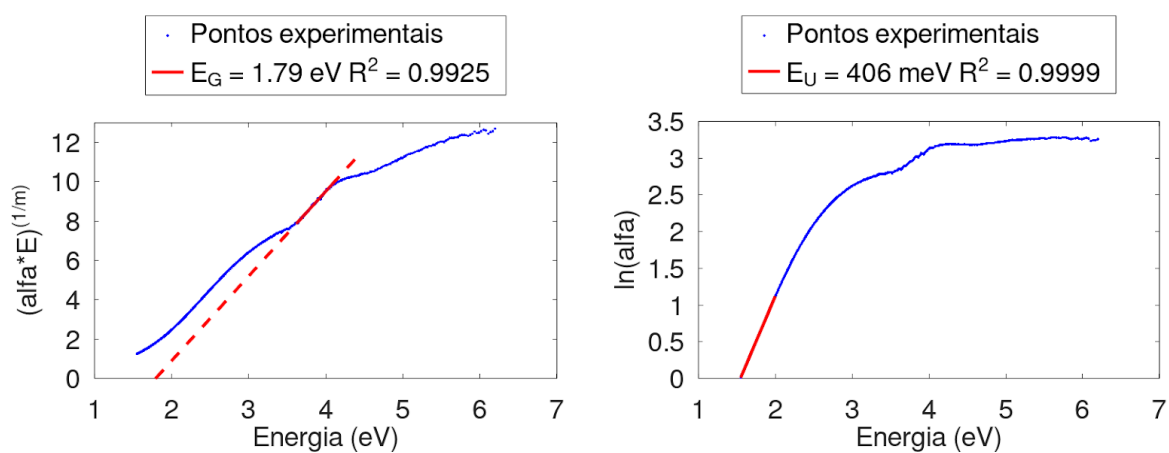


Figura 23. Determinação das energias de banda proibida (à esquerda) e de Urbach (à direita) do compósito Cu/Fru@Hy a partir dos dados de RDUV/Vis.

Fonte: Elaboração própria.

A3. Compósito Al/Fru@GO

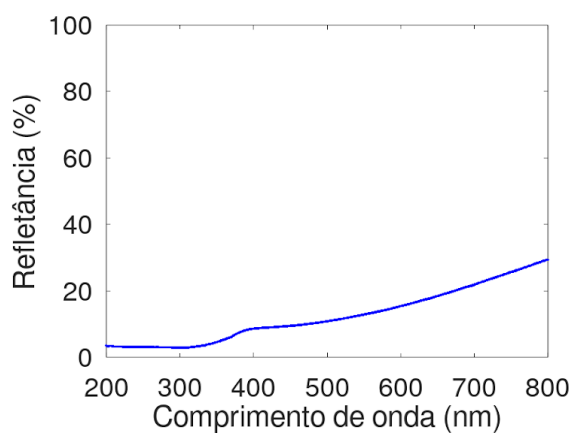


Figura 24. Espectro de RDUV/Vis obtido para o compósito Al/Fru@GO.

Fonte: Elaboração própria.

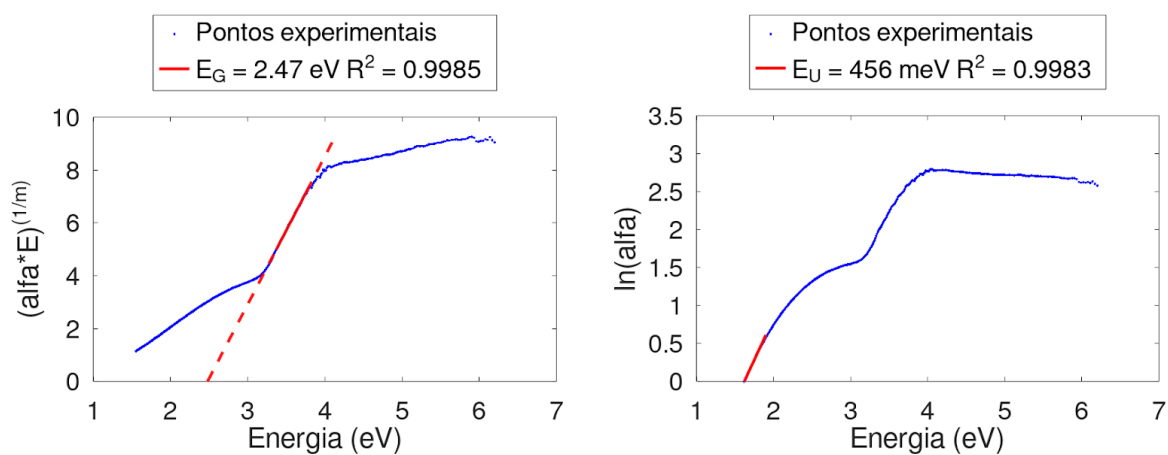


Figura 25. Determinação das energias de banda proibida (à esquerda) e de Urbach (à direita) do compósito Al/Fru@GO a partir dos dados de RDUV/Vis.

Fonte: Elaboração própria.

A4. Compósito Cu/Fru@GO

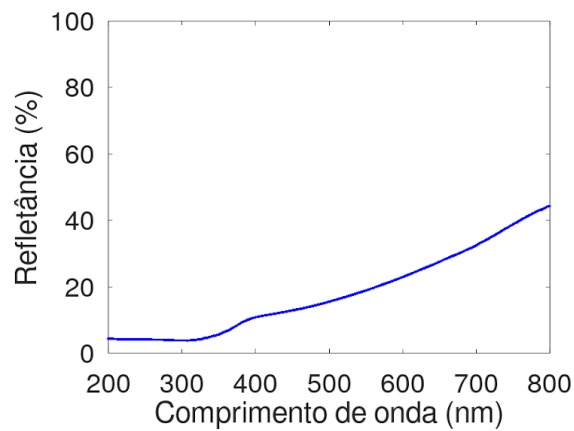


Figura 26. Espectro de RDUV/Vis obtido para o compósito Cu/Fru@GO.

Fonte: Elaboração própria.

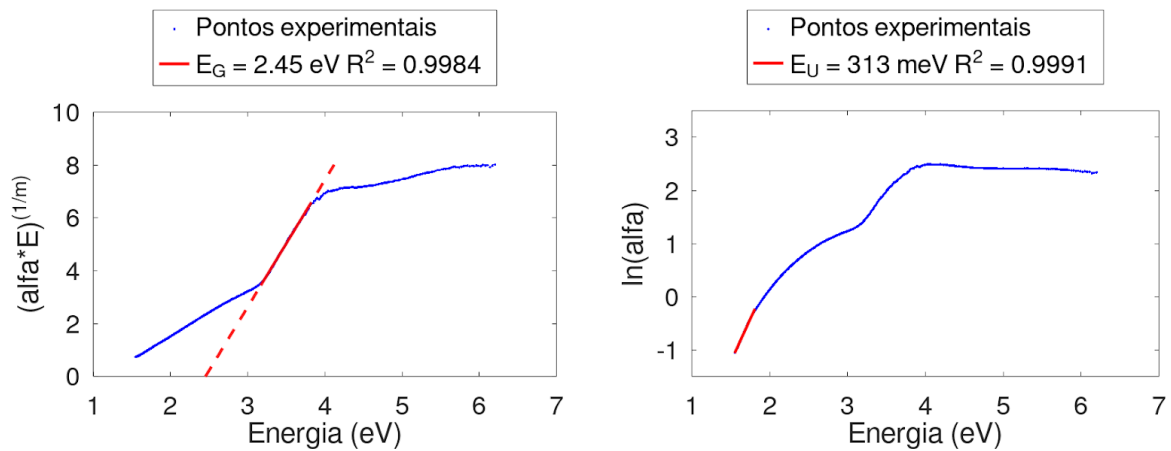


Figura 27. Determinação das energias de banda proibida (à esquerda) e de Urbach (à direita) do compósito Cu/Fru@GO a partir dos dados de RDUV/Vis.

Fonte: Elaboração própria.

A5. Compósito Al/Fru@Up

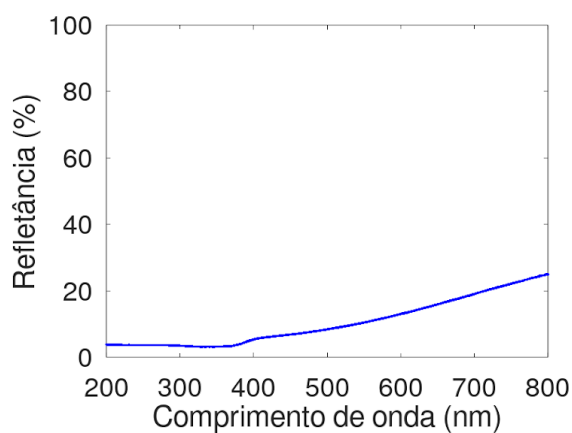


Figura 28. Espectro de RDUV/Vis obtido para o compósito Al/Fru@Up.

Fonte: Elaboração própria.

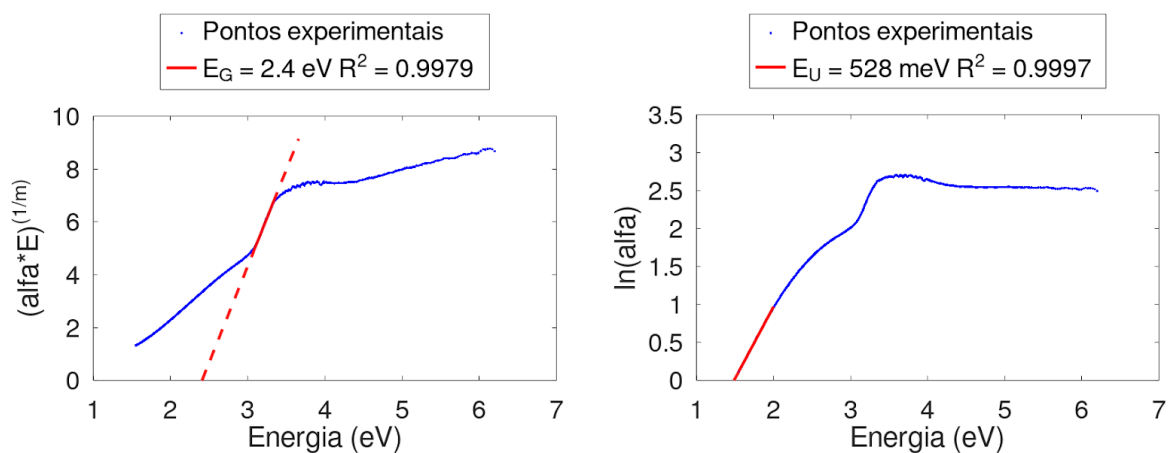


Figura 29. Determinação das energias de banda proibida (à esquerda) e de Urbach (à direita) do compósito Al/Fru@Up a partir dos dados de RDUV/Vis.

Fonte: Elaboração própria.

A6. Compósito Cu/Fru@Up

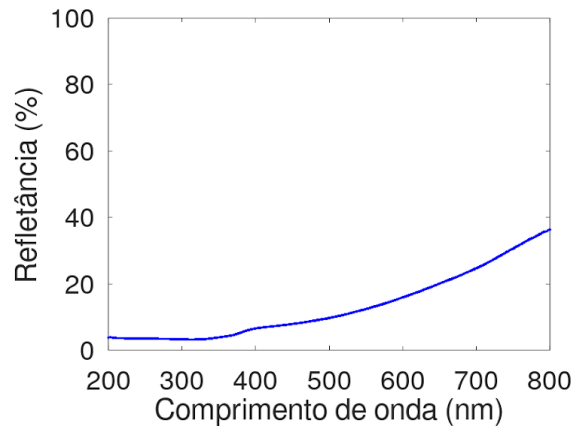


Figura 30. Espectro de RDUV/Vis obtido para o compósito Cu/Fru@Up.

Fonte: Elaboração própria.

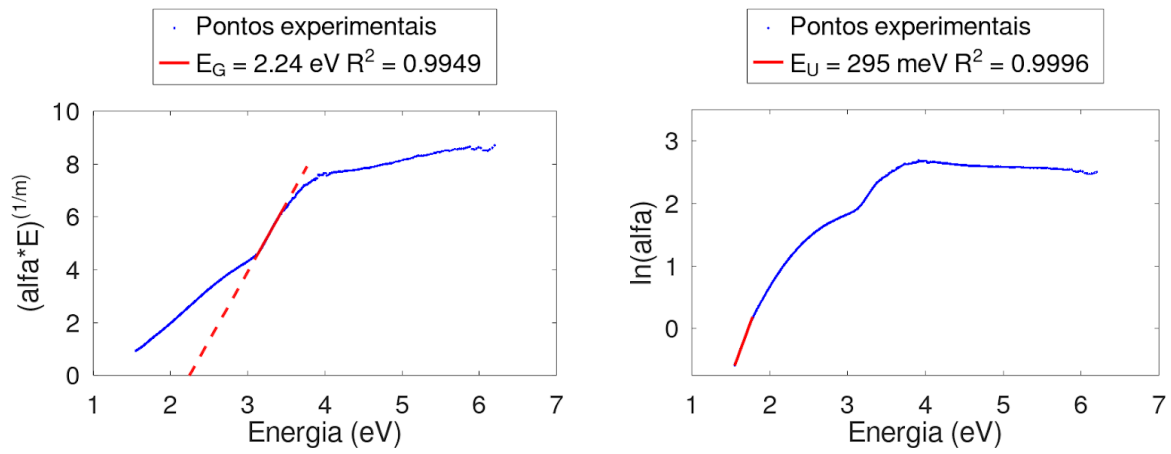


Figura 31. Determinação das energias de banda proibida (à esquerda) e de Urbach (à direita) do compósito Cu/Fru@Up a partir dos dados de RDUV/Vis.

Fonte: Elaboração própria.

A7. Compósito Al/Fru@Up4x

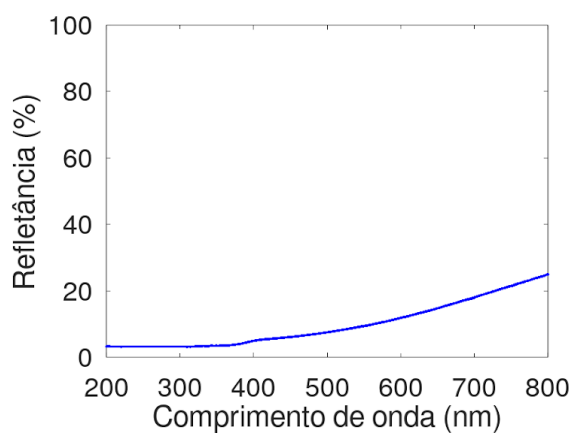


Figura 32. Espectro de RDUV/Vis obtido para o compósito Al/Fru@Up4x.

Fonte: Elaboração própria.

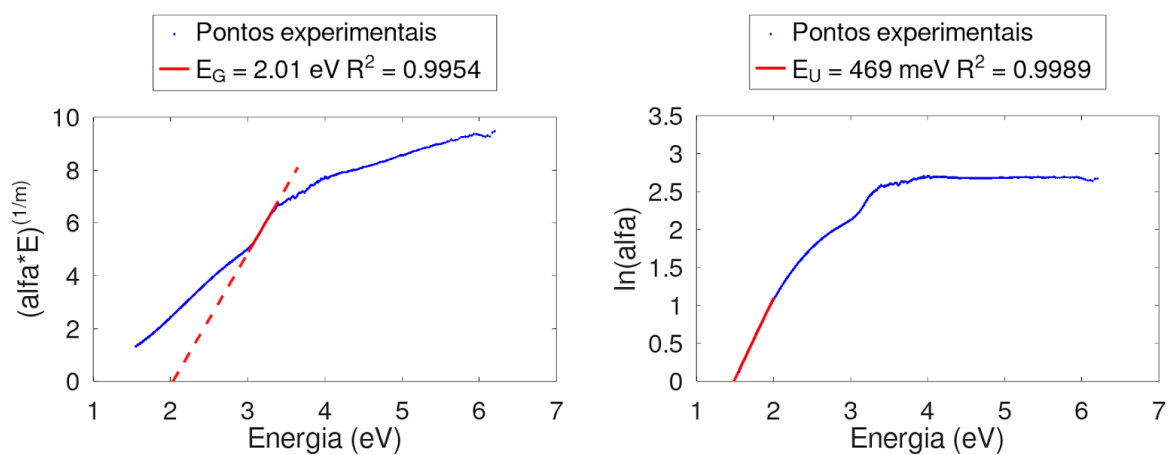


Figura 33. Determinação das energias de banda proibida (à esquerda) e de Urbach (à direita) do compósito Al/Fru@Up4x a partir dos dados de RDUV/Vis.

Fonte: Elaboração própria.

A8. Compósito Al/Fru@Up $\frac{1}{2}$

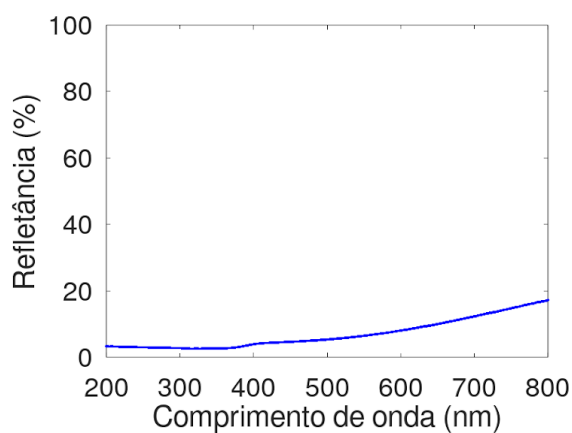


Figura 34. Espectro de RDUV/Vis obtido para o compósito Al/Fru@Up $\frac{1}{2}$.

Fonte: Elaboração própria.

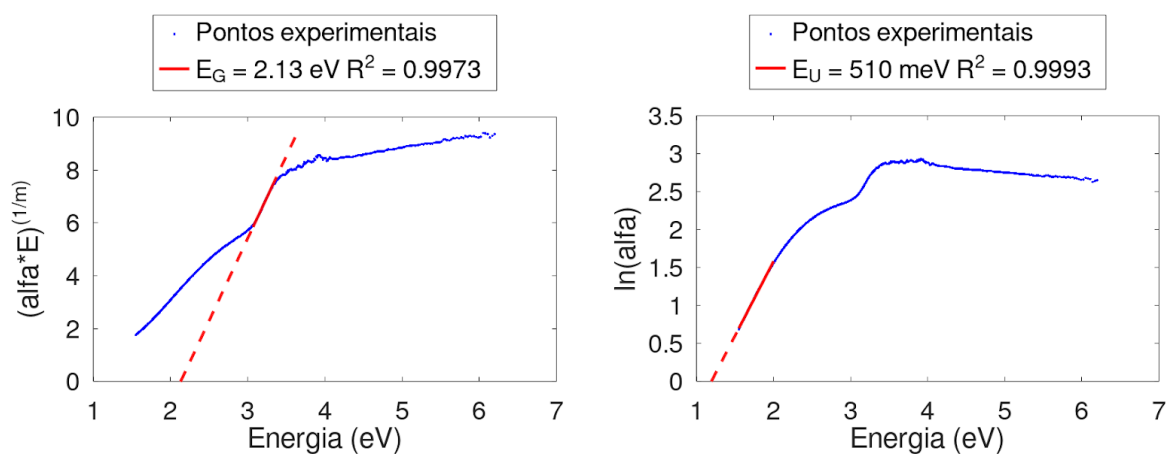


Figura 35. Determinação das energias de banda proibida (à esquerda) e de Urbach (à direita) do compósito Al/Fru@Up $\frac{1}{2}$ a partir dos dados de RDUV/Vis.

Fonte: Elaboração própria.

A9. Óxido Nb₂O₅ HY-340

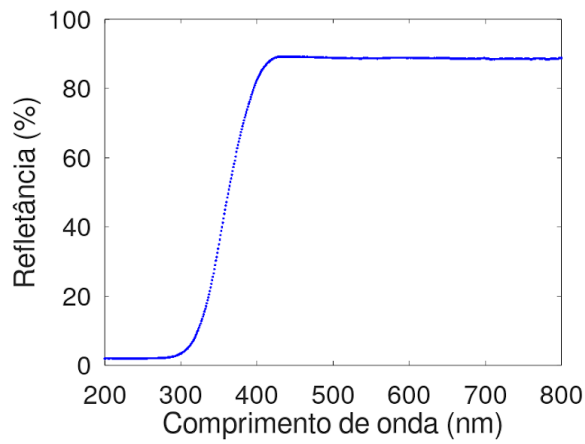


Figura 36. Espectro de RDUV/Vis obtido para o Nb₂O₅ HY-340.

Fonte: Elaboração própria.

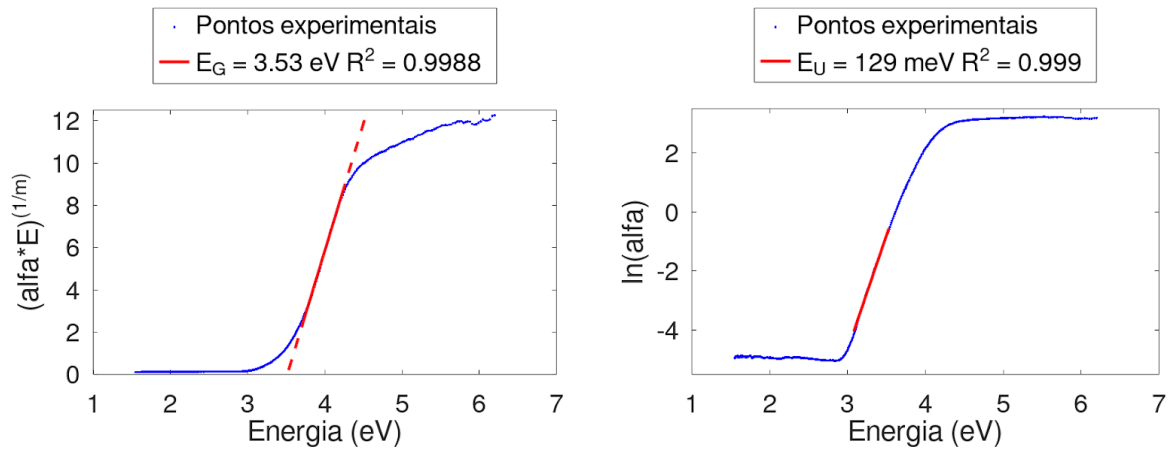


Figura 37. Determinação das energias de banda proibida (à esquerda) e de Urbach (à direita) do Nb₂O₅ HY-340 a partir dos dados de RDUV/Vis.

Fonte: Elaboração própria.

A10. Óxido Nb_2O_5 GO

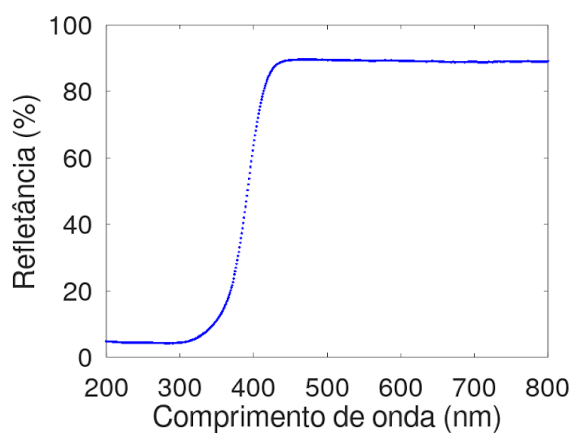


Figura 38. Espectro de RDUV/Vis obtido para o Nb_2O_5 GO.

Fonte: Elaboração própria.

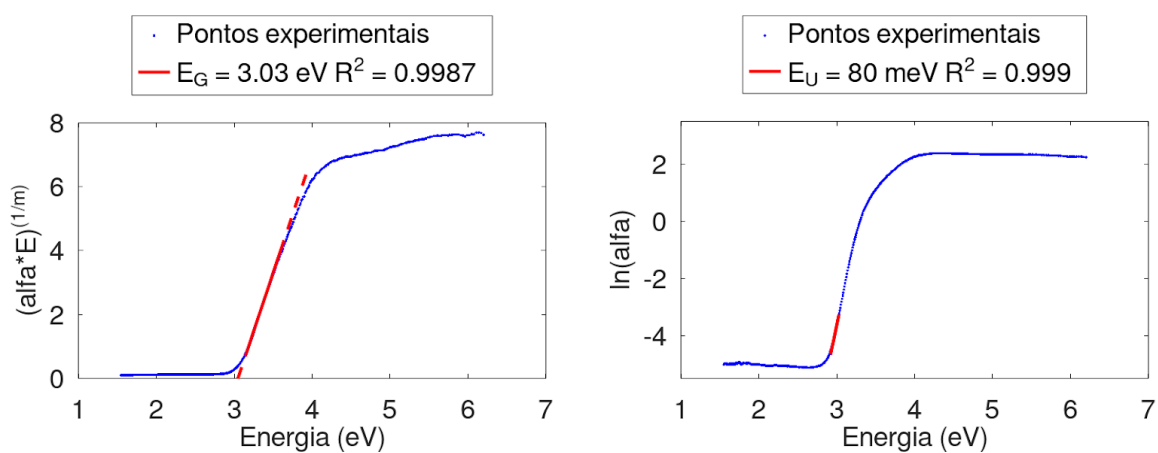


Figura 39. Determinação das energias de banda proibida (à esquerda) e de Urbach (à direita) do Nb_2O_5 GO a partir dos dados de RDUV/Vis.

Fonte: Elaboração própria.

A11. Óxido Nb_2O_5 Up

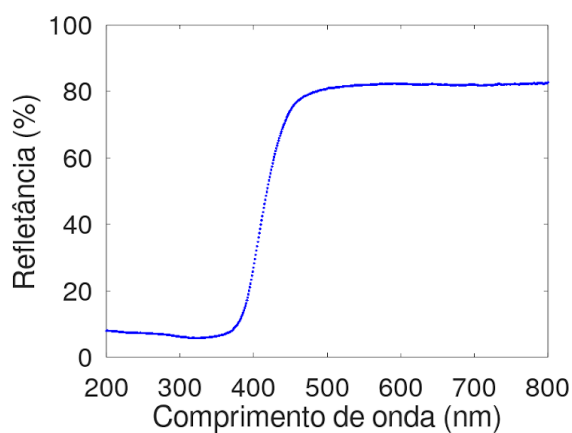


Figura 40. Espectro de RDUV/Vis obtido para o Nb_2O_5 Up.

Fonte: Elaboração própria.

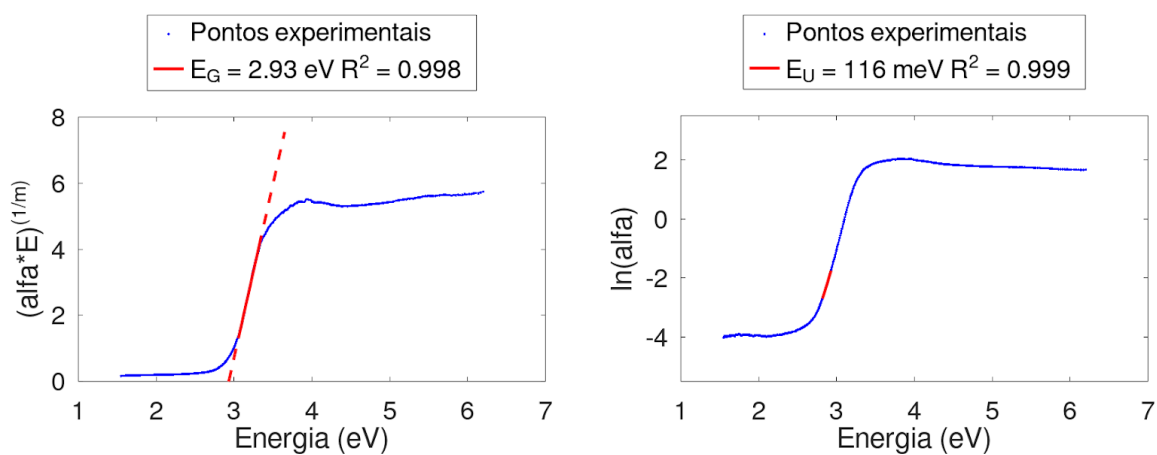


Figura 41. Determinação das energias de banda proibida (à esquerda) e de Urbach (à direita) do Nb_2O_5 Up a partir dos dados de RDUV/Vis.

Fonte: Elaboração própria.

APÊNDICE B: DIFRATOGRAMAS DE DRX E CURVAS DE TERMOGRAVIMETRIA

B1. Compósito Al/Fru@Hy

B2. Compósito Cu/Fru@Hy

B3. Compósito Al/Fru@GO

B4. Compósito Cu/Fru@GO

B5. Compósito Al/Fru@Up

B6. Compósito Cu/Fru@Up

B7. Compósito Al/Fru@Up4x

B1. Compósito Al/Fru@Hy

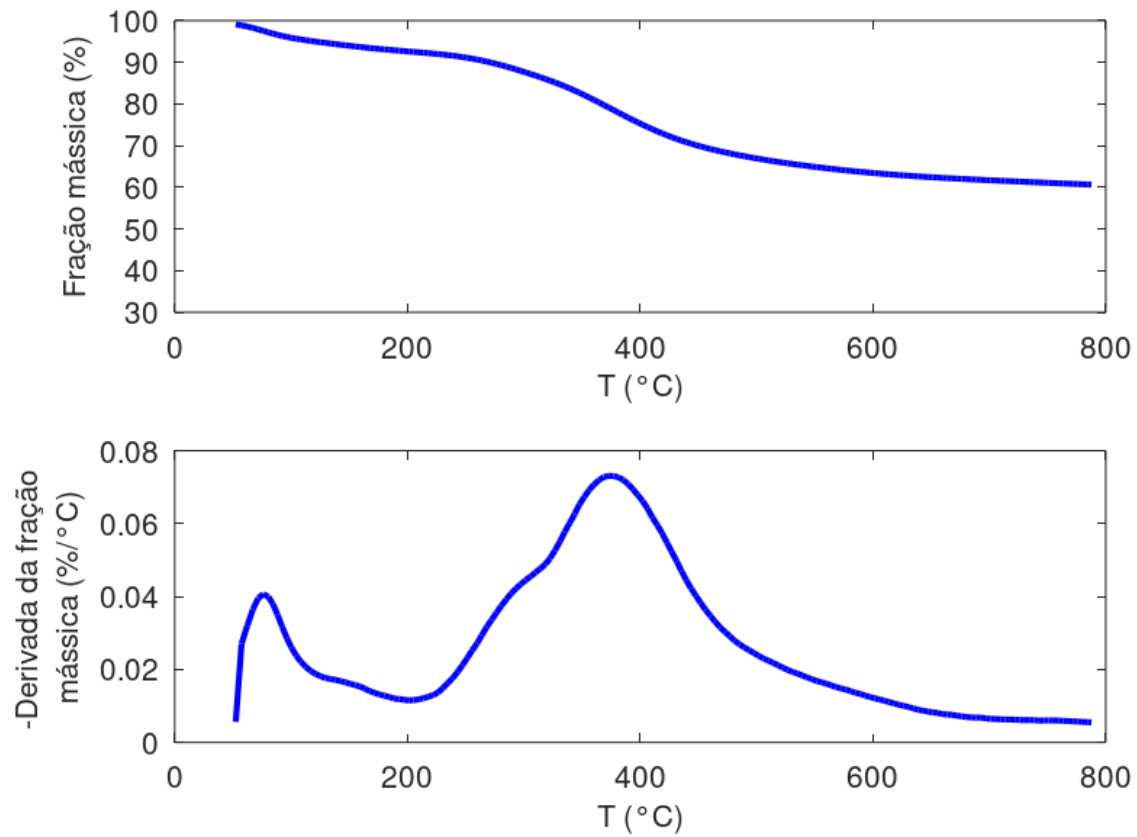


Figura 42. Curvas de análise termogravimétrica para o compósito Al/Fru@Hy.

Fonte: Elaboração própria.

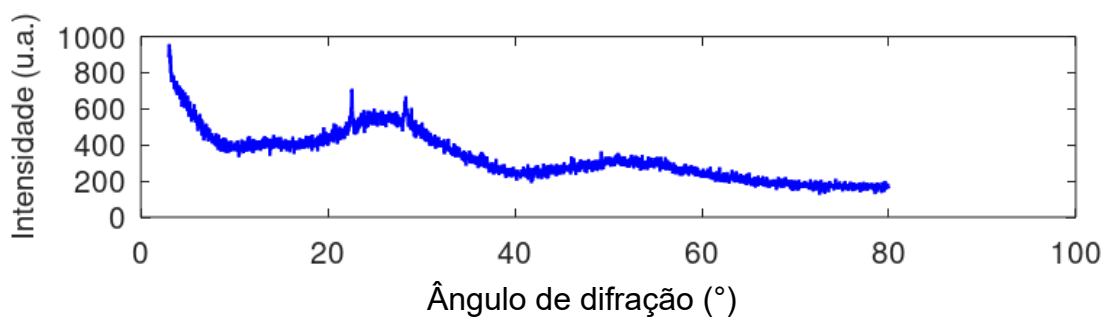


Figura 43. Difratoograma de raios X do compósito Al/Fru@Hy.

Fonte: Elaboração própria.

B2. Compósito Cu/Fru@Hy

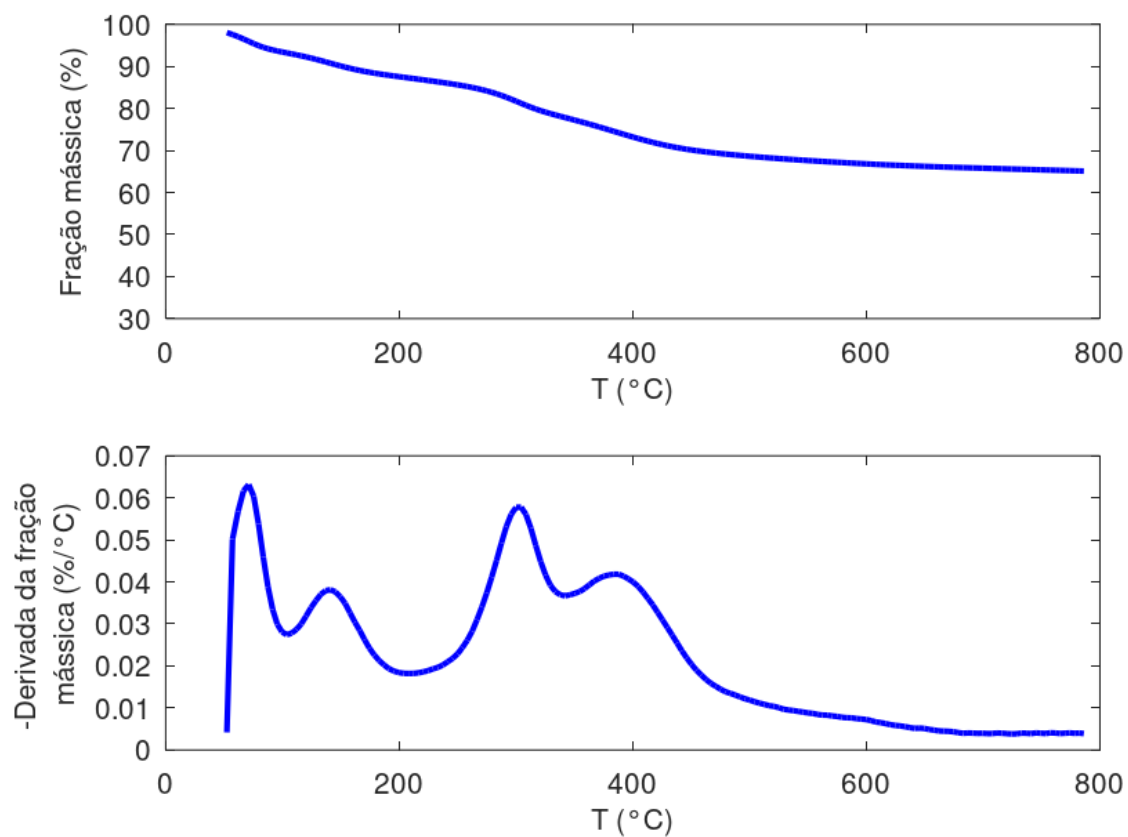


Figura 44. Curvas de análise termogravimétrica para o compósito Cu/Fru@Hy.
Fonte: Elaboração própria.

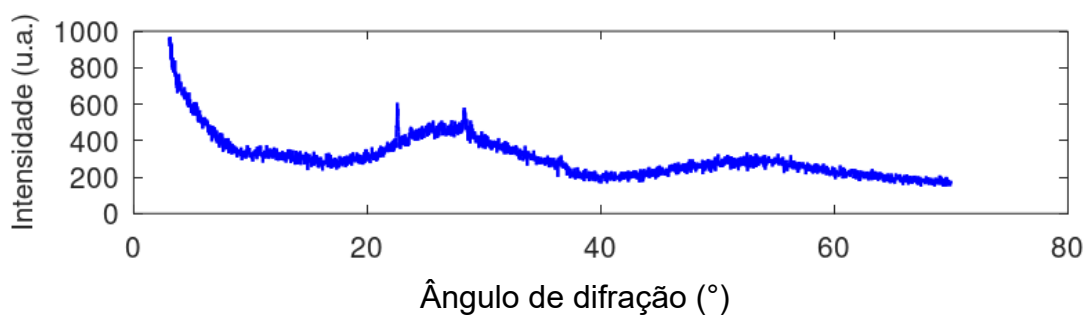


Figura 45. Difratograma de raios X do compósito Cu/Fru@Hy.
Fonte: Elaboração própria.

B3. Compósito Al/Fru@GO

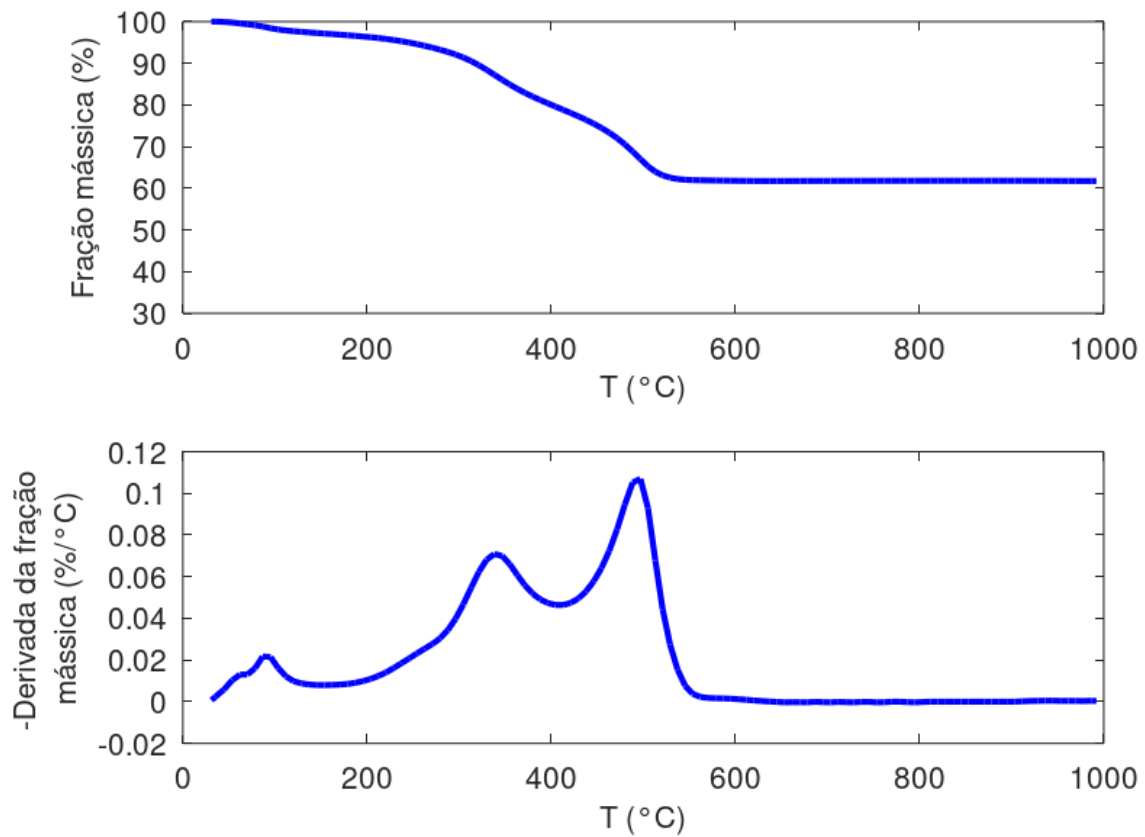


Figura 46. Curvas de análise termogravimétrica para o compósito Al/Fru@GO.

Fonte: Elaboração própria.

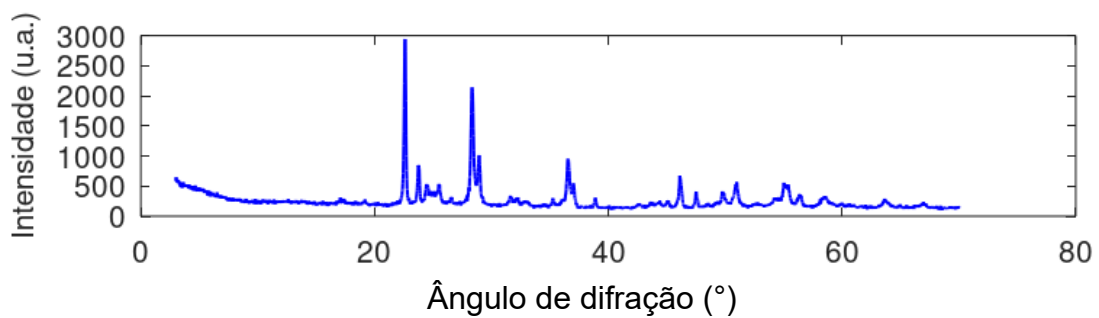


Figura 47. Difratograma de raios X do compósito Al/Fru@GO.

Fonte: Elaboração própria.

B4. Compósito Cu/Fru@GO

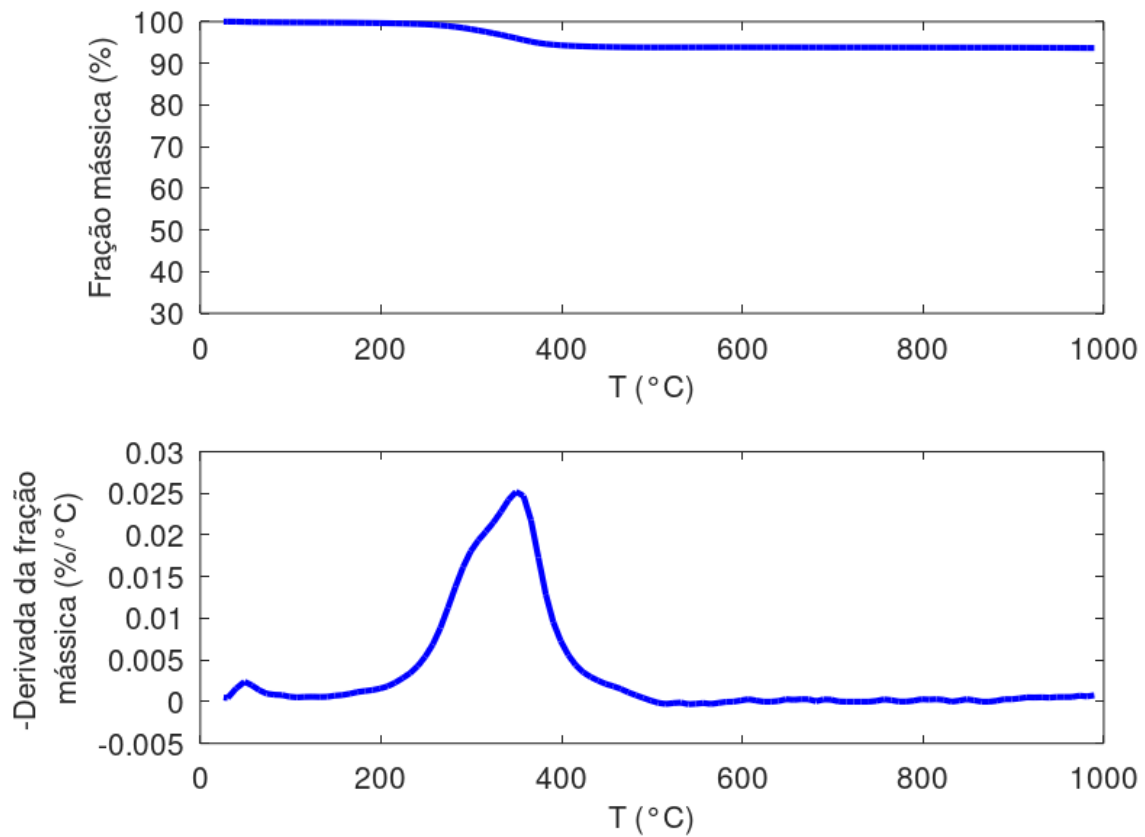


Figura 48. Curvas de análise termogravimétrica para o compósito Cu/Fru@GO.
Fonte: Elaboração própria.

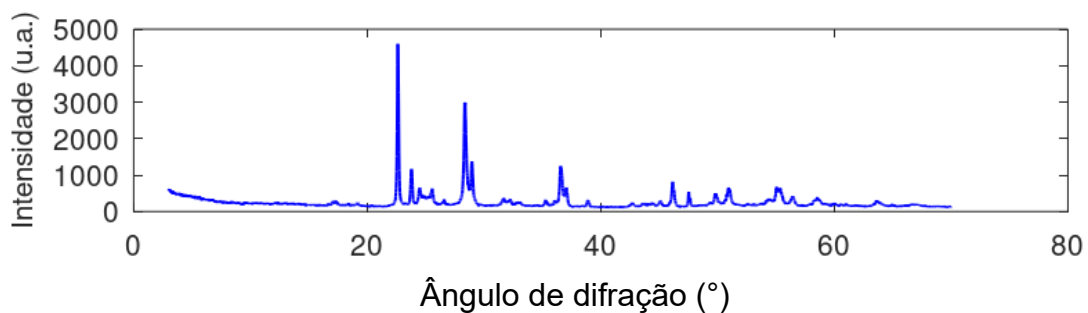


Figura 49. Difratoograma de raios X do compósito Cu/Fru@GO.
Fonte: Elaboração própria.

B5. Compósito Al/Fru@Up

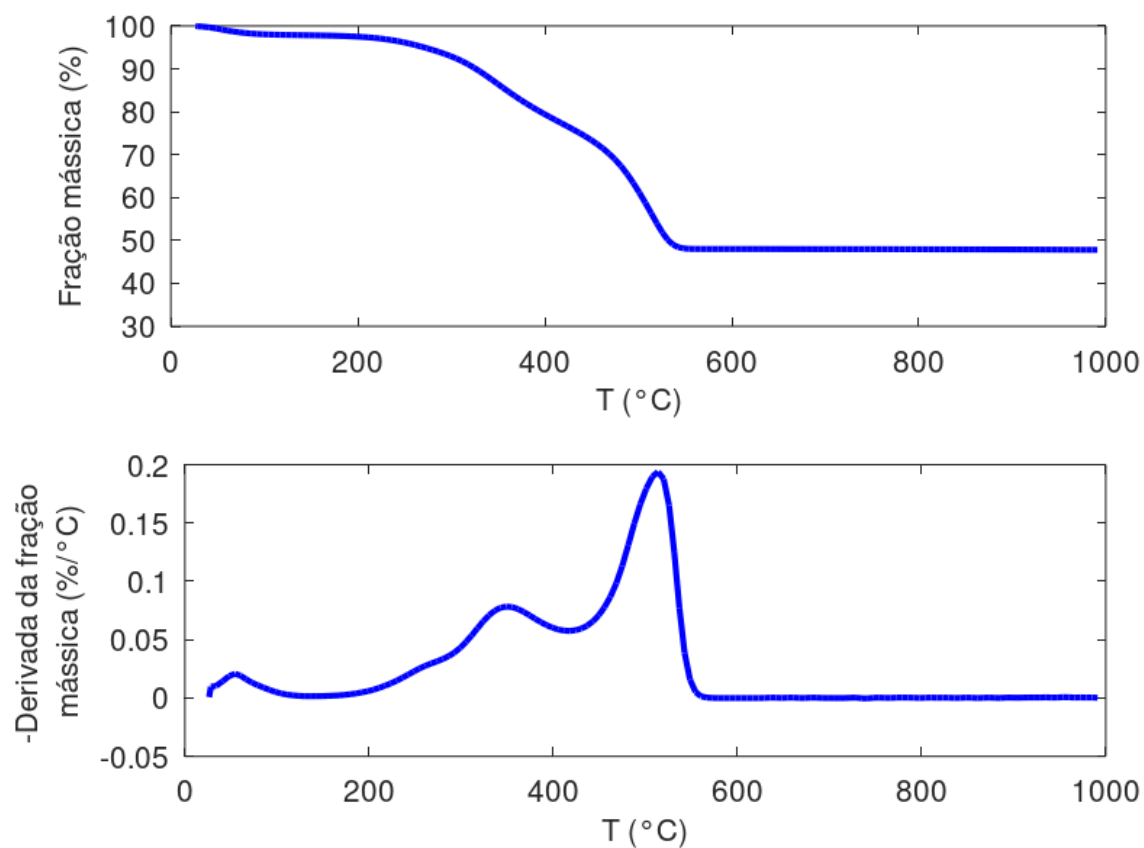


Figura 50. Curvas de análise termogravimétrica para o compósito Al/Fru@Up.

Fonte: Elaboração própria.

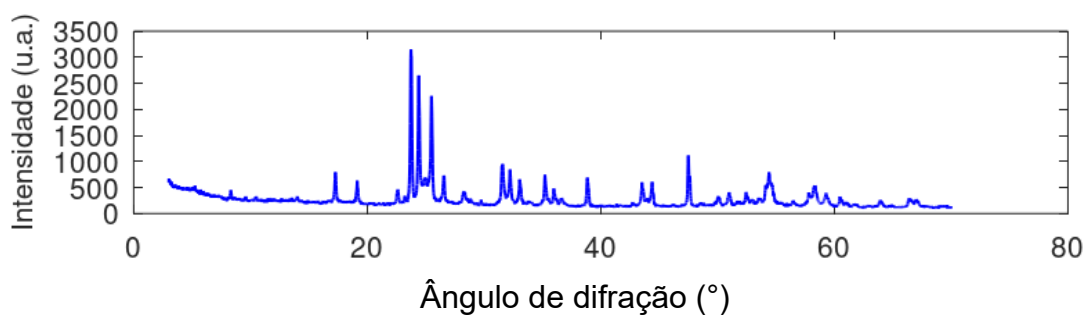


Figura 51. Difratoograma de raios X do compósito Al/Fru@Up.

Fonte: Elaboração própria.

B6. Compósito Cu/Fru@Up

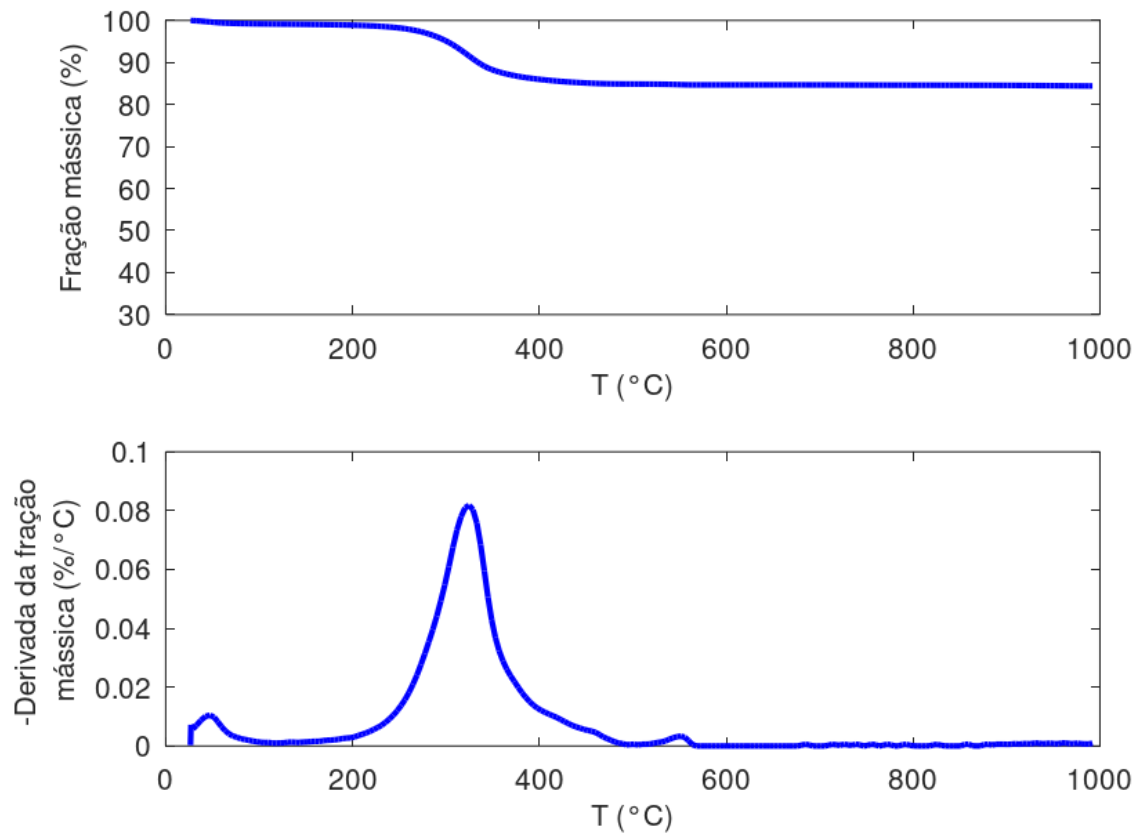


Figura 52. Curvas de análise termogravimétrica para o compósito Cu/Fru@Up.
Fonte: Elaboração própria.

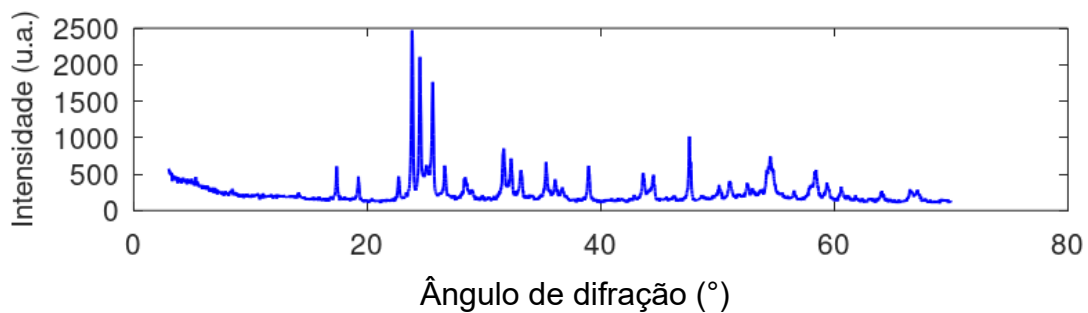


Figura 53. Difratoograma de raios X do compósito Cu/Fru@Up.
Fonte: Elaboração própria.

B7. Compósito Al/Fru@Up4x

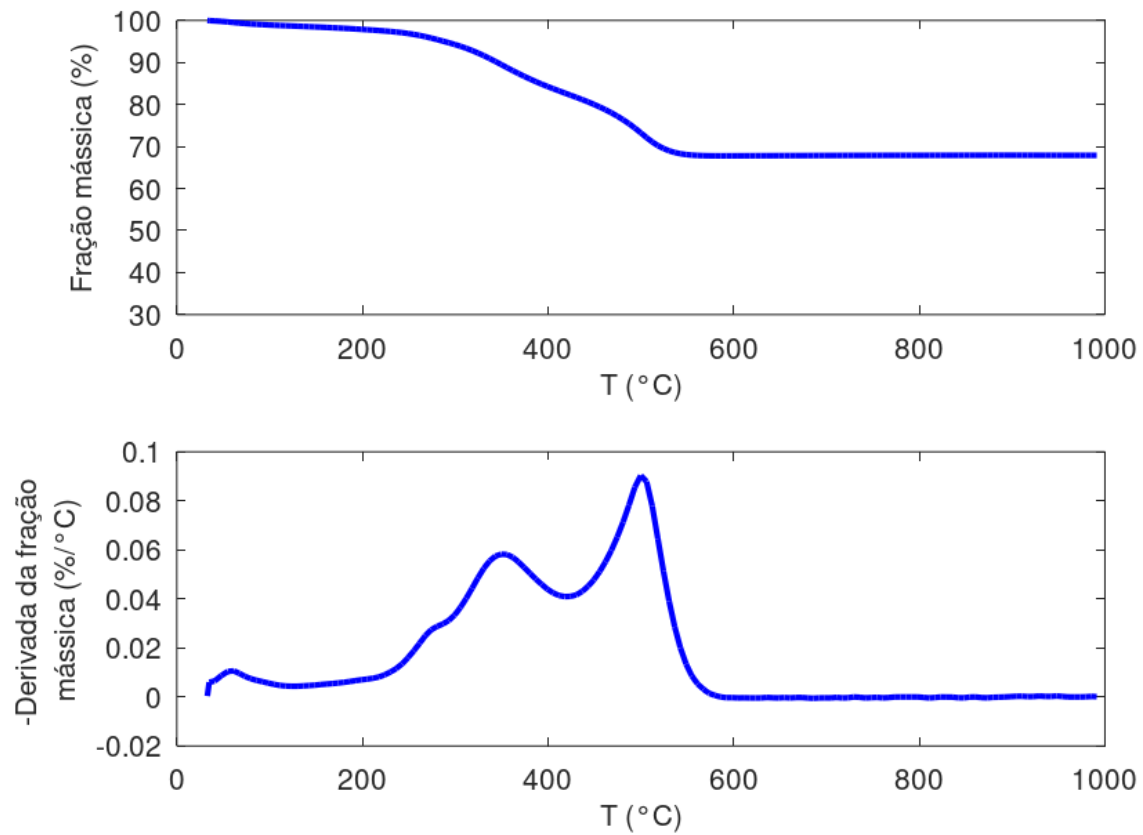


Figura 54. Curvas de análise termogravimétrica para o compósito Al/Fru@Up4x.
Fonte: Elaboração própria.

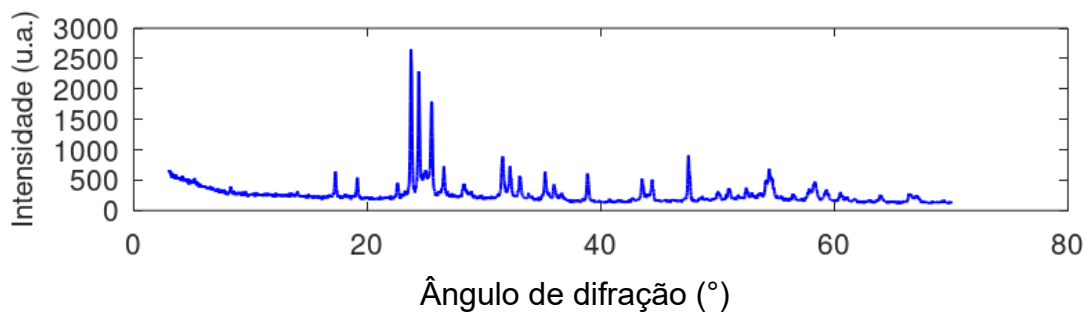


Figura 55. Difratoograma de raios X do compósito Al/Fru@Up4X.
Fonte: Elaboração própria.

APÊNDICE C: INVESTIGAÇÃO COMPUTACIONAL DAS REAÇÕES DE
DESIDRATAÇÃO DE FRUTOSE A 5-HIDROXIMETILFURFURAL

C1. INTRODUÇÃO

C2. METODOLOGIA

C3. RESULTADOS: DA FRUTOSE AO INTERMEDIÁRIO 1

C4. RESULTADOS: DO INTERMEDIÁRIO 1 ao 2

C5. RESULTADOS: DO INTERMEDIÁRIO 2 ao 5-HMF

**C6. RESULTADOS: TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE DEPENDENTE
DO TEMPO**

C7. CONCLUSÕES

C1. INTRODUÇÃO

Como pode ser observado através de alguns dos trabalhos apontados na revisão bibliográfica, uma das linhas de processos de aproveitamento de subprodutos da biomassa se dá através da conversão do 5-hidroximetilfurfural, ou derivados, a outras moléculas de interesse, como o ácido levulínico. Por outro lado, diversos relatos da literatura descrevem a transformação do 5-HMF em macromoléculas através da condensação cruzada desse consigo mesmo ou com outras substâncias presentes no meio, que tende a ser composto por uma mistura, quase inescrutável, de diversos derivados dos carboidratos, solvente, e do próprio 5-HMF.

No presente trabalho, compósitos de óxido de nióbio com alumínio ou cobre foram obtidos através da síntese de um material húmico a partir da conversão da frutose catalisada por Al^{3+} ou Cu^{2+} , em solução de etileno glicol. Experimentos iniciais desse projeto demonstraram que a ausência dos cátions não leva à formação dos produtos de alta absorvidade no UV-Vis, ao passo que a troca de etileno glicol por água retarda o processo consideravelmente, ao ponto de não ter sido observado ao final de 6 dias de reação uma mistura com coeficiente de extinção equivalente aos produtos de poucas horas de reação em etileno glicol.

Em vista dessas observações, bem como o interesse da literatura nos processos de conversão da frutose em 5-MHF, no presente apêndice será apresentado os resultados da investigação comparativa da desidratação tripla consecutiva da frutose nos meios aquoso e de etileno glicol empregando a teoria do funcional de densidade.

C2. METODOLOGIA

A observação de cada uma das três reações de desidratação da frutose se deu através de adaptações do método de Janik e colaboradores: os autores realizaram a investigação de uma etapa de desidratação da frutose, bem como do álcool terc-butílico, em meio ácido utilizando como representação do solvente um meio contínuo polarizável, além do íon $[H_5O_2]^+$ tratado de forma explícita. Os autores dividiram a reação em três etapas unitárias, a citar: protonação da frutose pelo íon $[H_5O_2]^+$; eliminação de uma molécula de H_2O formando um carbocátion terciário; abstração de hidrogênio vicinal ao carbobátion pela molécula de água⁷².

O presente trabalho estende a metodologia tratando o etileno glicol explicitamente na forma protonada, $[C_2H_7O_2]^+$, em adição ao tratamento pelo método CPCM⁷³. Além disso, o produto da desidratação da frutose foi ainda submetido a outros dois ciclos análogos, passando pela formação de carbocátions secundários, também em mecanismo de eliminação do tipo E_1 .

O método utilizado foi a teoria do funcional de densidade e o funcional escolhido foi o B3LYP, amplamente empregado em cálculos de estruturas orgânicas. A base utilizada para os cálculos de varredura foi a mesma dos autores, 6-311++G(d,p), e as estruturas iniciais foram pré-otimizadas através de otimização de geometria com variável restrita, em níveis de teoria mais baixos, progressivamente elevando até 6-311++G(d,p), de modo a otimizar o tempo de cálculo.

Além dos cálculos de “scan”, também foram realizados cálculos dos estados excitados através da teoria do funcional de densidade dependente do tempo (*TDDFT*) para obtenção dos espectros de absorção no UV-Vis. Para essas rotinas, primeiramente a estrutura do 5-HMF com zero a seis moléculas de água foram otimizadas utilizando a teoria do funcional de densidade com o funcional B3LYP, variando a base de funções. Os cálculos dos estados excitados foram então realizados através da *TDDFT* utilizando o funcional TPSSh e a base de funções aug-cc-pVTZ. O número de estados excitados foi variado entre 25 e 100 raízes.

Todos os cálculos foram realizados através do software ORCA 6.0.0, ao passo que a visualização dos resultados de *scan* foi feita através de algoritmo de elaboração própria e os de *TDDFT* através do software *Avogadro* 1.2.0.

C3. RESULTADOS: DA FRUTOSE AO INTERMEDIÁRIO 1

Abaixo, nas três primeiras imagens estão as superfícies de energia potencial para as três etapas unitárias da desidratação da frutose em meio aquoso ácido, levando ao primeiro intermediário. Logo após, estão dispostas as superfícies para a reação em etileno glicol, e ao final, os diagramas de energia.

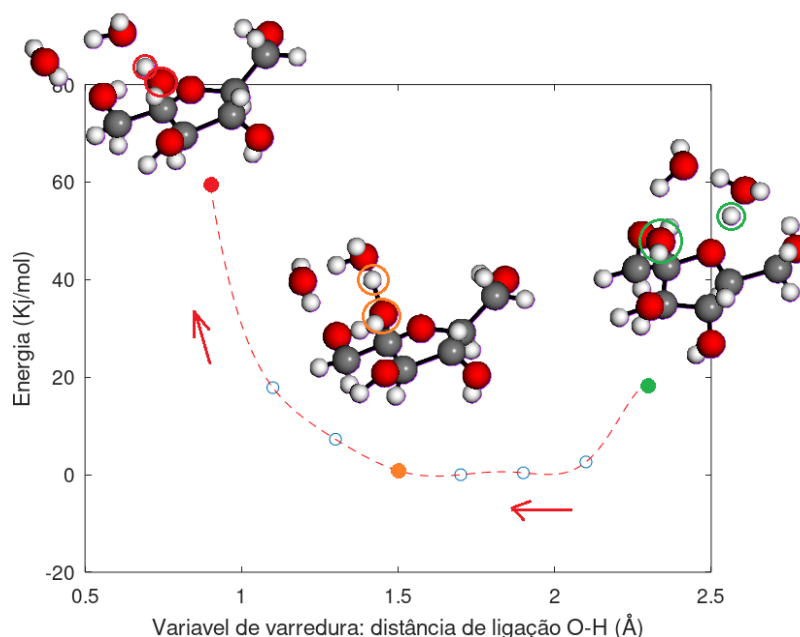


Figura 56. Desidratação da frutose em meio aquoso: protonação. Resultados obtidos aplicando a metodologia de Janik *et al* (solvatação por água em multiescala: solvente explícito para interações pontuais e *continuum* polarizável para interações deslocalizadas)⁷².
Fonte: Elaboração própria.

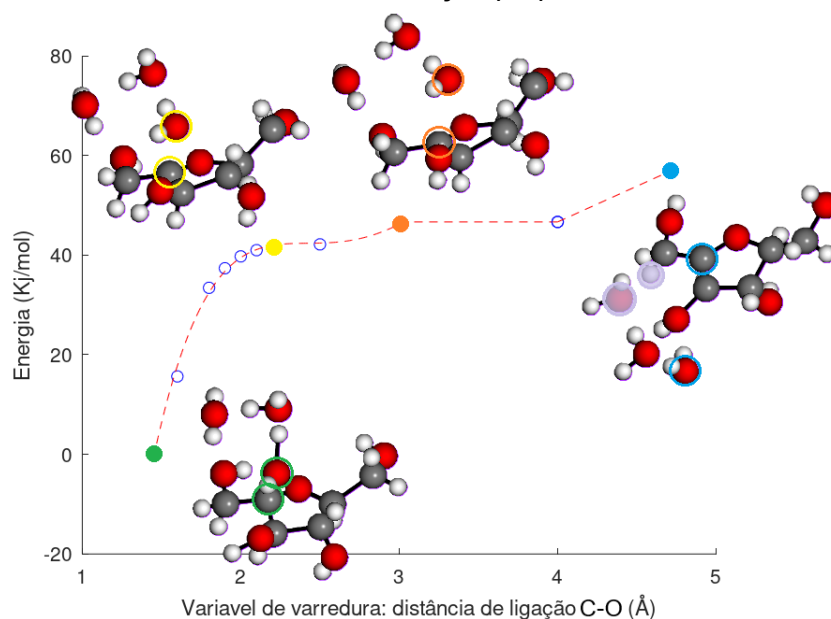


Figura 57. Desidratação da frutose em meio aquoso: formação de carbocátion. Resultados obtidos aplicando a metodologia de Janik *et al*⁷².
Fonte: Elaboração própria.

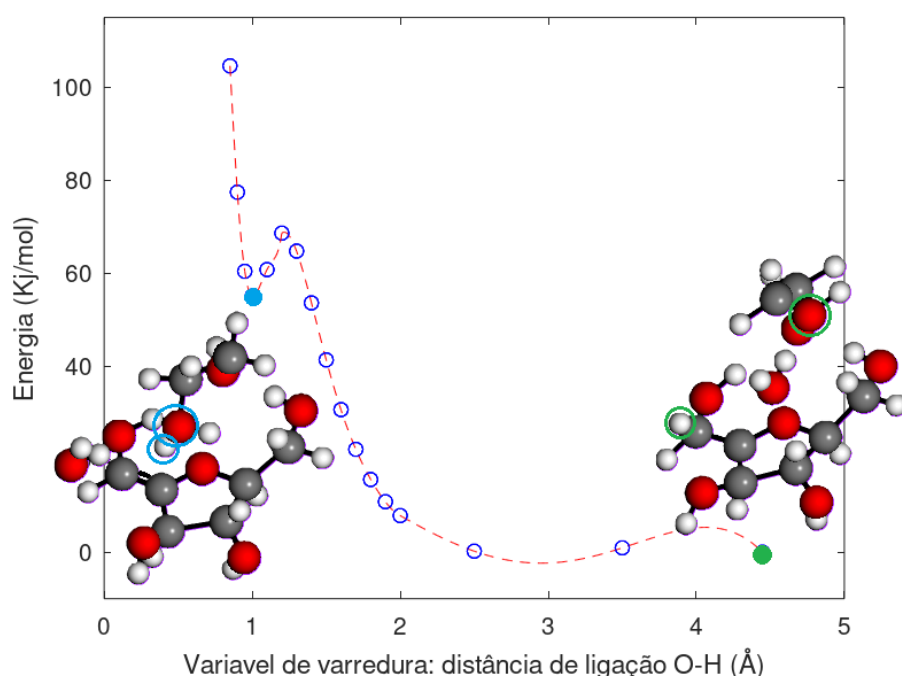


Figura 58. Desidratação da frutose em meio aquoso: abstração de hidrogênio. Resultados obtidos aplicando a metodologia de Janik *et al*⁷².

Fonte: Elaboração própria.

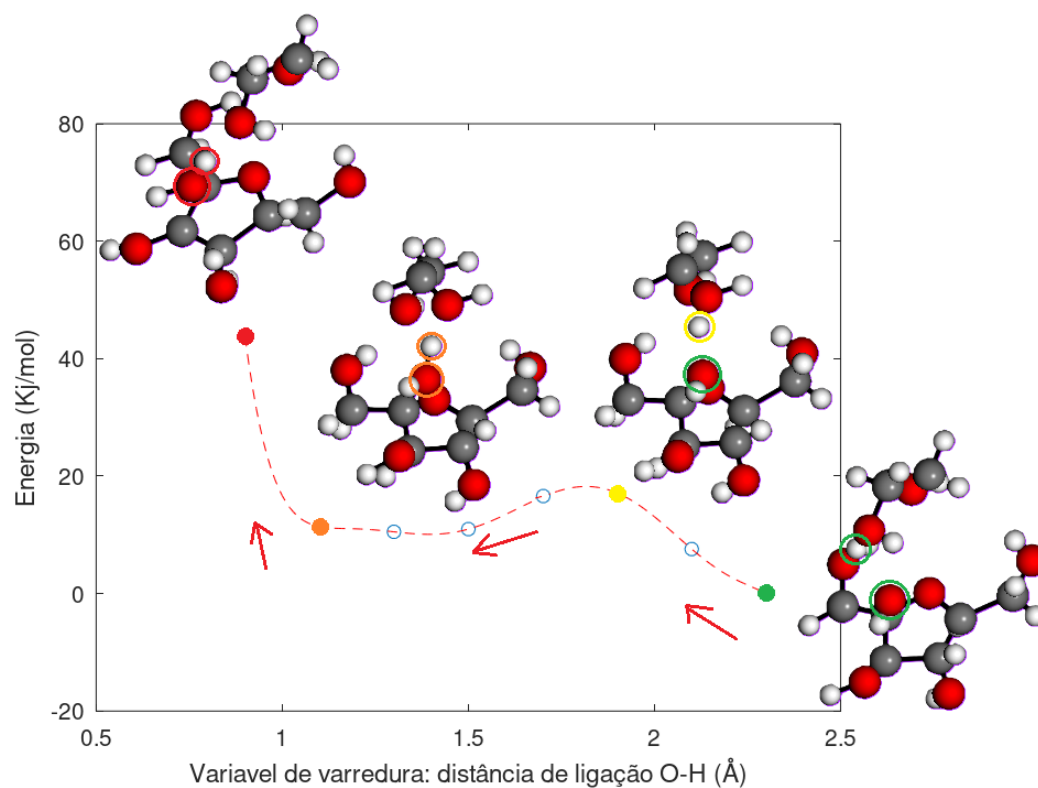


Figura 59. Desidratação da frutose em etilenoglicol: protonação. Resultados obtidos adaptando metodologia de Janik *et al*⁷² para o solvente etilenoglicol a partir dos resultados de Ikuta *et al*⁷³.

Fonte: Elaboração própria.

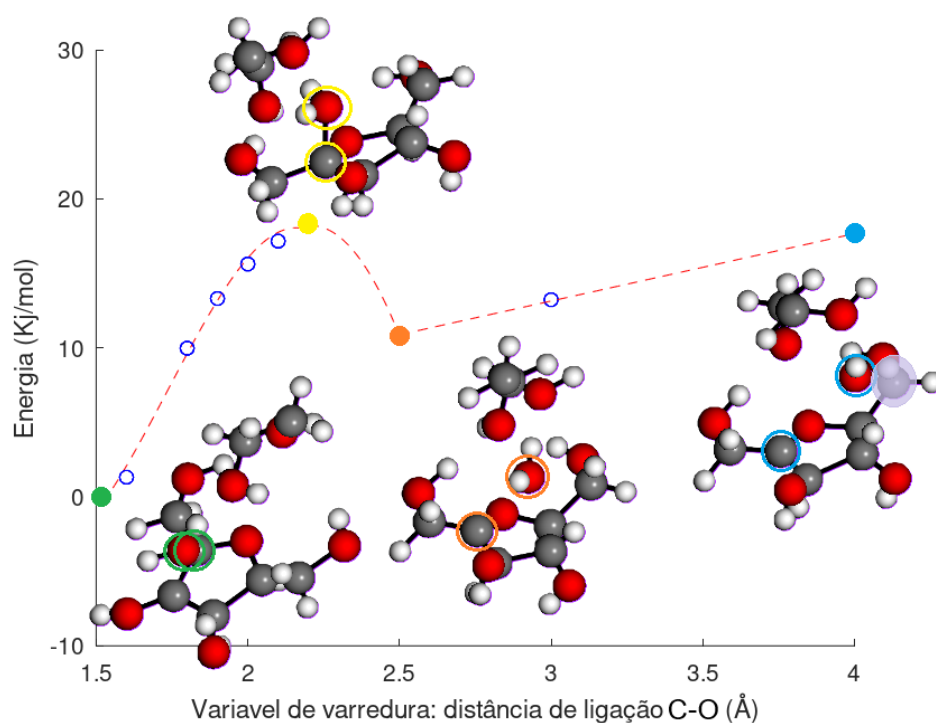


Figura 60. Desidratação da frutose em etilenoglicol: formação de carbocátion. Resultados obtidos adaptando metodologia de Janik *et al*⁷² para o solvente etilenoglicol a partir dos resultados de Ikuta *et al*⁷³.

Fonte: Elaboração própria.

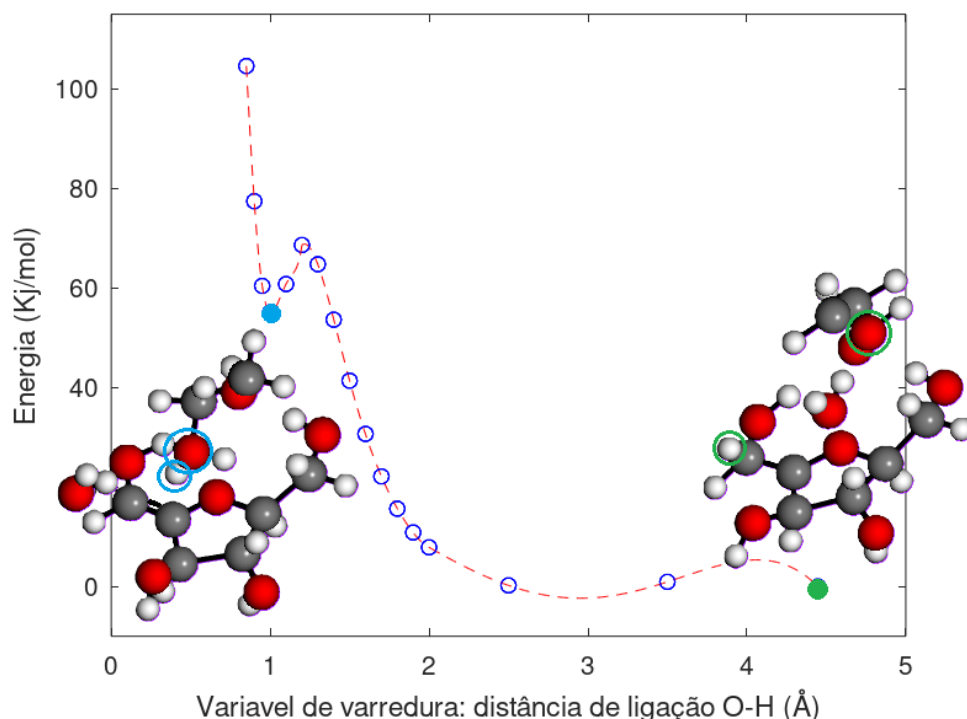


Figura 61. Desidratação da frutose em etilenoglicol: abstração de hidrogênio. Resultados obtidos adaptando metodologia de Janik *et al*⁷² para o solvente etilenoglicol a partir dos resultados de Ikuta *et al*⁷³.

Fonte: Elaboração própria.

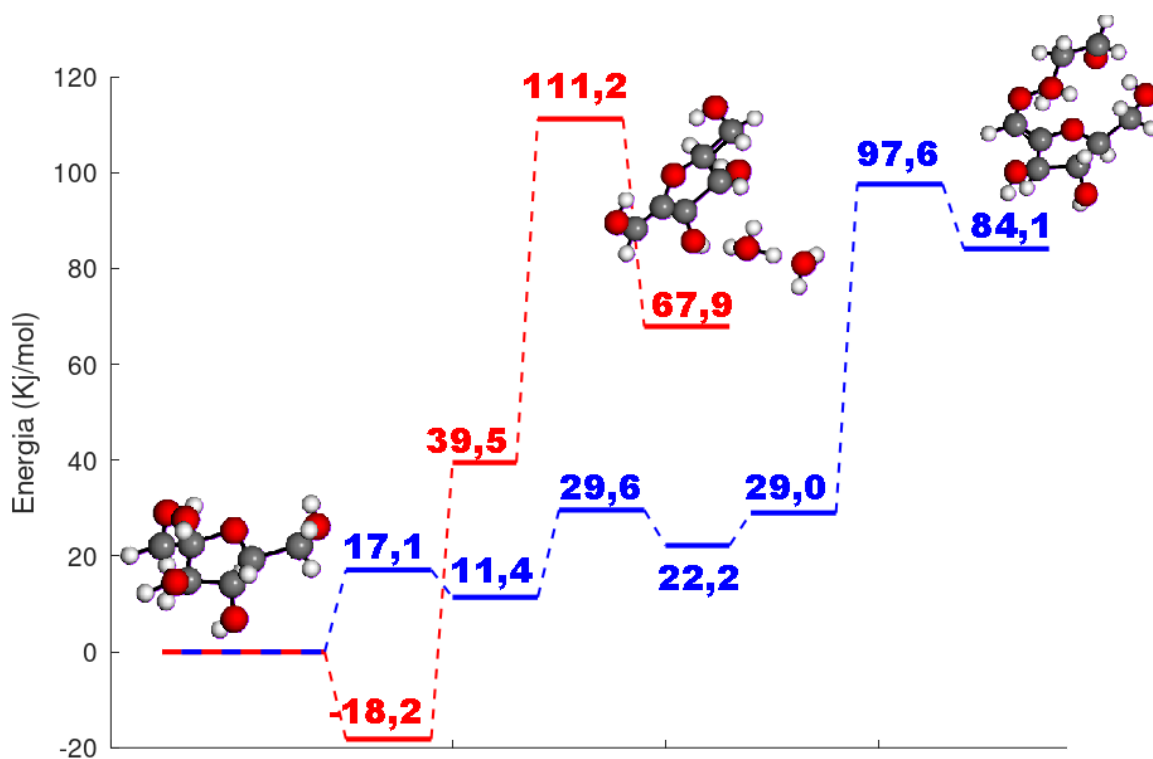


Figura 62. Diagrama de energia para a primeira desidratação da frutose. Solvatação multiescala pelo método CPCM e solvente explícito: água (—), etilenoglicol (—).

Fonte: Elaboração própria.

C4. RESULTADOS: DO INTERMEDIÁRIO 1 AO 2

Analogamente, primeiro estão apresentadas as superfícies de energia potencial para a desidratação do primeiro intermediário em meio aquoso ácido, e logo após, para a reação em etileno glicol, e ao final, os diagramas de energia.

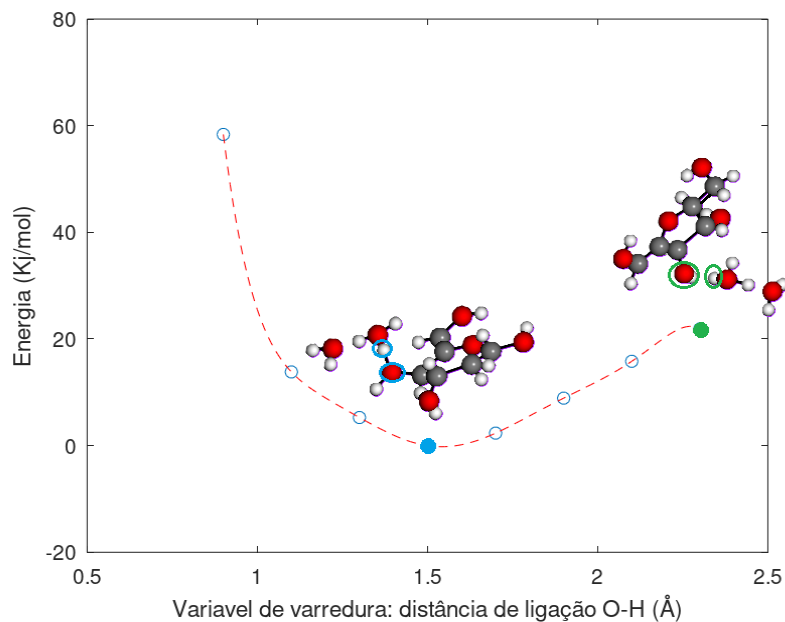


Figura 63. Desidratação do primeiro intermediário em meio aquoso: protonação. Resultados obtidos aplicando a metodologia de Janik *et al*⁷².

Fonte: Elaboração própria.

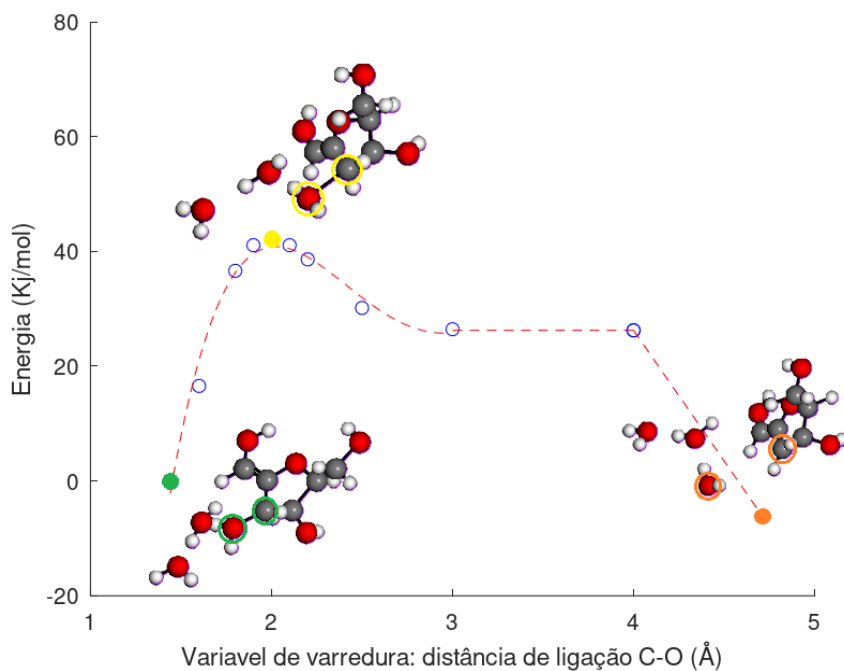


Figura 64. Desidratação do primeiro intermediário em meio aquoso: formação de carbocátion. Resultados obtidos aplicando a metodologia de Janik *et al*⁷².

Fonte: Elaboração própria.

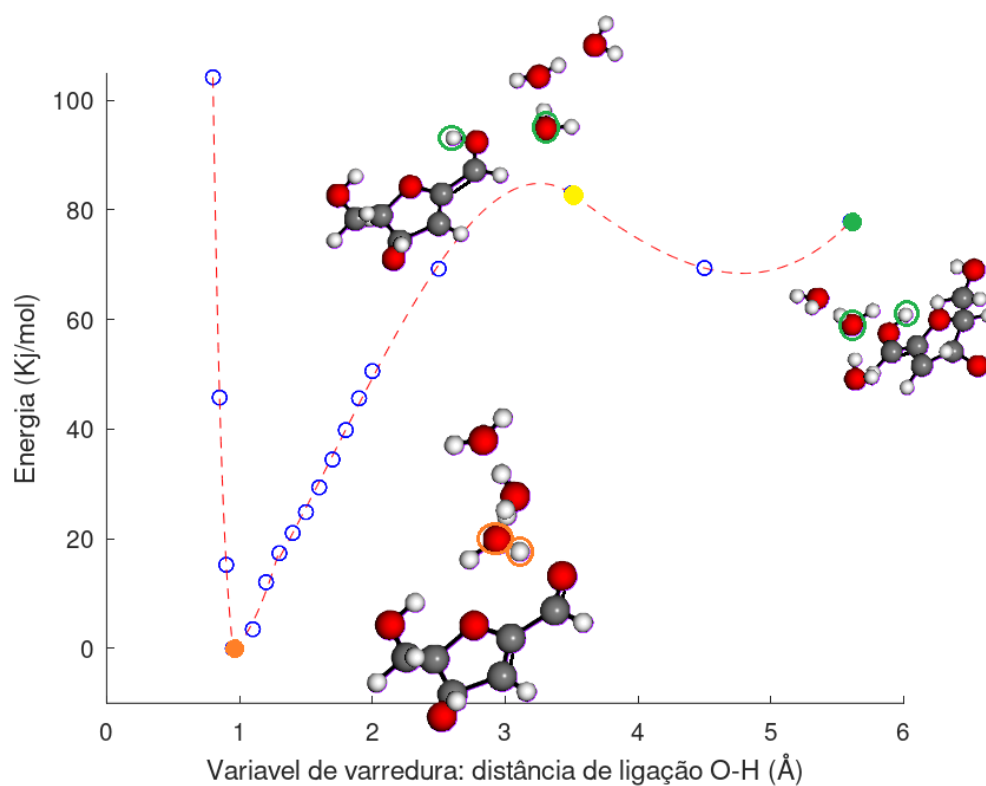


Figura 65. Desidratação do primeiro intermediário em meio aquoso: abstração de hidrogênio. Resultados obtidos aplicando a metodologia de Janik *et al*⁷².

Fonte: Elaboração própria.

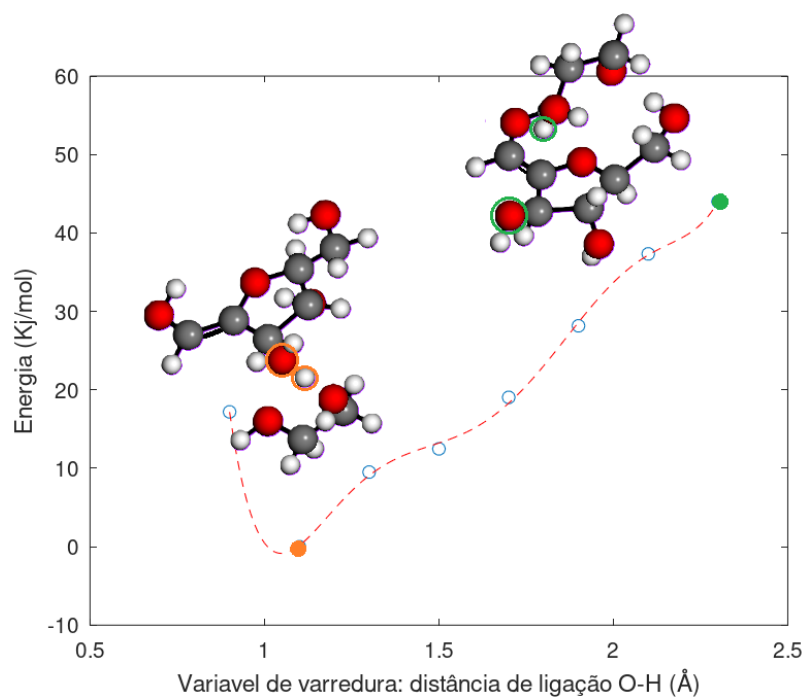


Figura 66. Desidratação do primeiro intermediário em etilenoglicol: protonação. Resultados obtidos adaptando metodologia de Janik *et al*⁷² para o solvente etilenoglicol a partir dos resultados de Ikuta *et al*⁷³.

Fonte: Elaboração própria.

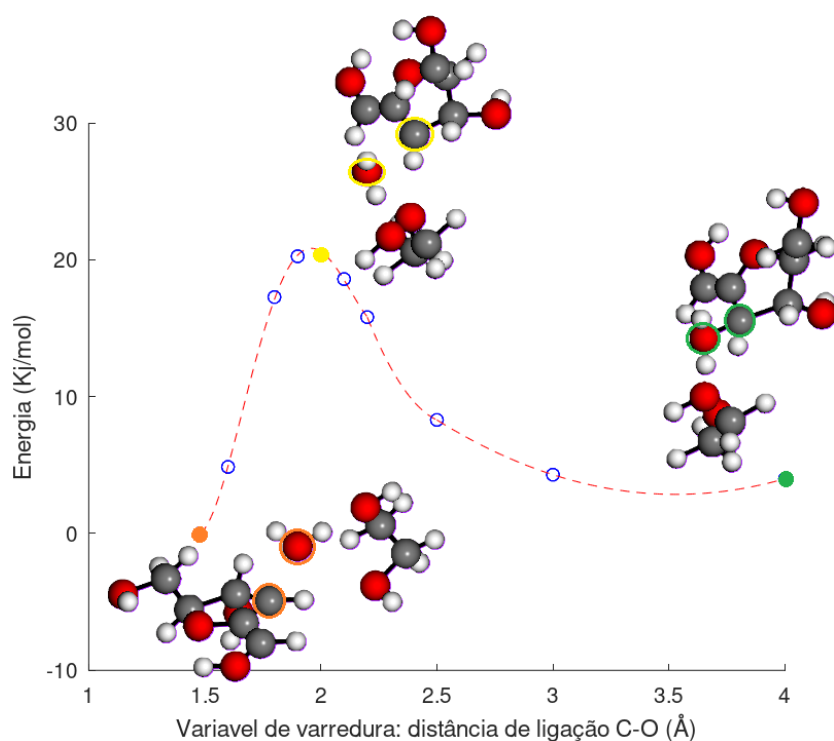


Figura 67. Desidratação do primeiro intermediário em etilenoglicol: formação de carbocátion. Resultados obtidos adaptando metodologia de Janik *et al*⁷² para o solvente etilenoglicol a partir dos resultados de Ikuta *et al*⁷³.

Fonte: Elaboração própria.

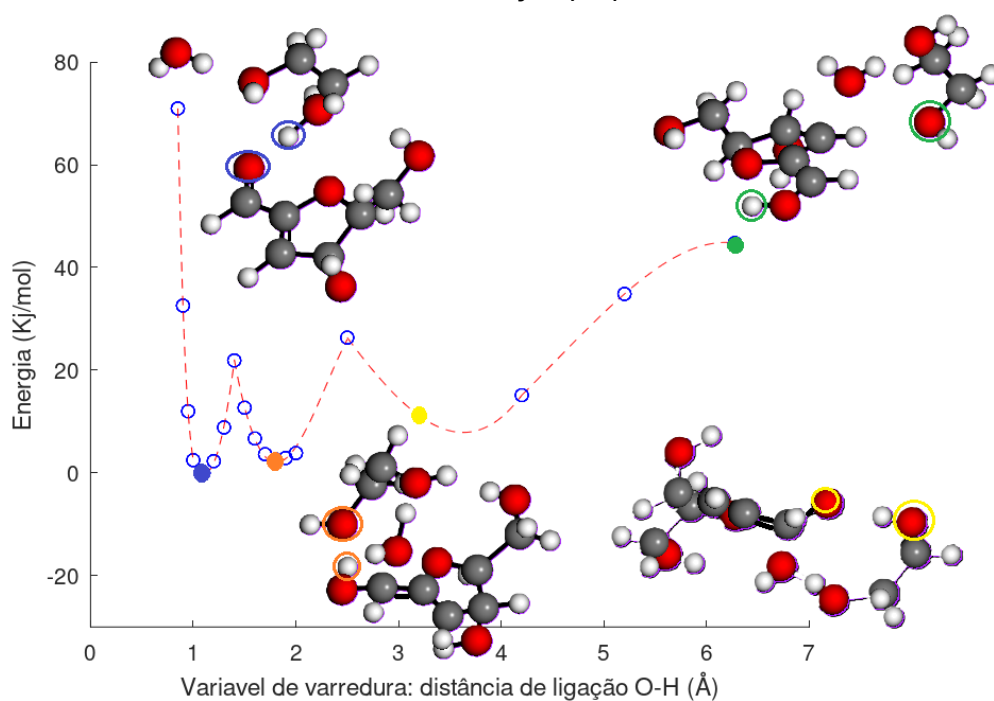


Figura 68. Desidratação do primeiro intermediário em etilenoglicol: abstração de hidrogênio. Resultados obtidos adaptando metodologia de Janik *et al*⁷² para o solvente etilenoglicol a partir dos resultados de Ikuta *et al*⁷³.

Fonte: Elaboração própria.

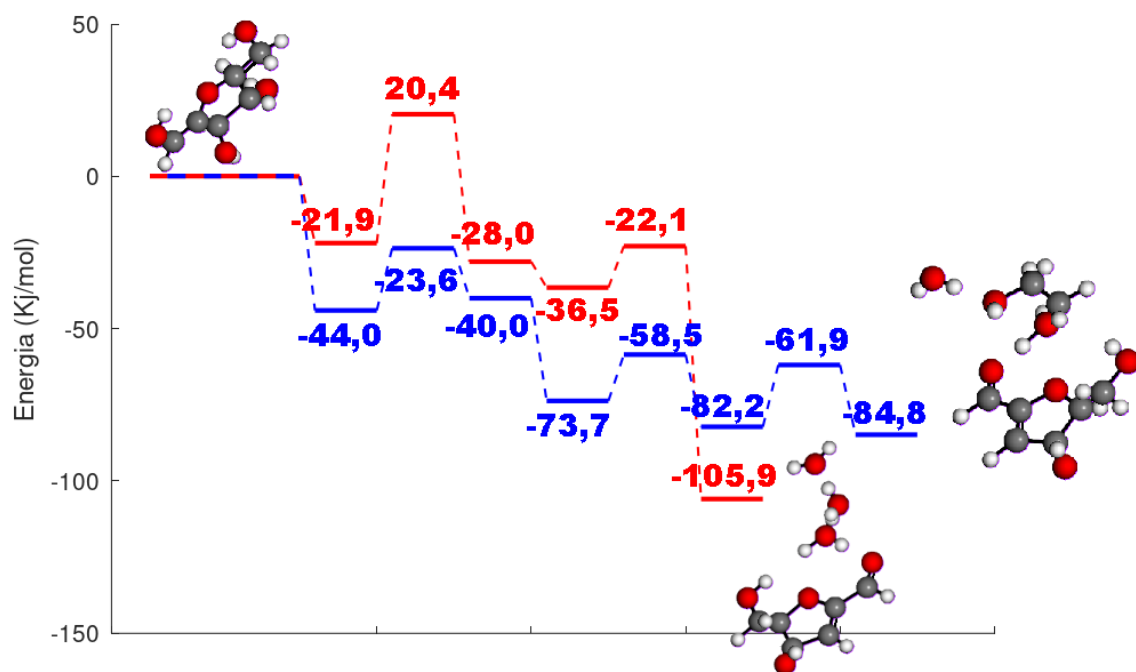


Figura 69. Diagrama de energia para a segunda desidratação da frutose. Solvatação multiescala pelo método CPCM e solvente explícito: água (—), etilenoglicol (—).

Fonte: Elaboração própria.

C5. RESULTADOS: DO INTERMEDIÁRIO 2 AO 5-HMF

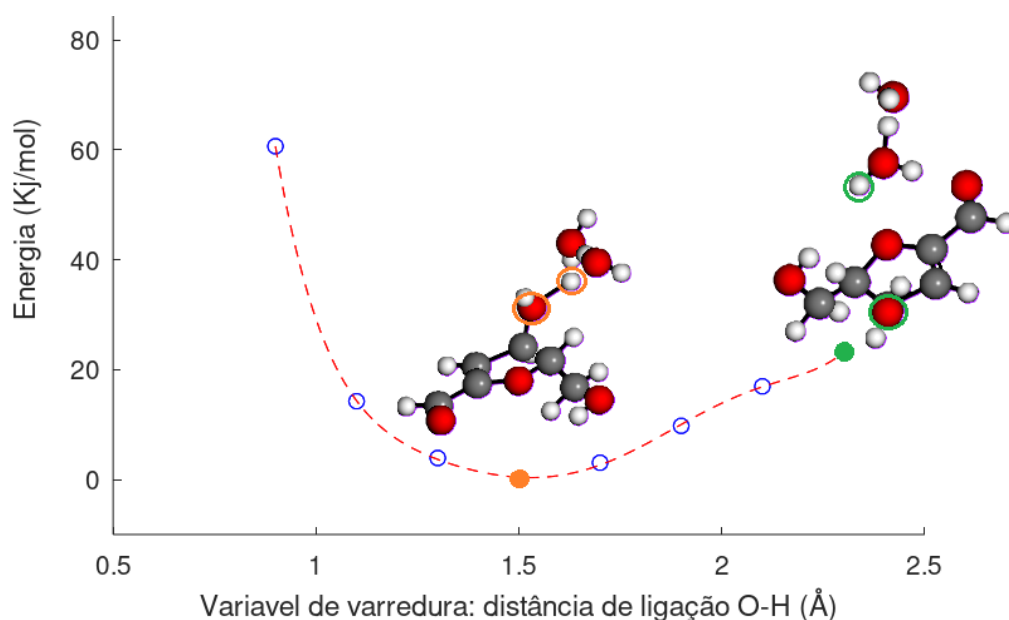


Figura 70. Desidratação do 2º intermediário em meio aquoso: protonação. Resultados obtidos aplicando a metodologia de Janik *et al* (solvatação por água em multiescala: solvente explícito para interações pontuais e *continuum* polarizável para interações deslocalizadas)⁷².

Fonte: Elaboração própria.

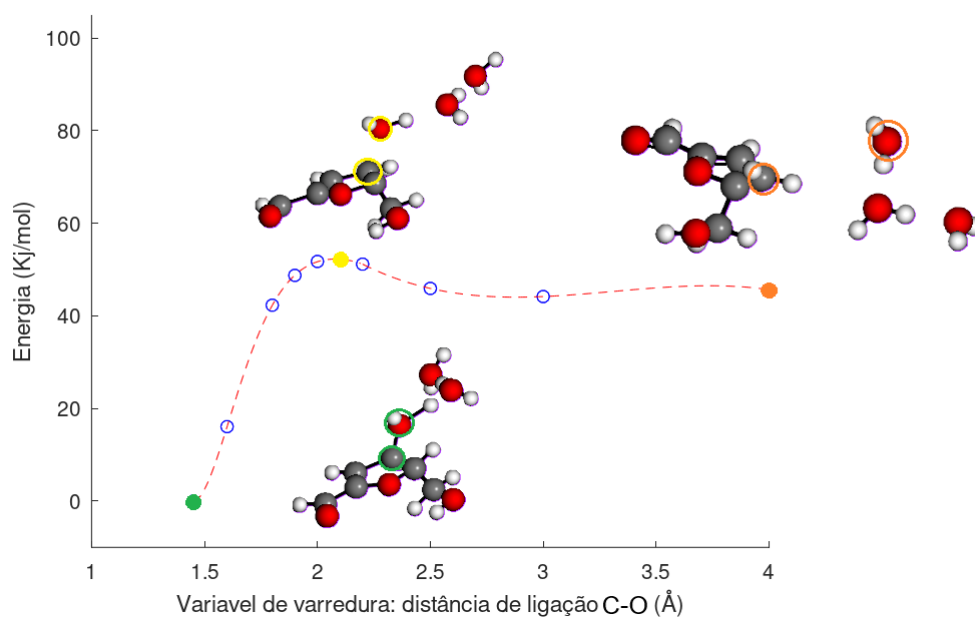


Figura 71. Desidratação do 2º intermediário em meio aquoso: formação de carbocátion. Resultados obtidos aplicando a metodologia de Janik *et al*⁷².

Fonte: Elaboração própria.

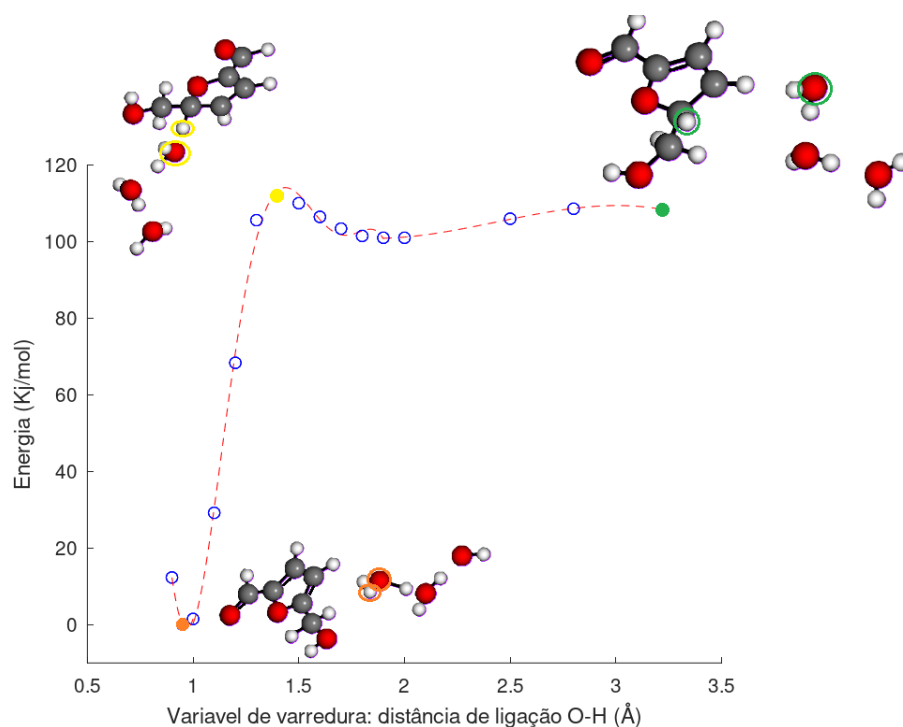


Figura 72. Desidratação do 2º intermediário em água: abstração de hidrogênio. Resultados obtidos aplicando a metodologia de Janik *et al*⁷².

Fonte: Elaboração própria.

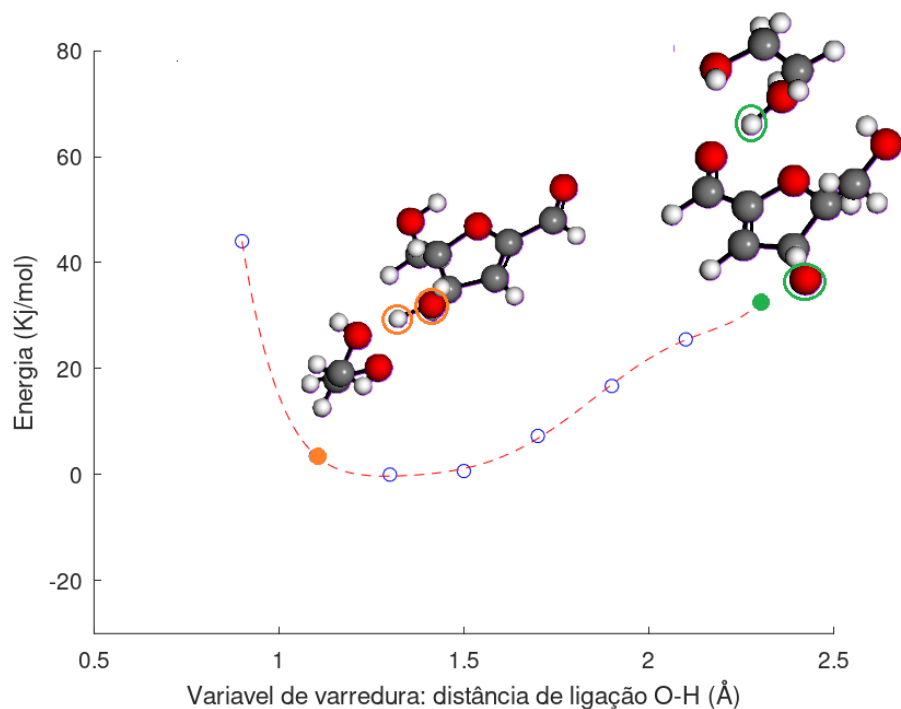


Figura 73. Desidratação do 2º intermediário em etilenoglicol: protonação. Resultados obtidos adaptando metodologia de Janik *et al*⁷² para o solvente etilenoglicol a partir dos resultados de Ikuta *et al*⁷³.

Fonte: Elaboração própria.

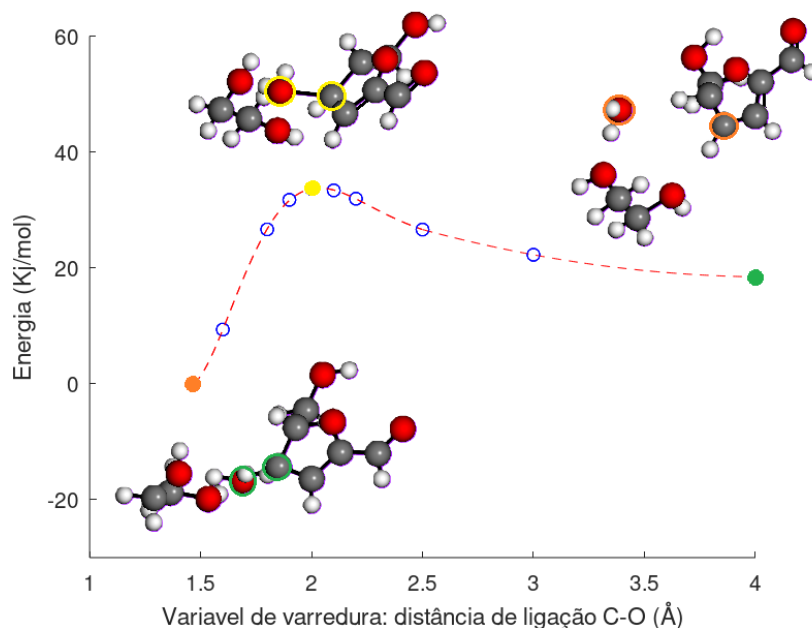


Figura 74. Desidratação do 2º intermediário em etilenoglicol: formação de carbocátion. Resultados obtidos adaptando metodologia de Janik *et al*⁷² para o solvente etilenoglicol a partir dos resultados de Ikuta *et al*⁷³.

Fonte: Elaboração própria.

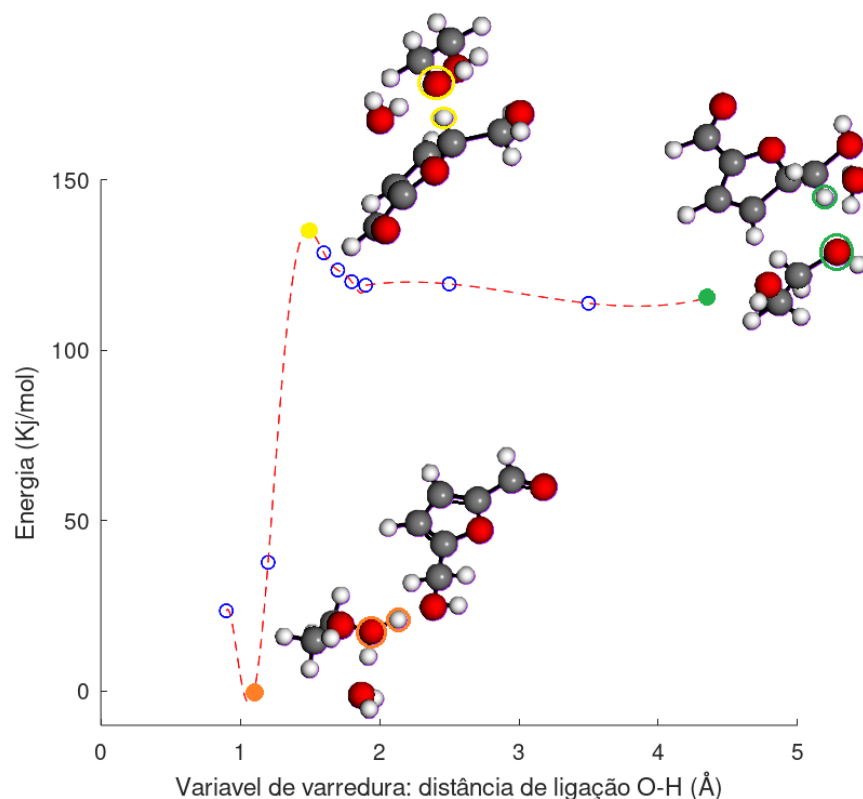


Figura 75. Desidratação do 2º intermediário em etilenoglicol: abstração de hidrogênio. Resultados obtidos adaptando metodologia de Janik *et al*⁷² para o solvente etilenoglicol a partir dos resultados de Ikuta *et al*⁷³.

Fonte: Elaboração própria.

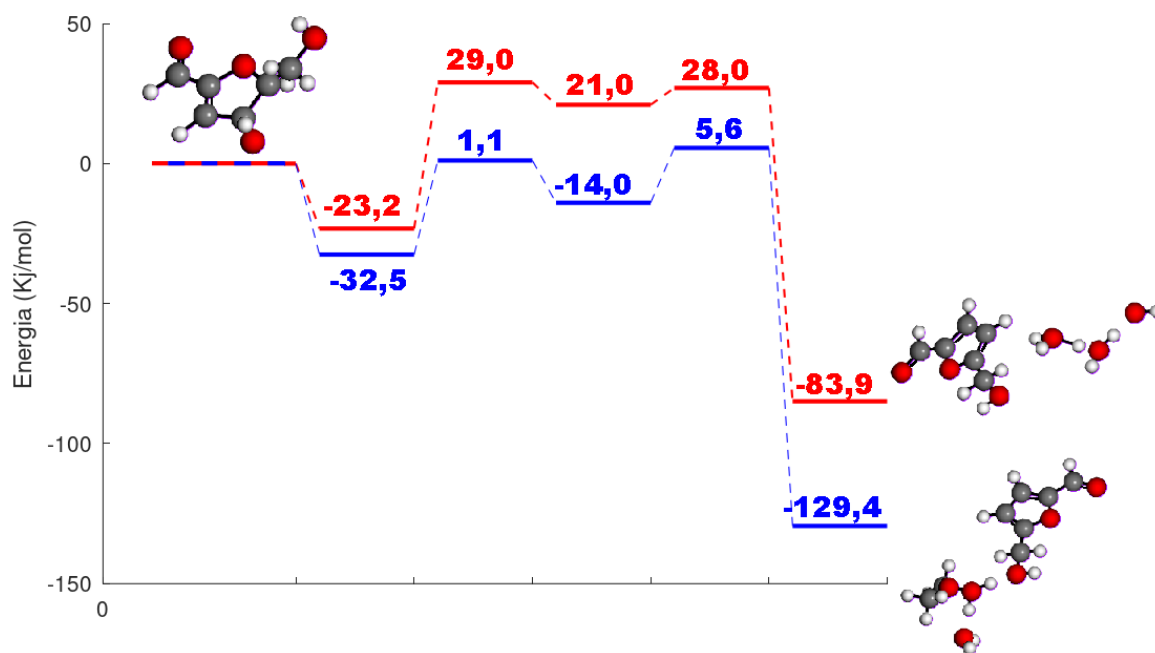


Figura 76. Diagrama de energia para a terceira desidratação da frutose. Solvatação multiescala pelo método CPCM e solvente explícito: água (—), etilenoglicol (—).
Fonte: Elaboração própria.

C6. RESULTADOS: TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE DEPENDENTE DO TEMPO

Cálculos de teoria do funcional de densidade dependente do tempo no nível B3LYP 6-311++g(d,p)/ TPSSh aug-cc-pVTZ foram utilizados para se estimar os estados excitados do 5-hidroximetilfurfural e assim construir os espectros de absorção no UV/Vis em meio aquoso, cujo objetivo foi encontrar uma metodologia capaz de obter espectros com precisão satisfatória para assim a utilizar na previsão dos espectros de derivados do 5-HMF a serem investigados.

A **figura 77** apresenta os resultados para o cálculo de partida, que consistiu no *TDDFT* com 25 raízes para o 5-HMF utilizando o funcional TPSSh e a base de funções aug-cc-pVTZ, além do tratamento do solvente pelo modelo *CPCM*, ao passo que as posições dos núcleos atômicos utilizadas como dados de entrada foram obtidas através da otimização de geometria por *DFT* utilizando o funcional B3LYP, a base de funções 6-311++G(d,p) e o mesmo tratamento para o solvente. Como pode ser observado, o espectro obtido apresenta os dois sinais característicos apontados pela literatura, mas com desvios significativos em termos de comprimento de onda, aproximadamente 19,4 e 8,4 nm em módulo para o maior para o menor sinal em termos de absortividade molar. Além disso, a razão entre as forças do oscilador dos dois sinais é de mais de aproximadamente 11 vezes, grandeza proporcional às absortividades molares, um desvio elevado para a literatura (da ordem de 5 vezes)⁷¹. Por outro lado, os estados excitados corresponderam, cada um, a uma única transição com contribuição majoritária (**figura 78**).

De maneira a melhorar os resultados, a primeira variação adotada foi a inclusão de quatro moléculas de água como solvente explícito a fim de simular as interações intermoleculares pontuais, em adição ao modelo *CPCM*, que trata o solvente como um *continuum*. Desse modo, os módulos dos erros para os comprimentos de onda dos máximos de absorção diminuíram para 14,1 e 1 nm, observando agora que o sinal experimental em 284 nm se desdobrou em dois sinais, em 273,8 nm e 260,4 nm, e, portanto, o erro foi computado para a média ponderada desses sinais utilizando como peso as forças do oscilador. Para a razão entre as forças do oscilador, o resultado foi de 6,3 vezes, muito mais próximo da literatura (**figura 79**).

Mantendo o modelo de solvente explícito e aumentando para 50 raízes, o erro nos máximos mudaram para 10,0 e 3,6 nm e a razão entre os máximos foi para 7,1 vezes (**figura 80**). Isto é, o aumento do número de raízes melhorou a qualidade para o sinal principal, mas diminuiu para o segundo sinal. O aumento para 100 raízes não surtiu mudanças perceptíveis em relação. Por fim, o aumento para 6 moléculas de solvente explícito, mantendo 50 raízes resultou em um erro de 7,7 e 2,4 nm, ao passo que a razão entre os máximos voltou para 6,3. Atualmente, estão em andamento a variação do funcional de densidade, o aumento de moléculas de solvente explícitas, dentre outras variáveis.

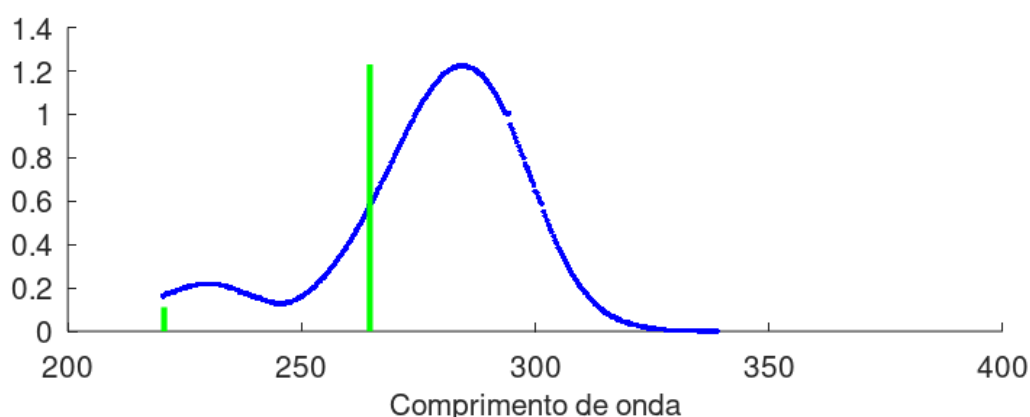


Figura 77. Espectro de absorção no UV/Vis experimental do 5-HMF (—) e sinais previstos por TDDFT com tratamento do solvente água apenas como *continuum* (|).

Fonte: Composição do autor, espectro experimental vetorizado de Hudz *et al*⁷¹.

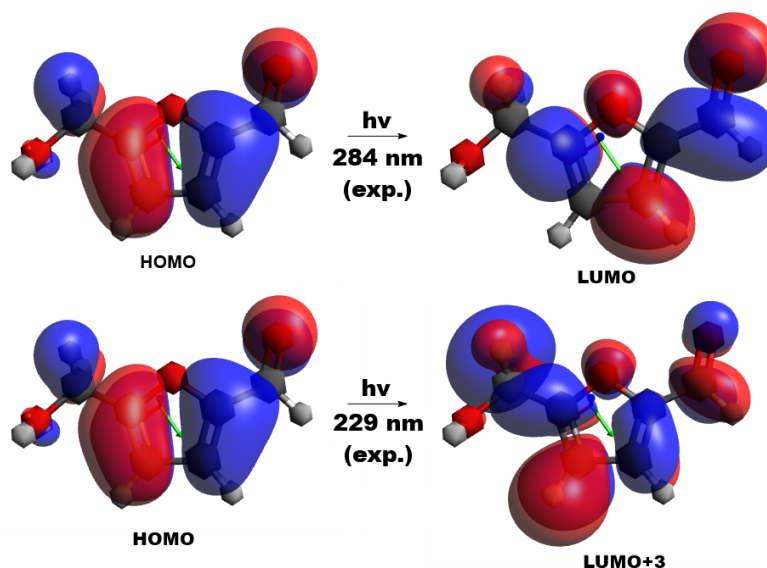


Figura 78. Transições eletrônicas majoritárias (>81%) para os estados excitados encontrados por TDDFT em nível B3LYP 6-311++G(d,p)/ TPSSh auc-cc-pVTZ. Em meio aquoso, tratado como um *continuum*.

Fonte: Elaboração própria.

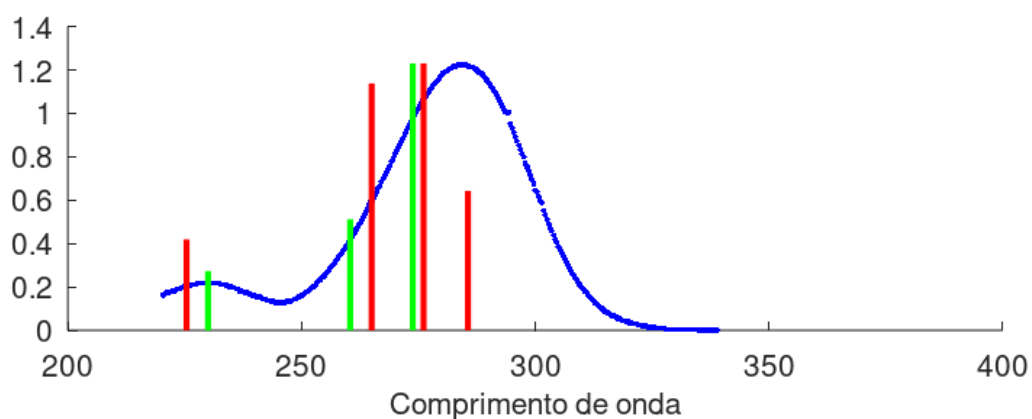


Figura 79. Espectro de UV/Vis experimental do 5-HMF (—) e previsão por TDDFT com tratamento misto da solvatação em água como 4 moléculas explícitas e *continuum* com 25 (|) e 50 raízes (|).

Fonte: Composição do autor, espectro experimental vetorizado de Hudz *et al*⁷¹.

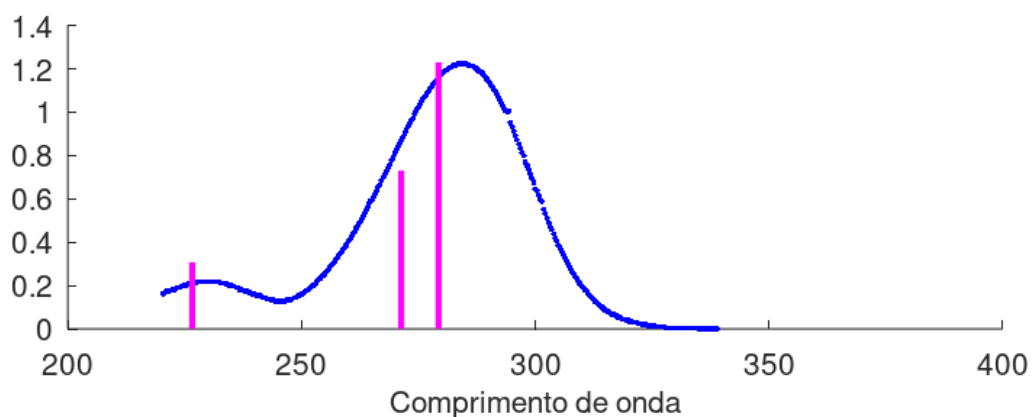


Figura 80. Espectro de UV/Vis experimental do 5-HMF (—) e previsão por TDDFT (50 estados excitados) com tratamento misto da solvatação em água como 6 moléculas explícitas e *continuum* (|).

Fonte: Composição do autor, espectro experimental vetorizado de Hudz *et al*⁷¹.

C7. CONCLUSÕES

O presente apêndice abordou o estudo paralelo originado pelas observações experimentais da conversão da frutose em potenciais derivados do 5-hidroximetilfurfural. Primeiramente, a reação de tripla desidratação da frutose levando ao 5-HMF foi simulada segundo um modelo de eliminações unimoleculares (E_1), corroborada por relatos da literatura. Foi realizada a comparação das reações em água e etilenoglicol, no qual se observou que o mecanismo em etilenoglicol apresenta um número maior de barreiras energéticas, mas menores do que em água (**tabela 4**).

Tabela 4. Barreiras energéticas teóricas para as reações de desidratação da frutose no nível B3LYP/6-311++G(d,p) em função do solvente.

Reação	Barreiras energéticas em água (>15 KJ/mol)		Barreiras energéticas em etilenoglicol (>15 KJ/mol)	
	E_a (KJ/mol)		E_a (KJ/mol)	
1ª desidratação	57,7	71,7	18,2	68,6
2ª desidratação	42,3		20,4	20,3
3ª desidratação	52,2		33,6	19,6

Posteriormente um estudo dos estados excitados por *TDDFT* do 5-HMF em água foi realizado, e foi possível observar que a inclusão de moléculas explícitas do solvente tornou a previsão satisfatória a partir do nível de otimização de geometria B3LYP/6-311++G(d,p) e dos estados excitados em aug-cc-pVTZ, uma metodologia pouco dispendiosa, tendo em vista que o computador utilizado foi um notebook convencional dotado de um único processador da 10ª geração da linha Core i5™. Estudos não abordados nesse apêndice deram conta da observação que o aumento da base de funções na etapa de otimização de geometria, até o presente momento, não foi responsável por melhoras significativas na previsão dos espectros de absorção.

Como perspectivas, pretende-se continuar a investigação de um método apurado de previsão do espectro de absorção, a fim de se comparar os espectros dos derivados do 5-HMF com dados experimentais. Além disso, os processos de transformação posteriores do 5-HMF serão investigados.

APÊNDICE D: CURVAS DE CALIBRAÇÃO DA RODAMINA B

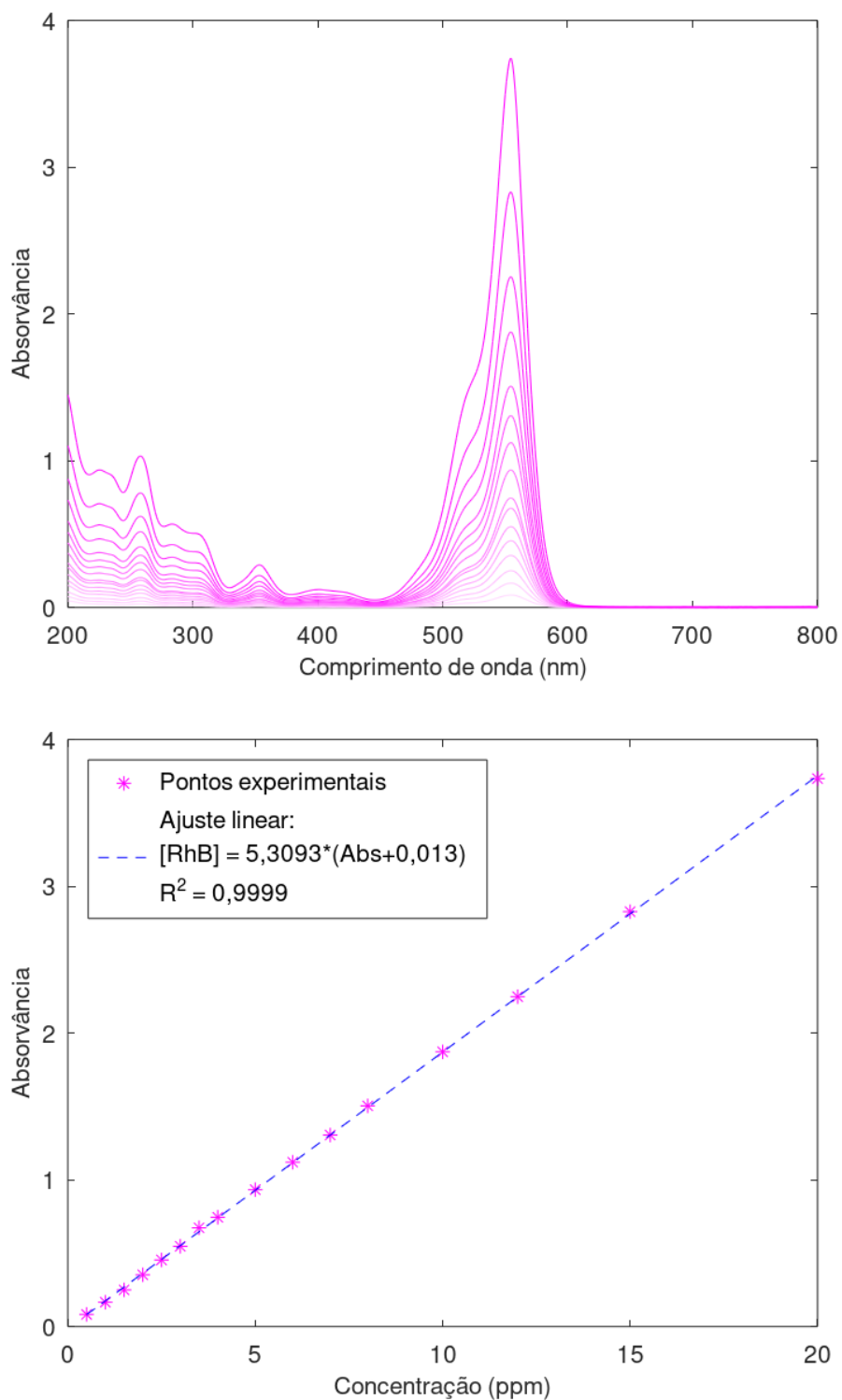


Figura 81. Espectros de absorção no UV/Vis da Rodamina B em solução aquosa e curva de calibração.

Fonte: Elaboração própria.

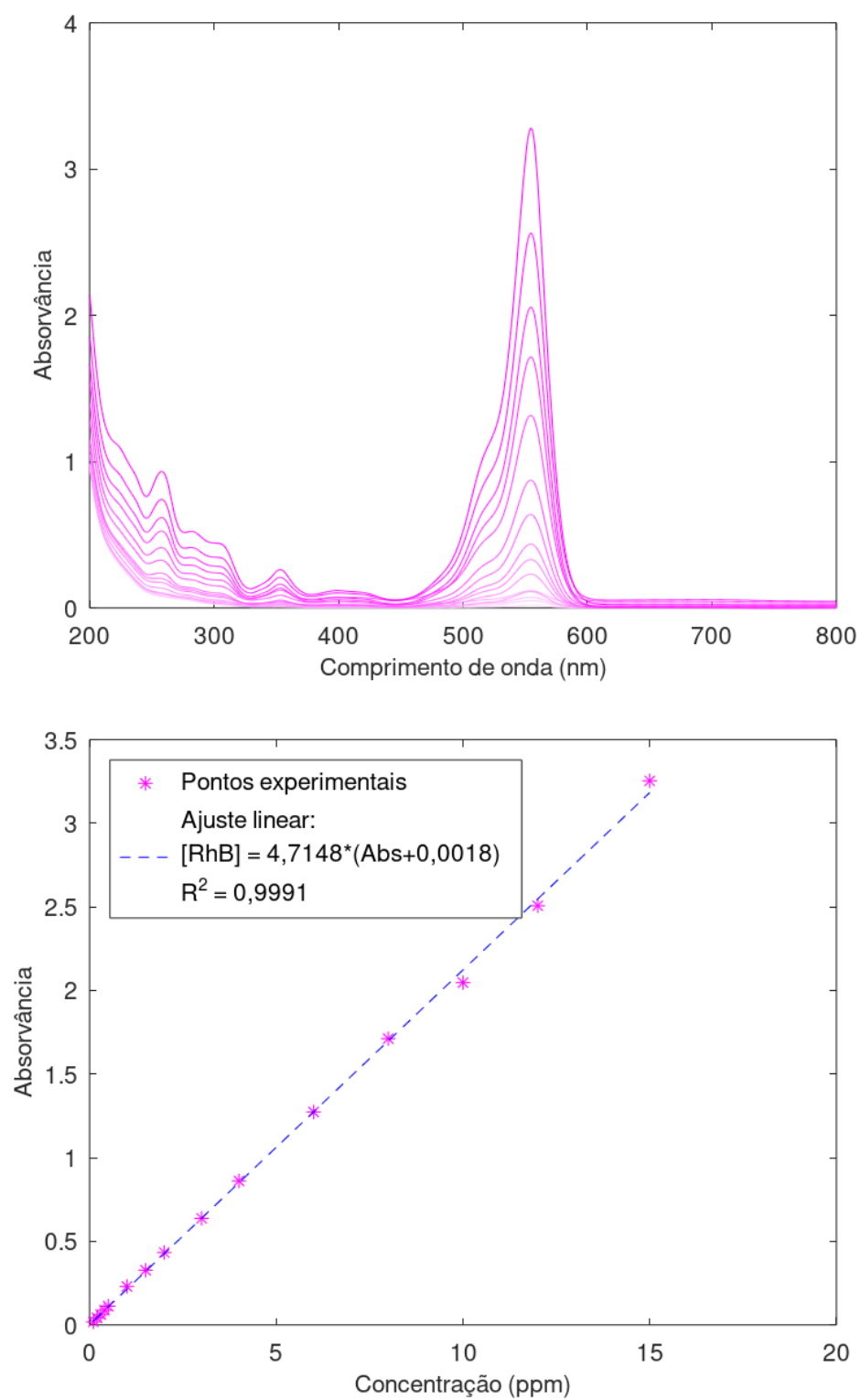


Figura 82. Espectros de absorção no UV/Vis da Rodamina B em solução de etanol/água 1:1 (v/v) e curva de calibração.
Fonte: Elaboração própria.

Nota: os espectros de absorção em solução aquosa foram obtidos nas concentrações de rodamina B de 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 5; 6; 7; 8; 10; 12; 15; 20 ppm, totalizando 16 pontos entre 0,5 e 20 ppm. Os espectros em solução de água/etanol 1:1 (v/v) foram obtidos nas concentrações de 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 1; 1,5; 2; 3; 4; 6; 8; 10; 12; 15, totalizando 15 pontos entre 0,1 e 15 ppm. Os valores de absorvância utilizados para curva de calibração foram aqueles correspondentes ao comprimento de onda de 554 nm.