

**ATIVIDADE CATALÍTICA DE COMPLEXOS DE NIÓBIO NA HIDRÓLISE DE
UM ÉSTER DE FOSFATO**

Gabriela Guimarães Travassos (gabitravas@gmail.com)

Eduardo Hillmann Wanderlind (ewanderlind@ufrj.br)

Materiais baseados em nióbio têm sido utilizados como catalisadores em várias reações devido à sua capacidade de coordenação com diferentes substratos. Esse nicho de aplicações é particularmente interessante para o Brasil, considerando que o país e o Canadá possuem juntos mais de 98% das reservas de nióbio do mundo [1]. A Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) comercializa diferentes materiais de nióbio, além de outros compostos como o oxalato amoniaco de nióbio (ANO), o qual tem sido reportado recentemente como um bom catalisador homogêneo [2,3]. Uma aplicação ainda não relatada de materiais de nióbio refere-se ao uso destes como catalisadores para reações de degradação de compostos organofosforados, que possuem emprego, por exemplo, como defensivos agrícolas, plastificantes e armas químicas [4]. Nesse sentido, tais materiais poderiam ser utilizados para a destoxificação catalítica desses compostos, visando a segurança química e situações necessárias de remediação ambiental. Assim, este trabalho teve como objetivo encontrar novas aplicações para compostos de nióbio já existentes no mercado. Mais especificamente, buscou-se avaliar o ANO como catalisador homogêneo para a hidrólise de ésteres de fosfato, utilizando como substrato inicial o monoéster p-nitrofenil fosfato (pNPP), cuja hidrólise leva à formação de p-nitrofenol e fosfato

inorgânico. O pNPP foi escolhido como primeiro substrato nesse estudo por encontrar-se na forma dianiônica em meio aquoso em valores de pH perto da neutralidade, de tal forma que se espera a complexação favorável entre o substrato e espécies de Nb(V). Além disso, em valores de pH gradualmente menores, pode-se buscar avaliar a possível complexação das espécies monoaniônica e neutra do substrato, o que auxiliará na previsão dos resultados esperados para sistemas contendo outros organofosforados representativos, com diferentes empregos, que se apresentem carregados ou neutros.

A interação entre o ANO e pNPP foi inicialmente avaliada através de titulações espectrofotométricas na faixa de temperatura de 25 a 55 °C. Observou-se que a adição de quantidades crescentes de ANO a soluções de pNPP resulta em deslocamentos no espectro UV/Vis do substrato, evidenciando processos rápidos de troca de ligante e a complexação entre o metal e o substrato. Considerando as concentrações utilizadas (na faixa de 0,1 a 1,0 mM), os resultados sugerem a formação de complexos com estequiometria 1:2 e 1:1 (metal:ligante) dependendo das condições experimentais.

O monitoramento cinético da hidrólise do pNPP por espectrofotometria UV/Vis após a complexação com ANO permitiu avaliar os valores de velocidade inicial (V_i) em função da concentração de ANO. Observou-se que os valores de V_i aumentam com [ANO], consistente com a formação de complexos entre pNPP e ANO, alcançando um máximo a partir do qual os valores de V_i diminuem e alcançam um patamar. Assim, observa-se que os complexos de estequiometria 1:2 e 1:1 (metal:ligante) possuem reatividades diferentes, mesmo considerando a correção estatística para o número de grupos de saída no complexo de estequiometria 1:2 (metal:ligante), sendo que em ambos os casos a hidrólise de pNPP é acelerada em relação à hidrólise do substrato puro em mesmas condições experimentais. As próximas etapas incluem detalhar a caracterização dos complexos por outras técnicas experimentais e expandir o escopo da reação para di- e triésteres de fosfato.

1. Bruziquesi, C. G. O.; Balena, J. G.; Pereira, M. C. et al. *Quim. Nova*, 2019, 42, 1184.
2. Papulovskiy, E.; Kirik, S. D.; Khabibulin, D. F. et al. *Catalysis Today*, 2020, 354, 26.

3. Ebersol, C.; Rocha, N.; Penteado, F. et al. *Green Chemistry*, 2019, 21, 6154.
4. Carvalho, L. M.; Souza, N. R. D.; Wanderlind, E. H. *Chem. Comm.* 2025, 61, 391.

Palavras-chave: oxalato amoniacal de nióbio; catálise homogênea; éster de fosfato.