



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

ANDRÉ LUIS GADELHA PINHEIRO

**GRANADAS DE ÍTRIO E FERRO (YIG) USADAS COMO CATALISADORES NA
SÍNTESE DE ACETOFENONA**

FORTALEZA
Dezembro de 2020

ANDRÉ LUIS GADELHA PINHEIRO

**GRANADAS DE ÍTRIO E FERRO (YIG) USADAS COMO CATALISADORES NA
SÍNTESE DE ACETOFENONA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Catálise Heterogênea

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Alcineia Conceição
Oliveira

FORTALEZA
Dezembro de 2020

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)

- P718g Pinheiro, André Luis Gadelha.
Granadas de ítrio e ferro (YIG) usadas como catalisadores na síntese de acetofenona / André Luis Gadelha Pinheiro. – 2020.
82 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2020.
Orientação: Profa. Dra. Alcineia Conceição Oliveira.
1. Granadas. 2. Catálise. 3. Oxidação. 4. Etilbenzeno. I. Título.

CDD 660

ANDRÉ LUIS GADELHA PINHEIRO

**GRANADAS DE ÍTRIO E FERRO (YIG) USADAS COMO CATALISADORES NA
SÍNTESE DE ACETOFENONA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Catálise Heterogênea.

Aprovado em: 22/12/2020.

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a. Dr.^a. Alcineia Conceição Oliveira

Universidade Federal do Ceará – UFC

Departamento de Química Analítica e Físico-Química

Prof. Dr. Enrique Vilarrasa Garcia

Universidade Federal do Ceará - UFC

Departamento de Engenharia Química

Prof. Dr. Samuel Tehuacanero-Cuapa

Universidad Autónoma de México - UNAM

“As pessoas felizes lembram o passado com gratidão, alegram-se com o presente e encaram o futuro sem medo.” – Epicuro.

Aos meus pais, Raimunda e Luiz.

À minha irmã, Camila.

AGRADECIMENTOS

À CAPES pela bolsa de mestrado concedida.

Ao CNPq pelo apoio financeiro durante a realização do projeto.

À Deus, pois sem ele nada seria possível.

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

À Central Analítica da UFC pelas medidas de microscopia eletrônica de varredura.

Ao programa de pós-graduação em física (Departamento de Física) pelas medidas de espectroscopia Raman e FTIR.

Ao programa de pós-graduação em Engenharia Química da UFC e ao Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade por toda a assistência.

Ao laboratório PCL, pela infraestrutura oferecida para a realização do trabalho.

À minha orientadora, Professora doutora Alcineia Conceição Oliveira, pelos conselhos, pelas orientações, instruções, ensinamentos e os puxões de orelha, pois foi através disso que ela me ajudou a ser uma pessoa melhor tanto profissional quanto pessoalmente.

Aos meus colegas de pesquisa que fiz ao longo dos anos no Laboratório, Davi, Santiago, Ana Paula, Laís, Vitor, Thais, Pedro, Gabi.

Aos Professores doutores Ramon Pena-Garcia da Universidade Federal do Piauí e Eduardo Padrón da Universidade Federal de Pernambuco pelo apoio nas sínteses das amostras.

Ao Dr. João Maria Soares da Universidade Estadual do Rio Grande do Norte pelas análises de EPR

Ao Dr. Enrique Rodriguez-Castellon, da Universidad de Málaga pelas análises de XPS

À minha amada família por sempre estar presente em todos os momentos da minha vida, pelo apoio e pelo incentivo que se fizeram ainda mais importantes nesse período do mestrado.

Aos meus queridos amigos por todo o suporte e incentivo que sempre me deram. Paula Lima, Amando, Ana Paula, Beatriz, Laís Candido, Aline e Daniela, sem vocês eu não sei se teria tido força para chegar até aqui. Obrigado por me aguentarem no riso e no choro.

Aos meus colegas de trabalho com quem tenho compartilhado conhecimento e muitas experiências marcantes. Emanuela, Bruno, Lucas, Elias, Saulo, Myria, Renato, Juliana, Tainá, Larissa, Xandra, Vinicius, obrigado por tornar minhas noites menos turbulentas. Clara, tem sido uma benção compartilhar mais essa etapa da minha vida contigo.

A José Vitor Costa do Carmo pelo apoio na realização deste trabalho e pela amizade que se manteve firme apesar de tanta coisa já vivida. Obrigado por ajudar a tornar essa experiência do mestrado menos traumatizante. Essa conquista é nossa.

A mim, por não ter desistido, mesmo quando o corpo já não tinha mais força para continuar.

RESUMO

Catalisadores à base de ferro contendo ítrio em estrutura de granada (YIG) foram sintetizados pelo método sol-gel e aplicados na reação de oxidação do etilbenzeno (EB) na presença de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Duas séries de sólidos, denominadas YIG- Ni_x e YIG- Zn_x foram obtidas de modo que a letra x refere-se à quantidade de Ni ou Zn variando em 0,01 a 0,05, equivalente a 1 a 5%. As amostras foram caracterizadas por diversas técnicas físico-químicas, tais como DRX, MEV-EDS, EPR, XPS, espectroscopias Raman e FTIR, além das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio. Os sólidos foram avaliados cataliticamente na oxidação do etilbenzeno na presença de H_2O_2 , utilizando-se acetona como solvente a 50 °C. A razão molar entre etilbenzeno e H_2O_2 foi de 1, utilizando 100 mg de catalisador, inicialmente. Variações na temperatura de reação, tempo de reação, razão molar EB/ H_2O_2 , tipo de solvente e substrato foram conduzidas. De acordo com os resultados de DRX e espectroscopia Raman, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ foi a única fase obtida para as amostras YIG além da série e YIG-Zn. Tal fato indicou que o zinco foi incorporado à estrutura YIG, sem haver modificação da estrutura. Para a série YIG-Ni, a fase $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ foi observada na amostra YIG-Ni5, além da fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ como espécie extrarrede. Todos os sólidos apresentaram baixas propriedades texturais devido à elevada temperatura de calcinação a 900 °C usada na preparação dos materiais, de modo que a morfologia esférica e em forma de bastões foi detectada. A oxidação seletiva do etilbenzeno usando peróxido de hidrogênio como agente oxidante revelou que todos os sólidos foram ativos nos ensaios de estabilidade em tempos curtos de reação. Variações das condições reacionais sugeriram que as temperaturas de reação estudadas, razão molar EB/ H_2O_2 , tipos de solventes e substratos usados influenciaram significativamente nas performances catalíticas. Por exemplo, YIG puro exibiu aproximadamente 40,0% de conversão de etilbenzeno após 5 h de reação e produziu acetofenona; 2-feniletanol; produtos de condensação de acetofenona e oligômeros de etilbenzeno a $T=50$ °C, EB/ $\text{H}_2\text{O}_2=1$, utilizando-se acetona como solvente e EB como substrato. Os sólidos da série YIG-Ni apresentaram melhores atividades catalíticas, em comparação com os da série YIG-Zn. O desempenho catalítico dos sólidos aumentou à medida que o teor de Ni aumenta de 1 a 3%, o que foi atribuído ao efeito sinérgico dos pares Ni e $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. No entanto, o desempenho do YIG-Ni5 foi inferior ao esperado devido à influência da fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Para a série YIG-Zn, o desempenho catalítico é menor que a da série YIG-Ni e diminui com o teor de Zn devido à lixiviação dos sítios ativos para o meio reacional. De acordo com os resultados de MEV-EDS, XPS e EPR, a afinidade das espécies $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ com aquelas de Ni^{2+} pela molécula

de etilbenzeno propiciaram uma conversão a EB de 77% com uma produção considerável de acetofenona sobre o catalisador YIG-Ni₃ comparado com outros sólidos binários e ternários.

Palavras-chave: Granadas, catálise, oxidação, etilbenzeno.

ABSTRACT

Iron-based catalysts containing yttrium garnet structure (YIG) were synthesized via sol-gel method and applied as catalysts in the oxidation of ethylbenzene (EB) in the presence of hydrogen peroxide (H_2O_2). Two series of solids were obtained, namely, YIG-Ni x and YIG-Zn x where the letter x indicated the Ni and Zn contents varying from 0,01 to 0,05. These solids were characterized by various physicochemical techniques such as XRD, SEM-EDS, EPR, XPS Raman and FTIR spectroscopy and N_2 adsorption-desorption isotherms. The catalytic evaluation was in the oxidation of ethylbenzene in the presence of H_2O_2 and acetone as solvent at 50 °C. Initially, the EB to H_2O_2 molar ratio was 1, using 100 mg of catalyst. Variations in the reaction temperature, reaction time, EB to H_2O_2 molar ratio, type of solvent and substrate were carried out. According to the XRD and Raman spectroscopy results, the $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ was the only phase obtained for YIG and YIG-Zn series. This indicated that zinc was incorporated to the YIG structure, independently of its content. For YIG-Ni series, the $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ phase was observed in the YIG-Ni5 along with the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ as extra-framework specie. All solids are poorly porous due to the elevated calcination temperature e.g., 900 °C, to prepare the materials, all of them possessing a spherical and rod-shaped morphology. The selective oxidation of ethylbenzene using hydrogen peroxide as oxidant revealed that all solids were active in the short-term stability runs. Variations in the reaction's conditions suggested that the reaction temperatures studied, EB to H_2O_2 molar ratios, type of solvents and substrates greatly influenced the catalytic performance. For example, pure YIG displayed approximately 40.0% of ethylbenzene conversion within 6h of reaction and selectively produced acetophenone, 2-phenyletanol and products of acetophenone condensation and ethylbenzene oligomers at $T=50$ °C, $\text{EB}/\text{H}_2\text{O}_2=1$, using acetone as solvent and EB as substrate. The solids of the YIG-Ni series showed better catalytic activities, compared to those of YIG-Zn series. A superior catalytic performance of the catalysts was observed as the Ni content increases from 1 to 5% and this was attributed to the synergistic effect of Ni and $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ pairs. For YIG-Zn series, the catalytic performance is much lower at high Zn content due to the leaching of the active sites to the reaction media. According to MEV-EDS, XPS and EPR results, the affinity of the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ species with those of Ni^{2+} ones for the ethylbenzene molecule allowed the reaction to give an EB conversion of 77% with a good production of acetophenone over the YIG-Ni3 catalyst compared to other binary and ternary solids.

Keywords: Garnets, catalysis, oxidation, ethylbenzene.

LISTA DE ABREVIATURAS

Me	Metal
BTEX	Benzeno-Tolueno-Etilbenzeno-Xileno
YIG	Granada de ítrio e ferro (do inglês <i>Yttrium Iron Garnet</i>)
TBHP	Hidroperóxido de Terc-butila (do inglês <i>Tert-Butyl HydroPeroxide</i>)
EB/H ₂ O ₂	Razão molar entre as moléculas de etilbenzeno e peróxido de hidrogênio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
DRX	Difração de raios-X
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
EPR	Ressonância paramagnética de elétrons
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva de raios-X
FTIR	Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
BE	Energia de ligação
CCD	<i>Charge-Coupled Device</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

{}	Posição dodecaédrica no arranjo estrutural
[]	Posição octaédrica no arranjo estrutural
()	Posição tetraédrica no arranjo estrutural
Fe	Ferro
Ni	Níquel
Zn	Zinco
Mn	Manganês
Co	Cobalto
AlCl ₃	Tricloreto de alumínio
HCl	Ácido clorídrico
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
CoBr ₂	Brometo de cobalto
EB	Etilbenzeno
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de energia para uma reação na presença e na ausência de um catalisador.	17
Figura 2 - Representação esquemática da acilação de Friedel-Crafts do Benzeno	21
Figura 3 - Representação esquemática da reação de oxidação de etilbenzeno com peróxido de hidrogênio.....	22
Figura 4 - Produtos de oxidações sucessiva do etilbenzeno.....	23
Figura 5 - Adsorção do H ₂ O ₂ sobre o sítio ativo de Fe ³⁺	27
Figura 6 - Estrutura de uma granada natural.	29
Figura 7 - Arranjo dos átomos na estrutura da granada de ítrio e ferro (YIG.).....	29
Figura 8 - Representação esquemática da desativação por sinterização: (a) fechamento dos poros e (b) aglomeração dos sítios ativos.....	30
Figura 9 - Representação esquemática da desativação por formação de coque.	31
Figura 10 - Representação esquemática da desativação por envenenamento.	31
Figura 11 - Fluxograma de síntese da granada de ítrio e ferro pura.....	32
Figura 12 - Fluxograma da síntese de YIG dopada com diferentes teores de níquel.....	33
Figura 13 - Fluxograma da síntese de YIG dopada com diferentes teores de zinco.	34
Figura 14 - Sistema catalítico da oxidação seletiva do etilbenzeno.	37
Figura 15 - Imagens de MEV das amostras frescas selecionadas. Série YIG-Ni, cujos teores de níquel variam de 0,01 a 0,05: a) YIG, b) YIG-Ni1, c) YIG-Ni3, d) YIG-Ni5.	42
Figura 16 - Imagens de MEV das amostras frescas selecionadas. Serie YIG-Zn, cujos teores de níquel variam de 1 a 5%: a) YIG-Zn1, b) YIG-Zn3 e c) YIG-Zn5.	43
Figura 17 - Conversão de etilbenzeno sobre a série de granadas contendo níquel, YIG-Ni, em comparação com a granada pura, YIG.	45
Figura 18 - Conversão de etilbenzeno sobre a série de granadas contendo zinco, YIG-Zn, em comparação com a granada pura, YIG.	46
Figura 19 - Evolução da conversão de EB em função do tempo sobre os catalisadores em estudo, comparados com outros óxidos avaliados na reação. Condições reacionais: razão molar EB/H ₂ O ₂ igual a 1, temperatura de 50 °C e uso de acetona como solvente.	51
Figura 20 - Espectros Raman dos catalisadores usados na reação de oxidação do etilbenzeno.	53
Figura 21 - Espectros de FTIR dos catalisadores usados na reação de oxidação do etilbenzeno.	56

Figura 22 - Imagens de MEV-EDS das amostras YIG e YIG-Zn1 usadas na reação.	58
Figura 23 - Imagens de MEV-EDS das demais amostras da série YIG-Zn usadas na reação.	59
Figura 24 - Imagens de MEV-EDS das amostras da série YIG-Ni usadas na reação.	60
Figura 25 - Espectros EPR dos catalisadores usados na reação de oxidação do etilbenzeno... ..	61
Figura 26 - Espectros XPS de catalisadores selecionados, após teste catalítico na reação de oxidação do etilbenzeno.	65
Figura 27 - Reação de oxidação do etilbenzeno sobre a estrutura da granada YIG-Ni ₃	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Conversão de Estireno na presença de Peróxido de Hidrogênio e Acetona em diferentes temperaturas.....	25
Tabela 2 - Potenciais de redução de alguns metais de transição.	26
Tabela 3 - Composição de minerais existentes na natureza em forma de granadas.....	28
Tabela 4 - Sumário das principais caracterizações dos catalisadores frescos através de DRX, espectroscopia Raman e MEV-EDS.....	39
Tabela 5 - Distribuição dos produtos da reação sobre sólidos estudados.....	48
Tabela 6 - Variação da temperatura de reação e razão molar EB/H ₂ O ₂ durante a oxidação do etilbenzeno em 5h de reação. Os ensaios catalíticos foram conduzidos quanto ao uso de solventes e outros substratos foram conduzidos. A massa de catalisador foi mantida fixa em 50 mg.	50
Tabela 7 - Energias de ligação obtidas a partir dos espectros de XPS para os sólidos mais ativos usados na oxidação do EB.	63
Tabela 8 - Razões atômicas superficiais C/Fe, Fe/Ni, Zn/Mo e C/Zn para os catalisadores usados na reação de oxidação do EB.....	66

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS.....	16
2.1. Geral.....	16
2.2. Específicos	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1. Aspectos Fundamentais de Catálise.....	17
3.2. Reações Catalíticas de Hidrocarbonetos para Produção de Acetofenona.....	20
3.3. Oxidação Seletiva do Etilbenzeno	22
3.4. Catalisadores Empregados na Oxidação do Etilbenzeno.....	23
3.5. Propriedades Redox	26
3.6. Granadas e suas Aplicações	28
3.7. Fenômenos de Desativação de Catalisadores	30
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	32
4.1. Síntese dos sólidos	32
4.2. Caracterização.....	35
4.2.1. Caracterização dos Catalisadores Frescos	35
4.2.2. Caracterização dos catalisadores usados.	35
4.3. Avaliação catalítica na reação de oxidação seletiva do etilbenzeno.....	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1. Caracterização dos sólidos frescos por DRX e espectroscopia Raman e na região infravermelho.....	38
5.3. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio.....	44
5.4. Avaliação da atividade catalítica na oxidação do etilbenzeno na presença de H ₂ O ₂	44
5.5. Caracterização dos sólidos usados na reação.....	52
5.5.1. <i>Caracterização dos sólidos usados por espectroscopia Raman</i>	52
6. CONCLUSÕES.....	68
7. PERSPECTIVAS	70
8. PUBLICAÇÕES	71
REFERÊNCIAS	72

1. INTRODUÇÃO

A acetofenona é um importante hidrocarboneto aromático utilizado na indústria farmacêutica e agroquímica, além de ser utilizada como intermediário químico para a produção de resinas e aditivos, dentre outras aplicações. Ressalta-se também que a acetofenona é produzida naturalmente em frutas, tais como a maçã e a banana. A rota sintética mais empregada para se produzir a acetofenona é por meio da acilação de Friedel-Crafts. Tal reação é conduzida na presença de benzeno e cloreto de acetila, utilizando-se o tricloreto de alumínio (AlCl_3) como catalisador, resultando na formação de acetofenona e ácido clorídrico (HCl). Apesar de o processo ser bem estabelecido industrialmente, há entraves relativos às operações unitárias e custos para a geração da acetofenona. Portanto, novas rotas alternativas vêm sendo investigadas a fim de minimizar tais entraves, destacando-se o uso de catalisadores ambientalmente benignos para produzir acetofenona.

A oxidação do etilbenzeno configura-se como uma rota sintética vantajosa quanto aos custos de produção da acetofenona, visto que tanto a reação como o catalisador são mais eficientes em termos de rendimento. A reação catalítica de oxidação do etilbenzeno ocorre na presença de um agente oxidante sobre diferentes tipos de catalisadores: homogêneos e heterogêneos, químicos e bioquímicos. O uso de catalisadores heterogêneos é preferível, em relação às demais, devido ao fato de os sólidos heterogêneos serem facilmente separados ao se empregar operações unitárias de separação líquido-sólido relativamente baratas no final do processo catalítico.

Dentre os catalisadores heterogêneos aplicados a reações de oxidação, destacam-se aqueles constituídos por óxidos metálicos, uma vez que estes são capazes de promover reações redox, e possuem uma variabilidade de seus estados de oxidação; isto favorece a reação de transferência de elétrons, além de que o catalisador heterogêneo pode ser regenerado ao longo da reação de oxidação do etilbenzeno. Nesse contexto, o óxido de ferro é o catalisador mais utilizado na reação de oxidação do etilbenzeno, em fase líquida, visto que o Fe é um metal abundante, de baixo custo, sendo eficiente quando utilizado na reação. Embora existam as vantagens supracitadas, os catalisadores à base de óxido de Fe desativam no meio reacional devido às transformações de fase, sinterização das partículas e lixiviação no meio reacional. Esses fatos diminuem o desempenho catalítico das espécies de ferro nas reações de oxidação.

Desta forma, o uso de promotores associados ao óxido de ferro, na reação de oxidação do etilbenzeno tem sido investigada, nos últimos anos. Os promotores, tais como Ni, Zn, Co, Mn e outros metais de transição, podem atuar, melhorando as propriedades estruturais,

texturais, mecânicas ou fornecendo elétrons ao ferro, de forma a prolongar a vida útil da fase ativa. No entanto, o efeito da interação entre determinados promotores e a espécie ativa (Fe) usados concomitantemente em óxidos binários ou ternários pode gerar uma competição preferencial do reagente (etilbenzeno) por um dos sítios, fato que conduz a ocorrência de reações paralelas à formação da acetofenona.

Portanto, óxidos mistos de valência múltipla, contendo Fe podem ser promissores para a reação catalítica de oxidação do etilbenzeno. Nesse sentido, as granadas são compostos caracterizados por um sistema cúbico de fórmula $\{A_3\}[B_2](C_3)O_{12}$, em que $\{ \}$, $[]$ e $()$ correspondem às posições dodecaédricas, octaédricas e tetraédricas dos cátions, respectivamente. Com vistas as suas propriedades estruturais e a variabilidade do estado de oxidação de seus componentes, as granadas contendo ferro (YIG) apresentam potencial para promover a reação de oxidação do etilbenzeno.

Na primeira parte deste trabalho, os aspectos introdutórios pertinentes ao entendimento do uso dos catalisadores na reação de oxidação do etilbenzeno serão abordados e utilizados para justificar o efeito das propriedades morfológicas, texturais e estruturais dos catalisadores na reação.

Posteriormente, os objetivos e aspectos teóricos relativos ao comportamento do catalisador na reação bem como um panorama geral dos aspectos teóricos em catálise serão abordados na fundamentação teórica.

Sequencialmente, a segunda parte deste trabalho versa sobre a metodologia de preparação das granadas que serão utilizadas como catalisadores, bem como as caracterizações, por técnicas físico-químicas apropriadas para justificar as propriedades morfológicas, texturais e estruturais dos catalisadores à base de YIG na reação de oxidação do etilbenzeno.

Por fim, serão apresentados os resultados das técnicas utilizadas para caracterizar os sólidos tanto como sintetizados quanto após serem usados na reação de oxidação do etilbenzeno. Tais resultados serão discutidos a fim de justificar os resultados catalíticos e analisar o efeito da reação e das condições reacionais sobre o catalisador.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

- Avaliar o desempenho catalítico de granadas de ítrio e ferro (YIG), contendo promotores (Ni, e Zn), na reação de oxidação do etilbenzeno.

2.2. Específicos

- Sintetizar granadas de ítrio e ferro contendo promotores, tais como Ni e Zn, através do método sol-gel;
- Caracterizar as propriedades físico-químicas dos sólidos sintetizados, por técnicas de caracterização apropriadas;
- Avaliar o desempenho catalítico dos sólidos sintetizados na reação de oxidação do etilbenzeno, em condições brandas de temperaturas em uma dada razão molar dos reagentes;
- Investigar o efeito das condições reacionais sobre as propriedades dos catalisadores, através das distintas condições reacionais e acompanhar a estabilidade dos sólidos usados na reação, por técnicas de caracterização.

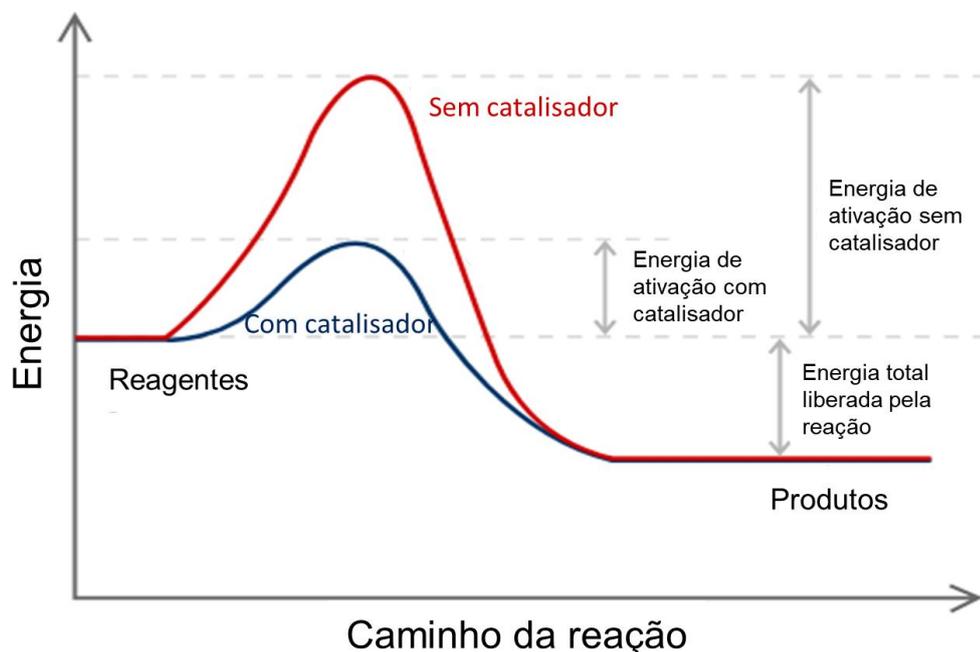
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Aspectos Fundamentais de Catálise

3.1.1. Definição de Catalisador

Catalisadores são substâncias que, quando adicionadas a um meio reacional, aumentam a velocidade de reações químicas, gerando um caminho alternativo para que estas ocorram, a fim de atingir o equilíbrio químico. De acordo com Ciola (1981), os catalisadores propiciam a formação de intermediários químicos que modificam o caminho reacional e diminuem a energia de ativação, de um processo, a fim de se formar (em) a(s) substância(s) desejada(s), comparada com uma reação não-catalisada (Figura 1), cuja energia de ativação é mais alta.

Figura 1 - Diagrama de energia para uma reação na presença e na ausência de um catalisador.



Fonte: Autor.

Para ser considerado um catalisador, a substância deve atender aos requisitos de ser ativa, seletiva e estável, em relação às variáveis do processo (temperatura, pressão, composição, dentre outros) bem como à natureza do substrato. Nesse sentido, o catalisador deve possuir

“vida” útil prolongada e a sua regeneração deve ser economicamente viável (SATERFIELD, 1980).

Os catalisadores empregados em reações químicas de processos industriais são relevantes para o funcionamento de um dado processo. Dentro deste contexto, o catalisador é a entidade química mais importante para que o processo ocorra. A catálise como ciência fundamental, divide as reações catalíticas, classificando-as de acordo com a interação do catalisador e o substrato: i) homogêneas: o catalisador e substrato encontram-se em uma única fase; ii) heterogêneas, o catalisador e substrato formam duas ou mais fases, distintas e iii) catálise enzimática (catálise biológica) na qual as enzimas são utilizadas devido ao alto grau de especificidade por seu substrato; porém, os catalisadores enzimáticos possuem a desvantagem de serem afetados negativamente, pelo pH, temperatura e reagentes, de modo que esses fatores influenciam na desnaturação das enzimas conduzindo a diminuição do desempenho catalítico (FOGLER, 2009).

Para a maior parte dos processos industriais, em catálise, busca-se desenvolver catalisadores heterogêneos, em detrimento dos homogêneos. Portanto, a catálise heterogênea é o processo industrial mais atrativo atualmente para a produção de intermediários químicos valiosos para a indústria de transformação. Tanto a indústria como a academia buscam sólidos que possam atuar como catalisadores, devido ao fato que os processos industriais necessitam de sólidos ativos, estáveis e com vida útil prolongada para serem usados em reatores industriais.

Os catalisadores podem ser subdivididos em mássicos e suportados. Nos catalisadores mássicos toda a massa é constituída por substâncias ativas, não havendo muita diferença entre as composições da superfície e do interior das partículas. Destacam-se, como exemplo de catalisadores mássicos, os catalisadores à base de ferro utilizados na reação de oxidação do estireno (NETO *et al.*, 2015). Os catalisadores suportados apresentam a fase ativa dispersa sobre a superfície de um suporte, o qual é geralmente um composto que sozinho não é ativo na reação. Os catalisadores suportados possuem maior utilização industrial, visto que o suporte confere ao catalisador porosidade e resistência mecânica capazes de aumentar a vida útil aos sólidos. Um exemplo de catalisador suportado é o catalisador de platina dispersa em lantana-alumina para a produção de hidrogênio pela reforma seca do metano (ARAÚJO *et al.*, 2018).

Considerando esses aspectos, pode-se inferir que tanto os catalisadores mássicos como os suportados desempenham papéis fundamentais sobre a atividade catalítica. Apesar de existirem várias propostas na literatura sobre os métodos de síntese para catalisadores mássicos (MOON *et al.*, 2020) e suportados (LIU *et al.*, 2019), as características, tais como elevadas

propriedades texturais, dispersão e resistência ao fenômeno de sinterização, bem como a interação fase ativa/suporte, podem ser cruciais para a escolha do método de preparação. Considera-se também que a avaliação da eficiência dos sólidos mássicos ou suportados é dependente das condições reacionais desejadas.

Nesta perspectiva, as sínteses de óxidos contendo Fe com valência múltipla constituem-se uma alternativa viável para preparação de catalisadores mássicos, pelo fato de ser de fácil manipulação, baixo custo e ambientalmente benigna. Outro fato associado à síntese de óxidos mistos é que as propriedades físico-químicas da espécie ativa podem ser geradas, diretamente, durante a síntese, não necessitando, portanto, de operações unitárias adicionais.

Portanto, este trabalho se insere na proposta de gerar catalisadores de baixo custo através do método sol-gel, visando agregar valor à hidrocarbonetos aromáticos, através de reações de oxidação envolvendo o etilbenzeno, na presença de um agente oxidante adequado. A proposta visa agregar valor ao referido hidrocarboneto e gerar produtos de interesse para indústria farmacêutica e agroquímica, tal como a acetofenona.

3.1.2. Teoria Geométrica

A teoria geométrica aborda a correspondência entre a configuração geométrica do sítio ativo na superfície do catalisador e o arranjo dos regentes que devem ser adsorvidos sobre o catalisador. Caso a geometria do catalisador e a das substâncias envolvidas em uma reação não sejam compatíveis, haverá um impacto significativo no desempenho catalítico do sólido utilizado. A depender do arranjo que o catalisador e os reagentes se organizam pode haver impedimento estérico, de modo que o reagente não terá acesso ao sítio ativo, que pode estar, por exemplo, no interior de um poro cujo diâmetro seja inferior ao diâmetro cinético dos reagentes. Esse fato induz outro aspecto geométrico, a forma como os sítios ativos estão dispersos sobre um suporte, por exemplo, caso haja poucos sítios ativos, a reação será limitada pela quantidade desses sítios disponíveis para a reação. A depender do arranjo dos reagentes, um excesso de sítios ativos também pode não ser interessante para a ocorrência da reação, no caso de catalisadores mássicos, nos quais toda a massa é constituída por sítios ativos, nem todos os sítios estarão disponíveis se a forma como o reagente se adsorve sobre a superfície do catalisador impedir o acesso de outros reagentes aos sítios próximos ao sítio ocupado (SATERFIELD, 1980).

3.1.3. Teoria Eletrônica

A teoria eletrônica associa-se ao fato de que há a necessidade de haver distorção ou deslocamento das nuvens eletrônicas das moléculas dos reagentes por influência das propriedades eletrônicas do catalisador na etapa de quimissorção. A taxa de reação é controlada pela disponibilidade de elétrons ou de vacâncias no catalisador, uma vez que a facilidade ou dificuldade de se doar ou receber elétrons dos átomos da rede cristalina do catalisador pode promover ou impossibilitar a reação (SATERFIELD, 1980).

3.1.4. Teoria Química

A teoria química apresenta aspectos distintos das teorias geométrica e eletrônica citadas anteriormente. Nesse sentido, o aspecto dinâmico inerente à reação, e não apenas propriedades físicas do catalisador devem ser consideradas na teoria química. Essa teoria implica na consideração de que o catalisador faz parte de um intermediário químico, ao formar um complexo instável e transitório com os reagentes durante a reação. Após a formação desse intermediário transitório, que ocorre durante a quimissorção, há a decomposição desse complexo, de modo a formar o produto da reação e a regeneração do catalisador à sua forma inicial.

A velocidade de reação pode ser avaliada, quanto a formação desse intermediário químico. Caso a energia de formação desse complexo seja baixa, a afinidade entre o catalisador e os reagentes será baixa e, conseqüentemente, a velocidade global da reação será determinada através da velocidade de formação do complexo intermediário. Caso a energia de formação desse complexo seja elevada, o intermediário formado será estável e a velocidade global da reação será determinada pela velocidade de degradação desse intermediário (SATERFIELD, 1980).

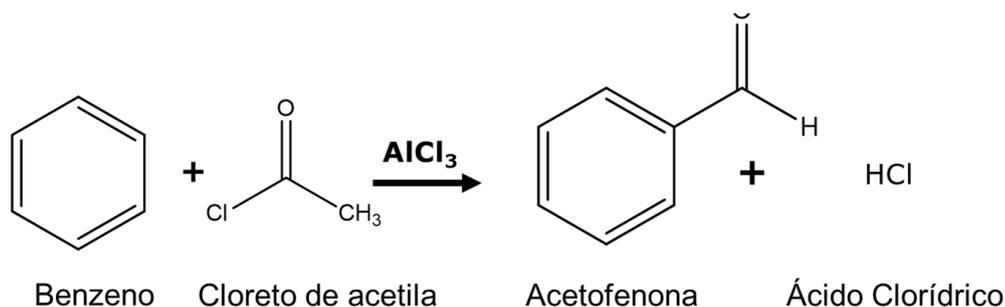
3.2. Reações Catalíticas de Hidrocarbonetos para Produção de Acetofenona

A acetofenona é um hidrocarboneto aromático que pode ser sintetizado a partir de diversos compostos olefínicos oriundos do petróleo, principalmente a partir dos componentes do BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno). A acetofenona é aplicada na indústria como intermediário químico na síntese de diversas outras substâncias, principalmente de tintas,

resinas e solventes (JIE *et al.*, 2018a; LUO *et al.*, 2016). Dentre os constituintes do BTEX, o benzeno é o mais utilizado na síntese de acetofenona sendo o reagente utilizado na rota industrial atualmente aplicada.

Tal rota sintética sugere que o benzeno reage com cloreto de acetila na presença de um catalisador homogêneo, o tricloreto de alumínio, para formar acetofenona através da reação denominada de acilação de Friedel-Crafts, como é esquematizado na Figura 2, onde as cores preta, branca, vermelha e verde representam, respectivamente, os elementos carbono, hidrogênio, oxigênio e cloro. Apesar do processo industrial apresentar vantagens, quanto ao rendimento na produção de acetofenona, há desvantagens, no tocante à viabilidade operacional e custos que poderiam ser minimizados com a otimização dessa reação, ou ainda através da utilização de outra heterogênea rota para a síntese de acetofenona (LIU *et al.*, 2017; LUO *et al.*, 2016).

Figura 2 - Representação esquemática da acilação de Friedel-Crafts do Benzeno



Fonte: Autor

Quanto às desvantagens deste processo, destaca-se principalmente o uso do catalisador homogêneo empregado na reação. O emprego de uma substância ativa, na mesma fase que os reagentes, implica na dificuldade de separação do catalisador do meio reacional, após a reação. Isto se reflete no custo de operação, visto que o tricloreto de alumínio se degrada em resíduos danosos ao meio ambiente a do aspecto associado a corrosão dos equipamentos. Devido ao fato do processo ser afetado, no que se refere ao descarte do catalisador gerando problemas ao meio ambiente, deve-se ressaltar também que o tratamento do efluente ácido, gera como subproduto o ácido clorídrico, havendo a necessidade, portanto, de aplicar catalisadores mais eficientes para a síntese de acetofenona (JIE *et al.*, 2018b; LUO *et al.*, 2016).

A fim de encontrar uma rota ambiental e economicamente viável para a produção de acetofenona, este trabalho visa obter catalisadores alternativos para a oxidação do etilbenzeno a acetofenona, através de uma rota sintética alternativa, utilizando um catalisador

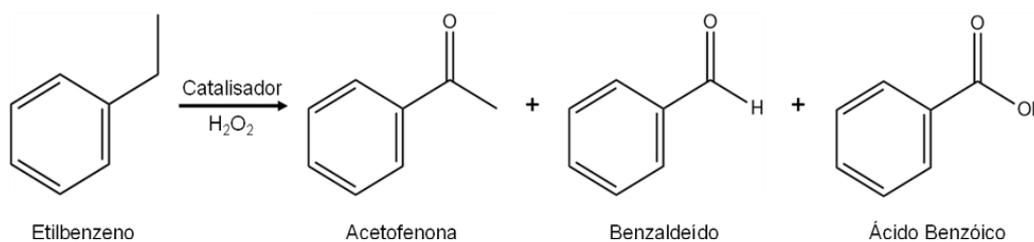
heterogêneo, visando minimizar os custos da recuperação do catalisador após a reação, e um agente oxidante ambientalmente benigno.

3.3. Oxidação Seletiva do Etilbenzeno

O etilbenzeno é um hidrocarboneto aromático, constituinte do BTEX oriundo do petróleo cru; tal hidrocarboneto apresenta, um elevado risco ao meio ambiente e à saúde humana (BUSTILLO-LECOMPTE; KAKAR; MEHRVAR, 2018). O uso dos constituintes do BTEX para a produção de compostos de maior valor agregado e menor toxicidade é amplamente estudado na literatura (BUSTILLO-LECOMPTE; KAKAR; MEHRVAR, 2018; LIU *et al.*, 2019).

O etilbenzeno é utilizado na indústria para a síntese de estireno, através da reação de desidrogenação oxidativa desse hidrocarboneto utilizando CO_2 como agente oxidante (MARQUES *et al.*, 2011), e tem sido estudado em outras reações, dentre as quais destaca-se a oxidação do etilbenzeno (Figura 3) como rota alternativa à acilação do benzeno para produção de acetofenona.

Figura 3 - Representação esquemática da reação de oxidação de etilbenzeno com peróxido de hidrogênio



Fonte: Autor

Nesse sentido, a oxidação seletiva do etilbenzeno para produção de acetofenona é um processo de grande interesse da indústria, devido ao valor agregado dos produtos formados. Através dessa rota, produz-se a acetofenona e o benzaldeído, sendo a acetofenona o produto mais valioso dessa reação. O benzaldeído formado também apresenta elevado valor agregado uma vez que é um composto extensivamente utilizado na indústria alimentícia e cosmética como aromatizante e flavorizante (ABERKOUKS *et al.*, 2018; QIU *et al.*, 2016). O ácido benzóico é formado a partir da oxidação do benzaldeído sendo o referido ácido empregado como inibidor de reações de degradação na indústria alimentícia.

solução de fosfato de sódio (EVANS; LINDSAY SMITH, 2000; GUTMANN *et al.*, 2013; HERMANS; PEETERS; JACOBS, 2007; NOSACHEVA; REVKOV; PERKEL, 2005; TORIBIO; CAMPOS-MARTIN; FIERRO, 2005). Apesar do desempenho catalítico dos referidos catalisadores homogêneos, a necessidade de manter uma fase líquida sob essas condições exigem operação de alta pressão, e temperatura em torno de 100 °C, para avaliar a eficiência do catalisador (FU *et al.*, 2016; GUTMANN *et al.*, 2013). Outro fator seria a natureza corrosiva da mistura de reação em temperaturas relativamente elevadas, fato que exige o uso de equipamentos revestidos de materiais caros.

Diante desses entraves, os catalisadores heterogêneos são preferíveis, em comparação aos homogêneos para a produção de acetofenona via oxidação do etilbenzeno. Os metais de transição têm sido considerados como candidatos promissores para a oxidação do etilbenzeno e outros compostos aromáticos, devido a variabilidade de seus estados de oxidação, promovendo a oxidação dos hidrocarbonetos através de mecanismo de óxido-redução (JIE *et al.*, 2018b; LIU *et al.*, 2019; PINHEIRO *et al.*, 2018). Neste contexto, óxidos binários, perovskitas, heteropoliácidos, óxidos ternários, bem como monóxidos suportados em alumina, nanotubos de carbono, hidrotalcitas, sílica ou zeólitas foram empregados na oxidação do etilbenzeno a acetofenona e outros produtos de oxidação (AL KAHTANI; ABDUH; AOUISSI, 2019; ARSHADI *et al.*, 2012; LIU *et al.*, 2016). Os sólidos heterogêneos baseados em óxido de ferro têm sido estudados na oxidação de hidrocarbonetos, em virtude do seu baixo custo, caráter ambientalmente benigno, quando comparado a metais como cromo, manganês e vanádio e se mostrarem efetivos para tal reação (FARAJI *et al.*, 2019; PINHEIRO *et al.*, 2018; PUNNIYAMURTHY; VELUSAMY; IQBAL, 2005).

No entanto, a eficiência dos óxidos de ferro na oxidação de hidrocarbonetos monoaromáticos como o etilbenzeno é limitada devido a redução da fase ativa hematita, α -Fe₂O₃ (Fe³⁺ a Fe²⁺) no meio reacional, bem como a consequente transformação de fase apresentada pela hematita. Como reportado por NETO *et al.* (2015), estudos da aplicação hematita, bem como óxidos binários à base de ferro, à reação de oxidação do estireno na presença de peróxido de hidrogênio conduzida a 50° C resultou em conversões inferiores a 7% para o óxido de ferro puro e inferior a 20% quando adicionado um promotor metálico ao catalisador de ferro. Com isso, é válido ressaltar dois pontos: 1) Apesar de apresentarem baixos resultados de conversão, é possível observar um aumento considerável na atividade catalítica do catalisador de ferro com a adição dos promotores; 2) devido a similaridade entre a molécula de estireno e a de etilbenzeno, mantidas as mesmas condições reacionais, infere-se que o

comportamento desses catalisadores nas reações de oxidação desses dois substratos apresente a mesma tendência. A tabela 1 abaixo, sumariza o efeito dos catalisadores à base de ferro.

Tabela 1 - Conversão de Estireno na presença de Peróxido de Hidrogênio e Acetona em diferentes temperaturas.

Catalisador	Conversão de Estireno (%)			
	30 °C	50 °C	70 °C	90 °C
Sem Catalisador	0,0	3,0	4,6	5,4
α -Fe ₂ O ₃	0,0	6,8	8,7	15,4
Co ₃ O ₄	0,0	5,6	4,1	7,8
MgO	0,0	2,7	4,4	5,0
Mn ₃ O ₄	0,0	4,1	5,7	6,6
NiO	0,0	4,2	4,3	4,4
CeO ₂	0,0	3,2	6,1	7,8
MgFe	0,0	14,0	12,4	14,9
NiFe	0,0	13,2	13,8	15,0
MnFe	2,8	20,0	25,7	29,0
CoFe	1,6	17,8	21,5	24,4
CeFe	0,2	12,6	8,0	10,6

Fonte: NETO et al. (2015)

Portanto, o uso de promotores tais como Ce, Ni, Co, dentre outros mostrou-se efetivo para aumentar a estabilidade dos catalisadores a base de óxido de ferro nas reações de oxidação de hidrocarbonetos diminuindo o efeito de transformações estruturais durante a reação (NETO *et al.*, 2015; PINHEIRO *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2016).

A atuação dos referidos metais como promotores é considerada essencial para fornecer aos sítios ativos os elétrons necessários para evitar a transformação de fase e evitar a lixiviação do Fe no meio reacional e/ou melhorar a dispersão das partículas de Fe sobre os suportes em que este foi empregado (NETO *et al.*, 2015; YANG *et al.*, 2019). Entretanto, a lixiviação dos sítios ativos dos catalisadores continua sendo o grande obstáculo para a aplicação dos óxidos de ferro contendo promotores na oxidação do etilbenzeno a acetofenona, embora várias tentativas sejam feitas nesse contexto. O principal problema é que a redução da atividade catalítica em faixas de temperatura maiores que 50 °C é alta e, portanto, o processo sofre uma limitação cinética e estrutural (HUSSON *et al.*, 2013; LASHANIZADEGAN; ALAVIJEH; ANAFCHEH, 2017; THAO; TRUNG, 2014).

A fim de se obter catalisadores estáveis para a reação de oxidação do etilbenzeno, este trabalho propõe a síntese de um material à base de ferro, contendo promotores eletrônicos como níquel e zinco em uma estrutura cristalina contendo ítrio como promotor estrutural.

3.5. Propriedades Redox

Uma vez que a reação alvo deste trabalho se refere a uma reação de oxirredução, ou redox, é importante discutir acerca das propriedades redox dos metais de transição que compõem os catalisadores já discutidos.

Para que uma reação redox ocorra, necessariamente haverá uma espécie que fornecerá elétrons à uma outra espécie que receberá esses elétrons, em outras palavras, um agente redutor e um agente oxidante. Portanto, processos deste tipo podem ser descritos quanto às suas semirreações, a de oxidação e a de redução (BROWN; LEMAY; BURSTEN, 2005).

A tendência das espécies em serem oxidadas ou reduzidas é medida pelo potencial de uma semirreação, e por se tratar de uma grandeza é relativa, utiliza-se, por convenção, o potencial do hidrogênio como referência no caso dos potenciais de redução, e são identificados como potenciais de redução padrão, como apresentados na tabela 2.

Tabela 2 - Potenciais de redução de alguns metais de transição.

Semirreação	Potencial de Redução E_{Red}^0 (V)
$Mg_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg_{(s)}$	-2,37
$Al_{(aq)}^{3+} + 3e^- \rightarrow Al_{(s)}$	-1,66
$Mn_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn_{(s)}$	-1,18
$Zn_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn_{(s)}$	-0,76
$Cr_{(aq)}^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr_{(s)}$	-0,74
$Fe_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe_{(s)}$	-0,44
$Co_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Co_{(s)}$	-0,28
$Ni_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni_{(s)}$	-0,23
$Pb_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb_{(s)}$	-0,13
$2H_{(aq)}^+ + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$	0
$Fe_{(aq)}^{3+} + e^- \rightarrow Fe_{(aq)}^{2+}$	+0,77

Fonte: adaptado de BROWN, LEMAY, BURSTEN, 2005.

A variabilidade de estados de oxidação apresentados pelo ferro é importante para que a reação redox ocorra, no entanto, como observado na tabela acima, a redução da espécie Fe^{3+} a Fe^{2+} é espontânea, o que implica na tendência que o óxido de ferro na fase da hematita (α - Fe_2O_3), que é formada por Fe^{3+} sítio ativo para essas reações de oxidação de hidrocarbonetos, tem de se reduzir a magnetita (Fe_3O_4), que apresenta tanto Fe^{3+} quanto Fe^{2+} na sua estrutura ($FeO \cdot Fe_2O_3$) (OLIVEIRA et al., 2017a).

Além de ser a espécie que age como sítio ativo para a reação de oxidação do etilbenzeno, o peróxido de hidrogênio é adsorvido sobre o sítio ativo de Fe^{3+} de forma a produzir um radical metal-óxido (Figura 5), onde o ferro se encontra num estado instável de alta energia associado a um oxigênio radicalar, duas espécies com deficiência eletrônica (PARDESHI; PAWAR, 2011).

Figura 5 - Adsorção do H_2O_2 sobre o sítio ativo de Fe^{3+} .



Fonte: PARDESHI e PAWAR (2011).

Como agente oxidante forte, o peróxido de hidrogênio, na presença de acetona como solvente e com a adição de calor ao sistema, é capaz de oxidar o ferro ao estado Fe^{4+} , bastante instável e que associado ao radical de oxigênio age como um agente oxidante ainda mais forte para oxidar os substratos das reações de oxidação de hidrocarbonetos como o estireno e o etilbenzeno (PARDESHI; PAWAR, 2011).

As mudanças no estado de oxidação do ferro ao longo da reação, tanto sendo oxidado quanto reduzido, compromete a estabilidade da estrutura dos catalisadores à base de ferro, levando à transformações de fase ou até mesmo lixiviação da espécie ativa para o meio reacional, o que resulta na desativação desses catalisadores (PINHEIRO et al., 2018).

A fim de promover as propriedades do catalisador à base de ferro, espécies metálicas com propriedades redox também podem ser utilizadas como promotores reforçando as propriedades eletrônicas do ferro. Por esse motivo, a adição dos metais de transição aos catalisadores de ferro discutida no tópico anterior se faz eficiente no aumento da conversão de substrato, seja estireno ou etilbenzeno, ao longo do tempo reacional estudado, apresentando menor efeito de desativação ao fim da reação (NETO et al., 2015; OLIVEIRA et al., 2017a; PINHEIRO et al., 2018). Com efeito, este trabalho visa a obtenção de materiais à base de ferro contendo metais como promotores de forma a aumentar as propriedades estruturais e eletrônicas do catalisador de ferro. Um material contendo ferro com uma estrutura bastante estável e com propriedades magnéticas já aplicáveis na área de magnetização são as granadas de ítrio e ferro, que possuem o sítio ativo de Fe^{3+} em diferentes arranjos na estrutura.

3.6. Granadas e suas Aplicações

As granadas são definidas como um grupo comum de minerais naturais, à base de silicatos, que possuem estruturas e composição química similares, sendo constituídas de soluções sólidas (ENCYCLOPÆDIA BRITANNICA, 2014).

Em termos de composição química, as granadas naturais compreendem um grupo de silicatos com fórmula geral $A_3B_2(SiO_4)_3$ no qual, $A = Ca, Fe^{2+}, Mg, Mn^{2+}$; $B = Al, Cr, Fe^{3+}, Mn^{3+}, Si, Ti, V, Zr$; e Si pode ser substituído por Al, Ti, e/ou Fe^{3+} . Adicionalmente, em outras formulações, as granadas podem conter Na, Be, Sr, Sc, Y, La, Hf, Cd, B, Ga, Tn, Ge, S, Pa, As, além de terras raras, na qualidade de traços. Exemplos de granadas naturais tais como o piropo, almandina, grossulária dentre outras são mostradas na Tabela 3 (ENCYCLOPÆDIA BRITANNICA, 2014).

Estruturalmente, as granadas à base de silicatos tais como as apresentadas na Tabela 3, contém tetraedros de SiO_4 ligados pelos seus vértices a octaedros BO_6 (em que: B pode ser Al ou Fe), para formar uma rede tridimensional. Os interstícios são ocupados pelos íons A, os quais são metais bivalentes (por exemplo, Ca, Fe, Mg e/ou Mn) envolvidos por 8 átomos de oxigênio formando um arranjo cúbico distorcido (Figura 6). Adicionalmente, cada átomo de oxigênio é coordenado por dois átomos A, um átomo B e um cátion de silício.

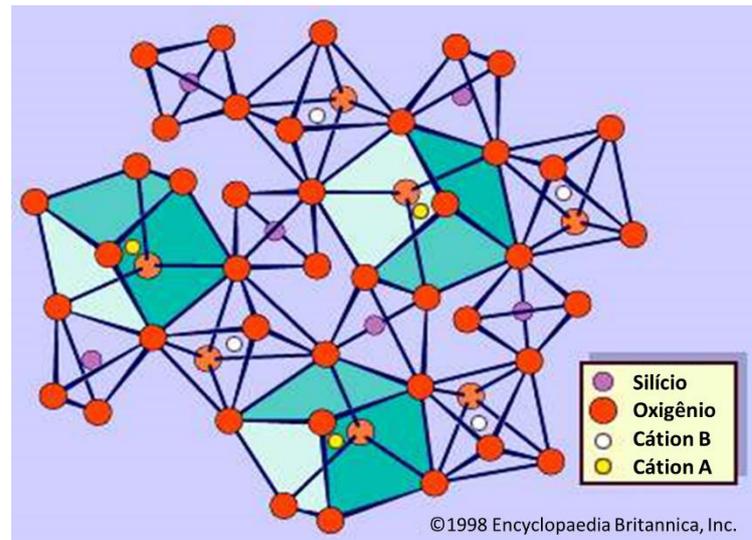
Tabela 3 - Composição de minerais existentes na natureza em forma de granadas.

Nome	Fórmula	Subgrupo
Piropo	$Mg_3Al_2(SiO_4)_3$	
Almandina	$Fe_3Al_2(SiO_4)_3$	Piralspita
Espessartita	$Mn_3Al_2(SiO_4)_3$	
Grossulária	$Ca_3Al_2(SiO_4)_3$	
Andradita	$Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$	Ugrandita
Uvarovita	$Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$	

Fonte: ENCYCLOPÆDIA BRITANNICA, 2014.

Apesar de ocorrerem de forma natural na natureza, as granadas podem ser sintetizadas em laboratório, fato que possibilita a elaboração de granadas puramente sintéticas, como é o caso da granada de ítrio e ferro (YIG, do inglês *Yttrium Iron Garnet*).

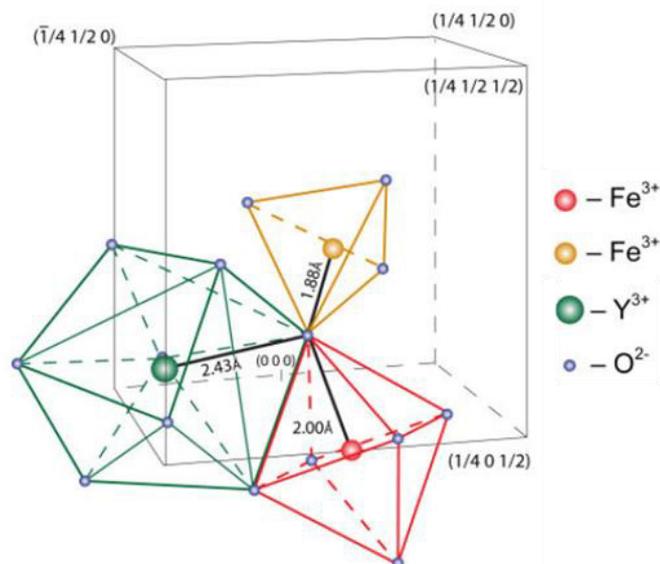
Figura 6 - Estrutura de uma granada natural.



Fonte: ENCYCLOPÆDIA BRITANNICA, 2014.

Esta estrutura apresenta um sistema cúbico de fórmula $Y_3Fe_5O_{12}$ ou $Y_3Fe_2(FeO_4)_3$ em que o cátion de ítrio, por ser volumoso, se apresenta em um arranjo dodecaédrico, enquanto os átomos de ferro se arranjam de duas formas, octaédrica e tetraédrica como apresentado na Figura 7.

Figura 7 - Arranjo dos átomos na estrutura da granada de ítrio e ferro (YIG.)



Fonte: (SPOSITO, 2014)

Esta estrutura, apesar de ser volumosa, é bastante compacta, não havendo espaço para que a estrutura sofra expansão, aspecto que torna a YIG uma estrutura estável e uma

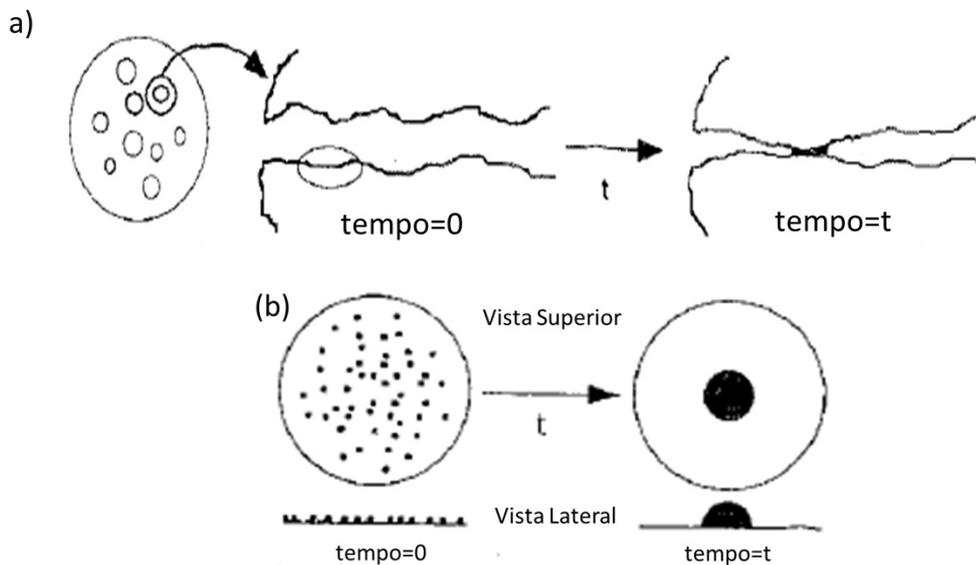
potencial base para catalisadores para a reação de oxidação do etilbenzeno. Além disso, a YIG é um sólido com propriedade ferrimagnética, o que pode facilitar a separação do catalisador ao fim da reação através da aplicação de um campo magnético.

3.7. Fenômenos de Desativação de Catalisadores

Ao longo da reação, o catalisador tende a perder atividade catalítica, tal fenômeno é denominado desativação e pode ocorrer no catalisador por meio de: (i) sinterização, (ii) formação de coque e (iii) envenenamento.

- i. Sinterização, ou envelhecimento, é o fenômeno que ocorre quando há perda de atividade catalítica decorrente da diminuição da área superficial ativa, que pode ser causada pelo fechamento dos poros (Figura 8a) ou pela aglomeração dos sítios ativos (Figura 8b) ao longo da reação.

Figura 8 - Representação esquemática da desativação por sinterização: (a) fechamento dos poros e (b) aglomeração dos sítios ativos.

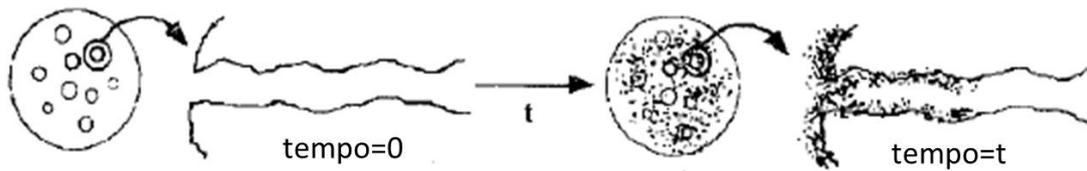


Fonte: FOGLER (2009).

O fechamento ocorre em temperaturas acima de 40% da temperatura de fusão do sólido, enquanto a aglomeração ocorre pelo processo de cristalização, os sítios de aglomeram para formar uma estrutura maior.

- ii. Formação de coque corresponde a um fenômeno comum em reações envolvendo hidrocarbonetos, e se refere a deposição de espécies carbonáceas sobre o catalisador (Figura 9).

Figura 9 - Representação esquemática da desativação por formação de coque.

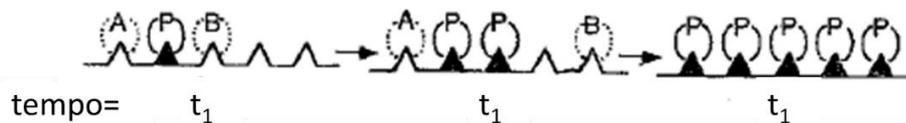


Autor: FOGLER (2009).

A deposição do coque sobre a superfície do catalisador diminui a atividade catalítica do catalisador ao impedir o acesso do substrato aos sítios ativos e aos poros do sólido.

- iii. Envenenamento é o fenômeno correspondente à quimissorção irreversível de moléculas nos sítios ativos do catalisador. Como mostrado na Figura 10, as espécies de veneno, que variam a depender do tipo de catalisador (por exemplo, moléculas de arsênio são venenos para catalisadores de Fe), se ligam aos sítios ativos e impedem o substrato de ter acesso ao sítio.

Figura 10 - Representação esquemática da desativação por envenenamento.



Fonte: FOGLER (2009)

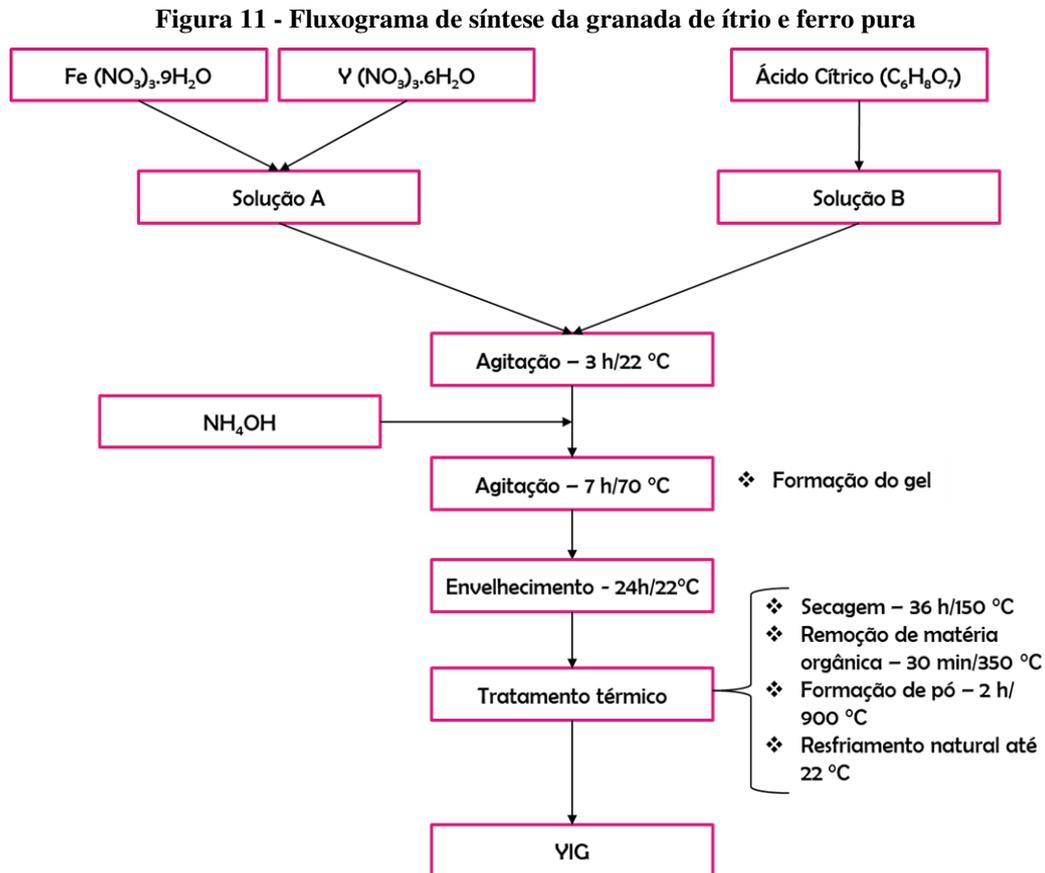
No caso de a molécula de veneno ter sido gerada como subproduto da reação desejada, utiliza-se a expressão auto envenenamento. Tal evento pode ocorrer durante a reação de oxidação de etilbenzeno, por esse motivo, é fundamental para o sucesso do catalisador que o referido seja altamente seletivo, diminuindo a ocorrência de reações paralelas.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Síntese dos sólidos

Neste trabalho, foram sintetizadas duas séries de granadas, além da granada de ítrio e ferro pura (YIG): YIG dopada com níquel (YIG-Ni) e YIG dopada com zinco (YIG-Zn) de acordo com o método sol-gel proposto por Peña-Garcia (2017).

A síntese da granada pura, YIG (Figura 11), consistiu no uso de quantidades estequiométricas de nitrato de ítrio hexahidratado [$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 99,95%] (Sigma-Aldrich), nitrato de ferro nonahidratado [$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 98%] (Sigma-Aldrich) e ácido cítrico anidro ($C_6H_8O_7$).



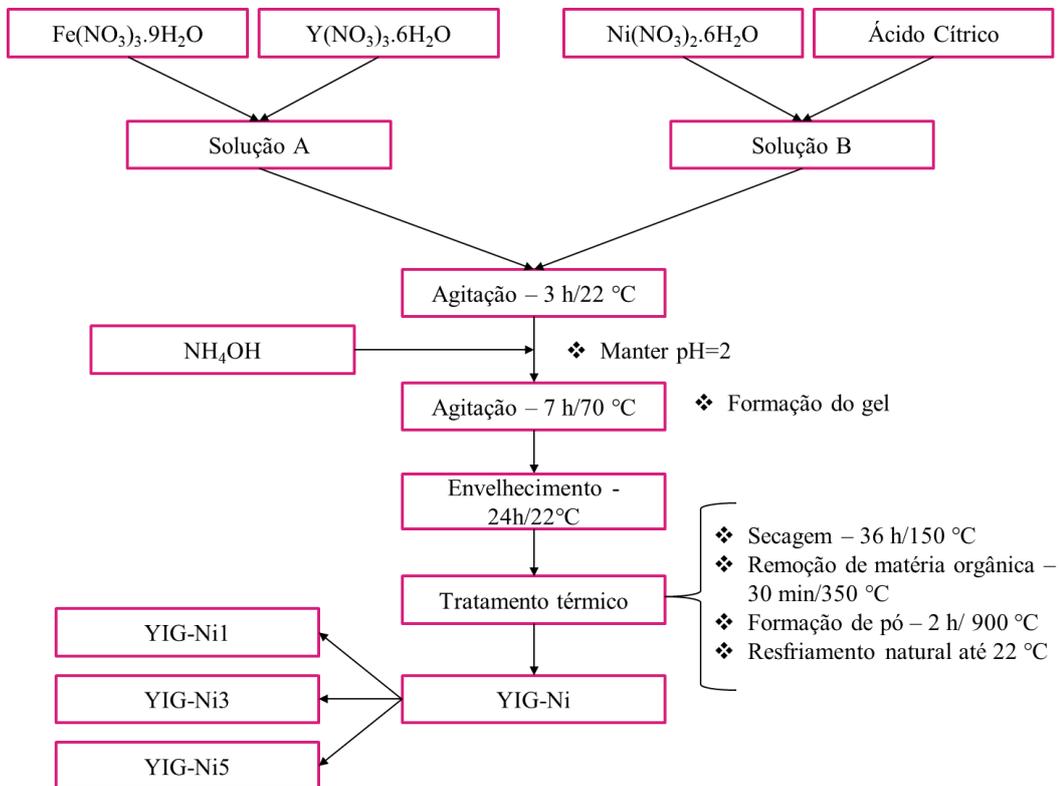
Fonte: Autor.

O nitrato de ítrio e o nitrato de ferro foram dissolvidos em 25 mL de água destilada, resultando na solução A. Adicionou-se a mistura A a uma mistura B, uma solução previamente preparada de ácido cítrico 0,1 M dissolvido em 25 mL de água destilada. As soluções A e B foram adicionadas, simultaneamente, através de uma bomba peristáltica formando uma solução

coloidal. A solução resultante foi mantida sob agitação por 3 h. O valor do pH foi mantido constante em 2, através da adição de uma de hidróxido de amônio (NH_4OH) concentrado. Posteriormente, a referida solução foi aquecida a $70\text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação contínua durante 7 h, a fim de se obter o gel. Após esta etapa, o material foi mantido em repouso durante 24 horas à temperatura ambiente ($22\text{ }^\circ\text{C}$). O gel foi, então, submetido a um tratamento térmico a $150\text{ }^\circ\text{C}$ a uma taxa de $0,5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ por 36 h, para secagem. Em seguida, o sólido foi calcinado a $350\text{ }^\circ\text{C}$ com taxa de $1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ por 30 min a fim de remover os compostos orgânicos. Em seguida, o sólido foi aquecido a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, utilizando uma rampa de $1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ durante 2 h, obtendo-se um pó cristalino. Finalmente, o sólido resultante foi resfriado lentamente para $22\text{ }^\circ\text{C}$ a uma taxa de $1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, sendo denominado de YIG, conforme mostrado no fluxograma (Figura 11).

As granadas adicionadas de Ni (YIG-Ni), de fórmula geral $\text{Y}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_5\text{O}_{12}$ contendo distintas concentrações de Ni ($x = 0; 0,01, 0,03$ e $0,05$), foram preparadas utilizando como precursores as quantidades estequiométricas de nitrato de ítrio hexahidratado [$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99,95%] (Sigma-Aldrich), nitrato de ferro nonahidratado [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 98%] (Sigma-Aldrich), nitrato de níquel hexahidratado [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98%] (Sigma-Aldrich), e ácido cítrico anidro ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) de acordo com a Figura 12.

Figura 12 - Fluxograma da síntese de YIG dopada com diferentes teores de níquel.



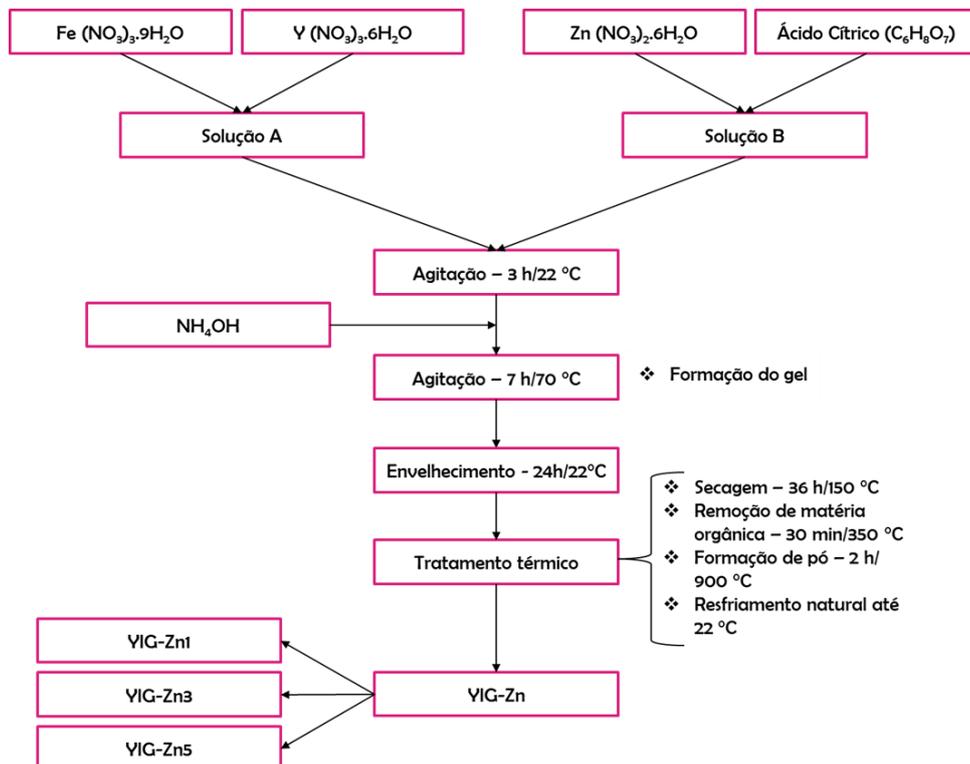
Fonte: Autor.

Preparou-se uma solução precursora denominada de A, a qual continha nitrato de ítrio e nitrato de ferro dissolvidos em 25 mL de água destilada, segundo a metodologia proposta por Peña-Garcia (2017), o qual se baseia no método sol-gel.

Simultaneamente, preparou-se uma solução B contendo nitrato de níquel e uma solução de ácido cítrico anidro 0,1 M em 25 mL de água destilada. A proporção dos reagentes foi mantida, de modo a obedecer ao teor de níquel em 1, 3 e 5%. As soluções A e B foram, então, adicionadas simultaneamente através de uma bomba peristáltica formando uma solução coloidal. A solução resultante foi mantida sob agitação por 3 h. O valor do pH foi mantido constante em 2, através da adição de uma de hidróxido de amônio (NH_4OH) concentrado. Posteriormente, a solução foi aquecida a $70\text{ }^\circ\text{C}$, sob agitação contínua, durante 7 h a fim de se obter o gel. Em seguida realizou-se a etapa de envelhecimento e o tratamento térmico da mesma forma descrita na síntese da YIG pura. Finalmente, o sólido resultante foi resfriado, lentamente, até $22\text{ }^\circ\text{C}$ a uma taxa de $1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, sendo denominado de YIG-Ni1, YIG-Ni3, YIG-Ni5 a depender do teor de níquel, 1, 3 e 5% respectivamente. Tais sólidos compõem a série YIG-Ni.

Analogamente, as amostras contendo zinco foram produzidas (Figura 13), utilizando-se nitrato de zinco hexahidratado [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, pureza 98%] (Sigma-Aldrich) como precursor da solução B.

Figura 13 - Fluxograma da síntese de YIG dopada com diferentes teores de zinco.



Fonte: Autor.

Os sólidos desta série (YIG-Zn) foram denominados de YIG-Zn1, YIG-Zn3, YIG-Zn5 a depender do teor de zinco adicionado à granada, 1, 3 e 5% respectivamente, como mostrado na Figura 13.

4.2. Caracterização

4.2.1. Caracterização dos Catalisadores Frescos

As duas séries de catalisadores sintetizados, YIG-Zn e YIG-Ni além da amostra pura YIG foram caracterizadas por técnicas físico-químicas a fim de se observar os aspectos estruturais, morfológicos e eletrônicos dos materiais frescos.

As medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro Bruker D8 Advance, com radiação Cu K α ($\lambda = 1,540 \text{ \AA}$) e filtro de níquel a 130 kV e 25 mA. Os padrões de difração foram obtidos com valores de $2\theta=10-90^\circ$. 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 (Equação 6).

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (6)$$

Em que:

D_{hkl} – 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.

4.2.2. Caracterização dos catalisadores usados.

Após a reação, os catalisadores usados foram novamente caracterizados.

As medidas de espectroscopia Raman foram conduzidas em um espectrômetro LabRAM HR Horiba Scientific acoplado a um sistema detector CCD (Charge-Coupled Device) resfriado a nitrogênio líquido. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente, utilizando-se a linha de laser de 785 nm, com resolução espectral na faixa de 80-2000 cm^{-1} , perfazendo 8 acumulações a cada 60 segundos.

As análises de Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) foram realizadas no equipamento PHI 5700, da marca Physical Electronics Spectrometer, na Universidad de Málaga – Espanha (UMA). Utilizou-se a radiação $AlK\alpha$ como fonte de excitação operando ao vácuo de 10^7 Pa. Sob estas condições, as energias de ligação (BE) referenciadas a linha C $1s$ em 284.8 eV, de carbono adventício, bem como as concentrações superficiais dos elementos presentes nos catalisadores usados foram obtidos.

As micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS), foram realizadas em um aparelho Quanta FEG 450 - FEI. Previamente, as amostras foram dispersas em porta-amostra de alumínio revestido com fita de carbono e recobertas de ouro.

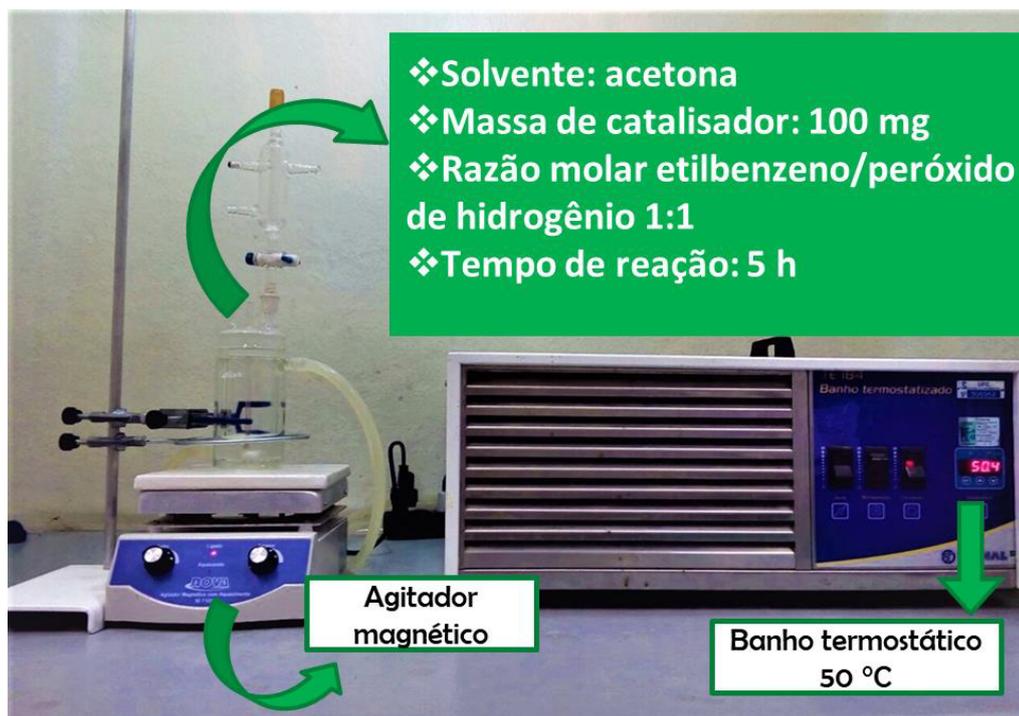
Os espectros de ressonância paramagnética de elétrons (EPR) foram registrados, para algumas amostras selecionadas, a fim de se determinar o estado de valência dos íons Fe presentes nos sólidos. As medidas foram conduzidas em um espectrômetro Bruker, na faixa de operação da banda X de frequência em micro-ondas 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 °C, sob atmosfera de hélio. O fator g foi medido através de determinação simultânea da frequência do campo magnético e micro-ondas.

Os espectros FTIR foram determinados em um espectrômetro Vertex 70 V (Bruker) com a resolução de 2 cm^{-1} . As medidas foram realizadas diluindo cerca de 1 mg de cada amostra em KBr na razão de 1:100 de amostra e KBr. As curvas de FTIR foram obtidas com uma variação espectral de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

4.3. Avaliação catalítica na reação de oxidação seletiva do etilbenzeno

Os catalisadores sintetizados foram testados na reação de oxidação seletiva do etilbenzeno, na presença de peróxido de hidrogênio. Inicialmente, a reação foi realizada na presença de 100 mg de catalisador, utilizando-se acetona como solvente, sob agitação, em um reator de vidro encamisado, do tipo batelada (Figura 14).

Figura 14 - Sistema catalítico da oxidação seletiva do etilbenzeno.



Fonte: Autor

As reações foram realizadas 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) foram realizados através da Equação 7 a seguir:

$$\text{Conversão de EB (\% mol)} = \frac{(\% \text{ mol EB})_{\text{inicial}} - (\% \text{ mol EB})_{\text{final}}}{(\% \text{ mol EB})_{\text{inicial}}} \cdot 100 \quad (7)$$

Realizaram-se, posteriormente, variações das condições reacionais, tais como, efeito da temperatura a 30 e 70°C, razão molar EB/H₂O₂ de 0,5 e 2, uso de hexano e isopropanol como solventes, além do uso dos substratos: estireno, tolueno e acetona.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seção de resultados e discussão deste trabalho foi dividida em 3 subseções, a saber: i) caracterização dos sólidos frescos, quanto às suas propriedades físico-químicas, ii) avaliação da atividade catalítica dos materiais na oxidação do etilbenzeno na presença de peróxido de hidrogênio e iii) caracterização dos sólidos usados quanto às suas propriedades físico-químicas.

5.1. Caracterização dos sólidos frescos por DRX e espectroscopia Raman e na região infravermelho

A Tabela 4 mostra os resultados de DRX da granada YIG pura bem como aquelas em que distintos teores de níquel (YIG-Ni) e zinco (YIG-Zn) foram adicionados. Observa-se, através das atribuições que todas as amostras têm uma estrutura monofásica da granada $Y_3Fe_5O_{12}$, amostra YIG, de acordo com a literatura para granadas de YIG com estrutura cúbica, grupo espacial *Iad3* (PEÑA-GARCIA *et al.*, 2017). Entretanto, a amostra com maior teor de níquel, YIGNi-5 apresentou além da fase $Y_3Fe_5O_{12}$, a fase hematita, $\alpha-Fe_2O_3$ segregada (Tabela 1).

Os espectros Raman das amostras frescas sintetizadas apresentam perfil espectral semelhantes com modos vibracionais atribuídos a fase $Y_3Fe_5O_{12}$. De acordo com a literatura, a granada pura YIG contendo a fase $Y_3Fe_5O_{12}$ apresenta modos vibracionais intensos em 129, 170, 192, 235, 270 cm^{-1} enquanto os modos menos intensos aparecem em aproximadamente 340, 374, 415, 443, 504, 585, 676, 703 e 733 cm^{-1} (PEÑA-GARCIA *et al.*, 2017). Isto corrobora com os resultados obtidos neste trabalho.

Os tamanhos de cristalitos foram calculados a partir da equação de Scherrer para o pico de DRX com reflexão em (024). Todas as amostras apresentaram um tamanho médio de entre 40 a 78 nm. O sólido puro de YIG apresenta tamanho de partícula de 68 nm enquanto a amostra YIG-Zn-1 apresenta o maior valor de 78 nm. Aumentando-se o teor de Zn de 0,03 para 0,05 tem-se a redução no tamanho de partícula de 49 nm e 40 nm, respectivamente. Tal fato associa-se a redução da tensão induzida via reposição de íons Fe para os materiais da série YIG-Zn (raio iônico 74 pm) na estrutura da granada YIG, através da expansão do cristal, de acordo com a lei de Vegard (PEÑA-GARCIA *et al.*, 2017).

Tabela 4 - Sumário das principais caracterizações dos catalisadores frescos através de DRX, espectroscopia Raman e MEV-EDS

Sólidos	Fases observadas por DRX	Modos Raman	MEV-EDS	Referências
YIG	$Y_3Fe_5O_{12}$	129 (T_{2g}), 170 (T_{2g}), 192, 235, 270, 340 ($E_g + A_{1g}$), 374, 415 ($E_g + T_{2g}$), 443 ($T_{2g} + A_{1g}$), 504 (A_{1g}), 585 (T_{2g}), 676(E_g), 703 ($E_g + T_{2g}$) e 733 (A_{1g})	Aglomerados de partículas esféricas $Fe/(Fe + Y) = 0,57$.	(CHEN <i>et al.</i> , 2003; PEÑA-GARCIA <i>et al.</i> , 2017)
YIG-Ni1	$Y_3Fe_5O_{12}$	Modos similares aqueles de $Y_3Fe_5O_{12}$	Aglomerados de partículas esféricas; $Fe/(Fe + Y) = 0,54$	(PEÑA-GARCIA <i>et al.</i> , 2020)
YIG-Ni3	$Y_3Fe_5O_{12}$	Modos similares aqueles de $Y_3Fe_5O_{12}$	Aglomerados de partículas esféricas; $Fe/(Fe + Y) = 0,53$	(PEÑA-GARCIA <i>et al.</i> , 2020)
YIG-Ni5	$Y_3Fe_5O_{12}$ e $\alpha-Fe_2O_3$	Modos similares aqueles de $Y_3Fe_5O_{12}$	Aglomerados de partículas esféricas $Fe/(Fe + Y) = 0,45$	(PEÑA-GARCIA <i>et al.</i> , 2019, 2020)
YIG-Zn1	$Y_3Fe_5O_{12}$	Modos similares aqueles de $Y_3Fe_5O_{12}$	Aglomerados de partículas esféricas; $Fe/(Fe + Y) = 0,55$	(PEÑA-GARCIA <i>et al.</i> , 2019, 2020)
YIG-Zn3	$Y_3Fe_5O_{12}$	Modos similares aqueles de $Y_3Fe_5O_{12}$	Aglomerados de partículas sem forma definida; $Fe/(Fe + Y) = 0,45$	(PEÑA-GARCIA <i>et al.</i> , 2019, 2020)
YIG-Zn5	$Y_3Fe_5O_{12}$	Modos similares aqueles de $Y_3Fe_5O_{12}$	Aglomerados de partículas sem forma definida; $Fe/(Fe + Y) = 0,56$	(PEÑA-GARCIA <i>et al.</i> , 2019, 2020)

Fonte: Autor.

Os resultados de espectroscopia Raman da granada pura YIG mostram vibrações em 129 (T_{2g}), 170 (T_{2g}), 192, 235, 270, 340 ($E_g + A_{1g}$), 374, 415 ($E_g + T_{2g}$), 443 ($T_{2g} + A_{1g}$), 504 (A_{1g}), 585 (T_{2g}), 676 (E_g), 703 ($E_g + T_{2g}$) e 733 (A_{1g}), de acordo com a Tabela 4. O modo de alongamento da ligação Fe–O tem comprimento de onda em torno de 733 cm^{-1} , confirmando a presença da fase $Y_3Fe_5O_{12}$, de acordo com as medidas de DRX. Os modos observados em 270 cm^{-1} e 340 cm^{-1} podem ser atribuídos aos modos vibracionais T_{2g} e E_g respectivamente, os quais são atribuídos a vibrações translacionais de cátions em sítios octaédricos e tetraédricos (CHEN *et al.*, 2003; MARQUES *et al.*, 2011).

Tal fato relaciona-se ao método sol-gel conduzir a formação de matérias com estruturas bastante definidas e homogeneidade de fases (MINQIANG *et al.*, 2001), o que ocorre independentemente da presença de Zn ou Ni, como observado nas Figuras 15 e 16. No entanto, aumentando-se o teor de Ni para 0,05 observa-se a formação da fase hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, extra rede, provavelmente devido a interação entre Ni^{2+} e Fe^{3+} , favorecendo o processo de transferência de carga: $Fe^{3+} + Ni^{2+} \rightarrow Fe^{4+} + Ni^{1+}$, o qual deve resultar na formação de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, como fase segregada. O óxido $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ possui estrutura romboédrica (OLIVEIRA *et al.*, 2017b), sendo formado devido a substituição dos íons Ni^{2+} (raio iônico 70 pm) nos sítios tetraédricos, anteriormente ocupados por Fe^{3+} (raio iônico 60 pm) na estrutura cúbica da granada. A formação de fases contendo ítrio Y^{3+} (89 pm) cujo raio atômico é maior que Ni, Zn ou Fe pode ser completamente excluída.

Adicionalmente, o modo vibracional em aproximadamente 733 cm^{-1} é característica da fase $Y_3Fe_5O_{12}$ (FERNANDEZ-GARCIA; SUAREZ; MENENDEZ, 2010). Neste trabalho, a posição e intensidade dos modos YIG difere de algumas características mencionadas na literatura devido às condições de medida utilizadas. Para a série YIG-Ni, não aparecem diferenças significativas comparadas com a granada pura, em concordância com os resultados de DRX. No entanto, os modos são deslocados para frequências mais baixas na amostra YIG-Ni5, indicando que o Fe seja substituído por íons Ni, alterando os modos vibracionais originais do YIG, através da alteração do número das vacâncias de oxigênio e distribuição das posições ocupadas pelos íons Ni na estrutura granada. 129 (T_{2g}), 170 (T_{2g}), 192, 235, 270, 340 ($E_g + A_{1g}$), 374, 415 ($E_g + T_{2g}$), 443 ($T_{2g} + A_{1g}$), 504 (A_{1g}), 585 (T_{2g}), 676(E_g), 703 ($E_g + T_{2g}$) e 733 (A_{1g}).

Na região de baixa frequência, o modo E_g entre 129 e 170 cm^{-1} está associado a movimentos de translação dos arranjos dodecaédricos. Os três modos T_{2g} no intervalo entre: 129-170, 374-415, 443 e 585 cm^{-1} , são atribuídos aos movimentos de translação dos locais tetraédricos. O modo T_{2g} entre 235 e 270 cm^{-1} das granadas pode ser associado a uma vibração

translacional característica dos cátions nos sítios tetraédricos e dodecaédricos na rede cristalina das granadas (CONDON, 1926). Observa-se porém que, os modos E_g e T_{2g} , situados nas posições 703, 374 e 415 cm^{-1} , respectivamente, correspondem à vibração dos íons ítrio e ferro nos sítios dodecaédricos e tetraédricos.

Nota-se o modo E_g entre 374 e 415 cm^{-1} relacionado ao movimento de translação dos íons ítrio dentro do cubo distorcido, com oito íons de oxigênio nos cantos. Por outro lado, os modos vibratórios T_{2g} na faixa de 415- 443 cm^{-1} , A_{1g} em 504 e 733 cm^{-1} , T_{2g} localizado em 585 cm^{-1} , E_{1g} em 676 e 703 cm^{-1} e $A_{1g} + E_{1g}$ aproximadamente em 703 cm^{-1} , relacionam-se ao modo de alongamento simétrico dos sítios tetraédricos e octaédricos (WU *et al.*, 2015). Não foram localizados modos Raman relativos à fase extrarrede $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, devido ao fato de esta fase encontrar-se finamente dispersa sobre o material, ou os modos da rede Fe-O apresentarem vibrações similares a da granada YIG (Oliveira, 2017).

Os espectros Raman da série YIG-Zn mostrados apresentam modos similares àqueles da amostra YIG (Tabela 4). Observa-se que os espectros de todas as amostras são similares, apresentando modos em vibrações próximas àquelas da fase YIG. Conforme discutido anteriormente a inserção de Zn ou o seu teor não altera as características estruturais do sólido. Porém, as intensidades dos modos são distintas devido claramente ao fato que o Zn^{2+} substitui os íons Fe^{2+} originais da YIG. Os modos Raman observados entre 100 e 300 cm^{-1} são associados ao movimento de translação dos cátions Y^{3+} e Fe^{3+} (CHEN *et al.*, 2003; QIU *et al.*, 2002). Desta forma, os modos vibracionais observados podem ser atribuídos a um sólido com elevado grau de defeitos em que os íons Zn^{2+} ocupam locais tetraédricos ou dodecaédricos (PEÑA-GARCIA *et al.*, 2017).

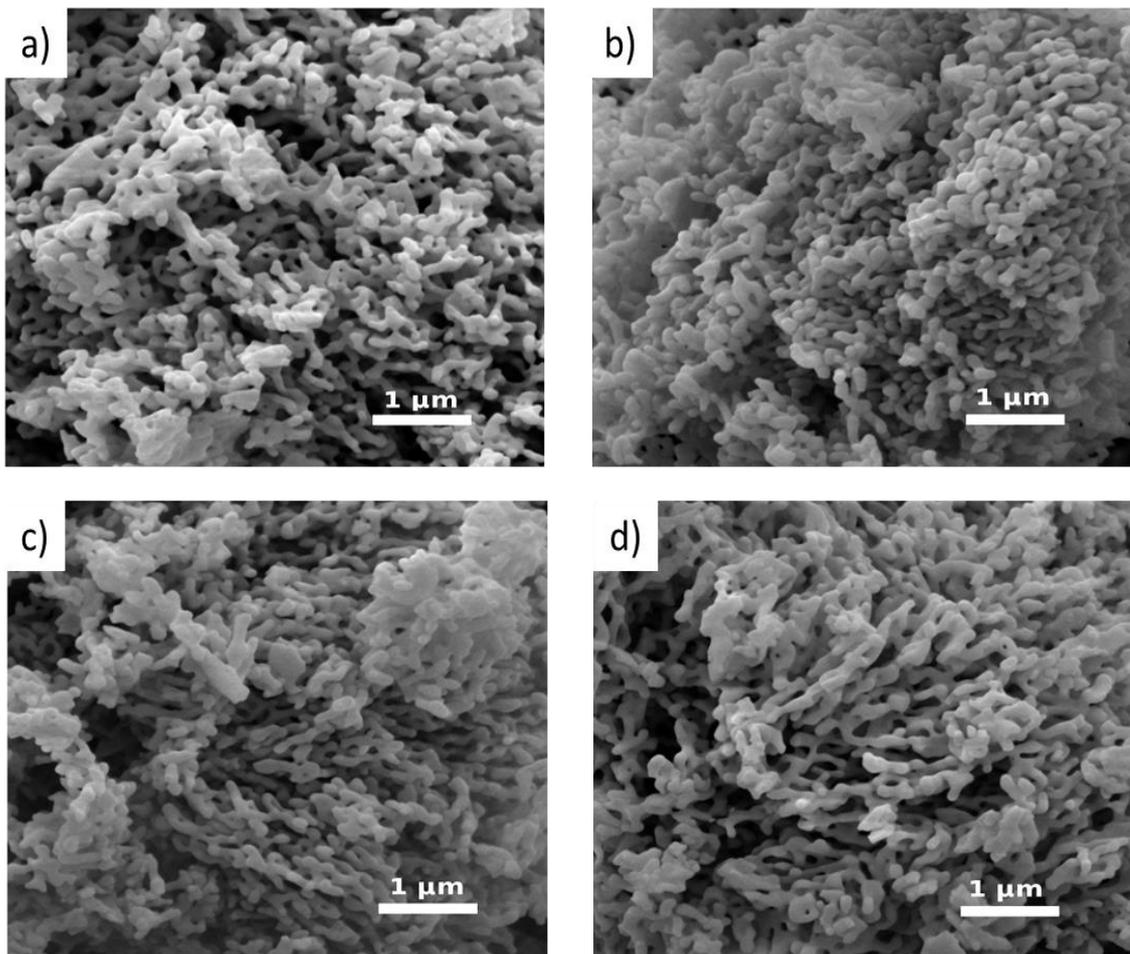
Especificamente para a série YIG-Zn, modo T_{2g} aparece em 271 cm^{-1} são uma vibração translacional característica dos cátions nos locais tetraédrico e dodecaédrico na rede cristalina da granada. Desta forma, a frequência deste modo não é substancialmente alterada pela substituição de Fe^{2+} por Zn^{2+} nas posições octaédricas. Os modos em 120, 174 e 582 cm^{-1} são atribuídos aos modos T_{2g} , enquanto o modo 420 e 652 cm^{-1} estão associados à combinação dos modos $E_g + T_{2g}$.

5.2. Morfologia e composição dos sólidos frescos através de MEV-EDS

As micrografias da microscopia eletrônica de varredura das amostras são mostradas nas Figuras 15 e 16. A granada YIG pura apresenta partículas esféricas ou bastonetes com superfícies lisas (Figura 15a) e diâmetros da ordem de poucos micrômetros: 0,5-10 μm . As

demais amostras da série contendo níquel, por exemplo, variando-se o teor de 1 a 5% (Figura 15b-d) mostram grandes aglomerados destes bastonetes e, ocasionalmente, partículas de formato irregular.

Figura 15 - Imagens de MEV das amostras frescas selecionadas. Série YIG-Ni, cujos teores de níquel variam de 0,01 a 0,05: a) YIG, b) YIG-Ni1, c) YIG-Ni3, d) YIG-Ni5.



Fonte: Autor

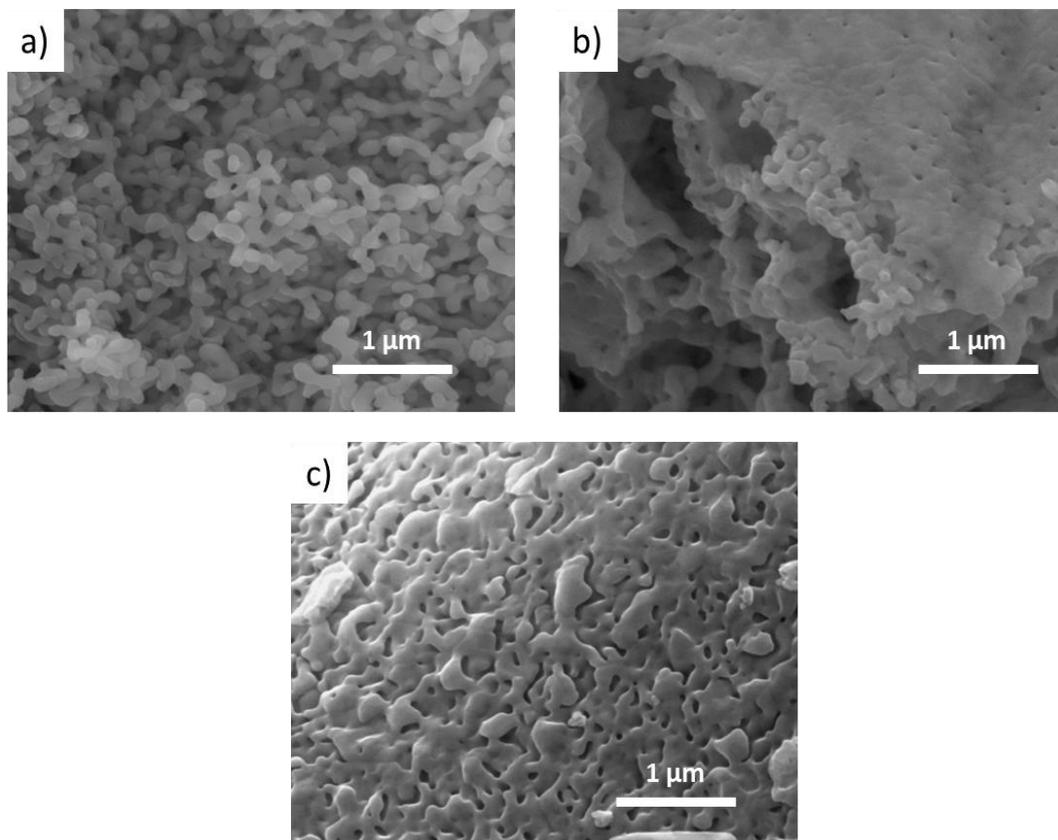
A literatura também mostra que as granadas YIG sintetizadas pelo método sol-gel apresentam tais aglomerados como resultado da interação de partículas dipolo-dipolo magnético de longo alcance (NAIK; SALKER, 2014).

Os resultados de EDS sugerem que os elementos presentes nos sólidos são Fe, O, Ni e Y, indicando a pureza das fases obtidas. A composição química dos sólidos a partir dos dados de EDS revela as frações atômicas de 38,8% para Fe e 29,8% para Y, respectivamente. Portanto, uma razão de substituição de Fe para Y pode ser calculada como $Fe / (Fe + Y) = 0,57$ (Tabela 4). Claramente, essa razão atômica para a amostra YIG-Ni5 é $Fe / (Fe + Y) = 0,45$, é

indicativo de que o ferro, de fato, segrega-se da estrutura do sólido com elevados teores de níquel. Nota-se também que a elevada temperatura de calcinação a 900 °C pode ter conduzido a agregação de partículas primárias menores, de modo a formar maiores partículas, por sinterização. Em concordância, nota-se a existência de partículas grandes, por DRX.

As micrografias de MEV das amostras contendo zinco (série YIG-Zn) são mostradas na Figura 16. Observa-se que a morfologia das amostras de granada pura YIG e aquelas com baixos teores de Zn são similares aquelas da série YIG-Ni.

Figura 16 - Imagens de MEV das amostras frescas selecionadas. Serie YIG-Zn, cujos teores de níquel variam de 1 a 5%: a) YIG-Zn1, b) YIG-Zn3 e c) YIG-Zn5.



Fonte: Autor.

O aumento do teor de zinco de 1% a 3% provoca a aglomeração das partículas dos sólidos (Figura 16), apesar de não se observar mudança brusca na morfologia e estrutura, conforme sugerido através dos resultados de DRX e espectroscopia Raman. Por outro lado, os elevados teores de zinco indicam uma aglomeração das partículas de modo a formar placas porosas.

As análises semiquantitativas através do espectro EDS revelam que Fe, Y, O e Zn são os elementos presentes nas amostras, independentemente do teor de zinco utilizado nas

sínteses. A razão atômica Fe/(Fe + Y) é de 0,57 para a amostra YIG, conforme calculada por EDS. Comparando-a com a razão da amostra YIG-Zn, tem-se Fe/(Fe + Y) é de 0,55, de acordo com a Tabela 2, sugerindo que o Zn está dentro da estrutura da granada. Portanto, os resultados de EDS corroboram os dados de DRX e espectroscopia Raman sugerindo a pureza das fases obtidas.

5.3. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio

As propriedades texturais dos sólidos foram obtidas através das isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a -196,15 °C. Conforme classificação da IUPAC, as isotermas apresentam perfil característico do tipo II, exibindo um padrão característico de material sem porosidade ou contendo largos diâmetros de poros, conforme observado em outras granadas (SUCHOMSKI *et al.*, 2013; THOMMES *et al.*, 2015). Isso ocorre devido ao início da cristalização a 900 ° C aumentar o tamanho das partículas de acordo com os resultados de DRX e MEV-EDS, resultando em áreas superficiais baixas e alteração na geometria dos poros provocando um efeito profundo na dessorção do material. Tal comportamento é observado independentemente da presença de Ni ou Zn nas granadas.

A partir das isotermas, as propriedades texturais foram calculadas. As áreas superficiais (pelo método BET) e volumes de poros das granadas são baixas, devido à elevada temperatura de calcinação a qual os sólidos foram submetidos, conforme discutido anteriormente. Tal comportamento poderia ser atribuído à sinterização dos sólidos

Não foi observada mudança das propriedades texturais com o aumento do teor de Ni ou Zn. Em geral, os sólidos apresentaram áreas superficiais inferiores a 10 m².g⁻¹ em virtude dos fatores mencionados anteriormente. Os diâmetros de poros estão situados na faixa de materiais microporosos, faixa 0-2 nm.

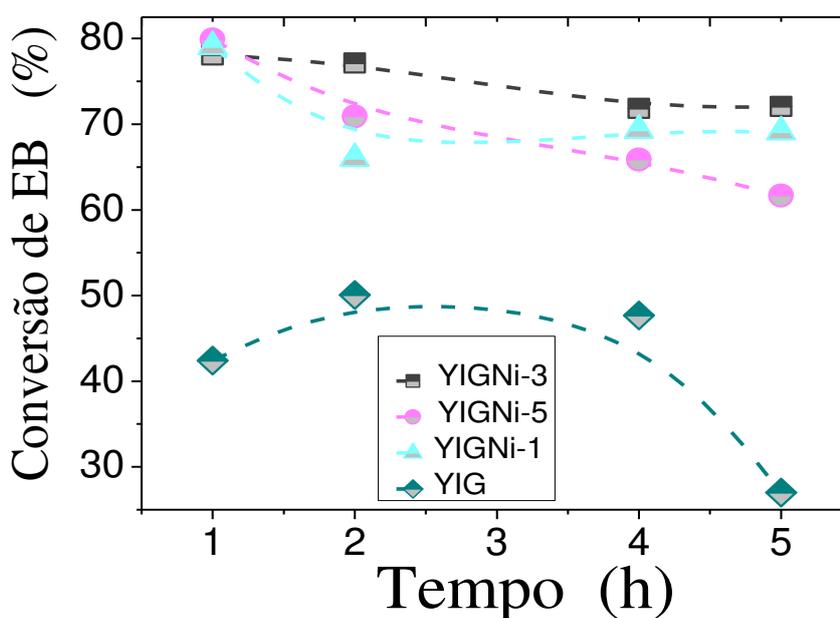
5.4. Avaliação da atividade catalítica na oxidação do etilbenzeno na presença de H₂O₂

O desempenho catalítico dos sólidos foi avaliado na reação de na oxidação do etilbenzeno na presença de H₂O₂. As reações foram conduzidas inicialmente a 50 °C, com relações molares EB/ H₂O₂ de 1:1 durante 5h.

Nos primeiros instantes da reação, todas as amostras apresentaram conversão superior a 40% devido a presença dos íons Fe³⁺/Fe²⁺ presentes nos sólidos, especialmente para a amostra pura YIG. Quando a reação é catalisada na presença da fase α-Fe₂O₃ contendo

exclusivamente os íons Fe^{3+} ocorre a formação do intermediário metal-óxido, oriundo da adsorção do peróxido de hidrogênio sobre o sítio ativo, num mecanismo de transferência de elétrons, posteriormente, o etilbenzeno sofre adsorção sobre o intermediário formado, produzindo um novo intermediário e, por fim, o intermediário promove a formação da acetofenona. Tais observações foram discutidas previamente na seção 3.7. De acordo com o mecanismo proposto para a oxidação de hidrocarbonetos (PINHEIRO *et al.*, 2018), o primeiro passo da reação é a formação do radical metal-oxigênio $\text{Fe}^{4+}\text{-O}\cdot$ a partir dos sítios de Fe^{3+} na superfície do catalisador. Dessa forma, a oxidação dos íons Fe^{3+} provenientes da fase $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ dará origem aos sítios ácidos de Fe^{4+} ativos na reação de oxidação do EB, em concordância com outros estudos de oxidação de anéis aromáticos na presença de H_2O_2 utilizando catalisadores suportados à base de Fe (LIU; LI; HU, 2013; NETO *et al.*, 2015).

Figura 17 - Conversão de etilbenzeno sobre a série de granadas contendo níquel, YIG-Ni, em comparação com a granada pura, YIG.



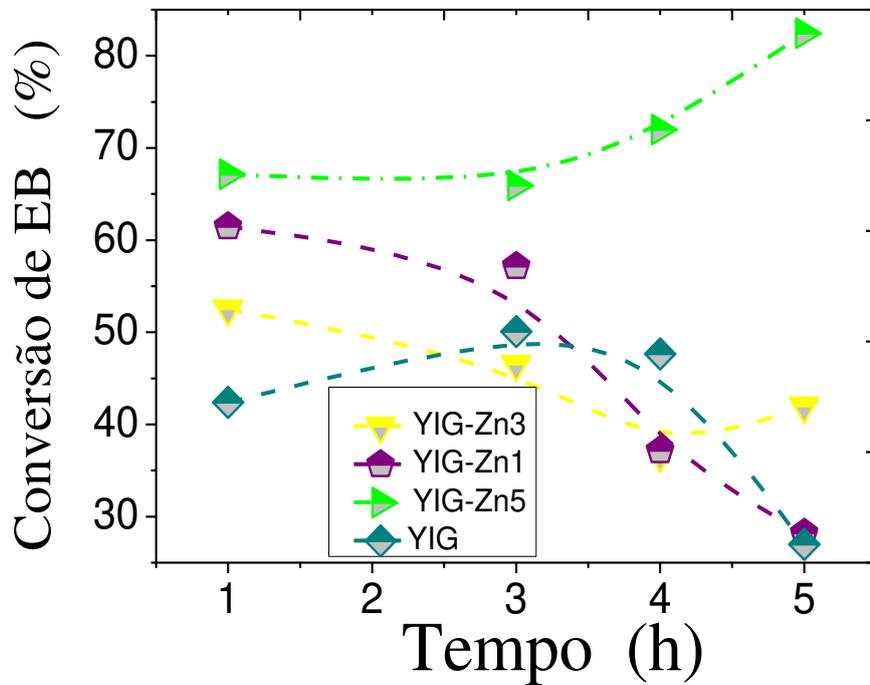
Fonte: Autor.

Sequencialmente, o radical ferro-oxigênio de alta valência é formado a partir da adsorção de H_2O_2 na fase ativa $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ via mecanismo de troca eletrônica. Uma vez formados, os íons Fe^{4+} servem como sítios para adsorção de EB gerando a espécie intermediária $\text{Fe}^{4+}\text{-EB}$. A formação da espécie intermediária $\text{Fe}^{4+}\text{-EB}$ é essencial para a obtenção dos produtos, e após um rearranjo o intermediário irá formar outro complexo que será oxidado aos produtos obtidos. Resultados semelhantes foram obtidos na oxidação do etilbenzeno, ciclohexano, tolueno e

álcool benzílico na presença de catalisadores à base de Fe. (AL KAHTANI; ABDUH; AOUISSI, 2019; HABIBI *et al.*, 2013; LIU; LI; HU, 2013).

Desta forma, a amostra YIG pura apresenta atividade catalítica, uma vez que a mesma é constituída da fase $Y_3Fe_5O_{12}$ contendo ferro, de modo que o mecanismo discutido acima pode ocorrer devido à presença de Fe^{3+}/Fe^{2+} na granada. Apesar das conhecidas propriedades oxidantes da ítria na oxidação do CO e outros hidrocarbonetos (HUSSEIN; GATES, 1998; SREETHAWONG *et al.*, 2011), o ítrio presente na estrutura da granada apenas fornece elétrons ao ferro evitando, conseqüentemente, a redução deste último.

Figura 18 - Conversão de etilbenzeno sobre a série de granadas contendo zinco, YIG-Zn, em comparação com a granada pura, YIG.



Fonte: Autor.

À medida que a reação avança, observa-se uma diminuição na conversão de EB de 42% para 27% para a amostra YIG devido à perda dos sítios ativos de Fe por lixiviação apesar das fases $Y_3Fe_5O_{12}$ e $\alpha-Fe_2O_3$ permanecerem após o uso, o que será confirmado posteriormente por MEV-EDS e DRX dos catalisadores usados. Uma menor densidade de sítios ativos de Fe expostos na superfície do catalisador pode ser a razão principal pela diminuição em sua atividade em detrimento da lixiviação, considerando que a fase $Y_3Fe_5O_{12}$ apresenta baixas propriedades texturais (PEÑA-GARCIA *et al.*, 2019, 2020).

Adicionalmente, Kumar e colaboradores (1995) revelaram que as moléculas de etilbenzeno tem maior tendência em serem transformadas em produtos de oxidação, na presença de O_2 , H_2O_2 ou TBHP com catalisador de Fe (KUMAR *et al.*, 1995). Portanto, o papel do peróxido é de oxidar o Fe, tendendo a apresentar um elevado desempenho catalítico usando catalisadores de YIG nas condições supracitadas. Por outro lado, o baixo desempenho catalítico da amostra YIG, comparada com os demais sólidos, indica mudanças na estrutura ou pouca área exposta dos sítios ativos (resultados de isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio).

As taxas de conversão das granadas de ítrio e ferro se comportam de maneira diferente após a adição dos promotores Ni e Zn à estrutura da YIG (Figuras 17 e 28). Considerando os demais sólidos da série YIG-Ni, nota-se que se aumentando o teor de níquel, as amostras apresentam desempenho superior àquele apresentado pela YIG. Por exemplo, variando-se o teor de níquel de 1 a 3%, nas amostras YIG-Ni1 e YIG-Ni3 observa-se um aumento na conversão a etilbenzeno de 77%, nos instantes iniciais da reação. Especificamente, a amostra YIG-Ni3 apresentou maior taxa de conversão em torno de 77% comparando com os 43% obtidos pela granada pura $Y_3Fe_5O_{12}$ durante a primeira hora de reação (Figura 17). À medida que a reação prossegue, observa-se uma diminuição da conversão de EB, a qual permanece superior a 70% para as granadas contendo 3% ou menos de Ni ao fim da reação. A amostra YIG-Ni5 contendo 5% de Ni apresentou uma diminuição constante da conversão de 80% até 62% após 5 h de reação. Os resultados catalíticos para essa série de sólidos é comparável com outros catalisadores apresentados na literatura, os quais mostraram conversão a etilbenzeno superior a 70% em 1-4h de reação, utilizando-se distintos agentes oxidantes (JIE *et al.*, 2018b; LIU *et al.*, 2016; ZHAO *et al.*, 2018).

A atividade das amostras contendo 3% ou menos de Ni está associada à substituição de sítios de Fe por Ni tanto nos sítios tetraédricos como octaédricos da fase $Y_3Fe_5O_{12}$. A presença de Ni^{2+} estrutural promove a transferência de elétrons entre as espécies de Ni e o par redox Fe^{3+}/Fe^{2+} nos sítios octaédricos da granada, dessa forma, a redução dos sítios de Ni^{2+} e a oxidação dos sítios Fe^{3+}/Fe^{2+} leva a formação das espécies Fe^{4+}/Fe^{3+} ativas conduzindo a uma maior atividade das granadas frente a oxidação do EB, o que indica que a adição de Ni na estrutura das granadas YIG resulta em uma maior conversão de EB. Este efeito do par redox é observado com mais clareza na amostra YIG-Ni3 que apresentou maior conversão dentre os catalisadores da série YIG-Ni (Figura 17). A atividade destes sólidos é comparável com aquelas apresentadas na literatura utilizando catalisadores à base de Fe e diferentes agentes oxidantes (JIE *et al.*, 2018b; LIU; LI; HU, 2013; LUO *et al.*, 2016; ZHAO *et al.*, 2018).

No que diz respeito à distribuição dos produtos formados, a acetofenona e feniletanol em baixas quantidades, enquanto outros produtos, que incluem 1-fenilacetaldeído, benzaldeído, ácido benzóico, produtos de auto condensação do EB e da acetofenona, são obtidos majoritariamente (Tabela 5). Isso demonstra a baixa seletividade dos sítios ativos para a formação de acetofenona. A produção de acetofenona é mais elevada para os sólidos da série contendo Zn em comparação com aqueles contendo Ni, devido às menores taxas de conversão discutidas anteriormente.

Tabela 5 - Distribuição dos produtos da reação sobre sólidos estudados.

Catalisadores	Distribuição dos produtos (%)		
	Acetofenona	Feniletanol	Outros
YIG	4,5	0,5	95,0
YIG-Ni1	4,8	2,0	93,2
YIG-Ni3	5,0	2,0	93,0
YIG-Ni5	4,2	1,0	94,8
YIG-Zn1	16,4	2,6	81,0
YIG-Zn3	8,3	3,7	88,0
YIG-Zn5	7,3	3,5	89,2

Fonte: Autor.

Conforme discutido na seção 3.3. Oxidação Seletiva do Etilbenzeno, Figura 4, o feniletanol é produto de reação parcial de oxidação do etilbenzeno enquanto os outros correspondem aos produtos de autocondensação do etilbenzeno e oligômeros da autocondensação da acetofenona.

As conversões a etilbenzeno para a série YIG-Zn são mostradas na Figura 18. Nos primeiros instantes da reação, todos os sólidos apresentaram resultados de conversão de etilbenzeno superiores aos da granada pura YIG. De maneira similar, alguns sítios de Fe octaédricos e tetraédricos podem ser parcialmente preenchidos por espécies de Zn formadas na estrutura da granada (PEÑA-GARCIA *et al.*, 2017), promovendo uma média de 60% de conversão de EB para a série de sólidos YIG-Zn (Figura 18). À medida que a reação prossegue, a taxa de conversão de EB das amostras contendo teores menores que 5% de Zn diminuem consideravelmente comparadas com aquelas contendo Ni, indicando que a estrutura da granada YIG não retém os íons de Zn que impedem a desativação dos sítios ativos. Um comportamento inverso é observado para a amostra YIG-Zn5 contendo maior teor de Zn que atingiu conversão

de 83% após as 5 h de reação, indicando que uma maior concentração de Zn pode estabilizar a estrutura da granada e promover uma maior atividade catalítica.

Em conformidade, os resultados de DRX revelaram que a granada pura não é alterada pela presença de zinco. As propriedades texturais avaliadas (item 5.3) tais como área superficial específica, volume total de poros e microporos não variaram, consideravelmente, e estes parâmetros apresentam valores baixos, isto sugere que a evolução da reação não é medida pela superfície. Adicionalmente, os sólidos produziram acetofenona, feniletanol, produtos de autocondensação do etilbenzeno e oligômeros da autocondensação da acetofenona (outros).

Estudos preliminares foram conduzidos com a granada pura YIG, no tocante ao uso de solventes na reação. De acordo com os resultados acima, a granada YIG mostrou aproximadamente 44,0% de conversão de etilbenzeno após 1 h de reação e produziu acetofenona, 2-feniletanol e produtos de condensação de acetofenona e oligômeros de etilbenzeno a $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{EB}/\text{H}_2\text{O}_2=1$, utilizando-se acetona como solvente e EB como substrato. Os sólidos da série YIG-Ni, contendo níquel, apresentaram melhores atividades catalíticas, em comparação com os da série YIG-Zn, contendo Zn, na primeira hora de reação.

As variações na temperatura de reação, tempo de reação, razão molar $\text{EB}/\text{H}_2\text{O}_2$, tipo de solvente e substrato foram conduzidas (Tabela 6) foram conduzidas utilizando-se as amostras YIG e YIG-Ni3. Destaca-se que o uso de solventes polares na reação de oxidação do EB leva a menores valores de conversão para o catalisador YIG-Ni3 e YIG provavelmente em razão da baixa miscibilidade do isopropanol no meio reacional. Ao que tudo indica, o uso de solventes apolares como o hexano ou de baixa polaridade como a acetona apresentaram melhor comportamento que solventes polares. A acetona e o hexano podem vir a competir com o EB pelo H_2O_2 durante a reação, no entanto, essa possibilidade é descartada devido à ausência de compostos lineares oxidados ou até mesmo produtos de uma possível adição de acetona ao anel aromático do EB.

Quando a amostra YIG-Ni3 foi testada em distintas condições de razões molares $\text{EB}/\text{H}_2\text{O}_2$ (Tabela 6), nota-se que o aumento da razão $\text{EB}/\text{H}_2\text{O}_2$ de 0,5 para 2 causa um decréscimo da conversão, visto que o efeito cumulativo de moléculas EB na superfície dos sólidos é provável. Portanto, o excesso dessa molécula volumosa no meio reacional na razão $\text{EB}/\text{H}_2\text{O}_2=2$ conduz ao aumento da quimissorção de moléculas de EB pela espécie ativa Fe^{3+} com a decorrente formação de oligômeros da reação de condensação do EB. Por outro lado, a conversão de EB atinge 75% usando-se uma razão $\text{EB}/\text{H}_2\text{O}_2=1$.

Variando a temperatura de 30 a 70 $^{\circ}\text{C}$ nota-se que a conversão de EB para o catalisador YIG aumenta de 3 a 46% à medida que a temperatura de reação aumenta. Entretanto,

a maior taxa de conversão a 70 °C se deve à reação de degradação do EB em acetofenona e feniletanol.

Tabela 6 - Variação da temperatura de reação e razão molar EB/H₂O₂ durante a oxidação do etilbenzeno em 5h de reação. Os ensaios catalíticos foram conduzidos quanto ao uso de solventes e outros substratos foram conduzidos. A massa de catalisador foi mantida fixa em 50 mg.

Ensaio catalítico	
Solvente	Conversão (%)
Hexano	9
Isopropanol	5
Acetona	75
Razão molar EB/H ₂ O ₂	Conversão (%)
EB/H ₂ O ₂ =0,5	16
EB/H ₂ O ₂ =1	75
EB/H ₂ O ₂ =2	13
Temperatura	Conversão (%)
T=30°C	3
T=50°C	27
T=70°C	46
Substrato	Conversão (%)
Estireno	41
Acetona	-
Tolueno	3
Etilbenzeno	27

Fonte: Autor.

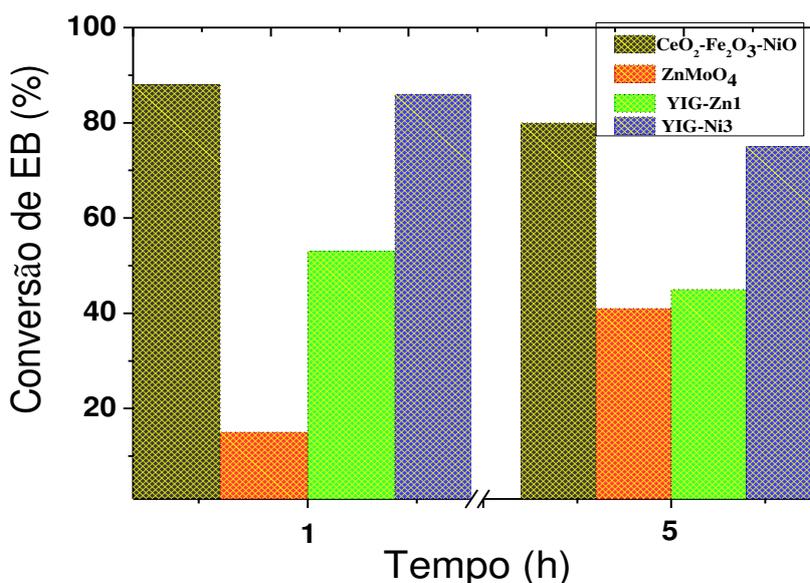
A oxidação do tolueno utilizando YIG como catalisador é desprezível comparada com outros substratos como etilbenzeno e estireno (Tabela 6). Não se observa conversão de EB

utilizando acetona como substrato. Isso ocorre em razão da maior afinidade dos sítios de Fe^{3+} por etilbenzeno e estireno. Todos os substratos foram testados nas condições reacionais otimizadas.

De acordo com os resultados mostrados, as melhores condições reacionais para oxidação do EB na presença de H_2O_2 utilizando granadas à base de ferro e ítrio como catalisadores são: Razão molar EB/ H_2O_2 igual a 1; Temperatura de 50 °C; Uso de Acetona como solvente. Nessas condições, a conversão de EB é 75% e é observada uma boa produção de acetofenona para o catalisador YIG-Ni3.

O desempenho catalítico das granadas ativas YIG-Ni3 e YIG-Zn1 comparada com outros óxidos binários contendo Fe ou outros óxidos comuns possuindo diferentes estruturas é ilustrada na Figura 19. Nas primeiras horas de reação a granada YIG-Ni3 apresenta taxa de conversão em torno de 88% aproximada a do óxido ternário $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NiO}$, o qual é constituído pelas espécies $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ e Ni^{2+} e os promotores $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{2+}$ do CeO_2 que intensificam a atividade catalítica desse sólido na reação (PINHEIRO *et al.*, 2018). Após 5 h de reação a atividade catalítica de ambos os catalisadores contendo Ni é praticamente a mesma em torno de 75%, provavelmente em razão da presença dos íons $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ e Ni^{2+} em ambos os sólidos somado ao efeito estabilizador do promotor Ni na estrutura da granada.

Figura 19 - Evolução da conversão de EB em função do tempo sobre os catalisadores em estudo, comparados com outros óxidos avaliados na reação. Condições reacionais: razão molar EB/ H_2O_2 igual a 1, temperatura de 50 °C e uso de acetona como solvente.



Fonte: Autor.

Além disso, a granada YIG-Zn1 contendo Zn em sua estrutura apresentou atividade maior do que a observada para o óxido binário ZnMoO_4 de estrutura triclínica (DA SILVA FILHO *et al.*, 2020), nas primeiras horas de reação, devido à melhor dispersão de íons Zn^{2+} nos sítios tetraédricos e octaédricos da granada gerando maior desempenho comparado com os sítios de Zn octaédricos encontrados no catalisador ZnMoO_4 . A queda na taxa de conversão para 44% da granada YIG-Zn1 após 5 h de reação está associada aos efeitos da perda de Zn e Fe da estrutura da granada e sinterização, observados posteriormente nos resultados de MEV-EDS das amostras usadas.

Desta forma, os catalisadores YIG-Ni3 e YIG-Zn1 apresentam desempenhos catalíticos comparáveis aos óxidos binários e ternários. Além disso, destaca-se a adicional vantagem da estabilidade das granadas em estudo nas reações, conforme pode ser observado nas caracterizações desses sólidos após o teste catalítico.

5.5. Caracterização dos sólidos usados na reação.

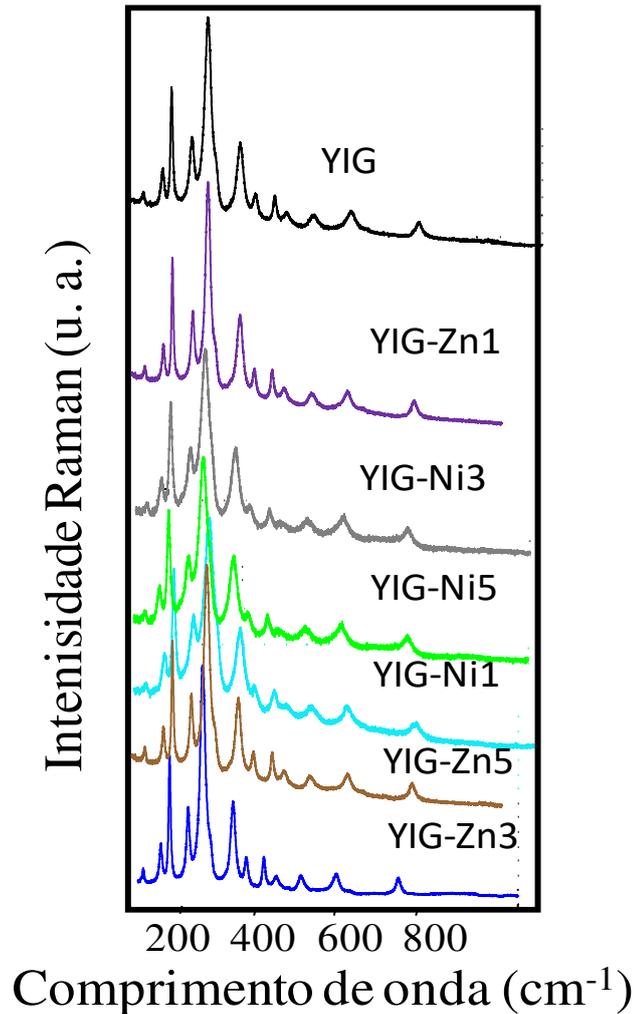
Com vistas a correlacionar as propriedades catalíticas das granadas em estudo com suas propriedades estruturais, eletrônicas e morfológicas após a reação, os sólidos foram caracterizados por MEV-EDS, espectroscopia Raman, espectroscopia FTIR e XPS. As amostras foram avaliadas por tais técnicas após sua utilização na reação de oxidação do EB com H_2O_2 , na presença de acetona a 50 °C com razão molar de EB/ H_2O_2 de 1.

5.5.1. Caracterização dos sólidos usados por espectroscopia Raman

Os espectros Raman das amostras usadas são mostrados na Figura 22. A granada pura YIG usada na reação mostra vibrações de alongamento da ligação Fe–O em comprimento de onda em torno de 890 cm^{-1} confirmando a presença da fase $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, após o teste catalítico, em concordância com os resultados de DRX da amostra fresca (Tabela 2). Os modos vibracionais em 127 e 180 cm^{-1} correspondem ao modo E_g relativos aos movimentos de translação dos locais dodecaédricos e os modos no intervalo entre 169 e 268 cm^{-1} ao modo T_{2g} (CONDON, 1926). No caso dos modos observados em 270 cm^{-1} e 340 cm^{-1} observam-se modos vibracionais T_{2g} e E_g respectivamente, os quais são atribuídos a vibrações translacionais de cátions em sítios octaédricos e tetraédricos (CHEN *et al.*, 2003; MARQUES *et al.*, 2011). Não são observadas mudanças nas propriedades estruturais da granada pura $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ após seu uso na reação de oxidação do EB. Wu *et al.* (WU *et al.*, 2015) relataram que os modos E_g e T_{2g}

são intensos e situados nas faixas de 338-339, 371-372 e E_g entre 414 e 415 cm^{-1} , respectivamente sendo associados à vibração dos íons de ítrio e ferro nos sítios dodecaédrico e tetraédrico, devido ao alongamento simétrico dos sítios tetraédricos e octaédricos. Isto indica que a granada pura YIG testada na reação não apresenta mudança de fase.

Figura 20 - Espectros Raman dos catalisadores usados na reação de oxidação do etilbenzeno.



Fonte: Autor.

Para as amostras da série YIG-Zn usadas (Figura 20) são observados modos similares aos da amostra fresca (Tabela 2), apresentando modos intensos em torno de 129 (T_{2g}), 192 (T_{2g}), 235 e 270 cm^{-1} . Adicionalmente, modos vibracionais são encontrados modos a baixas frequências, em torno de 340 ($E_g + A_{1g}$), 374, 415 ($E_g + T_{2g}$), 443 ($T_{2g} + A_{1g}$), 504 (A_{1g}), 585 (T_{2g}), 676 (E_g), 703 ($E_g + T_{2g}$) e 733 (A_{1g}) cm^{-1} atribuídos ao movimento translacional dos

cátions Fe^{3+} e Y^{3+} (CHEN *et al.*, 2003; PEÑA-GARCIA *et al.*, 2017). Todas as amostras da série de sólidos contendo Zn apresentaram modos T_{2g} e E_g similares aos encontrados na granada YIG. Tal fato revela que as espécies de Fe^{2+} presentes nos sítios tetraédricos e octaédricos não são totalmente substituídas por Zn^{2+} , devido a mudança no comprimento de onda que pode ocorrer na ocasião da substituição dos íons Zn^{2+} (88 pm) que possuem raio iônico maior que aqueles de Fe^{2+} (75 pm) e Fe^{3+} (69 pm). Adicionalmente, quando o Zn substitui um íon de Fe nos sítios octaédricos ou tetraédricos podem ocasionar defeitos na estrutura da granada, e conseqüentemente, variações no comprimento de onda.

As granadas frescas da série YIG-Zn possuem a fase $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ pertencente ao grupo espacial *Iad3*; independente da concentração de Zn (Tabela 2), o tamanho do cristal das granadas YIG-Zn pode variar de 40 a 78 nm com valores maiores de acordo com a concentração de Zn. Portanto, em concentrações elevadas de Zn observa-se uma tensão na estrutura da granada levando a um aumento do cristal (LEAL *et al.*, 2019; PEÑA-GARCIA *et al.*, 2019, 2020). Neste sentido, os baixos teores de Zn atuam como promotor nas granadas YIG e podem levar a uma melhor estabilização da estrutura, conforme evidenciado por DRX e espectroscopia Raman. As granadas contendo Zn em baixas concentrações apresentaram conversões de EB melhores que a da granada pura contendo a fase $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (Figure 20), provavelmente, em razão dos defeitos criados pela inserção de Zn^{2+} na estrutura da granada.

Portanto, os espectros Raman dos catalisadores usados da contendo Zn revelaram que a inserção de Zn^{2+} não altera os modos vibracionais dos sólidos, aumentando-se o teor de zinco, conforme sugerido na Figura 20 no gráfico da YIG-Zn3, comparando-os com os sólidos frescos (Item 5.4). Portanto, sugere-se que a estrutura dos sólidos tanto da série YIG-Zn quanto YIG-Ni são preservadas, após a reação, dada a estabilidade estrutural das granadas.

As amostras $\text{Y}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_5\text{O}_{12}$ apresentaram modos vibracionais associados com a fase $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (Figura. 20). Isto corrobora com o fato de que as amostras da série YIG-Ni frescas (Tabela 4) apresentaram predominância da fase $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ em razão da pouca ou nenhuma mudança estrutural causada pela inserção do Ni^{2+} (70 pm), o qual possui raio iônico semelhante aos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} . A presença das espécies de Ni^{2+} na estrutura da granada gera uma rede de transferência de elétrons do metal na superfície para as ligações Fe–O causando um aumento no desempenho catalítico maior que aquele observado para as amostras contendo Zn. A amostra YIG-Ni5 possui menor atividade catalítica, dentre as demais devido a fase $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ coexistir com a fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ romboédrica alterando o número de vacâncias de oxigênio presentes na estrutura; desta forma, os modos vibracionais são deslocados para regiões de menor comprimento de onda.

A fase α -Fe₂O₃ romboédrica é formada a partir da substituição dos íons Ni²⁺ por íons Fe³⁺ que ocupavam sítios tetraédricos na estrutura cúbica da granada, o que explica o menor desempenho catalítico do sólido YIG-Ni5 uma vez que sua atividade está relacionada com a disponibilidade dos sítios ativos de Fe para a oxidação do EB (PINHEIRO *et al.*, 2018). Os modos vibracionais da granada YIG podem estar sobrepostos àqueles da fase hematita, α -Fe₂O₃, extra rede localizados aproximadamente em 1319 e 1050 cm⁻¹ (MARQUES *et al.*, 2011).

Portanto, a inserção de Ni na série YIG-Ni (Figura 20) não interferiu na estrutura do sólido de modo que a fase Y₃Fe₅O₁₂ foi preservada, após a reação. Adicionalmente, modos Raman associados à fase extrarrede Fe₂O₃ não foram observadas.

5.5.2. Caracterização dos sólidos usados por FTIR

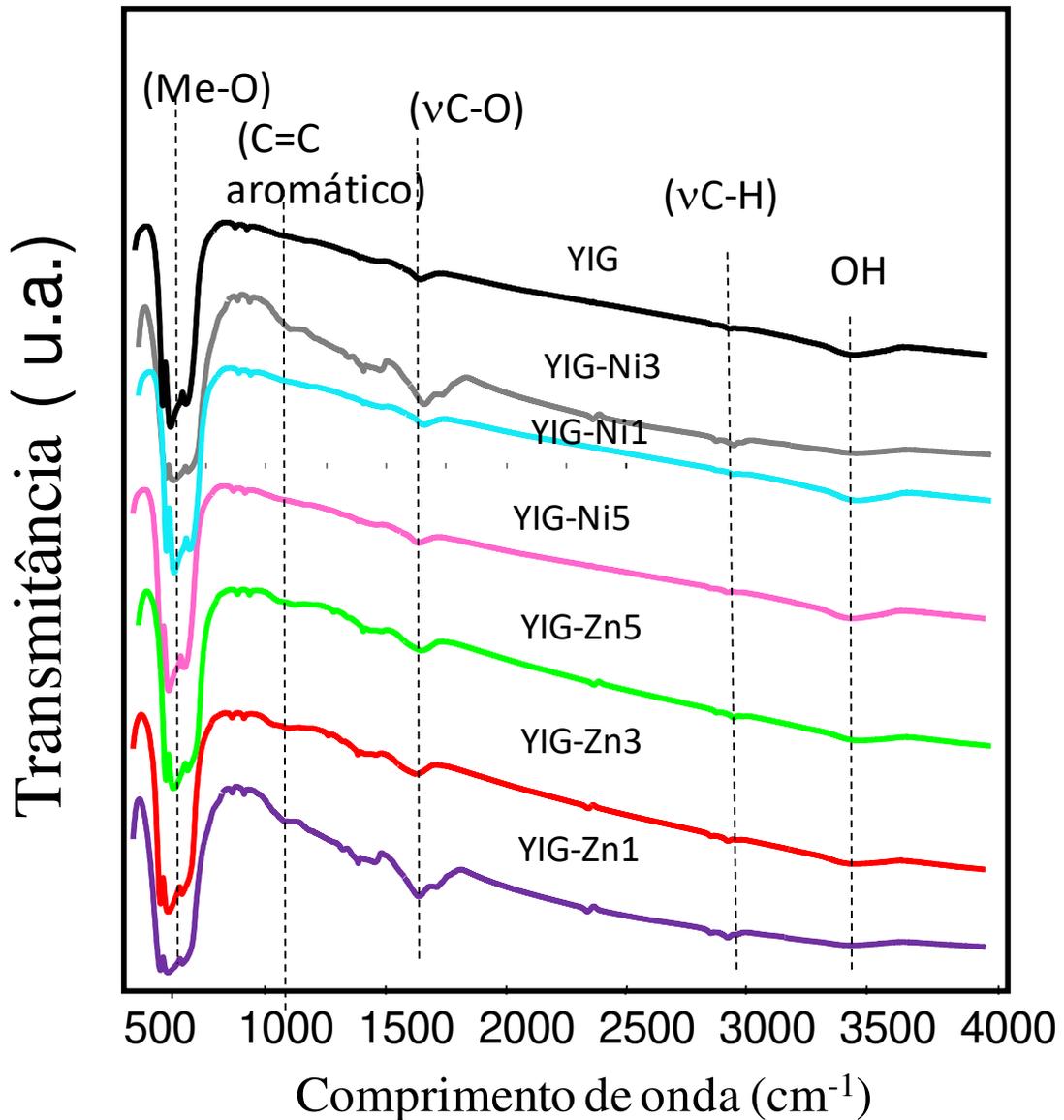
As medidas de FTIR dos sólidos usados foram utilizadas para observar as mudanças na estrutura da granada ou manutenção delas, com o intuito de se confirmar a presença dos grupos funcionais dos reagentes e produtos que poderiam estar adsorvidos na superfície dos catalisadores. Os espectros de infravermelho das amostras usadas são mostradas na Figura 21.

Todas as amostras na reação apresentaram bandas referentes à ligação O–H de água fisissorvida ou estrutural em torno de 3400–3600 cm⁻¹ e 1640 cm⁻¹ associadas às vibrações de alongamento e flexão. Tais bandas também estão presentes nos sólidos frescos (PEÑA-GARCIA *et al.*, 2019, 2020). Wu *et al.*, observaram bandas similares representativas das vibrações OH oriundos da água estrutural e água fisissorvida (HU *et al.*, 2015). Além disso, a presença de uma pequena quantidade de grupos OH nos sólidos é caracterizada pela fraca intensidade dessas bandas.

A banda relativa à presença de grupos carbonílicos C=O em 1600–1730 cm⁻¹ foi observada para todos os catalisadores; a baixa intensidade dessas bandas foi associada a vibrações simétricas e assimétricas de espécies carbonáceas como a acetofenona adsorvidas na superfície dos sólidos (FUJITA *et al.*, 2016). As bandas de absorção largas associadas aos oligômeros de reagentes e produtos formados durante a reação foram observadas em torno de 1360 e 1560 cm⁻¹. Essas bandas também sugerem a adsorção do etilbenzeno via ligações π nos fortes sítios ácidos de Lewis do Fe, assim como foi observado para a adsorção de etilbenzeno para catalisadores à base de Fe (TOPE *et al.*, 2011).

O surgimento da banda em 2800–3000 cm⁻¹ está relacionado com vibrações de alongamento ν C–H e aquelas bandas presentes em 1430 e 1370 cm⁻¹ foram associadas às deformações δ C–H das vibrações de CH₂ e CH₃ como reportado na literatura (ARSENOVA *et al.*, 1998; MARQUES *et al.*, 2011).

Figura 21 - Espectros de FTIR dos catalisadores usados na reação de oxidação do etilbenzeno.



Fonte: Autor.

Esses resultados são consistentes com as vibrações características de hidrocarbonetos aromáticos tais como o etilbenzeno, indicando que houve adsorção de etilbenzeno na superfície dos sólidos, após o teste catalítico. Bandas adicionais nas regiões de 1445, 1494 e 1602 cm^{-1} foram atribuídas às ligações C–C do etilbenzeno (ARSENOVA *et al.*, 1998; MARQUES *et al.*, 2011), confirmando o fato de que a adsorção de etilbenzeno pela granada ocorreu por meio do anel aromático. As bandas fracas em 1600-1730 cm^{-1} estão relacionadas aos modos de alongamento antissimétrico e simétrico de C=O, comumente associados ao grupo funcional carbonila oriunda da adsorção da acetofenona (FUJITA *et al.*, 2016)

A presença de CO₂ adsorvido também foi confirmada através da banda em 2600 cm⁻¹ assim como as vibrações das ligações Fe–O, Ni–O e Y–O podem ser observadas para regiões de frequência menores que 600 cm⁻¹.

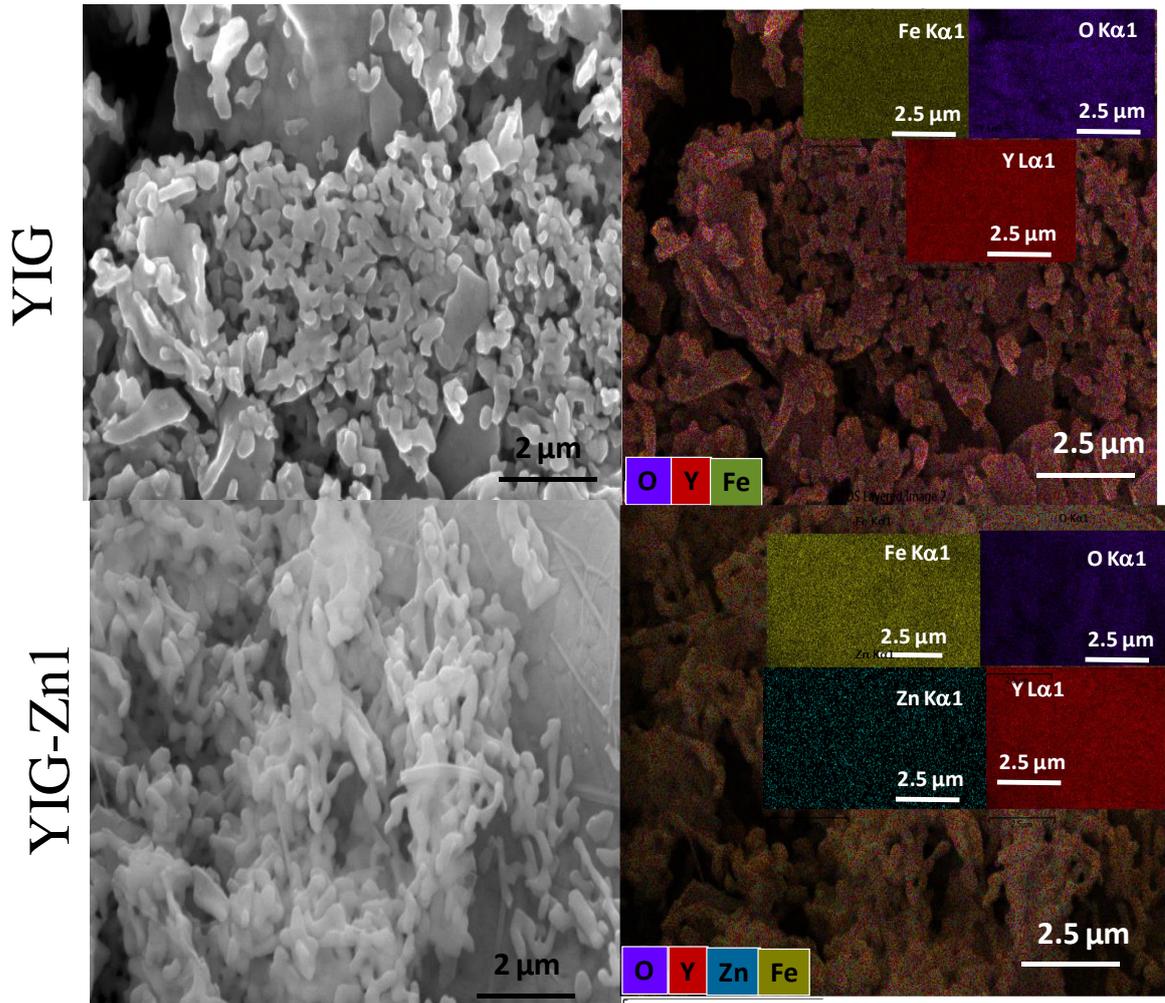
A partir dos resultados de espectroscopia Raman e FTIR conclui-se que as propriedades estruturais das granadas permanecem após o uso na reação de oxidação do EB. Isto sugere que nas granadas da série YIG-Zn, a presença de Zn em baixas concentrações intensifica as propriedades catalíticas do sólido. No entanto, para as amostras da série YIG-Ni em que a concentração de Ni é maior, são observados centros dispersos de Fe na fase α -Fe₂O₃, os quais são menos estáveis; portanto, esses sítios são responsáveis pela diminuição na atividade catalítica destes sólidos. No caso das granadas contendo Ni em teor menor que 5%, a atividade catalítica foi intensificada.

5.5.3. Caracterização dos sólidos usados por MEV-EDS

De acordo com as caracterizações por Raman e FTIR, a adição do teor de 3% de Ni ou 1% de Zn confere a granada YIG uma estrutura mais estável, mostrando que a acessibilidade dos sítios de Fe para oxidação do EB nas granadas não se restringe somente à estrutura do sólido, mas também a composição química das granadas. Dessa forma, a atividade catalítica parece estar também relacionada às propriedades morfológicas e a composição química dos sólidos. As micrografias de MEV dos sólidos usados estão ilustradas nas Figuras 22, 23 e 24.

As amostras usadas Y₃Fe₅O₁₂ e YIG-Zn1 apresentaram morfologia na forma de bastões, a qual é bem característica das granadas YIG (NAIK; SALKER, 2014; RONGJIN *et al.*, 2013). A mesma morfologia foi observada para as amostras frescas (Tabela 4). O aumento do teor de Zn nas concentrações maiores que 1% promoveu a sinterização dos sólidos bem como a aglomeração dos bastões. Esse efeito de aglomeração é mais severo e causa um aumento do tamanho de partícula, após o uso na reação em razão das baixas propriedades texturais obtidas para esses sólidos (PEÑA-GARCIA *et al.*, 2019, 2020). Os mapas de EDS sugerem a aglomeração das partículas, onde há uma distribuição heterogênea de Zn na superfície dos sólidos YIG-Zn1 contendo Zn com teor maior que 1%.

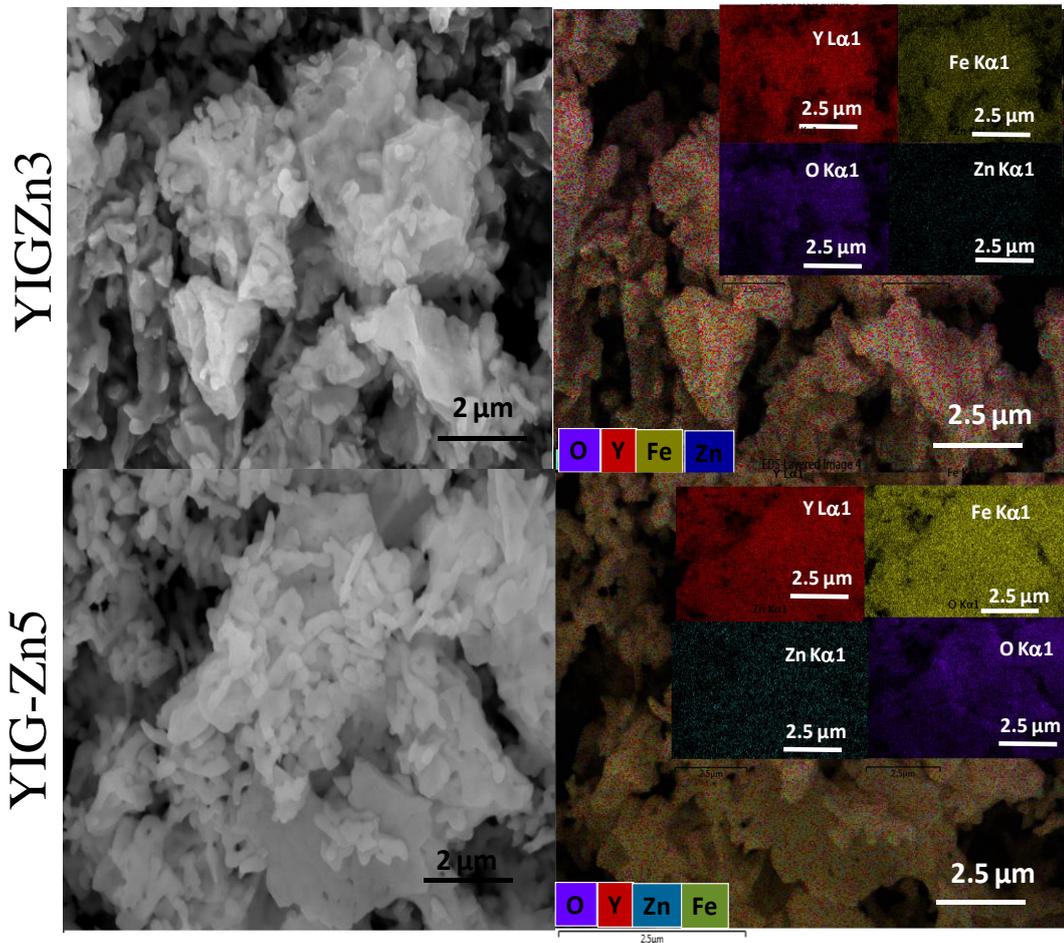
Figura 22 - Imagens de MEV-EDS das amostras YIG e YIG-Zn1 usadas na reação.



Fonte: Autor.

Adicionalmente, os dados de EDS mostram que a razão $Fe/(Fe + Y)$ para a amostra YIG-Zn1 é de 0,56 enquanto que para YIG-Zn5 é de 0,55, as quais são idênticas as das amostras frescas (Tabela 2), indicando que a lixiviação dos sítios ativos de Fe na superfície do sólido pode não ocorrer para a série de amostras YIG-Zn. Apesar do Fe não ser lixiviado para o meio reacional durante a reação, há uma diminuição na atividade catalítica desses sólidos uma vez que o Zn não consegue evitar a redução das espécies de Fe no meio reacional, como será observado posteriormente por EPR

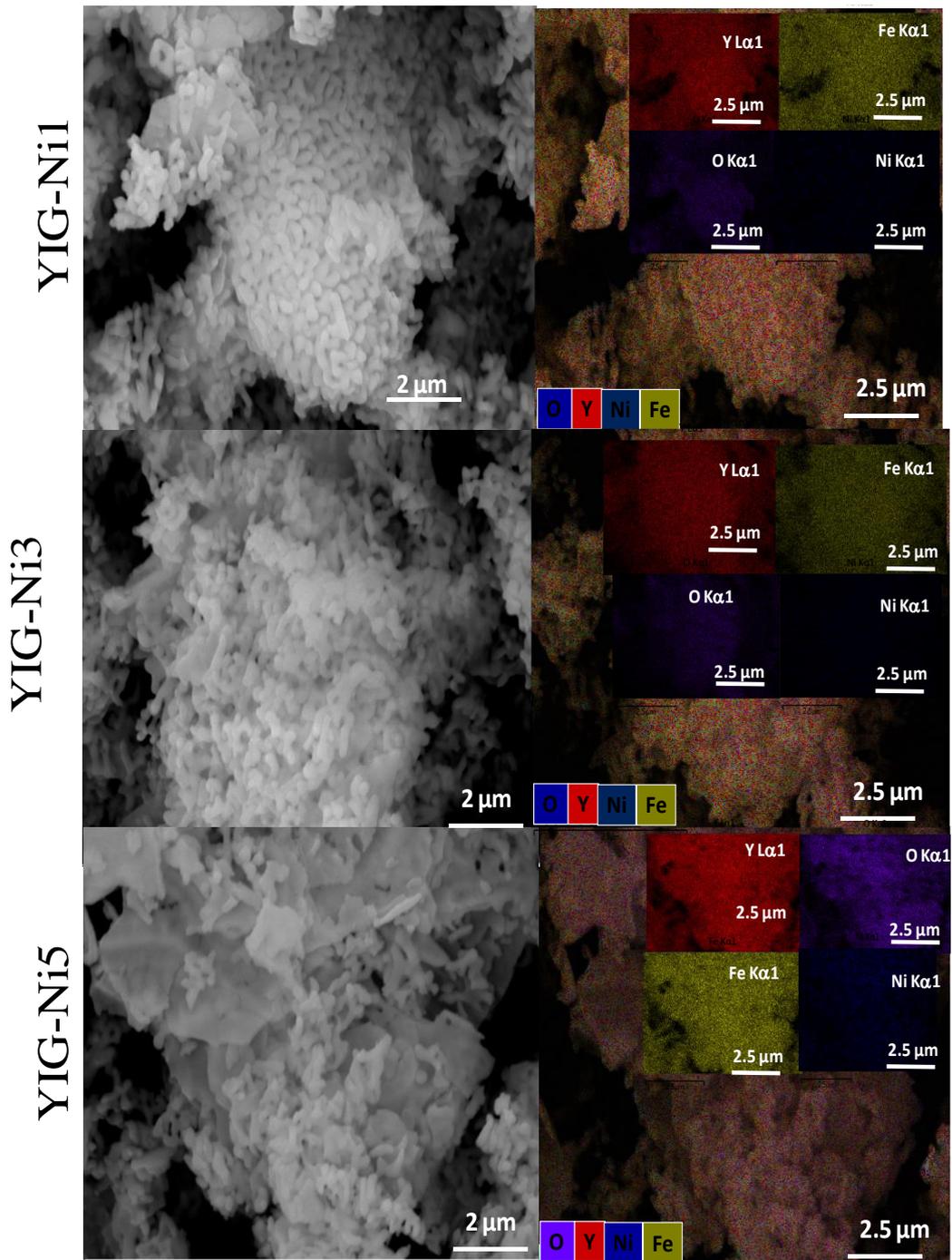
Figura 23 - Imagens de MEV-EDS das demais amostras da série YIG-Zn usadas na reação.



Fonte: Autor.

As imagens de MEV das amostras da série YIG-Ni usadas também exibem morfologia na forma de bastões aglomerados (Figura 24), como se espera para granadas contendo Fe. As imagens apresentadas na Figura 24 para a granada YIG-Ni usada na reação são típicas de RONGJIN *et al.*, detectaram granadas contendo Ni com pequenas esferas e bastões tamanho uniforme, sem haver aglomerações (RONGJIN *et al.*, 2013), similares aos catalisadores em estudo. No entanto, quando comparado com a granada pura YIG, a série de sólidos contendo Ni apresentou placas características de partículas aglomeradas, apesar de ainda ser possível observar os bastões. Além disso, a amostra YIG-Ni5 exhibe partículas com uma rugosidade distinta em sua superfície, provavelmente em razão de uma sinterização mais severa.

Figura 24 - Imagens de MEV-EDS das amostras da série YIG-Ni usadas na reação.



Fonte: Autor.

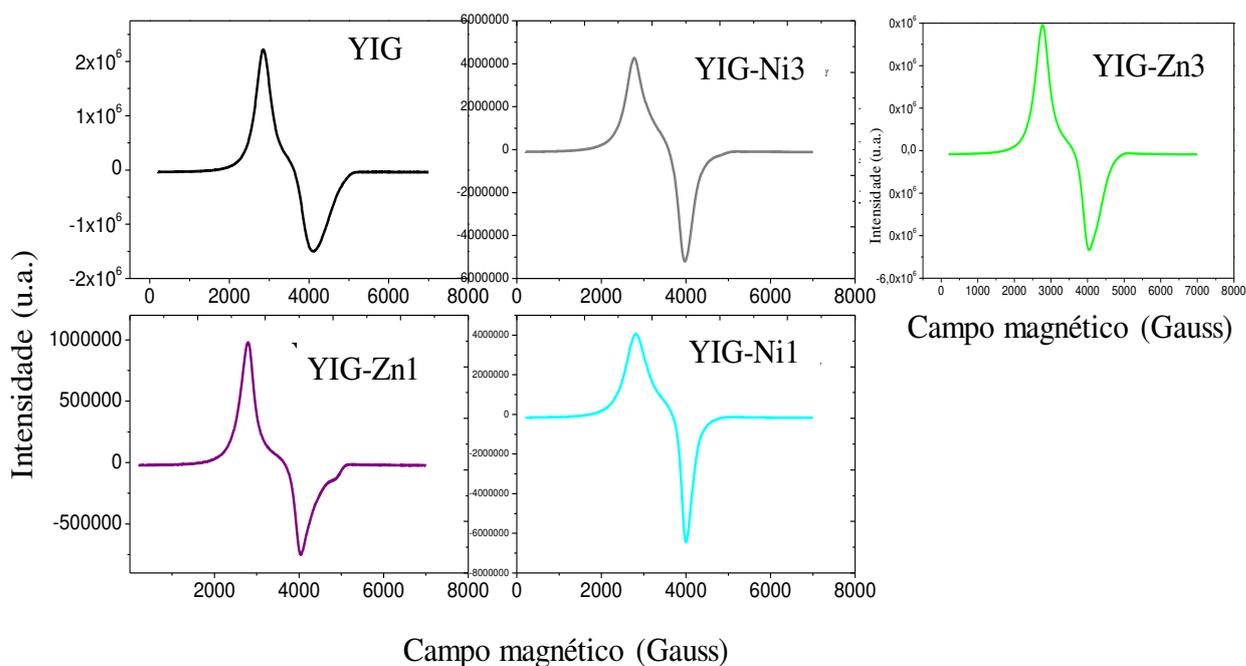
A partir dos resultados de EDS (Figura 24 inclusa) pode-se notar uma distribuição mais heterogênea de Ni na superfície mais intensamente para as amostras com teor de Ni maior que 1%. A razão $Fe/(Fe + Y)$ obtida foi de 0,45, inferior à das amostras frescas (Tabela 4)

indicando que a baixa atividade catalítica do sólido YIG-Ni5 ocorre em razão da sinterização e da lixiviação das espécies de Fe na superfície das granadas durante a reação de oxidação do EB.

5.5.4. Caracterização dos sólidos usados por EPR e XPS

As medidas de ressonância paramagnética de elétrons (EPR) fornecem informações adicionais a respeito de espécies paramagnéticas nos cristais bem como seus estados de valência (KREYE *et al.*, 2004; OLIVEIRA *et al.*, 2017b). Os espectros de EPR de sólidos selecionados após a reação são ilustrados na Figura 25.

Figura 25 - Espectros EPR dos catalisadores usados na reação de oxidação do etilbenzeno.



Fonte: Autor.

Os espectros de EPR exibem os estados de carga das espécies que são utilizados para determinar os estados eletrônicos e estruturas locais do estado de valência paramagnética dos sólidos à base de Fe (KREYE *et al.*, 2004; OLIVEIRA *et al.*, 2019).

O espectro de EPR das amostras YIG (Figura 25) revela um sinal de ressonância, com linhas largas entre 2000 e 5000 Gauss, constituindo de uma linha anisotrópica forte com dois sinais principais. Isto pode ser indicativo da presença de íons Fe²⁺ no sólido, após a reação. Considera-se que houve uma redução parcial das espécies de Fe³⁺ (oriunda na fase a Y₃Fe₅O₁₂)

a Fe^{2+} durante a reação. Isso justifica a baixa atividade catalítica desse sólido na reação de oxidação do EB após 5 h de reação. A linha de ressonância ferromagnética larga, de baixo campo no espectro corresponde ao valor de g próximo a 4,3, valor esse determinado a partir da frequência da banda X; tal valor de energia livre do elétron é atribuída a ressonância paramagnética de íons Fe^{3+} isolados sugerindo que as espécies de Fe trivalentes estão isoladas em estruturas octaédricas FeO_6 ou em estrutura FeO_4 tetraédrica e/ou estrutura rômica distorcidas, as quais são estáveis na presença de H_2O_2 (OLIVEIRA *et al.*, 2019, 2017a). Por outro lado, o sinal em elevado campo de absorção com fator g próximo de 2 está relacionado as espécies de Fe^{2+} em domínios ferromagnéticos (KNAPP *et al.*, 2000; MATHIES *et al.*, 2012).

As demais amostras das séries YIG-Ni e YIG-Zn (Figura 25) apresentam os dois sinais em posições próximas àquelas da amostra YIG e não se observa nenhuma mudança na intensidade da linha. Devido a substituição dos íons Zn e Ni na estrutura da granada pura YIG, as espécies de Fe^{3+} têm uma distorção da rede, apesar de que os estados de superfície dos catalisadores não mudam após a reação de oxidação do EB. Portanto, as espécies de Fe^{3+} e Fe^{2+} ainda estão presentes nesses sólidos após os testes catalíticos.

Por outro lado, o fator g das duas séries de sólidos encontra-se em torno de 0,1 de deslocamento do valor de g , fato correlacionado a aglomeração das partículas devido às suas interações dipolares (OLIVEIRA *et al.*, 2017a), principalmente para as amostras contendo Zn. Nesse sentido, a baixa atividade das granadas da série YIG-Zn está diretamente relacionada à aglomeração e sinterização das partículas, no caso de sólidos possuindo teores de Zn superiores a 1%. Os sinais de EPR das espécies $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ são sobrepostos aos do Ni^{2+} ou Zn^{2+} e, portanto, não é possível identificar esses sinais EPR (BENDER *et al.*, 2010; FEDOROV *et al.*, 2014). Do mesmo modo, o Y^{3+} tem simetria ortorrômica e parece estar sobreposto aos sinais de Fe^{3+} (RAM *et al.*, 1987).

As medidas de EPR demonstram que as espécies de Fe são detectadas após o teste catalítico, em todas as amostras nas granadas contendo Zn, em baixos teores deste metal. O desempenho catalítico inferior àqueles da série YIG-Ni é devido à sinterização de suas partículas após o teste catalítico e uma possível redução do par redox ativo $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. De modo contrário, o par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ é mantido após os testes catalíticos para a série de granadas com teores de Ni menores que 5%, de modo que a desativação do sólido não é significativa frente aqueles sólidos contendo Zn, resultando em conversões de EB de até 30%.

Através dos resultados obtidos de EPR pode-se observar que as amostras possuem a mesma natureza em termos de estado de oxidação com a formação predominante de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Os íons Ni^{4+} e Zn^{2+} não foram observados por esta técnica.

Para confirmar esses resultados, os estados de oxidação dos sólidos mais ativos são determinados por meio de análises XPS. As atribuições de energias de ligação são mostradas na Tabela 5.

Tabela 7 - Energias de ligação obtidas a partir dos espectros de XPS para os sólidos mais ativos usados na oxidação do EB.

Amostra	Ce 3d	Fe 2p	Ni 2p	Y 3d	C 1s	Zn 2p	Mo3d	O 1s
CeO ₂ -Fe ₂ O ₃ -NiO	882,5	711,2	855,1		285,0			529,6
	888,1	725,1			285,9			531,2
	897,8				288,9			532,5
	900,4			-		-	-	
	906,8							
	916,2							
YIG-Ni3		710,3	855,0	156,9	284,3			529,4
	-	725,3		159,0	286,2	-	-	531,0
					288,4			532,4
ZnMoO ₄					284,8	1021,9	232,6	530,9
	-	-	-	-	286,3		235,7	533,4
					288,9			

Fonte: Autor.

O espectro de Y 3d para a amostra YIG-Ni3 é composto por um dubleto localizado em 156,9 eV e 159,0 eV para os níveis Y 3d_{3/2} e Y 3d_{5/2}, respectivamente. Esses resultados revelam claramente a presença do estado Y³⁺ ocupando as posições dodecaédricas na estrutura da granada YIG (KHALIFEH *et al.*, 2020; YU *et al.*, 2019). O espectro de Fe 2p pode ser deconvoluído em duas contribuições em torno de 711,2 eV (Fe 2p_{3/2}) e 725,3 eV (Fe 2p_{1/2}) sendo atribuído ao estado de oxidação Fe³⁺ (YU *et al.*, 2019). Além disso, um pico de satélite em torno de 719,0 eV ilustra a existência de íons Fe³⁺ na superfície do sólido, como encontrado na literatura (PINHEIRO *et al.*, 2019). Isso corrobora com os espectros EPR e Raman, os quais sugerem a presença de íons Fe³⁺ inseridos nos sítios octaédricos da estrutura da granada Y₃Fe₅O₁₂ ou existindo como fase de estrutura α -Fe₂O₃ extrarrede. Embora haja um sinal ruidoso

no espectro de Ni $2p$, a energia de ligação em torno de 855,1 eV é atribuída a Ni $2p_{3/2}$ para as espécies Ni²⁺ (PINHEIRO *et al.*, 2019). De acordo com a literatura, a energia de ligação próxima a 855,4 eV é atribuída a presença de Ni²⁺ inserido em uma estrutura binária, tais como a dos óxidos de espinélio NiFe₂O₄ (PINHEIRO *et al.*, 2019; YU *et al.*, 2019). Esse resultado confirma que o íon Ni²⁺ substitui o Fe³⁺ na estrutura da granada, tendo em vista do alto valor de energia de ligação encontrado 855,1 eV.

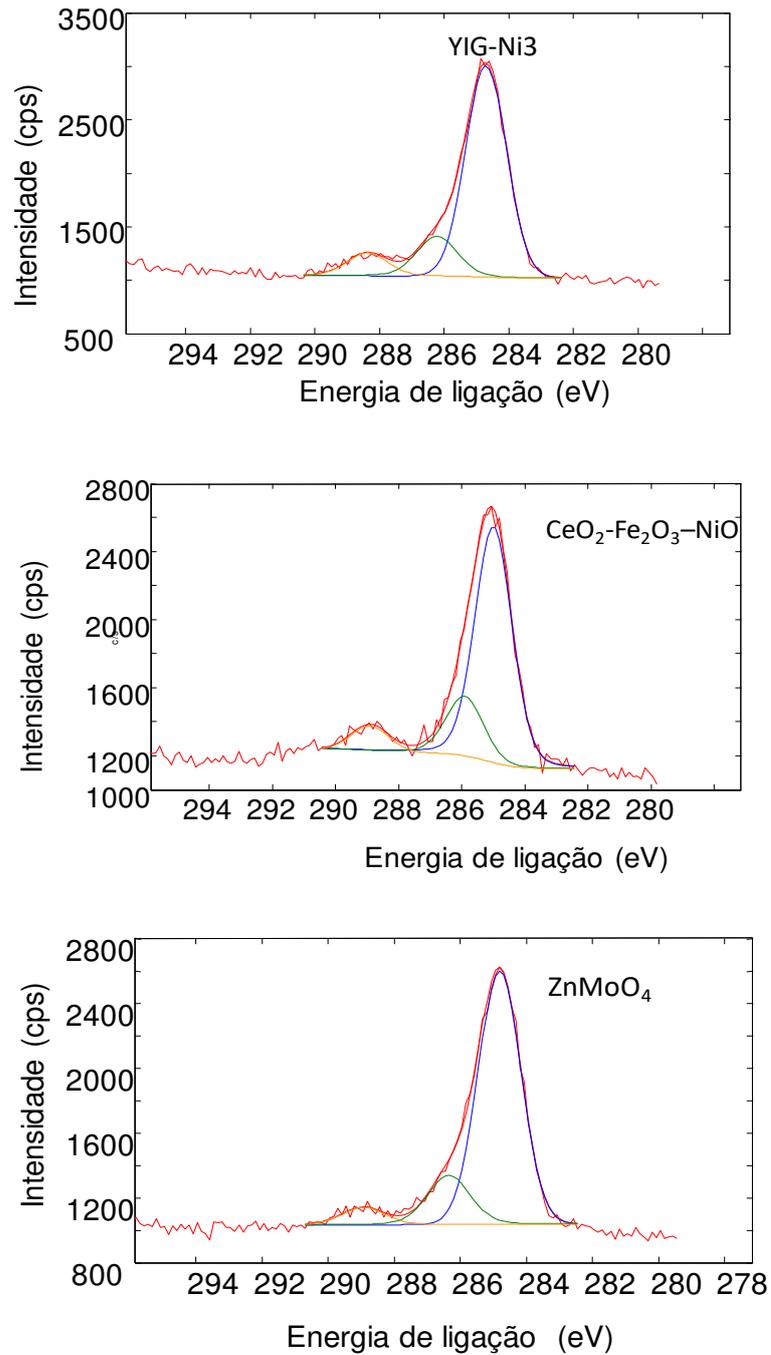
O espectro de O $1s$ para YIG-Ni3 pode ser decomposto em três contribuições em 529,4, 531,0 e 532,4 (Tabela 5). A primeira contribuição é devido ao oxigênio da rede do óxido, enquanto a segunda corresponde às ligações C=O e a terceira aos grupos C–OH e/ou C–O–C (ARAÚJO *et al.*, 2019; JEONG *et al.*, 2017; PINHEIRO *et al.*, 2019). Conseqüentemente, o espectro de C $1s$ representa três componentes (Figura 26) associados com espécies de carbono adsorvidas após a reação. O componente com energia de ligação em 284,8 eV está associado aos grupos C–C e –C=C– do etilbenzeno ou acetofenona, as quais encontram-se adsorvidos na superfície do sólido. As ligações C–O aparecem em uma energia de ligação de 286,2 eV, as quais são provenientes de acetofenona ou hidrocarbonetos com grupos carbonila adsorvidos na superfície do catalisador. Adicionalmente, a presença de carbonato na superfície é detectada em 288,4 eV, sugerindo a existência de íons Y³⁺. Em concordância, a literatura relata que os sólidos contendo Y³⁺ e outros lantanídeos trivalentes representam o sinal C $1s$ com uma distribuição de alta energia de ligação (288,5 a 290,0 eV) devido à formação de carbonatos de lantanídeos de superfície (ARAÚJO *et al.*, 2018; DURAND *et al.*, 2004). Assim, o carbonato de ítrio (III) superficial é detectado além do Y³⁺ pertencente às granadas.

A amostra CeO₂-Fe₂O₃-NiO usada na reação mostra um espectro correspondente ao subnível Fe $2p$ semelhante àquele dos sólidos YIG-Ni3 com energia de ligação em torno de 711,2 e 725,1 eV. Esses picos são atribuídos ao Fe³⁺ principalmente na fase α -Fe₂O₃.

O espectro de Ce $3d$ pode ser decomposto em seis conjuntos de doubletos spin-órbita, os quais são nomeados como v (882,5 eV), v'' (888,1 eV), v''' (897,8 eV), u (900,4 eV), u'' (906,8 eV) e u''' (916,2 eV). Este conjunto de seis picos multipletos ajustados é uma indicação de que o íon Ce⁴⁺ está presente na amostra (JEONG *et al.*, 2017; KREYE *et al.*, 2004). Além disso, a energia de ligação em torno de 855 eV para Ni $2p_{3/2}$ é devido ao Ni²⁺ presente em NiO. após o teste catalítico, o espectro de O $1s$ mostra energia e ligação em torno de 529,4, 531,0 e 532,4 eV, de forma semelhante aos de YIG-Ni3. Além disso, o espectro de C $1s$ com energia de ligação em 285,0, 285,9 e 288,9 eV (Figura 26) sugere a adsorção de espécies de carbono, tais como etilbenzeno e acetofenona e subprodutos, os quais encontram-se adsorvidos na superfície do catalisador, conforme observado anteriormente para YIG-Ni3. A terceira

contribuição em 288,9 eV é atribuída à presença de carbonatos, típico de todos os compostos contendo óxido de cério.

Figura 26 - Espectros XPS de catalisadores selecionados, após teste catalítico na reação de oxidação do etilbenzeno.



Fonte: Autor.

Para a amostra ZnMoO₄ usada, os espectros correspondentes ao subníveis Zn 2*p*, Mo 3*d*, C 1*s* e O 1*s* são decompostos em seus componentes. O espectro de Zn 2*p*_{3/2} mostra uma linha com uma energia de ativação de 1021,9 eV (Tabela 5) correspondendo às espécies Zn²⁺ (LAKSHMINARAYANA *et al.*, 2017). Além disso, o espectro de Mo 3*d* tem um dubleto 3*d*_{5/2}-3*d*_{3/2} com valores de energia de ligação em 232,6 e 235,7 eV. Estes são atribuídos a espécies Mo⁶⁺. O espectro de C 1*s* (Figura 26) mostra espécies de carbono com valores de energia de ligação semelhantes aos das outras amostras, o que sugere que as mesmas espécies de carbono são adsorvidas na superfície do catalisador. Em linhas gerais, a adsorção de grupos C–H do etilbenzeno ou acetofenona é detectável no valor de energia de ligação de 284,8 eV, bem como as espécies de carbono adventício presente. Em valores de energia de ligação de 286,2 eV, os picos atribuídos às ligações C=O surgem da adsorção de acetofenona na superfície do sólido. A presença de carbonato também é detectada em um valor de energia de ligação de 288,9 eV. a literatura relata que os compostos contendo Zn também apresentam carbonatos em sua superfície (HUANG *et al.*, 2018; LAKSHMINARAYANA *et al.*, 2017). Os espectros de O 1*s* exibem o pico principal com valores de energia de ligação de 530,5 eV sendo característico do O²⁻ da rede do óxido. O espectro de C 1*s* da amostra ZnMoO₄ apresenta três contribuições em 284,8, 286,3 e 288,9 eV. Essas contribuições são atribuídas a ligações C–C, –C=C–, C=O e carbonato, respectivamente.

As razões atômicas superficiais Fe/Ni, Zn/Mo, O/C, O/Fe, C/Fe das amostras usadas estão listadas na Tabela 6. As razões atômicas Fe/Ni apresentam valores de 1,33 e 1,28 para as amostras YIG-Ni3 e CeO₂-Fe₂O₃-NiO usadas, respectivamente. Conseqüentemente, a granada YIG-Ni3 possui mais sítios Fe³⁺ ativos expostos superficiais equivalentes àquelas CeO₂-Fe₂O₃-NiO.

Tabela 8 - Razões atômicas superficiais C/Fe, Fe/Ni, Zn/Mo e C/Zn para os catalisadores usados na reação de oxidação do EB.

Amostra	Fe/Ni	C/Fe	Zn/Mo	C/Zn
CeO ₂ -Fe ₂ O ₃ -NiO	1,28	0,10	-	-
YIG-Ni3	1,33	0,16	-	-
ZnMoO ₄	-	-	0,78	0,10

Fonte: Autor.

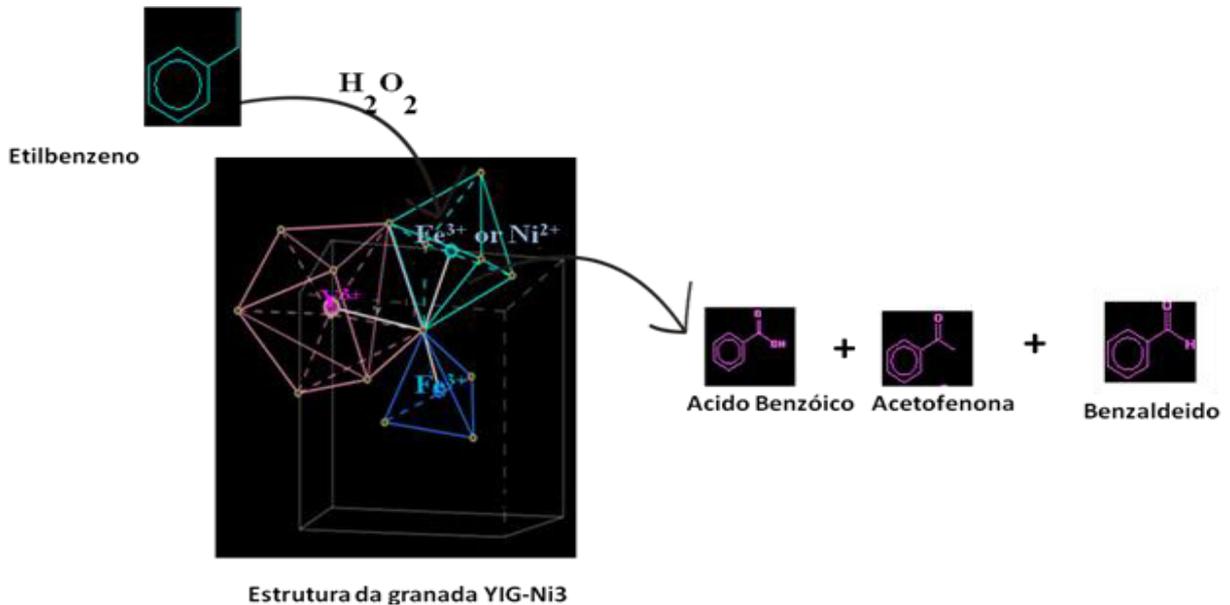
Desta forma, a granada YIG-Ni3 exibe conversões de EB comparáveis ao óxido ternário CeO₂-Fe₂O₃-NiO e valores mais elevados do parâmetro catalítico após 5 h de reação (Figura 19). No tocante à razão atômica para a amostra ZnMoO₄, o valor de Zn/Mo=0,76 sugere

que a quantidade de sítios Zn^{2+} ativos e expostos é menor que os sítios Fe^{3+} ativos. Com base nesses resultados, o desempenho deste sólido é menor em comparação com as amostras contendo Fe.

Além disso, as razões atômicas C/Fe são de 0,16 e 0,10 para as amostras YIG-Ni3 e $CeO_2-Fe_2O_3-NiO$ usadas, respectivamente. Isso pode ser interpretado como a maior quantidade de carbono quimicamente adsorvido nos sítios superficiais de Fe da granada; tal quantidade é superior àquela do sólido ternário $CeO_2-Fe_2O_3-NiO$, porém não diminui o desempenho catalítico da granada YIG-Ni3. Embora a quantidade de carbono observada na superfície seja baixa, por exemplo, na razão C/Mo de 0,11 para a amostra $ZnMoO_4$ usada, o baixo desempenho do sólido é devido à lixiviação dos sítios ativos de Zn.

Portanto, a afinidade das espécies Fe^{2+}/Fe^{3+} com as espécies de Ni^{2+} com a molécula de etilbenzeno resulta na conversão de EB através da estrutura da granada YIG-Ni3 (Figura 27).

Figura 27 - Reação de oxidação do etilbenzeno sobre a estrutura da granada YIG-Ni3.



Fonte: Autor.

Essas transformações permitem a formação da acetofenona, benzaldeído e ácido benzóico sobre a granada em comparação com os outros sólidos binários e ternários.

6. CONCLUSÕES

O método sol-gel mostrou-se como uma metodologia eficaz na preparação de materiais à base de granadas de ítrio e ferro (YIG). Tais materiais foram modificados através da inserção de níquel (YIG-Ni) ou zinco (YIG-Zn) contendo teores variados, de 1 a 5%. Todos os sólidos obtidos foram caracterizados quanto à estrutura, morfologia, composição química superficial e textura.

As propriedades estruturais, através de espectroscopia Raman e difração de raios-X indicaram que todos os sólidos sintetizados apresentam estrutura típica da granada YIG com fórmula mínima $Y_3Fe_5O_{12}$. A variação do teor de zinco na série YIG-Zn não provoca alteração na $Y_3Fe_5O_{12}$ indicando que o zinco substitui o ferro nos sítios tetraédricos e octaédricos da granada, independente do seu teor. Entretanto, com o aumento do teor de níquel de 1 a 5% na série YIG-Ni, observa-se a hematita, $\alpha-Fe_2O_3$, como fase segregada.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura revelaram que a morfologia das partículas constitui-se essencialmente de esferas e bastões agregados em todos os sólidos, independentemente da composição química. Além disso, os valores das áreas superficiais dos sólidos são relativamente baixos, apresentando valores inferiores a $9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, devido ao aumento do tamanho das partículas causado pela calcinação dos sólidos a $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

Todos os sólidos foram ativos na oxidação seletiva do estireno, na presença de peróxido de hidrogênio. A acetofenona, bem como outros produtos oriundos de reações de polimerização do etilbenzeno foi obtida. O desempenho catalítico da série YIG-Ni é maior que aquele da série YIG-Zn e da granada pura YIG. Adicionalmente, o aumento do teor de níquel em até 3% na estrutura da granada promove a estabilização do sólido e melhor atuação da fase ativa $Y_3Fe_5O_{12}$. A transferência eletrônica entre as espécies Fe^{2+}/Fe^{3+} ocorre durante a reação, o que promove o aumento das conversões de EB, de acordo com os resultados de XPS.

Contrariamente, o aumento do teor de zinco de 1 a 3% desfavorece a conversão de etilbenzeno, em razão da lixiviação dos sítios ativos Fe^{3+}/Fe^{2+} da referida fase ativa, conforme mostram os resultados de EPR e XPS. O catalisador YIG-Ni3 possuindo cerca de 3% de níquel exibiu melhor atividade catalítica com desempenho de aproximadamente 72% na conversão do etilbenzeno em acetofenona e derivados por 5 h de reação. Tal valor de conversão, possivelmente, é devido ao par redox formado entre Fe^{3+}/Fe^{2+} e Ni^{2+} na granada. As condições reacionais ótimas foram a $T=50 \text{ }^\circ\text{C}$, $EB/H_2O_2 = 1$, utilizando-se acetona como solvente e EB como substrato em 5 h de reação sobre a amostra YIG puro.

Diante do exposto, o catalisador contendo a granada $Y_3Fe_5O_{12}$ e níquel inserido na sua estrutura apresenta-se como um potencial catalisador para a reação oxidação do etilbenzeno com peróxido de hidrogênio.

7. PERSPECTIVAS

As próximas etapas deste trabalho consistem em:

- i) Realizar estudos de reuso dos catalisadores mais ativos na reação, a fim de verificar a estabilidade dos sólidos em longos ciclos de reação;
- ii) Sintetizar e caracterizar granadas mistas contendo Ni e Zn simultaneamente na estrutura;
- iii) Avaliar o desempenho das granadas mistas relatadas acima nas reações de oxidação do etilbenzeno, estireno e álcool benzílico.

8. PUBLICAÇÕES

A seguinte publicação oriunda deste trabalho foi gerada:

Comparison of the catalytic performance of YIG garnets and Fe-containing oxides catalysts for oxidation of ethylbenzene, *Ceramics International*, 2020, In Press, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.206>

REFERÊNCIAS

- ABERKOUKS, A. et al. Selective Oxidation of Styrene to Benzaldehyde by Co-Ag Codoped ZnO Catalyst and H₂O₂ as Oxidant. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2018, 2018.
- AL KAHTANI, A.; ABDUH, N. A. Y.; AOUISSI, A. Synergistic effect between CO₂ and H₂O₂ on ethylbenzene oxidation catalyzed by carbon supported heteropolyanion catalysts. **Green Processing and Synthesis**, v. 8, p. 85–92, 2019.
- ARAÚJO, J. C. S. et al. Catalytic assessment of nanostructured Pt/xLa₂O₃-Al₂O₃ oxides for hydrogen production by dry reforming of methane: Effects of the lanthana content on the catalytic activity. **Catalysis Today**, n. November 2017, p. 1–9, 2018.
- ARAÚJO, J. C. S. et al. On the role of size controlled Pt particles in nanostructured Pt-containing Al₂O₃ catalysts for partial oxidation of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 50, p. 27329–27342, 2019.
- ARSENOVA, N. et al. In situ IR spectroscopic study of the adsorption behaviour of ethylbenzene and diethylbenzenes related to ethylbenzene disproportionation over HY zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 23, n. 1–2, p. 1–10, 1998.
- ARSHADI, M. et al. Oxidation of ethylbenzene to acetophenone by a Mn catalyst supported on a modified nanosized SiO₂/Al₂O₃ mixed-oxide in supercritical carbon dioxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 119–120, p. 81–90, 2012.
- BENDER, G. et al. Infrared and EPR spectroscopic characterization of a Ni(I) species formed by photolysis of a catalytically competent Ni(I)-CO intermediate in the acetyl-CoA synthase reaction. **Biochemistry**, v. 49, n. 35, p. 7516–7523, 2010.
- BUSTILLO-LECOMPTE, C. F.; KAKAR, D.; MEHRVAR, M. Photochemical treatment of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes (BTEX) in aqueous solutions using advanced oxidation processes: Towards a cleaner production in the petroleum refining and petrochemical industries. **Journal of Cleaner Production**, v. 186, p. 609–617, 2018.

CHEN, Y. F. et al. Raman scattering investigation of Yb: YAG crystals grown by the Czochralski method. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 34, n. 11, p. 882–885, 2003.

CONDON, E. A theory of intensity distribution in band systems. **Physical Review**, v. 28, n. 6, p. 1182–1201, 1926.

DA SILVA FILHO, J. G. et al. Vibrational spectroscopy study and ab initio calculation on ZnMoO₄ system. **Journal of Molecular Structure**, v. 1206, p. 127776, 2020.

DURAND, C. et al. Microstructure and electrical characterizations of yttrium oxide and yttrium silicate thin films deposited by pulsed liquid-injection plasma-enhanced metal-organic chemical vapor deposition. **Journal of Applied Physics**, v. 96, n. 3, p. 1719–1729, 2004.

EVANS, S.; LINDSAY SMITH, J. R. The oxidation of ethylbenzene and other alkylaromatics by dioxygen catalysed by iron(III) tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin and related iron porphyrins. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, n. 7, p. 1541–1552, 2000.

FARAJI, A. R. et al. Organosuperbase dendron manganese complex grafted on magnetic nanoparticles; heterogeneous catalyst for green and selective oxidation of ethylbenzene, cyclohexene and oximes by molecular oxygen. **Polyhedron**, v. 157, p. 90–106, 2019.

FEDOROV, V. V. et al. Optical and EPR spectroscopy of Zn:Cr:ZnSe and Zn:Fe:ZnSe crystals. **Optical Materials**, v. 37, n. C, p. 262–266, 2014.

FERNANDEZ-GARCIA, L.; SUAREZ, M.; MENENDEZ, J. L. Synthesis of mono and multidomain YIG particles by chemical coprecipitation or ceramic procedure. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 495, n. 1, p. 196–199, 2010.

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

FU, L. et al. Influence of the metal sites of M-N-C (M = Co, Fe, Mn) catalysts derived from metalloporphyrins in ethylbenzene oxidation. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of**

Catalysis, v. 37, n. 3, p. 398–404, 2016.

FUJITA, S. I. et al. Selective hydrogenation of acetophenone with supported Pd and Rh catalysts in water, organic solvents, and CO₂-dissolved expanded liquids. **Green Chemistry**, v. 18, n. 18, p. 4934–4940, 2016.

GUTMANN, B. et al. Homogeneous liquid-phase oxidation of ethylbenzene to acetophenone in continuous flow mode. **ACS Catalysis**, v. 3, n. 12, p. 2669–2676, 2013.

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.

HERMANS, I.; PEETERS, J.; JACOBS, P. A. Autoxidation of ethylbenzene: The mechanism elucidated. **Journal of Organic Chemistry**, v. 72, n. 8, p. 3057–3064, 2007.

HU, W. et al. Selective esterification of glycerol with acetic acid to diacetin using antimony pentoxide as reusable catalyst. **Journal of Energy Chemistry**, v. 24, n. 5, p. 632–636, 2015.

HUANG, B. et al. Microwave synthesis of titanium-containing carbon nanosheet over mesostructured cellular foam and the catalytic application. **Advanced Powder Technology**, v. 29, n. 2, p. 296–309, 2018.

HUSSEIN, G. A. M.; GATES, B. C. Surface and catalytic properties of yttrium oxide: Evidence from infrared spectroscopy. **Journal of Catalysis**, v. 176, n. 2, p. 395–404, 1998.

HUSSON, B. et al. New experimental evidence and modeling study of the ethylbenzene oxidation. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 34, n. 1, p. 325–333, 2013.

JEONG, M. et al. Effect of introducing Fe₂O₃ into CeO₂-ZrO₂ on oxygen release properties and catalytic methane combustion over PdO/CeO₂-ZrO₂-Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ catalysts. **Catalysis Science and Technology**, v. 7, n. 10, p. 1986–1990, 2017.

JIE, S. et al. Facile synthesis of ultra-stable Co-N-C catalysts using cobalt porphyrin and

peptides as precursors for selective oxidation of ethylbenzene. **Molecular Catalysis**, v. 458, n. June, p. 1–8, 2018a.

JIE, S. et al. Effective ternary copper-cerium-cobalt catalysts synthesized via a modified pechini method for selective oxidation of ethylbenzene. **Materials Chemistry and Physics**, v. 214, p. 239–246, 2018b.

KHALIFEH, M. R. et al. The role of Dy incorporation in the magnetic behavior and structural characterization of synthetic Ce, Bi-substituted yttrium iron garnet. **Materials Chemistry and Physics**, v. 247, n. October 2019, p. 122838, 2020.

KNAPP, M. J. et al. High-frequency EPR study of the ferrous ion in the reduced rubredoxin model $[\text{Fe}(\text{SPh})_4]^{2-}$. **Inorganic Chemistry**, v. 39, n. 2, p. 281–288, 2000.

KREYE, M. et al. Spectroscopic studies of high-temperature processes in solids. **Solid State Ionics**, v. 172, n. 1- 4 SPEC. ISS., p. 173–179, 2004.

KUMAR, S. B. et al. **Epoxidation of styrene over a titanium silicate molecular sieve TS1 using dilute H₂O₂ as oxidizing agent**, **Journal of Catalysis**, 1995.

LAKSHMINARAYANA, G. et al. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and radiation shielding parameters investigations for zinc molybdenum borotellurite glasses containing different network modifiers. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 12, p. 7394–7414, 2017.

LASHANIZADEGAN, M.; ALAVIJEH, R. K.; ANAFCHEH, M. Facile synthesis of Co(II) and Cu(II) complexes of 2-hydroxybenzophenone: An efficient catalyst for oxidation of olefins and DFT study. **Journal of Molecular Structure**, v. 1146, p. 450–457, 2017.

LEAL, L. R. F. et al. Structural and magnetic properties of yttrium iron garnet nanoparticles doped with copper obtained by sol gel method. **Materials Letters**, v. 236, p. 547–549, 2019.

LIN, X. et al. Nitrogen-doped carbon cobalt grafted on graphitic carbon nitride catalysts with enhanced catalytic performance for ethylbenzene oxidation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 420, p. 11–17, 2016.

LIU, H.; LI, G.; HU, C. Selective ring C - H bonds activation of toluene over Fe/activated carbon catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 377, p. 143–153, 2013.

LIU, L. et al. In situ fabrication of highly active Γ -MnO₂/SmMnO₃ catalyst for deep catalytic oxidation of gaseous benzene, ethylbenzene, toluene, and o-xylene. **Journal of Hazardous Materials**, v. 362, n. February 2018, p. 178–186, 2019.

LIU, M. et al. Manganese-containing hollow TS-1: Description of the catalytic sites and surface properties for solvent-free oxidation of ethylbenzene. **Chemical Engineering Journal**, v. 313, p. 1382–1395, 2017.

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.

LUO, L. et al. Partial oxidation of ethylbenzene by H₂O₂ on VO: X/HZSM-22 catalyst. **RSC Advances**, v. 6, n. 60, p. 55463–55471, 2016.

MARQUES, S. P. D. et al. Nanocasted oxides for oxidative dehydrogenation of ethylbenzene utilizing CO₂ as soft oxidant. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 348, n. 1–2, p. 1–13, 2011.

MATHIES, G. et al. High-frequency EPR study of the high-spin FeII complex Fe[(SPPPh₂)₂N]₂. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 224, p. 94–100, 2012.

MINQIANG, W. et al. Preparation and annealing process of Y₃Fe₅O₁₂ by sol-gel method. **Ferroelectrics**, v. 264, n. 1, p. 249–254, 2001.

MOON, D. H. et al. Fabrication and characterization of Ni-Ce-Zr ternary disk-shaped catalyst and its application for low-temperature CO₂ methanation. **Fuel**, v. 260, n. December 2018, p. 116260, 2020.

NAIK, S. R.; SALKER, A. V. Variation in the magnetic moment of Indium doped Ce_{0.1}Y_{2.9}Fe₅O₁₂ garnet relative to the site inversion. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 600,

p. 137–145, 2014.

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.

NOSACHEVA, I. M.; REVKOV, O. A.; PERKEL, A. L. Ethylbenzene oxidation in the presence of acetic anhydride. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 78, n. 3, p. 443–447, 2005.

OLIVEIRA, A. B. et al. Effects of second order surface anisotropy in YIG sputtered onto GGG (1 0 0) oriented substrate. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 469, n. June 2018, p. 64–68, 2019.

OLIVEIRA, A. P. S. et al. Catalytic performance of MnFeSi composite in selective oxidation of styrene, ethylbenzene and benzyl alcohol. **Molecular Catalysis**, v. 436, p. 29–42, 2017a.

OLIVEIRA, A. P. S. et al. Styrene Oxidation to Valuable Compounds over nanosized FeCo-based catalysts: Effect of the third metal addition. **Catalysts**, v. 7, n. 11, p. 1–27, 2017b.

PARDESHI, S. K.; PAWAR, R. Y. SrFe₂O₄ 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.

PEÑA-GARCIA, R. et al. The synthesis of single-phase yttrium iron garnet doped zinc and some structural and magnetic properties. **Materials Research Express**, v. 4, n. 1, 2017.

PEÑA-GARCIA, R. et al. Structural and magnetic properties of Ni-doped yttrium iron garnet nanopowders. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 492, n. May, p. 165650, 2019.

PEÑA-GARCIA, R. et al. Local atomic disorder and temperature dependence of saturation magnetization in yttrium iron garnet. **Ceramics International**, v. 46, n. 5, p. 5871–5875, 2020.

PINHEIRO, A. L. G. et al. CeFe-based bead nanocomposites as catalysts for oxidation of ethylbenzene reaction. **Catalysts**, v. 8, n. 11, 2018.

PINHEIRO, A. L. G. et al. Bio-additive fuels from glycerol acetalization over metals-containing vanadium oxide nanotubes (MeVO_x-NT in which, Me = Ni, Co, or Pt). **Fuel Processing Technology**, v. 184, n. October 2018, p. 45–56, 2019.

PUNNIYAMURTHY, T.; VELUSAMY, S.; IQBAL, J. Recent Advances in Transition Metal Catalyzed Oxidation of Organic Substrates with Molecular Oxygen. **Chem. Rev.**, v. 105, n. 6, p. 2329–2364, 2005.

QIU, H. et al. The influence of Yb concentration on laser crystal Yb:YAG. **Materials Letters**, v. 55, n. 1–2, p. 1–7, 2002.

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.

RAM, S. et al. Crystallisation of yttrium-iron-garnet (YIG) in a borate glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 91, n. 2, p. 165–169, 1987.

RONGJIN, J. et al. Glycothermal synthesis of heavily Ce-doped YIG nanocrystals and their microstructures and magnetic properties. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, n. 9, p. 1763–1770, 2013.

SPOSITO, A. **Pulsed laser deposition of thin film magneto-optic materials and lasing waveguides**. [s.l.] University Of Southampton, 2014.

SREETHAWONG, T. et al. Preparation of Au/Y₂O₃ and Au/NiO catalysts by co-precipitation and their oxidation activities. **Materials Chemistry and Physics**, v. 126, n. 1–2, p. 212–219, 2011.

SUCHOMSKI, C. et al. Room temperature magnetic rare-earth iron garnet thin films with ordered mesoporous structure. **Chemistry of Materials**, v. 25, n. 12, p. 2527–2537, 2013.

THAO, N. T.; TRUNG, H. H. Selective oxidation of styrene over Mg-Co-Al hydrotalcite like-catalysts using air as oxidant. **Catalysis Communications**, v. 45, p. 153–157, 2014.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). 2015.

TOPE, B. B. et al. Catalytic mechanism of the dehydrogenation of ethylbenzene over Fe-Co/Mg(Al)O derived from hydrotalcites. **Applied Catalysis A: General**, v. 407, n. 1–2, p. 118–126, 2011.

TORIBIO, P. P.; CAMPOS-MARTIN, J. M.; FIERRO, J. L. G. Liquid-phase ethylbenzene oxidation to hydroperoxide with barium catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 227, n. 1–2, p. 101–105, 2005.

WANG, X. et al. Cu(II), Co(II), Fe(III) or VO(II) Schiff base complexes immobilized onto CMK-3 for styrene epoxidation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 221, p. 58–66, 2016.

WU, H. et al. Magnetic and magnetodielectric properties of $Y_{3-x}La_xFe_5O_{12}$ ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 117, n. 14, p. 5–10, 2015.

YANG, F. et al. Nanosheet-like Ni-based metasilicate towards the regulated catalytic activity in styrene oxidation via introducing heteroatom metal. **Applied Surface Science**, v. 471, n. June 2018, p. 822–834, 2019.

YU, L. et al. Development and characterization of yttrium-ferric binary composite for treatment of highly concentrated arsenate wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 361, n. April 2018, p. 348–356, 2019.

ZHAO, Y. et al. Highly efficient solvent-free aerobic oxidation of ethylbenzene over hybrid Zn–Cr layered double hydroxide/carbon nanotubes nanocomposite. **Catalysis Communications**, v. 114, n. May, p. 65–69, 2018.