



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**ANDRÉ LUIS GADELHA PINHEIRO**

**ÓXIDOS TERNÁRIOS NANOESTRUTURADOS À BASE DE Ce E Fe APLICADOS  
À OXIDAÇÃO DO ETILBENZENO**

**FORTALEZA**

**2018**

**ANDRÉ LUIS GADELHA PINHEIRO**

**ÓXIDOS TERNÁRIOS NANOESTRUTURADOS À BASE DE Ce E Fe APLICADOS  
À OXIDAÇÃO DO ETILBENZENO**

Monografia apresentada à disciplina de Trabalho Final de Curso do Departamento de Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como parte dos pré-requisitos para obtenção do Título de Engenheiro Químico.

**Orientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Alcineia  
Conceição Oliveira

**FORTALEZA**

**2018**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

P718Ó Pinheiro, André Luis Gadelha.

Óxidos ternários nanoestruturados à base de Ce e Fe aplicados à oxidação do etilbenzeno / André Luis Gadelha Pinheiro. – 2018.

44 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Química, Fortaleza, 2018.

Orientação: Profa. Dra. Alcineia Conceição Oliveira.

1. Nanomoldagem. 2. Óxidos nanoestruturados. 3. Catálise. 4. Etilbenzeno. I. Título.

CDD 660

---

**ANDRÉ LUIS GADELHA PINHEIRO**

**ÓXIDOS TERNÁRIOS NANOESTRUTURADOS À BASE DE Ce E Fe APLICADOS  
À OXIDAÇÃO DO ETILBENZENO**

Monografia apresentada à disciplina de Trabalho Final de Curso do Departamento de Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como parte dos pré-requisitos para obtenção do Título de Engenheiro Químico.

Aprovado em: 17/05/2018.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Alcineia Conceição Oliveira  
Universidade Federal do Ceará – UFC  
Departamento de Química Analítica e Físico-Química

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar  
Universidade Federal do Ceará – UFC  
Departamento de Engenharia Química

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Márcia Gabriely Alves da Cruz  
Faculdade de Ciências e Tecnologia do Maranhão - FACEMA

Aos meus pais, Raimunda e Luiz.  
À minha irmã, Camila.

## AGRADECIMENTOS

À Deus, primeiramente.

Ao CNPq pelo incentivo financeiro.

À Universidade Federal do Ceará pela minha formação acadêmica e profissional.

Aos laboratórios PCL, CETENE e Central Analítica da UFC pela infraestrutura oferecida para a realização do trabalho.

À oficina da Física por ter solucionado diversos problemas técnicos.

À minha orientadora, Alcineia, por ter me aceito como parte integrante do grupo de pesquisa que coordena. Agradeço ainda pelos ensinamentos e pelo exemplo que se faz, tanto no âmbito profissional quanto no pessoal. Obrigado, de coração, pela paciência, dedicação, amizade e confiança depositada em mim e por me aceitar com todas as minhas peculiaridades.

À minha família, que esteve comigo durante toda a minha trajetória. Aos meus pais, Raimunda e Luiz, por todo o amor que me foi dedicado, por todas as lições que me foram passadas. Em especial, gostaria de agradecer a minha mãe, por ser tão presente na minha educação e por todo o cuidado que recebi ao longo da vida. À minha irmã, por ser minha cúmplice e minha melhor amiga. Aos meus avós, Lindaura (*in memorian*), Francisco (*in memorian*), Olinda (*in memorian*), Faustino e Mundola, pelos ensinamentos e pela determinação de lutar por uma vida melhor que me foram passados. Obrigado às minhas tias, Lene e Lucilene, e aos meus primos, Henrique, Fatinha e Denise, pelo apoio e pela confiança que depositaram em mim. Sou muito grato por tê-los em minha vida. Obrigado ao meu cunhado, Vinicius, pelas inúmeras batalhas travadas nos jogos de vídeo game.

Agradeço a todos os professores que tive durante a vida, em especial aos professores Samyo, Estefânia e Ana Flávia, da Escola Patronato da Sagrada Família; Gonzaga, do Departamento de Integração Acadêmica e Tecnológica em Engenharia e Arquitetura da UFC; Cláudia, do Departamento de Biologia da UFC e aos professores Fabiano, Rílvia e Valderez do Departamento de Engenharia química da UFC.

Aos meus queridos amigos conquistados ao longo da graduação, Laís, Larissa, Mateus, Vitor, Vinícius, Viviane, Igor, Beatriz, Deborah, Desyka, Brenda, Emanuel, Amanda, Fernanda, Aline, Aislan, Gabriel, Santângela, Raíssa, Paula, Thainá, Ítalo,

Dinhassis, Amando, Camila, Sandy, Ingrid, Aldo, Caiuã e Deibyson, obrigado por terem sido tão presentes nessa importante etapa da nossa vida profissional, que não tem sido fácil, mas tem sido feliz por ter tido todos vocês ao meu lado, rindo, chorando e compartilhando experiências. Amo vocês.

Aos meus amigos do laboratório PCL, Davi, Santiago, Ana Paula, Clara, Igor, Gaby e Vítor, por fazerem do ambiente de trabalho um lugar tão agradável e acolhedor. Obrigado pelo aprendizado, pelas conversas e pelas aventuras que tivemos juntos.

Aos amigos que fiz durante o ensino médio na Escola Patronato Sagrada Família, Isabelly, Maysa, Maíra, Jéssy, Jeri, Jonathan, Andressa, Ivaniele e Thainá.

À Deborah Pantoja, pela amizade, cumplicidade, carinho, confiança, enfim, pelo amor que me é dado e que é recíproco. Obrigado por me ter me ajudado a passar por alguns dos momentos mais difíceis pelos quais eu já passei e por ter vivido comigo alguns dos momentos mais lindos da minha vida.

Ao Dan, por ter estado ao meu lado por tanto tempo, me dando força para seguir em frente, por ter me mostrado que independente das cicatrizes acumuladas ao longo da vida, eu sou alguém que merece ser amado e por todas as músicas que hoje compõem a trilha sonora da minha vida.

A todas as pessoas que, de alguma forma, contribuíram para que eu chegasse onde estou hoje e que acreditam que eu sou capaz de realizar os meus sonhos, muito obrigado.

“Nunca deixe que lhe digam que não vale a pena acreditar no sonho que se tem. Ou que seus planos nunca vão dar certo, ou que você nunca vai ser alguém (...) quem acredita sempre alcança!”

(Renato Russo)



## RESUMO

Óxidos ternários porosos do tipo CeFeMe (Me = Ni, Mn ou Co) foram obtidos por nanomoldagem utilizando-se esferas poliméricas como molde. Os sólidos obtidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura acoplada a energia dispersiva de espectroscopia de raios-X (MEV-EDS), difração de raios-X (DRX), medidas de adsorção-dessorção de nitrogênio, espectroscopia Raman e espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR). Os sólidos foram avaliados na produção de acetofenona, benzaldeído e ácido benzóico via oxidação do etilbenzeno com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , na presença de acetona. As análises de MEV sugeriram que a estratégia de replicação permitiu que os sólidos mantivessem as propriedades texturais, morfológicas, e estruturais do molde. As medidas de DRX indicaram que a estrutura de CeFeNi, CeFeMn e CeFeCo possuem baixa cristalinidade e elevadas propriedades texturais, devido as suas características nanoestruturadas. Os espectros Raman confirmaram a existência de fases como  $\text{CeO}_2$  (fluorita) e  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (espinélio) em todos os sólidos. Notavelmente, fases adicionais, tais como NiO,  $\text{MnO}_x$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , foram encontradas, respectivamente, em CeFeNi, CeFeMn e CeFeCo. As análises de EPR dos sólidos revelaram que os sítios  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  estavam presentes nos sólidos. Além disso, a estrutura do catalisador foi dependente da adição do promotor e as propriedades texturais foram relacionadas com a estrutura e morfologia dos sólidos. Desta forma, CeFe adicionado a Ni produziu a fase NiO com propriedades redox para converter cerca de 82% de etilbenzeno em acetofenona, benzaldeído e ácido benzóico com 30%, 22% e 17% de rendimento, respectivamente.

Palavras-chave: nanomoldagem, óxidos nanoestruturados, catálise, etilbenzeno.

## ABSTRACT

Porous ternary oxides type CeFeMe (Me = Ni, Mn or Co) were obtained by nanocasting using polymeric beads, as a mold. The solids were characterized by scanning electron microscopy coupled to energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS), X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption-desorption measurements, Raman spectroscopy and electron paramagnetic resonance (EPR). The solids were evaluated for the production of acetophenone, benzaldehyde and benzoic acid, via the ethylbenzene oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the presence of acetone. SEM analyses suggested that the replication strategy allowed the solids to retain the textural, morphological and structural properties of the mold. XRD measurements indicated that the structure of CeFeMn, CeFeNi and CeFeCo have low crystallinity and high textural properties due to their nanostructured features. Raman spectra confirmed the existence of phases such as CeO<sub>2</sub> (fluorite) e  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (spinel) in all solids. Notably, additional phases such as NiO, MnO<sub>x</sub> and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> were found in CeFeNi, CeFeMn and CeFeCo, respectively. EPR analysis of the solids revealed that Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> sites were present in the solids. Moreover, the structure of the catalysts was highly dependent on the promotor addition, and the textural properties were related to the structure and morphology of the solids. Thus, CeFe added to Ni produced NiO phase with redox ability to convert about 82% of ethylbenzene into acetophenone, benzaldehyde and benzoic acid, with 30%, 22% e 17% of yield, respectively.

Keywords: Nanocasting, nanostructured oxides, catalysis, ethylbenzene.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Me	Metal
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de hidrogênio
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	Nitrato de cério amoniacal
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	Nitrato de ferro
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Nitrato de níquel
Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Nitrato de manganês
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Nitrato de cobalto
MEV-EDS	Microscopia eletrônica de varredura acoplada a energia dispersiva de espectroscopia de raios-X
DRX	Difração de raios-X
CeO <sub>2</sub>	Óxido de cério
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Magnetita
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hematita
γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Maghemita
NiO	Óxido de níquel
MnO <sub>x</sub>	Óxido de manganês não estequiométrico
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cobaltita
EPR	Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica
θ	Ângulo de difração
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
NiO	Óxido de níquel
CeO <sup>2</sup>	Óxido de cério
Φ	Diâmetro de poro
<i>D<sub>hkl</sub></i>	Diâmetro médio das partículas;
K	Constante referente ao formato das partículas;
λ	Comprimento de onda da radiação eletromagnética;
θ	Ângulo de difração;
β	Largura da metade da altura do pico de difração

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática da reação de oxidação seletiva do etilbenzeno. ....	17
Figura 2 - Representação esquemática das rotas da nanomoldagem para o preparo de nanoestruturas e nanopartículas. ....	20
Figura 3 - Micrografia da Resina XAD-16. ....	22
Figura 4 - Representação esquemática do método de síntese empregado na obtenção dos catalisadores. ....	23
Figura 5 - Sistema catalítico da oxidação seletiva do etilbenzeno. ....	25
Figura 6 - Micrografias das amostras: (a) CeFeNi; (b) CeFeMn e (c) CeFeCo, subíndices 1 e 2, baixa e alta magnificação, respectivamente. ....	27
Figura 7 - Difratogramas de raios-X dos sólidos obtidos. ....	28
Figura 8 - Espectros Raman das amostras estudadas. ....	30
Figura 9 - Espectros de EPR das amostras: (a) CeFeNi, (b) CeFeMn e (c) CeFeCo. ....	31
Figura 10 - Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio. ....	32
Figura 11 - Curvas de distribuição de poros dos sólidos. ....	33
Figura 12 - Resultados de conversão catalítica em função do tempo das amostras na oxidação do etilbenzeno, na presença de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	35

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Distribuição das espécies presentes na superfície dos catalisadores.....	26
Tabela 2 - Propriedades texturais dos sólidos estudados .....	34
Tabela 3 - Seletividade aos produtos da reação de oxidação do etilbenzeno na presença de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	36

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. OBJETIVOS.....	16
2.1. Geral .....	16
2.2. Específicos.....	16
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	17
3.1. Oxidação Seletiva do Etilbenzeno.....	17
3.2. Agentes Oxidantes na Reação de Oxidação do Etilbenzeno .....	18
3.3. Catalisadores Empregados na Oxidação do Etilbenzeno .....	19
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	22
4.1. Síntese dos sólidos .....	22
4.2. Caracterização .....	23
4.3. Avaliação catalítica na reação de oxidação seletiva do etilbenzeno .....	24
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	26
5.1. Morfologia e composição através de MEV-EDS .....	26
5.2. Propriedades estruturais por DRX, espectroscopia Raman e EPR.....	28
5.3. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio .....	32
5.4. Oxidação do etilbenzeno na presença de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	34
6. CONCLUSÕES.....	37
7. PERSPECTIVAS .....	38
8. TRABALHOS GERADOS .....	39
REFERÊNCIAS.....	40

## 1. INTRODUÇÃO

A reação catalítica de oxidação do etilbenzeno resulta na formação de produtos como acetofenona, benzaldeído e ácido benzóico. A acetofenona é geralmente o produto majoritário desta reação, sendo um importante intermediário químico na produção de medicamentos, resinas, perfumes. O benzaldeído encontra aplicação na indústria alimentícia e de cosméticos, como flavorizante enquanto que o ácido benzóico é precursor de vários intermediários químicos para a indústria alimentícia e farmacêutica.

Diversos catalisadores foram empregados nas reações de oxidação de hidrocarbonetos, tais como óxidos inorgânicos, zeólitas, peneiras moleculares, óxidos de espinélio, catalisadores suportados, dentre outros. Dentre os materiais utilizados como precursores para esses catalisadores, estão, principalmente, os metais de transição, em particular, os compostos à base de ferro. No entanto, estes materiais desativam devido à lixiviação dos sítios ativos, nas reações conduzidas em fase líquida, além de ocorrer degradação física dos materiais.

Os catalisadores heterogêneos à base de ferro são amplamente empregados nas reações de oxidação de hidrocarbonetos na presença de agentes oxidantes, tais como peróxido de t-butila,  $O_2$ ,  $KMnO_4$  e  $H_2O_2$ . O uso do peróxido de hidrogênio tem sido bastante estudado, por ser ambientalmente benigno e gerar subprodutos limpos, a partir da sua decomposição. Outro fator seria a inexistência de operações adicionais de separação e purificação dos produtos, por catálise heterogênea, diminuindo-se os custos do processo de oxidação.

Dentro deste contexto, catalisadores à base de CeFe contendo promotores como Ni, Mn ou Co foram caracterizados quanto as suas propriedades morfológicas, estruturais e texturais e foram aplicados na oxidação do etilbenzeno. Neste trabalho também foi analisado o papel dos íons  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  em promover um processo de oxidação por via redox, com elevada seletividade aos produtos da reação.

Portanto, este trabalho visa sintetizar óxidos ternários nanoestruturados à base de CeFe obtidos pela rota de nanomoldagem e aplicá-los na reação de oxidação do etilbenzeno. A técnica de nanomoldagem consiste na incorporação de precursores no interior dos poros de um molde poroso, a fim de se obter outros sólidos com propriedades físico-químicas controladas, oriundas do molde que lhe deu origem. Tais

características estruturais, somadas às propriedades eletrônicas do Fe, podem resultar em materiais eficazes e que favorecem a produção de benzaldeído, acetofenona e ácido benzoico. Os estudos foram realizados em condições brandas de temperatura e com composição fixa.



## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Geral

- Avaliar o desempenho catalítico de óxidos ternários à base de CeFe, contendo promotores (Ni, Mn e Co), na reação de oxidação do etilbenzeno.

### 2.2. Específicos

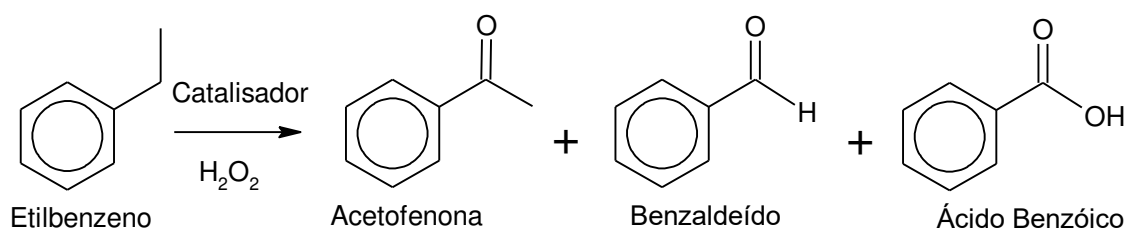
- Sintetizar óxidos ternários a partir da técnica de nanomoldagem;
- Analisar as propriedades físico-químicas dos sólidos sintetizados, por técnicas de caracterização apropriadas;
- Comparar o desempenho catalítico dos óxidos ternários na reação de oxidação do etilbenzeno em condições brandas de temperatura e com composição fixa.

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1. Oxidação Seletiva do Etilbenzeno

A oxidação do etilbenzeno, na presença de um agente oxidante, resulta na formação de produtos como acetofenona, benzaldeído e ácido benzóico (Figura 1). Acetofenona é, geralmente, o produto majoritário desta reação (HABIBI, 2013; LI, 2014; LIU, 2016; QIU, 2016), configurando-se um importante intermediário na produção de medicamentos, resinas, perfumes. O benzaldeído é a segunda molécula aromática mais importante na indústria alimentícia e de cosméticos (PATEL, 2012) nas quais é aplicado como aromatizante e flavorizante.

**Figura 1 - Representação esquemática da reação de oxidação seletiva do etilbenzeno.**



Fonte: Autor.

O benzaldeído é comercialmente produzido como subproduto da oxidação do tolueno para produção de ácido benzóico (XUE, 2007). A oxidação seletiva do etilbenzeno para produção de benzaldeído é de grande interesse para a indústria, devido ao impacto nos setores de transformação, decorrente do valor agregado dos produtos formados. No entanto, essa reação apresenta diversos subprodutos oriundos da clivagem de ligações carbono-carbono e formação de ligações carbono-oxigênio, que diminuem a eficácia do processo.

Por esse motivo, diversas melhorias foram adotadas, tanto no processo quanto na formulação do catalisador. Em relação ao processo, medidas como o uso de reatores em batelada (Parr) evita as perdas por volatilização do agente oxidante empregado na reação. Adicionalmente, a otimização das condições de reação, tais como temperatura, razão molar dos reagentes e quantidade de catalisador influenciaram diretamente na eficiência do processo (NETO, 2015).

No que se refere aos catalisadores, os sólidos heterogêneos são preferíveis aos líquidos homogêneos em virtude dos problemas associados ao descarte, no final do processo. A corrosão do reator, bem como os elevados custos do processo decorrentes da adição de várias operações unitárias para a recuperação do catalisador também corroboraram para a substituição dos catalisadores homogêneos pelos heterogêneos (DESAI, 2016).

### **3.2. Agentes Oxidantes na Reação de Oxidação do Etilbenzeno**

Os oxidantes fortes, utilizados em reações de oxidação (ALI, 2014; PATEL, 2012), tais como peróxido de t-butila e  $\text{KMnO}_4$ , devem ser evitados em virtude do risco ambiental proporcionado (PARDESHI, 2011). Esse fato, associado à tendência de diminuição da seletividade aos produtos desejados provocada por reações consecutivas, propicia a substituição desses oxidantes por outros mais rentáveis. A fim de tornar essa reação mais eficiente e utilizar agentes oxidantes econômica e ambientalmente viáveis, tem-se estudado o uso oxigênio molecular ou peróxido de hidrogênio em substituição aos anteriormente citados (LI, 2014; QIU, 2016).

Ainda que haja grande interesse no uso de oxigênio molecular ( $\text{O}_2$ ) tendo em vista sua abundância na natureza e por ser um forte agente oxidante, a reação demandaria pressão superior à atmosférica, além de altas temperaturas (CHEN, 2015; LIU, 2014; QIU, 2016). O oxigênio singlete ( $\text{O}_2^-$ ) é gerado a partir do oxigênio molecular, sendo necessárias condições reacionais drásticas para ser obtido, de modo que possa atuar na oxidação de hidrocarbonetos, em meio líquido.

O peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) tem sido amplamente estudado como oxidante para a reação de oxidação seletiva de hidrocarbonetos, dada a facilidade de obtenção e manuseio. Além disso, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  é um forte oxidante e pode proporcionar excelentes conversão e seletividade aos principais produtos da reação (NETO, 2015; PARDESHI, 2010, 2011; WANG, 2015).

Adicionalmente, a utilização de  $\text{H}_2\text{O}_2$  demanda menos energia para a formação da espécie oxidante  $\text{OH}^-$ , possibilitando a ocorrência da reação em temperaturas brandas e em pressão ambiente em meio líquido (NETO, 2015; PARDESHI, 2010). Portanto, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  vem se configurando a melhor opção de agente oxidante para as reações de oxidação de hidrocarbonetos.

### 3.3. Catalisadores Empregados na Oxidação do Etilbenzeno

Um catalisador heterogêneo sólido pode ser dividido em três principais constituintes: sítios ativos, suporte e promotores. Os sítios ativos são os pontos no catalisador onde ocorre a quimissorção de um ou mais reagentes e onde ocorre a catálise. O suporte consiste em um material de baixa atividade catalítica na qual os sítios ativos estão dispersos, sendo o responsável por proporcionar estabilidade estrutural ao catalisador. Os promotores são, geralmente, metais capazes de aumentar a eficiência do catalisador, através do aumento das propriedades texturais, estruturais e/ou eletrônicas, apesar de não apresentarem atividade catalítica quando isolados (FOGLER, 2009).

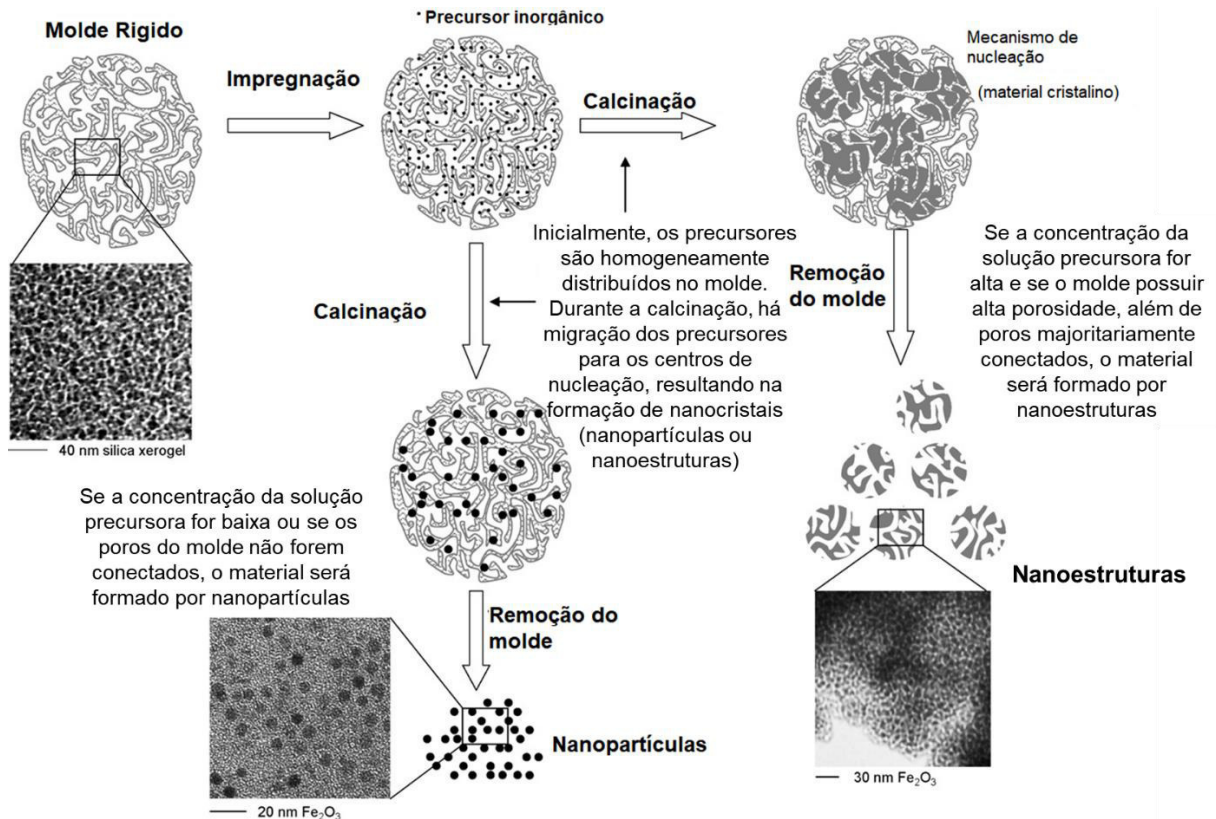
Recentemente, catalisadores heterogêneos sólidos nanoestruturados têm sido amplamente estudados por apresentarem maior eficiência que aqueles produzidos em maior escala. As peculiaridades dos materiais nanoestruturados, tais como a sua elevada área superficial e relativa estabilidade estrutural, torna-os atrativos em catálise ácido-base e redox (LIU, 2016; PARDESHI, 2010, 2011). Esse fato é atribuído à maior acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos, devido às elevadas propriedades texturais, como área superficial, diâmetro e volume de poros.

O uso de catalisadores heterogêneos se mostra mais vantajoso quando comparado à utilização de catalisadores homogêneos, em razão da facilidade de separação durante o processo reacional, o que possibilita o reaproveitamento desses catalisadores. Outra vantagem importante no uso de catalisadores heterogêneos é a redução dos subprodutos indesejáveis que, geralmente, são formados quando se utiliza catalisadores homogêneos (GUIN, 2005; MONJEZI, 2014; VALAND, 2013).

Os catalisadores heterogêneos nanoestruturados podem ser obtidos através de técnicas como nanomoldagem, do citrato precursor, sol-gel, de co-precipitação e o tratamento hidrotérmal (GOBERNA-FERRÓN, 2012; MARQUES, 2011; NETO, 2015; PARDESHI, 2010, 2011; TYAGI, 2011; VALDÉS-SOLÍS, 2006). Especificamente, no caso da nanomoldagem, a técnica consiste na infiltração de precursores inorgânicos em um molde poroso (sílica, carbono, peneiras moleculares e etc.), seguida da remoção do molde por tratamento ácido ou calcinação (Figura 2). Ao fim da síntese, o material que é formado é uma réplica inversa do molde que o deu origem,

apresentando as características do molde (MARQUES, 2011; VALDÉS-SOLÍS, 2006). Esse processo de síntese pode ser representado por:

**Figura 2 - Representação esquemática das rotas da nanomoldagem para o preparo de nanoestruturas e nanopartículas.**



Em um outro contexto, os metais de transição, bem como seus óxidos, são extensivamente utilizados como precursores para síntese de catalisadores. Em particular, catalisadores contendo óxido de ferro têm sido estudados na oxidação de hidrocarbonetos, dado o seu caráter ambientalmente benigno e se mostrarem efetivos para tal reação (GUIN, 2005; PARDESHI, 2010, 2011). No entanto, dependendo do promotor aplicado, alguns desses catalisadores podem apresentar baixa estabilidade, na presença de alguns solventes, podendo ocorrer transformações estruturais durante a reação (GUIN, 2005; NETO, 2015).

Por este motivo, os promotores aplicados aos catalisadores à base de óxido de ferro são, como via de regra, metais de transição ou do grupo II. Por exemplo, óxidos de Ca, Mg, Ni, Zn, Co, Sr, Ce ou Mn são aplicados como promotores a catalisadores

do tipo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , a fim de melhorar suas propriedades estruturais e texturais durante as reações de oxidação.

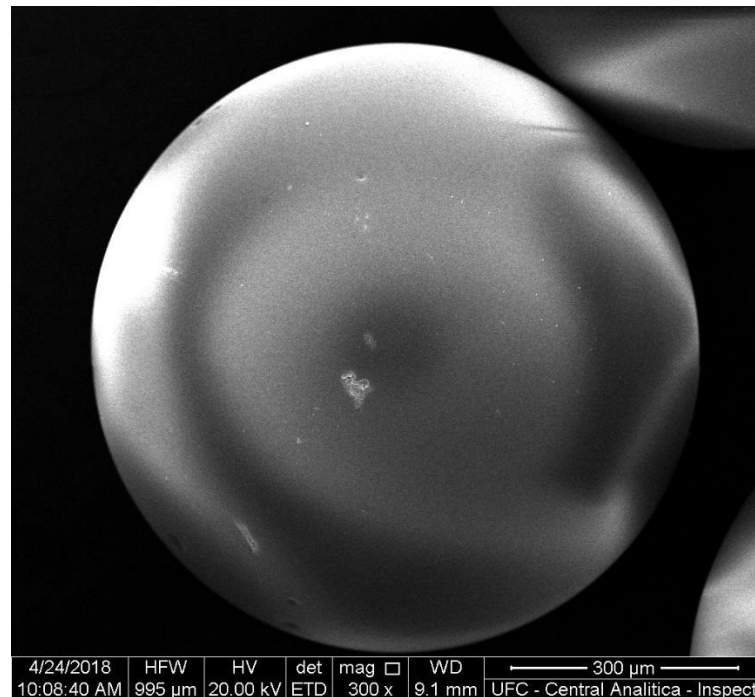
Porém, o problema da desativação por diminuição das propriedades texturais e transformação de fase após a reação ainda persiste (NETO, 2015; PARDESHI, 2011). Portanto, neste trabalho, os catalisadores à base de óxido de ferro, contendo cério como promotor eletrônico, foram sintetizados via nanomoldagem. A estratégia adotada consistiu em adicionar um segundo promotor, podendo ser Ni, Mn ou Co, aos catalisadores contendo CeFe, a fim de evitar a diminuição das propriedades texturais durante a oxidação do etilbenzeno.

## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1. Síntese dos sólidos

A síntese dos materiais consistiu no uso de 10 g de um molde poroso, a resina XAD-16 (Sigma-Aldrich) representada na Figura 3, a qual foi dispersa em 40 mL de água e agitada por 10 minutos. Tal procedimento foi repetido até que a solução final atingisse pH 7, em concordância com trabalhos anteriores (MARQUES, 2011). A mistura foi, posteriormente, filtrada em papel filtro e seca em estufa à 70 °C durante 20 h.

Figura 3 - Micrografia da Resina XAD-16.

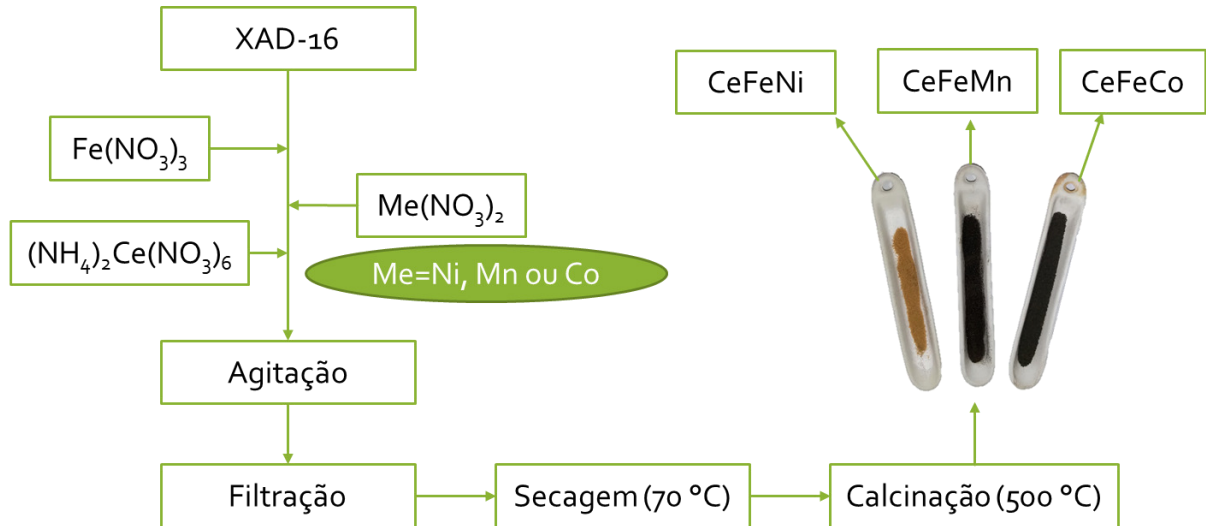


Fonte: Autor

Paralelamente, foram preparadas as soluções precursoras contendo nitrato de cério amoniacal ( $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ , Sigma-Aldrich), nitrato de ferro ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Vetec) e nitrato de níquel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Vetec), a fim de formar soluções finais das misturas dos três metais, com concentração de  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Em seguida, adicionou-se 5 mL de cada uma das soluções precursoras à 2 g da resina XAD-16, sob agitação, por 2 h. A solução resultante foi filtrada e seca em estufa à 70 °C por 24 h. O molde foi removido, por calcinação à 500 °C, sob fluxo de ar, a uma taxa de  $2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

durante 8 h. O material final foi denominado de CeFeNi. Tal processo é representado na Figura 4

**Figura 4 - Representação esquemática do método de síntese empregado na obtenção dos catalisadores.**



Fonte: Autor.

A metodologia acima descrita foi replicada, usando-se os precursores dos íons Fe e Ce, adicionando os precursores, nitrato de manganês ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Vetec) ou nitrato de cobalto ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Vetec). Os sólidos obtidos foram designados de CeFeMn e CeFeCo, respectivamente. A razão molar teórica dos metais impregnados foi de 1:1:1.

#### 4.2. Caracterização

A análise morfológica dos sólidos foi realizada através de Microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de dispersão de raios-X (MEV-EDS), para tal, utilizou-se um aparelho Quanta FEG 450 FEG - FEI. Previamente, as amostras foram dispersas em um porta amostra de alumínio revestido com fita de carbono.

As medidas de difração de raios-X (DRX) foram realizadas em um difratômetro Bruker D8 Advance, usando-se um tubo de radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1540$  nm) a 40 kV e 40 mA. Os padrões de difração foram obtidos com valores de  $2\theta=8-80^\circ$  e passo de  $0,05^\circ$ , com cinco segundos de tempo de acumulação. Os padrões dos difratogramas obtidos



foram comparados às fichas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). O tamanho das partículas foi estimado através da equação de Scherer.

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (I)$$

Em que:

$D_{hkl}$  – Diâmetro médio das partículas;

$K$  – Constante referente ao formato das partículas;

$\lambda$  – Comprimento de onda da radiação eletromagnética;

$\theta$  – Ângulo de difração;

$\beta$  – Largura da metade da altura do pico de difração.

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro LabRAM HR Horiba Scientific. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente, utilizando-se a linha de laser de  $623,5 \text{ cm}^{-1}$ , com resolução espectral na faixa de  $80\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$ , perfazendo 8 acumulações a cada 100 segundos.

Os espectros obtidos por ressonância paramagnética de elétrons (EPR) foram registrados, para algumas amostras selecionadas, a fim de se determinar o estado de valência dos íons Fe presentes nos sólidos. As medidas foram conduzidas em um espectrômetro Bruker, na faixa de operação da banda X de frequência em microondas com valores próximos a 9,5 GHz. O aparato experimental operou a 100 kHz e as amostras foram previamente colocadas em um tubo de quartzo a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob atmosfera de hélio. O fator  $g$  foi medido através de determinação simultânea da frequência do campo magnético e microondas.

As propriedades texturais dos sólidos foram estudadas via isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio. O aparelho utilizado foi Micromeritics ASAP 2420, no qual as amostras foram, previamente, desgaseificadas a  $70^\circ\text{C}$ , sob vácuo, durante 24 h. A área superficial foi calculada de acordo com o método de Brunauer–Emmett–Teller (BET), enquanto que a distribuição do tamanho dos poros foi obtida via método de Barrett–Joyner–Halenda (BJH).

### 4.3. Avaliação catalítica na reação de oxidação seletiva do etilbenzeno

Os catalisadores sintetizados foram aplicados na reação de oxidação seletiva do etilbenzeno, na presença de peróxido de hidrogênio, utilizando-se acetona como

solvente. A reação foi realizada na presença de 100 mg de catalisador, sob agitação, em um reator de vidro encamisado, do tipo batelada (Figura 5).

**Figura 5 - Sistema catalítico da oxidação seletiva do etilbenzeno.**



Fonte: Autor

As reações transcorreram a 50 °C, utilizando uma razão molar de etilbenzeno/peróxido de hidrogênio de 1:1 durante 5 h. As alíquotas foram retiradas do reator em períodos de 1 h e injetadas em um cromatógrafo Gcrom em triplicatas com vistas a quantificar os produtos formados.

Os cálculos da conversão de etilbenzeno (EB) e da seletividade foram realizados através das equações a seguir:

$$\text{Conversão de EB (\% mol)} = \frac{(\% \text{ mol EB})_{\text{inicial}} - (\% \text{ mol EB})_{\text{final}}}{(\% \text{ mol EB})_{\text{inicial}}} \cdot 100 \quad (\text{II})$$

$$\text{Seletividade ao produto } i = \frac{\text{quantidade produzida do produto } i}{\text{somatório das quantidades de todos os produtos}} \quad (\text{III})$$

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Morfologia e composição através de MEV-EDS

A morfologia da superfície das espécies de CeFeNi, CeFeMn e CeFeCo foi determinada por microscopia eletrônica de varredura, conforme mostrado na Figura 6. A técnica de nanomoldagem conduziu à formação de materiais com formato esférico, similares aqueles apresentados pelo molde (LU, 2006; MARQUES, 2011; SANCHEZ-SANCHEZ, 2017). Os sólidos apresentam superfície rugosa, contendo agregados de partículas, cuja composição depende do precursor metálico utilizado.

Nota-se que a amostra CeFeNi é composta por esferas, sem preenchimento (Figura 6a<sub>1</sub>), resultado do fato de os elementos não terem sido inseridos nos poros do molde, sendo depositados na superfície do sólido, conforme mostra a Tabela 1. Observa-se também que a superfície do sólido é rugosa (Figura 6a<sub>2</sub>). No caso da amostra de CeFeMn, parte das esferas colapsaram (Figura 6b<sub>1</sub>) e poucas se mantiveram intactas, como é possível observar pelos fragmentos ao redor da esfera c. A superfície deste sólido também é rugosa (Figura 6b<sub>2</sub>). No caso de CeFeCo (Figura 6c), observa-se que as esferas não sofreram colapso durante a calcinação, indicando que os precursores foram inseridos nos poros do molde.

**Tabela 1 - Distribuição das espécies presentes na superfície dos catalisadores.**

<b>Espécie</b>	<b>CeFeNi</b>	<b>CeFeMn</b>	<b>CeFeCo</b>
<b>Ce (%)</b>	79	31	63
<b>Fe (%)</b>	3	28	21
<b>Ni (%)</b>	18	-	-
<b>Mn (%)</b>	-	41	-
<b>Co (%)</b>	-	-	16

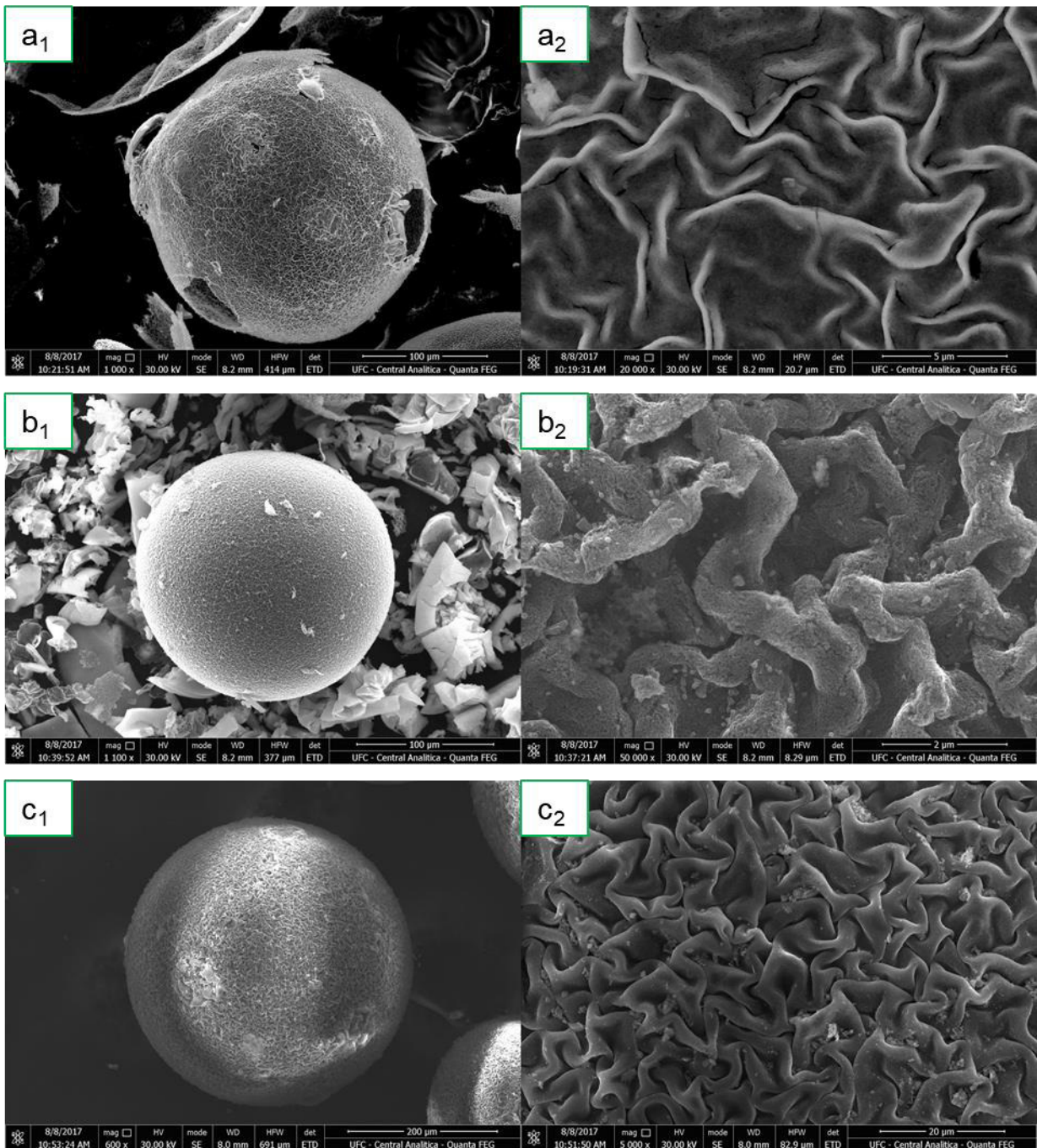
Fonte: Autor.

De acordo com as imagens de alta magnificação (Figura 6b<sub>2</sub> e Figura 6c<sub>2</sub>), também é possível notar a presença de agregados de partículas, em algumas regiões da superfície do sólido, além disso, na imagem de baixa magnificação é possível observar agregados maiores sobre a amostra de CeFeMn (Figura 6b<sub>1</sub>). Observa-se que, para os três sólidos, após a remoção do molde poroso, por calcinação, produziu-

se um material que é a réplica inversa do molde, de acordo com a literatura (LU, 2006; MARQUES, 2011; VALDÉS-SOLÍS, 2006).

Deve-se ressaltar que a superfície de dos materiais apresentam os óxidos dos metais precursores homogeneamente dispersos sobre a superfície dos materiais, nas frações apresentadas na Tabela 1.

**Figura 6 - Micrografias das amostras: (a) CeFeNi; (b) CeFeMn e (c) CeFeCo, subíndices 1 e 2, baixa e alta magnificação, respectivamente.**



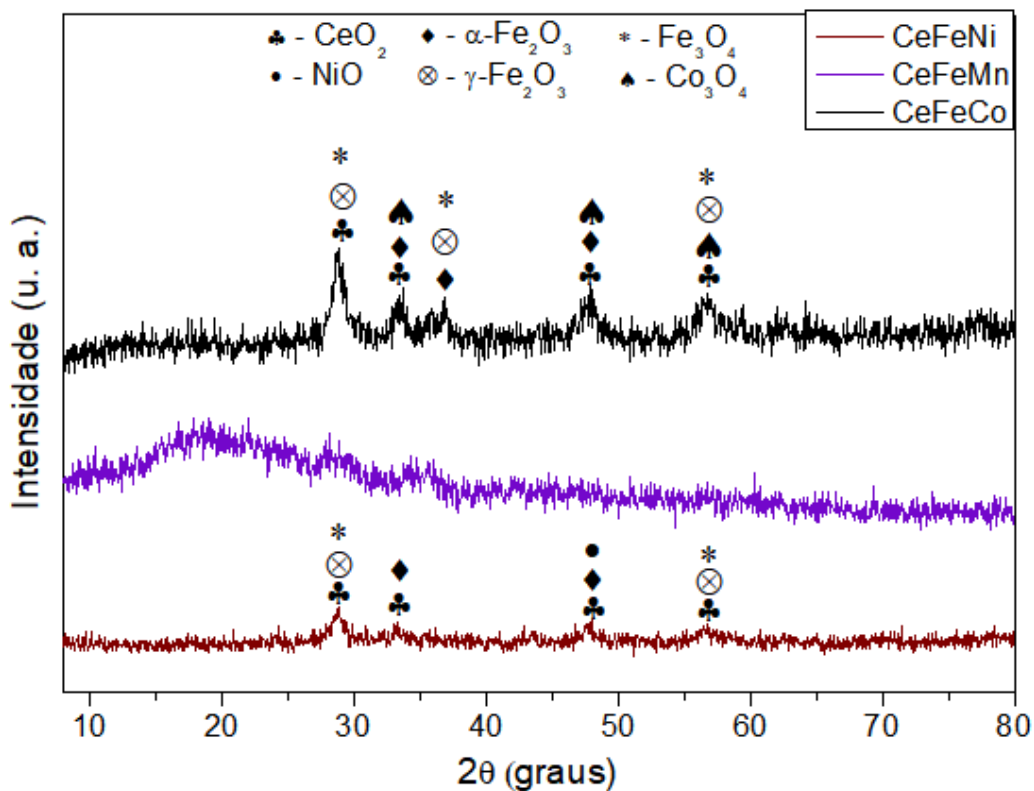
Fonte: Autor.

Essas características demonstram que a técnica de nanomoldagem, usada para a preparação dos materiais, produziu sólidos com morfologia esférica. Em alguns casos, os sólidos possuem agregados de partículas nas suas superfícies, de composições distintas, decorrentes do precursor da espécie química utilizada (Ni, Mn ou Co).

## 5.2. Propriedades estruturais por DRX, espectroscopia Raman e EPR

Os difratogramas das amostras são apresentados na Figura 7.

Figura 7 - Difratogramas de raios-X dos sólidos obtidos.



Fonte: Autor.

As amostras sintetizadas são semi-cristalinas, em virtude de suas características nanométricas, oriundas da nanomoldagem (LU, 2006). Todos os sólidos mostram linhas de difração características da fase cúbica  $Fm\bar{3}m$  do  $CeO_2$ , com estrutura da fluorita em  $2\theta$  aproximadamente igual a 29 (111), 34 (200), 48 (220) e 57° (311) (JCPDS 34-394), em concordância com outros trabalhos (DOS SANTOS, 2008). A fase  $MnO_x$  presente em CeFeMn pode estar finamente dispersa na superfície do

sólido (resultados de SEM-EDS), não sendo, portanto, observada por DRX. Outro fator seria o reduzido tamanho das partículas, de caráter nanométrico, o que impossibilita a determinação por DRX, em virtude da limitação da técnica.

Observam-se também as fases relacionadas aos óxidos de ferro, na fase de hematita,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (JCPDS 86-0550) através de picos em  $2\theta$  aproximadamente igual a  $34$  ( $104$ ),  $36$  ( $110$ ) e  $48^\circ$  ( $024$ ) e maghemita,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (JCPDS 33-0664) através dos picos em  $29$  ( $220$ ),  $36$  ( $311$ ) e  $57^\circ$  ( $511$ ) (MULMUDI, 2011; SUN, 2004). As fases de óxido de ferro foram sobrepostas por aquelas de  $\text{CeO}_2$ , indicando a formação de um óxido misto  $\text{CeFe}$ . Adicionalmente,  $\text{CeFeNi}$  apresentou a fase  $\text{NiO}$  enquanto a fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  foi observada sobre  $\text{CeFeCo}$ . A amostra  $\text{CeFeMn}$  possui picos de difração de intensidade muito baixa, o que impossibilitou a atribuição das fases, sobretudo de  $\text{MnO}_x$ .

Pode-se inferir, a partir dos resultados obtidos, que os sólidos sintetizados possuem fases mistas de  $\text{CeO}_2$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , este último nas formas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . A depender do segundo promotor adicionado, tem-se os óxidos mistos  $\text{CeFeNi}$  e  $\text{CeFeCo}$ , respectivamente pela inserção de  $\text{Ni}$  e  $\text{Co}$  durante a nanomoldagem. Por outro lado,  $\text{CeFeMn}$  não mostrou a fase  $\text{MnO}_x$  devido ao caráter nanométrico desta fase.

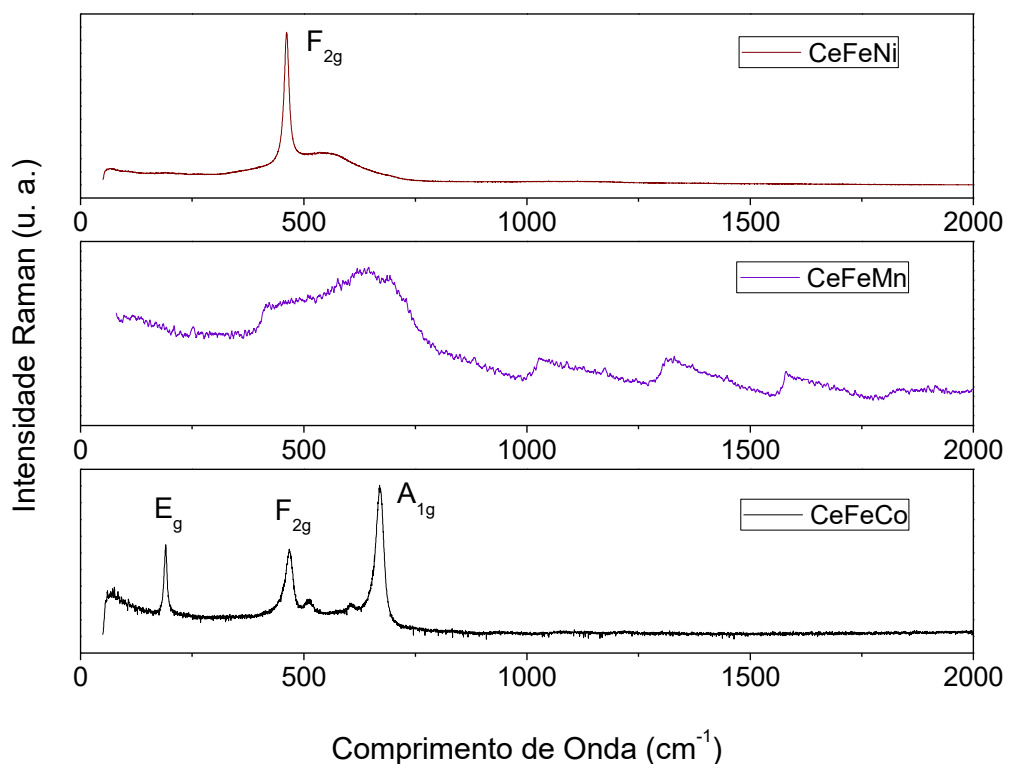
Os espectros Raman (Figura 8) foram obtidos a fim de correlacionar as propriedades estruturais observadas por DRX. O sólido  $\text{CeFeNi}$  apresenta um modo vibracional intenso em torno de  $462\text{ cm}^{-1}$ , relativo ao modo  $F_{2g}$  ativo no Raman, para a fase  $\text{CeO}_2$  pertencente à estrutura da fluorita (DE SOUSA, 2011). O modo menos intenso, em  $620\text{ cm}^{-1}$ , sugere a distorção dos átomos de oxigênio na rede do sólido causado pela presença de outras fases (DE SOUSA, 2011). Estes resultados concordam com aqueles observados por DRX, que mostram a presença da fase  $\text{CeO}_2$  em todos os sólidos.

Sobre a amostra  $\text{CeFeCo}$ , bandas largas de intensidade baixa em aproximadamente  $461$  ( $F_{2g}$ ) foi atribuída ao  $\text{CeO}_2$  e  $190$  ( $E_{2g}$ ) e  $677\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ) foram atribuídas à fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pertencente ao grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  ( $O^7h$ ). O modo  $A_{1g}$  surge em decorrência das vibrações dos átomos de oxigênio dentro das unidades octaédricas  $\text{CoO}_6$ ; o modo de respiração cátion-ânion e a distorção poliédrica na rede do espinélio também foram detectados (RUBIO-MARCOS, 2010). Os modos  $E_{2g}$  e  $A_{1g}$  são associados a vibração dos tetraedros  $\text{CoO}_4$  em  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Deve-se ressaltar que

devido a largura das bandas, esses modos podem estar sobrepostos àqueles de 462 e 620  $\text{cm}^{-1}$  do  $\text{CeO}_2$ .

A amostra de CeFeMn apresenta um espectro com bandas largas tanto na região de alta, como de baixa frequência. Provavelmente os modos relativos às fases  $\text{CeO}_2$  e  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  aparecem sobrepostos aos outros aos outros modos vibracionais, dadas as características das bandas alargadas.

**Figura 8 - Espectros Raman das amostras estudadas.**



Fonte: Autor.

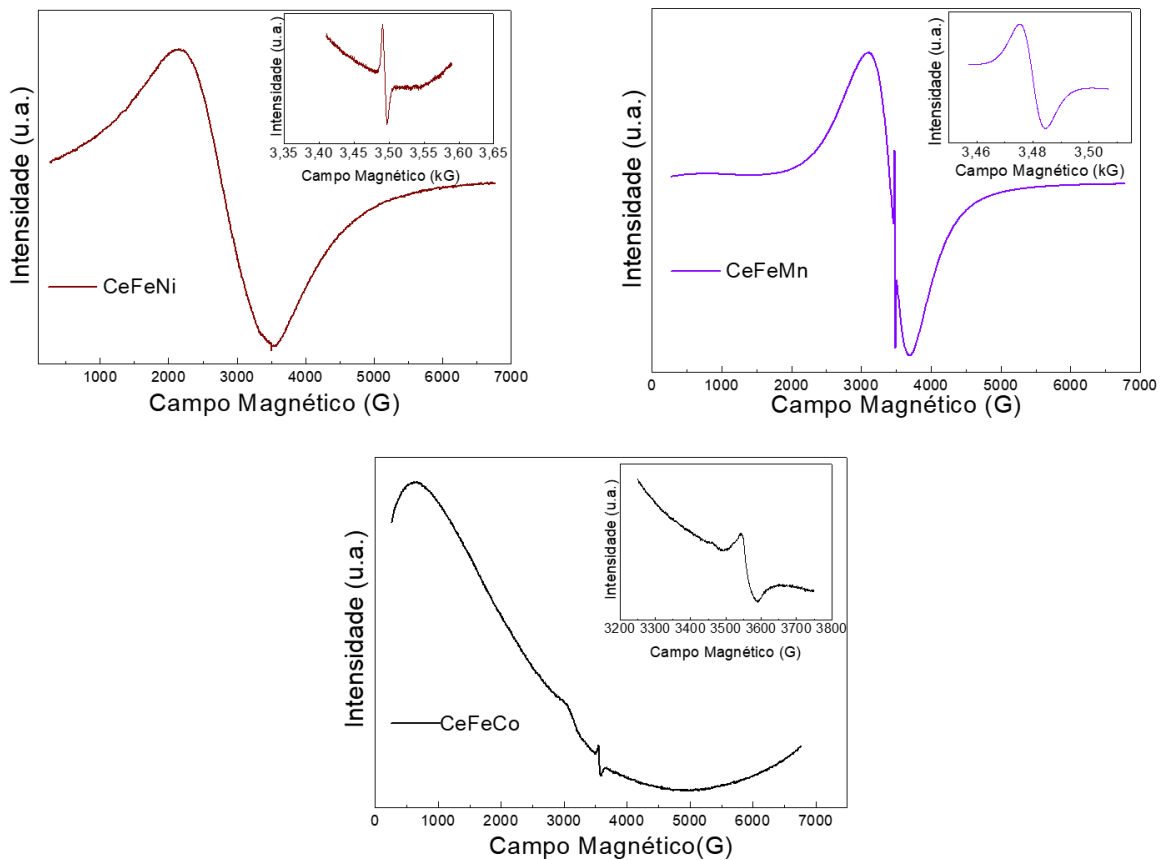
De acordo com a literatura (DA SILVA, 2015; JULIEN, 2004) as banda larga na região abaixo de 1000  $\text{cm}^{-1}$  apresenta a sobreposição das bandas em torno de 524, 577, 677 e 804  $\text{cm}^{-1}$  que são atribuídas às fases  $\gamma\text{-MnO}_2$  e  $\alpha\text{-MnO}_2$ . O  $\text{MnO}_2$  pertence ao grupo espacial  $A_{4h}^{14}$  e devido à ocorrência de fases, simultaneamente, nas mesmas posições do espectro, o sólido é denominado  $\text{MnO}_x$ , o qual se configura por uma mistura de  $\gamma\text{-MnO}_2$ ,  $\alpha\text{-MnO}_2$  e  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Nesse caso, em  $\text{MnO}_x$  tem-se os seguintes estados de oxidação:  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ . As bandas em regiões de alta frequência (superior a 1000  $\text{cm}^{-1}$ ) dissociam-se aos modos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e aos grupos OH estruturais de defeitos vacantes, principalmente em 1100  $\text{cm}^{-1}$  (FAZIO, 2011).

Esses resultados estão em acordo com os de DRX que mostram a existência de tais fases. Adicionalmente, os modos de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) não são visíveis no Raman devido ao baixo teor de ferro na superfície do sólido, em concordância com os resultados de MEV-EDS.

As medidas de EPR foram realizadas a fim de se detectar o estado de oxidação dos íons Fe presentes nas amostras (Figura 8).

Os espectros de EPR das amostras são constituídos de linhas anisotrópicas possuindo dois sinais principais, conforme pode ser observado através das figuras inseridas. A banda presente em CeFeNi (Figura 9a) e CeFeMn (Figura 9b) é mais longa que em CeFeCo (Figura 9c), indicando a exposição dos íons Fe em vários estados de oxidação, mais acentuada em CeFeMn. O sinal de baixo campo é muito pequeno e possui fator  $g$  próximo a 4,3, o qual é atribuído à ressonância paramagnética de íons  $\text{Fe}^{3+}$  isolados e situados em estrutura tetraédrica de  $\text{FeO}_4$  e/ou estrutura rômbrica distorcida com octaedros de  $\text{FeO}_6$  (RAY, 2006).

**Figura 9 - Espectros de EPR das amostras: (a) CeFeNi, (b) CeFeMn e (c) CeFeCo.**



Fonte: Autor.

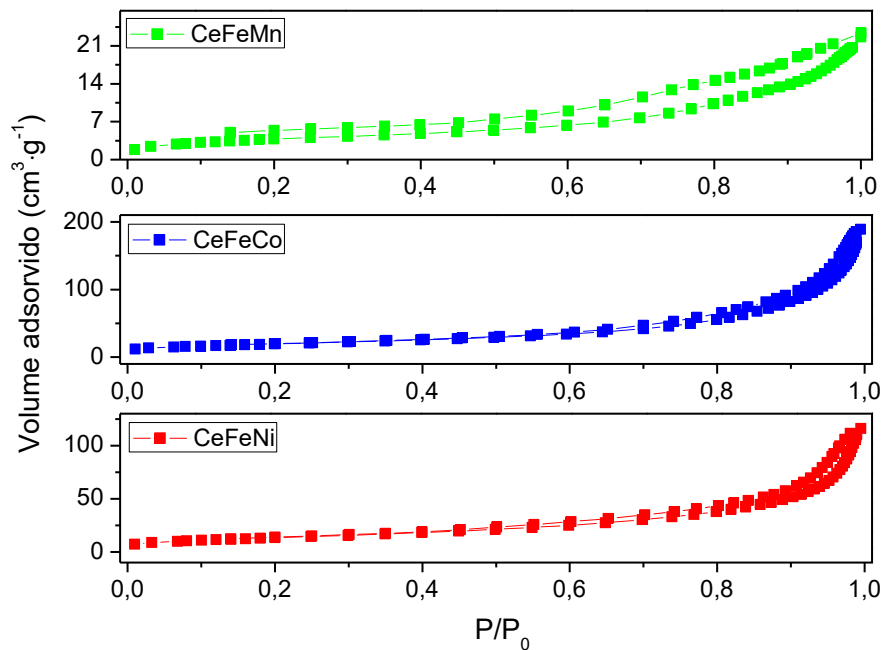


O elevado campo de absorção com fator  $g$  próximo de 2 foi atribuído à ressonância ferromagnética dos precipitados finos de ferro ou domínios simples ferromagnéticos encontrados em precipitados finos, como matrizes de vidros (RAY, 2006). Outros trabalhos indicam que tal comportamento está relacionado aos dímeros de íons de ferro ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ) ou clusters nas posições intersticiais da estrutura (RAY, 2006). Esses resultados indicam que as espécies  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  estão presentes na superfície dos sólidos, finamente dispersos em dimensões nanométricas, não detectáveis por outras técnicas de caracterização. Isto concorda com os resultados de DRX e Raman, os quais indicaram a presença das fases  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

### 5.3. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio

As isotermas de adsorção-dessorção são apresentadas na Figura 10. As isotermas são do tipo IV, tipicamente de materiais mesoporosos, com *loop* de histerese  $H_1$  e  $H_2$ . Esse tipo de histerese é característico de materiais que possuem estrutura porosa e bastante ordenada (SING, 2004; ZHANG, 2010).

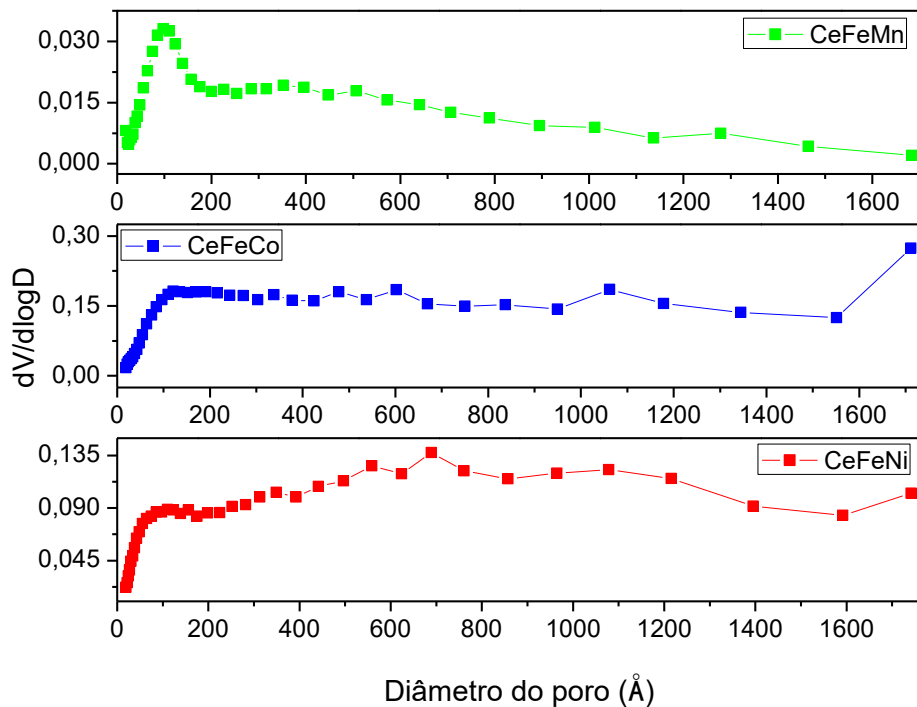
Figura 10 - Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio.



Fonte: Autor.

As curvas de distribuição do tamanho dos poros dos sólidos são exibidas na Figura 11. Todos os sólidos apresentam curvas com distribuições largas de poros, variando na faixa de micro ( $0 < \Phi < 20 \text{ \AA}$ ) a macroporos ( $500 \text{ \AA} < \Phi < 7500 \text{ nm}$ ). Isto sugere que como réplicas inversas do molde XAD-16 (DELANEY, 2010; ZHANG, 2010), as características texturais desse último foram preservadas nas amostras dado o processo de nanomoldagem.

**Figura 11 - Curvas de distribuição de poros dos sólidos.**



Fonte: Autor.

As propriedades texturais dos sólidos são resumidas na Tabela 2. As áreas superficiais dos sólidos estão na faixa de  $14\text{-}70 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , sendo que a amostra CeFeCo apresentou a maior área superficial, dentre os sólidos estudados enquanto CeFeMn mostrou o menor valor da referida propriedade textural. Esses fatos concordam com aqueles de MEV que sugeriram na superfície de CeFeCo a existência de partículas agregadas sobre estas amostras, de modo que tais partículas depositaram-se na superfície desse sólido formando uma camada superficial porosa; o sólido resultante possui elevada área superficial.

As mesmas tendências foram seguidas para os volumes de poros, de modo que CeFeCo apresentou o maior valor dessa propriedade. Tal fato foi devido a boa dispersão da espécie  $\text{Co}_3\text{O}_4$  na superfície do sólido.

Os diâmetros de poros variam de modo que as amostras CeFeMn e CeFeNi apresentam diâmetros de poros entre 8,3 e 11,7 nm respectivamente.

**Tabela 2 - Propriedades texturais dos sólidos estudados.**

<b>Amostra</b>	<b>Área superficial BET (<math>\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}</math>)</b>	<b>Volume dos poros (<math>\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}</math>)</b>	<b>Diâmetro dos poros (nm)</b>
<b>CeFeMn</b>	14	0,03	8,3
<b>CeFeCo</b>	70	0,29	15,0
<b>CeFeNi</b>	49	0,17	11,7

Fonte: Autor.

Por outro lado, a amostra CeFeCo possui o maior valor de diâmetro de poros (cerca de 15 nm) dentre os sólidos estudados. Isto indica a infiltração dos precursores de Ce, Fe e Co ocorreu através dos poros do molde; após a remoção, a réplica inversa foi formada com porosidade definida.

#### **5.4. Oxidação do etilbenzeno na presença de $\text{H}_2\text{O}_2$**

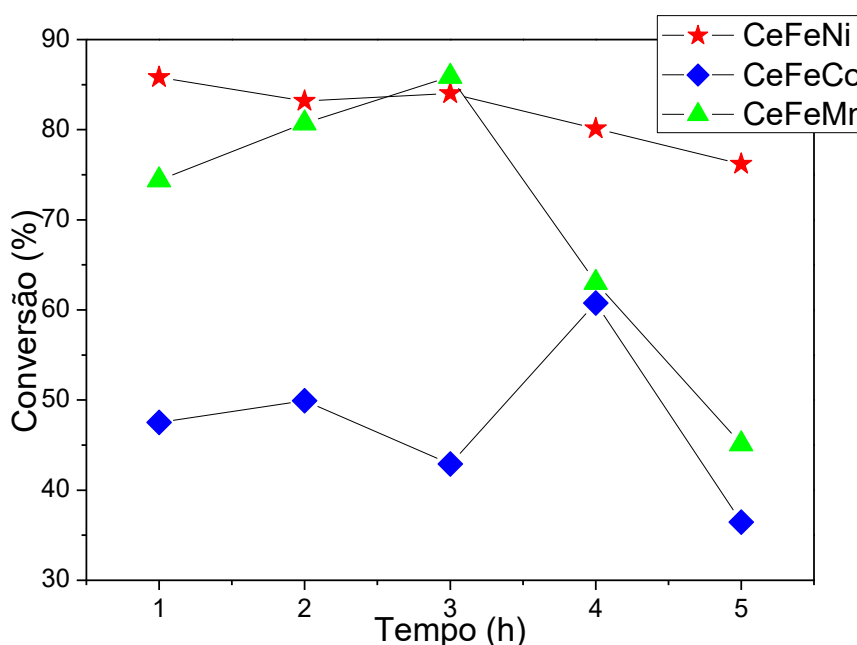
Todos os sólidos são ativos na reação de oxidação do etilbenzeno na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Figura 12). Isso se deve ao fato de os metais Fe e Ce catalisarem as reações de oxidação, via mecanismo redox (CHOUDHARY, 2006; HABIBI, 2013; PARDESHI, 2010). Deve-se salientar também que os íons  $\text{Fe}^{3+}$ , oriundos da hematita (resultados EPR, DRX) e presentes em todos os sólidos tem alta afinidade pelo etilbenzeno, favorecendo a ocorrência da reação.

Observa-se também que CeFeNi apresenta o maior desempenho catalítico, devido aos íons  $\text{Ni}^{2+}$  presentes em NiO serem capazes de fornecer elétrons ao Fe ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) evitando sua redução, a fim de manter elevados níveis de conversão. Neste caso, os sítios ativos,  $\text{Ni}^{2+}$ , estão expostos e/ou inseridos nos poros do catalisador, o que favoreceu a formação dos produtos de oxidação. Com isso, CeFeNi mantém 76% de conversão em 5h de reação.

A literatura mostra que os óxidos NiO,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> e Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> são inativos na reação (NETO et al., 2015). Portanto, a atividade catalítica é oriunda da combinação de CeFe com o efeito promotor eletrônico do Ni<sup>2+</sup> mencionado.

A amostra de CeFeMn apresentou conversão máxima de 86%, após 3 horas de reação. No entanto, após esse tempo de reação, a redução das fases Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup> em MnO<sub>x</sub>, possibilitou a não ocorrência de transferência de elétrons entre as fases de Mn e as de Fe, diminuindo a atividade catalítica para até 45% de conversão em 5 h de reação.

**Figura 12 - Resultados de conversão catalítica em função do tempo das amostras na oxidação do etilbenzeno, na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.**



Fonte: Autor.

Em contraposição, a amostra de CeFeCo apresenta conversão superior a 35% nos momentos iniciais da reação, fato que deve estar atribuído aos sítios ativos, como Co<sup>3+</sup> /Co<sup>2+</sup> presentes nas fases encontradas em CeFeCo. Porém, a conversão de CeFeCo diminuiu, em virtude da sinterização e redução da fase Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, provavelmente.

A seletividade aos produtos formados é mostrada na Tabela 3. O sólido CeFeNi apresentou seletividade de 30% ao produto principal da reação, a acetofenona, enquanto CeFeCo foi seletivo a benzaldeído e ácido benzóico. O sólido CeFeMn apresentou a mais baixa seletividade aos produtos principais, havendo a formação preferencial de outros subprodutos da reação, tais como o 2-fenil etanol, 2-fenil ácido

acético e 2-fenil acetaldeído, dentre outros, perfazendo cerca de 80% da seletividade. Esse fato corrobora com os elevados níveis de conversão obtidos para essa amostra. O benzaldeído é formado através da clivagem de ligações C-C, enquanto que ácido benzóico é obtido a partir da oxidação de benzaldeído.

**Tabela 3 - Seletividade aos produtos da reação de oxidação do etilbenzeno na presença de  $H_2O_2$ .**

<b>Amostra</b>	<b>Seletividade (%)</b>			
	<b>Acetofenona</b>	<b>Benzaldeído</b>	<b>Ácido Benzóico</b>	<b>Outros</b>
CeFeNi	30	22	17	31
CeFeMn	12	5	3	80
CeFeCo	24	23	27	26

Fonte: Autor.

A partir dos resultados mencionados acima, infere-se que as propriedades estruturais, texturais e morfológicas dos sólidos obtidos por nanomoldagem são determinantes para definir a atividade dos óxidos nanoestruturados na oxidação do etilbenzeno na presença de  $H_2O_2$ .

## 6. CONCLUSÕES

O desempenho catalítico dos catalisadores à base de CeFe contendo promotores tais como Ni, Co ou Mn utilizados nas reações de oxidação de etilbenzeno foram estudados. Os óxidos nanoestruturados obtidos mostraram as fases  $\text{CeO}_2$  e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , além de NiO e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , em CeFeNi e CeFeCo, respectivamente. A fase  $\text{MnO}_x$  foi encontrada finamente dispersa sobre o sólido CeFeMn. Os resultados das propriedades texturais mostram que os sólidos apresentaram área superficial, volume de poros e diâmetro de poros elevados, oriundos do processo de replicação do molde XAD-16, por nanomoldagem. Dentre os catalisadores CeFeNi, CeFeMn e CeFeCo, o primeiro mostrou-se mais ativo na reação de oxidação do etilbenzeno, devido a presença das fases ativas  $\text{CeO}_2$  e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Além disso, a fase NiO que atuou no fornecimento de elétrons ao  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e ao  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  na reação de oxidação, via mecanismo redox. Esta gerou elevados níveis de conversão e seletividade a acetofenona, benzaldeído e ácido benzóico.

## 7. PERSPECTIVAS

1. Estudar o comportamento reacional usando-se os seguintes recursos:
  - i) Diferentes massas de catalisadores;
  - ii) Diferentes temperaturas;
  - iii) Variação da razão  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Etilbenzeno}$ ;
  
2. Caracterizar os catalisadores usados na reação quanto às suas propriedades físico-químicas.

## 8. TRABALHOS GERADOS

PINHEIRO, A. L. G.; GOMES, I. G. ; SILVA, C. V. O. ; OLIVEIRA, A. P. S. ; MENDES FILHO, J. ; CAMPOS, A. F. ; SOARES, J. M. ; OLIVEIRA, A. C. . Oxidação do etilbenzeno sobre óxidos nanoestruturados de CeFe contendo promotores. In: **19º Congresso Brasileiro de Catálise e IX Congresso Mercosul de Catálise**, 2017, Ouro Preto. v. 1. p. 1-6.

PINHEIRO, A. L. G.; OLIVEIRA, A. C. ; NETO, A. B. S. ; MENDES FILHO, J. . Fe-nanocasted catalysts for selective oxidation of styrene ethylbenzene and benzyl alcohol. In: **XXIII International Materials Research Congress**, 2017. v. 1. p. 1-1.



## REFERÊNCIAS

- ALI, M. E. et al. Heterogeneous metal catalysts for oxidation reactions. **Journal of Nanomaterials**, v. 2014, p. 1–23, 2014.
- CHEN, Y.; ZHAO, S.; LIU, Z. Influence of the synergistic effect between Co–N–C and ceria on the catalytic performance for selective oxidation of ethylbenzene. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 21, p. 14012–14020, 2015.
- CHOUDHARY, V. R.; JHA, R.; JANA, P. Epoxidation of styrene by TBHP to styrene oxide using barium oxide as a highly active/selective and reusable solid catalyst. **Green Chemistry**, v. 8, n. 8, p. 689, 2006.
- DA SILVA, A. N. et al. Temperature and high pressure effects on the structural features of catalytic nanocomposites oxides by Raman spectroscopy. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 138, p. 763–773, 2015.
- DE SOUSA, H. S. A. et al. Ternary composites for glycerol conversion: The influence of structural and textural properties on catalytic activity. **Applied Catalysis A: General**, v. 406, n. 1–2, p. 63–72, 2011.
- DELANEY, P. et al. Porous silica spheres as indoor air pollutant scavengers. **Journal of environmental monitoring : JEM**, v. 12, n. 12, p. 2244–51, 2010.
- DESAI, N. C. et al. Studies of styrene oxidation by catalyst based on zeolite-Y nanohybrid materials. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 424, p. 203–219, 2016.
- DOS SANTOS, M. L. et al. Preparation and characterization of ceria nanospheres by microwave-hydrothermal method. **Materials Letters**, v. 62, n. 30, p. 4509–4511, 2008.
- FAZIO, B. et al. Raman scattering of MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>x</sub> composite catalysts: Structural

aspects and laser-heating effects. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 42, n. 7, p. 1583–1588, 2011.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 4<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

GOBERNA-FERRÓN, S.; LILLO, V.; GALÁN-MASCARÓS, J. R. [Cu(L-prolinate)<sub>2</sub>]: A catalyst for environmentally friendly oxidation of alkanes and alkenes with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. **Catalysis Communications**, v. 23, p. 30–33, 2012.

GUIN, D.; BARUWATI, B.; MANORAMA, S. V. A simple chemical synthesis of nanocrystalline AFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (A=Fe, Ni, Zn): An efficient catalyst for selective oxidation of styrene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 242, n. 1, p. 26–31, 2005.

HABIBI, D. et al. Characterization and catalytic activity of a novel Fe nano-catalyst as efficient heterogeneous catalyst for selective oxidation of ethylbenzene, cyclohexene, and benzylalcohol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 372, n. 10, p. 90–99, 2013.

JULIEN, C. M.; MASSOT, M.; POINSIGNON, C. Lattice vibrations of manganese oxides: Part I. Periodic structures. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 60, n. 3, p. 689–700, 2004.

LI, H. et al. Efficient oxidation of ethylbenzene catalyzed by cobalt zeolitic imidazolate framework ZIF-67 and NHPI. **Journal of Energy Chemistry**, v. 23, n. 6, p. 742–746, 2014.

LIU, T. et al. Synthesis of acetophenone from aerobic catalytic oxidation of ethylbenzene over Ti-Zr-Co alloy catalyst: Influence of annealing conditions. **Applied Catalysis A: General**, v. 512, p. 9–14, 2016.

LIU, Z. G. et al. Influence of heat treatment on catalytic performance of Co-N-C/SiO<sub>2</sub> for selective oxidation of ethylbenzene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 395, p. 315–321, 2014.

LU, A. H.; SCHÜTH, F. Nanocasting: A versatile strategy for creating nanostructured porous materials. **Advanced Materials**, v. 18, n. 14, p. 1793–1805, 2006.

MARQUES, S. P. D. et al. Nanocasted oxides for oxidative dehydrogenation of ethylbenzene utilizing CO<sub>2</sub> as soft oxidant. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 348, n. 1–2, p. 1–13, 2011.

MONJEZI, B. H. et al. Liquid phase oxidation of diphenylmethane to benzophenone with molecular oxygen over nano-sized Co-Mn catalyst supported on calcined Cow bone. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 383–384, p. 58–63, 2014.

MULMUDI, H. K. et al. Controlled growth of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanorod array on fluorine doped tin oxide: Synthesis and photoelectrochemical properties. **Electrochemistry Communications**, v. 13, n. 9, p. 951–954, 2011.

NETO, A. D. B. S. et al. Studies on styrene selective oxidation over iron-based catalysts: Reaction parameters effects. **Fuel**, v. 150, p. 305–317, 2015.

PARDESHI, S. K.; PAWAR, R. Y. Optimization of reaction conditions in selective oxidation of styrene over fine crystallite spinel-type CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> complex oxide catalyst. **Materials Research Bulletin**, v. 45, n. 5, p. 609–615, 2010.

PARDESHI, S. K.; PAWAR, R. Y. SrFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> complex oxide an effective and environmentally benign catalyst for selective oxidation of styrene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 334, n. 1–2, p. 35–43, 2011.

PATEL, A.; PATHAN, S. Solvent free selective oxidation of styrene and benzyl alcohol to benzaldehyde over an eco-friendly and reusable catalyst, undecamolybdophosphate supported onto neutral alumina. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 2, p. 732–740, 2012.

QIU, Y. et al. Synthesis of Co-N-C immobilized on carbon nanotubes for ethylbenzene oxidation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 424, p. 276–282, 2016.

RAY, C. S. et al. Mössbauer and EPR spectra for glasses and glass-ceramics prepared from simulated compositions of Lunar and Martian soils. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 32–35, p. 3677–3684, 2006.

RUBIO-MARCOS, F. et al. Novel hierarchical Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO mixtures by dry nanodispersion and their catalytic application in the carbonylation of glycerol. **Journal of Catalysis**, v. 275, n. 2, p. 288–293, 2010.

SANCHEZ-SANCHEZ, A. et al. Excellent electrochemical performances of nanocast ordered mesoporous carbons based on tannin-related polyphenols as supercapacitor electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 344, p. 15–24, 2017.

SING, K. S. W.; WILLIAMS, R. T. Physisorption Hysteresis Loops and the Characterization of Nanoporous Materials. **Adsorption Science & Technology**, v. 22, n. 10, p. 773–782, 2004.

SUN, Y. K. et al. Synthesis of nanometer-size maghemite particles from magnetite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 245, n. 1–3, p. 15–19, 2004.

TYAGI, B.; SHARMA, U.; JASRA, R. V. Epoxidation of styrene with molecular oxygen over binary layered double hydroxide catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 408, n. 1–2, p. 171–177, 2011.

VALAND, J.; PAREKH, H.; FRIEDRICH, H. B. Mixed Cu-Ni-Co nano-metal oxides: A new class of catalysts for styrene oxidation. **Catalysis Communications**, v. 40, n. 3, p. 149–153, 2013.

VALDÉS-SOLÍS, T.; FUERTES, A. B. High-surface area inorganic compounds prepared by nanocasting techniques. **Materials Research Bulletin**, v. 41, n. 12, p. 2187–2197, 2006.

WANG, B. et al. Selective oxidation of styrene to 1,2-epoxyethylbenzene by hydrogen peroxide over heterogeneous phosphomolybdic acid supported on ionic

liquid modified MCM-41. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 172–177, 2015.

XUE, M. et al. Surface acidic and redox properties of V-Ag-Ni-O catalysts for the selective oxidation of toluene to benzaldehyde. **Applied Catalysis A: General**, v. 330, n. 1–2, p. 117–126, 2007.

ZHANG, Y. et al. Solvothermal synthesis of carboxyl and amido functionalized mesoporous resins for water treatments. **J. Mater. Chem.**, v. 20, n. 22, p. 4609–4614, 2010.