



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ERANDIR BRASIL DA SILVA

Estudo das propriedades catalíticas da fase ferrita de cálcio ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) nas reações de desidrogenação do etilbenzeno em fase gasosa e degradação do azul de metileno em fase aquosa

FORTALEZA

2016

ERANDIR BRASIL DA SILVA

Estudo das propriedades catalíticas da fase ferrita de cálcio ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) nas reações de desidrogenação do etilbenzeno em fase gasosa e degradação do azul de metileno em fase aquosa

Texto apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito à obtenção do título de Doutor em Química. Área de concentração: Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Antoninho Valentini.

FORTALEZA

2016

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)

- S579e Silva, Erandir Brasil da.
Estudo das propriedades catalíticas da fase ferrita de cálcio ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) nas reações de desidrogenação do etilbenzeno em fase gasosa e degradação do azul de metileno em fase aquosa / Erandir Brasil da Silva. – 2016.
103 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2016.
Orientação: Prof. Dr. Antoninho Valentini.
1. Ferrita. 2. cálcio. 3. etilbenzeno. 4. fotocatalise. 5. CO_2 . I. Título.

CDD 540

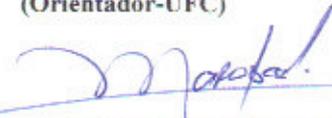
Esta Tese foi apresentada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Doutor em Química, área de concentração Físico-Química, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, e em cuja Biblioteca Central encontra-se à disposição dos interessados.

Erandir Brasil da Silva

Tese aprovada em: **18/02/2016.**



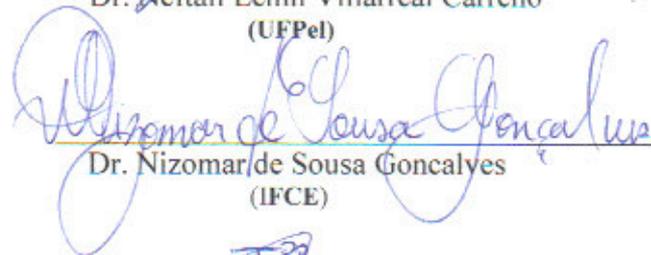
Dr. Antoninho Valentini
(Orientador-UFC)



Dr. Jose Marcos Sasaki
(UFC)



Dr. Nestali Lenin Villarreal Carreño
(UFPEl)



Dr. Nizomar de Sousa Goncalves
(IFCE)



Dr. Tiago Pinheiro Braga
(UFRN)

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus.

Agradeço aos meus pais, aos meus avós e amigos.

Agradeço a minha esposa Angela.

RESUMO

O composto ferrita de cálcio foi estudado em reações catalíticas e suas propriedades foram avaliadas nas reações de desidrogenação de etilbenzeno em fase gasosa e degradação fotocatalítica de azul de metileno em fase aquosa. A ferrita de cálcio ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) foi sintetizada pelo método dos precursores poliméricos e avaliou-se a adição de promotores de Li e Co, quanto as propriedades catalíticas causadas por essa adição. As amostras apresentaram fases cristalinas caracterizadas por difração de raio X antes e após as reações em fase gasosa e aquosa. Fato importante observado foi a formação de carbonato de cálcio cristalino após as reações catalíticas em ambos os ambientes de reação, gasoso e aquoso. Ainda foram realizadas caracterizações como fluorescência de raio X, termogravimetria, microscopia eletrônica de varredura, isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, espectroscopia Raman e Mössbauer que complementaram as caracterizações estruturais e texturais das amostras. A aplicação deste material com estrutura e o acompanhamento dessa estrutura permitiu estabelecer paralelos com os processos químicos envolvidos na reação de desidrogenação de etilbenzeno, além de estudar a atuação da molécula de CO_2 como gás oxidante na reação. Na degradação fotocatalítica importantes fenômenos referentes a reação de degradação do corante azul de metileno foram observados, como uma degradação mais intensa sob fluxo de gás inerte (N_2) do que sob fluxo de gás carbônico. Foi estudado e verificado a pouca estabilidade da fase cristalina em meio aquoso e uma maior estabilidade em ambiente gasoso. Na desidrogenação de etilbenzeno foi observado expressiva deposição de coque cristalino na ausência de gás carbônico como oxidante, com relevantes propriedades caracterizadas por termogravimetria e oxidação a temperatura programada, análises que permitiram qualificar e quantificar o tipo de coque depositado.

Palavras-chave: Ferrita, cálcio, etilbenzeno, fotocatalise, CO_2 .

ABSTRACT

The calcium ferrite compound was studied in catalytic reactions and their properties were evaluated in the ethylbenzene dehydrogenation reactions in gas phase and photocatalytic degradation of methylene blue in the aqueous phase. Calcium ferrite ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) was synthesized by the polymeric precursor method and evaluated the addition of Li and Co promoters, as the catalytic properties caused by this addition. The samples had crystal phases characterized by X-ray diffraction before and after the reactions in the gas and aqueous phase. important fact was noted crystalline calcium carbonate formation after catalytic reactions in both reaction environments, gaseous and aqueous. Still characterizations were performed as X-ray fluorescence, thermogravimetry, scanning electron microscopy, and nitrogen adsorption isotherms of desorption, and Raman spectroscopy Mössbauer that complement the structural and textural characterization of samples. The application of this material structure and monitoring of this structure allowed to draw parallels with the chemical processes involved in the dehydrogenation reaction of ethylbenzene, besides studying the operation of the CO_2 molecule as oxidant in the reaction. In the photocatalytic degradation important phenomena related to the methylene blue dye degradation reaction was observed as a more intense degradation under inert gas flow (N_2) than under carbon dioxide flow. It was studied and found to poor stability of the crystalline phase in aqueous media and better stability in a gaseous environment. In the dehydrogenation of ethylbenzene was observed significant deposition of crystalline coke in the absence of carbon dioxide as an oxidizer with relevant properties characterized by thermogravimetry and oxidation programmed temperature analysis that allowed qualify and quantify the type of deposited coke.

Keywords: Ferrite, calcium, ethylbenzene, photocatalysis, CO_2 .

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 — Estrutura da ferrita de cálcio mostrando os eixos a, b e c.	16
Figura 2 — Rota de síntese dos catalisadores mássicos.	27
Figura 3 — Representação gráfica do sistema reacional de desidrogenação de etilbenzeno com CO ₂	28
Figura 4 — Gráfico das análises termogravimétrica e térmica diferencial das amostras CaFe, CaFe _{0,9} Co _{0,1} e CaFe _{0,8} Co _{0,2}	31
Figura 5 — Gráfico das análises termogravimétrica e térmica diferencial das amostras Fe, CaFe _{0,9} Li _{0,1} e CaFe _{0,8} Li _{0,2}	33
Figura 6 — Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e distribuição de volume de poro para as amostras CaFe, CaFe _{0,9} Co _{0,1} , CaFe _{0,8} Co _{0,2}	38
Figura 7 — Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e distribuição de volume de poro para as amostras Fe, CaFe _{0,9} Li _{0,1} , CaFe _{0,8} Li _{0,2}	39
Figura 8 — RTP das amostras, sob fluxo de mistura contendo 8% de hidrogênio.	42
Figura 9 — Perfis de dessorção de CO ₂ à temperatura programada.	46
Figura 10 — Imagens MEV, amostras dos catalisadores sintetizados.	48
Figura 11 — Espectros Mössbauer das amostras dos catalisadores sintetizados	51
Figura 12 — Valores de conversão catalítica para os testes conduzidos na temperatura de 550 °C.	53
Figura 13 — Valores de conversão catalítica para os testes conduzidos na temperatura de 650 °C.	55
Figura 14 — Seletividades a estireno do teste catalítico conduzido na temperatura de 650 °C.	56
Figura 15 — Valores de conversão catalítica para o teste conduzido na temperatura de 650 °C sem CO ₂	57
Figura 16 — Seletividade a estireno para o teste catalítico conduzido a temperatura de 650 °C sem CO ₂	59
Figura 17 — Termogravimetria para as amostras que depositaram coque.	67
Figura 18 — Oxidação a temperatura programada (OTP) das amostras que depositaram coque.	68
Figura 19 — Gráfico da termogravimetria das amostras lavadas com HF.	71
Figura 20 — Difratoograma das amostras lavadas com HF.	72
Figura 21 — Microscopia eletrônica de Varredura nas amostras antes e após lavagem com HF.	73
Figura 22 — Escaneamento de energia dispersiva (EDS) da amostra CaFe após lavagem com HF.	75
Figura 23 — Espectro Raman da amostra CaFe após lavagem com HF.	77
Figura 24 — Espectro Raman da amostra CaFe, mostrando espalhamento Raman.	78
Figura 25 — Espectros de Reflectância difusa para os materiais utilizados na fotocatalise heterogênea.	80

Figura 26 — Degradação fotocatalítica de azul de metileno promovido pelas diferentes amostras sob fluxo (borbulhamento) de ar 20 cm ³ /min.	81
Figura 27 — Difratoograma das amostras (CaFe, CaFe _{0,9} Co _{0,1} , CaFe _{0,8} Co _{0,2}) após o processo fotocatalítico conduzido sob fluxo de ar.	83
Figura 28 — Microscopia Eletrônica de varredura das amostras após o teste fotocatalítico. (a) CaFe, (b) CaFe com linha de varredura de EDS, (c) CaFe _{0,9} Co _{0,1} , (d) CaFe _{0,8} Co _{0,2} , (e) fração de Ca, e (f) fração de Fe.	86
Figura 29 — Degradação do AM obtida com a amostra CaFe (a), e difratogramas da amostra CaFe após o processo fotocatalítico, (b). Testes conduzidos sob borbulhamento de diferentes gases, fluxo= 20 mL/min. e amostra calcinada a 700°C.	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 — Fluorescência de raio X das amostras sintetizadas	35
Tabela 2 — Parâmetros do refinamento de estrutura calculados pelo método RIETVELD ...	37
Tabela 3 — Área e Volume de poro obtidos das isotermas de adsorção e dessorção de Nitrogênio	40
Tabela 4 — Parâmetros hiperfinos do ajuste para as amostras de catalisador sintetizadas	50
Tabela 5 — Média das seletividades a benzeno e estireno em 550 °C.....	54
Tabela 6 — Seletividade para os catalisadores na desidrogenação a 650 °C sem CO ₂	58
Tabela 7 — Composição da amostras após teste catalítico à 550 °C, obtidos por refinamento de estrutura e calculados pelo método RIETVELD.....	60
Tabela 8 — Composição da amostras após teste catalítico à 650 °C, obtidos por refinamento de estrutura e calculados pelo método RIETVELD.....	62
Tabela 9 — Composição da amostras após teste catalítico à 650 °C na ausência de CO ₂ , obtidos por refinamento de estrutura e calculados pelo método RIETVELD.	63
Tabela 10 — Deposição de coque sobre os catalisadores.....	66
Tabela 11 — Densidade da fase de carbono cristalino calculado a partir do refinamento de estrutura.....	69
Tabela 12 — Massa das amostras após lavagem com HF concentrado por 24 horas.....	70
Tabela 13 — Dados de DRX para as amostras após teste fotocatalítico sob fluxo e ar, obtidos por refinamento de estrutura e calculados pelo método RIETVELD.	84

SUMÁRIO

Capítulo 1 – ELEMENTOS DE ESTUDO	11
1.1 Elementos gerais.....	11
1.2 Objetivos da pesquisa.....	13
Capítulo 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
2.1 Ferrita de cálcio ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$).....	14
2.2 Desidrogenação de etilbenzeno	16
2.3 Aplicações em fotocatalise.....	21
2.4 Interação do catalisador com CO_2	23
2.5 Importância da deposição de coque.....	23
Capítulo 3 – MÉTODO EXPERIMENTAL	25
3.1 Método dos precursores poliméricos.....	25
3.2 Síntese dos catalisadores	25
Capítulo 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1 Análise termogravimétrica (TG) e Análise térmica diferencial (ATD) dos catalisadores	30
4.2 Análise de fluorescência de raio X (FRX) e difração de raio X (DRX)	33
4.3 Análise de parâmetros texturais e isothermas de adsorção e dessorção de Nitrogênio....	37
4.4 Análise de redução a temperatura programada (RTP) e dessorção de CO_2 a temperatura programada (DTP).....	41
4.5 Microscopia eletrônica de varredura e espectros Mössbauer	47
4.6 Reações de desidrogenação catalítica oxidativa de etilbenzeno	52
4.7 Caracterizações após teste catalítico DRX.....	60
4.8 Coque cristalino depositado na desidrogenação de etilbenzeno na ausência de gás carbônico como oxidante.....	65
4.9 Testes fotocatalíticos com ferrita de cálcio	78
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	90
REFERÊNCIAS.....	91
Apêndice	104

Capítulo 1 – ELEMENTOS DE ESTUDO

1.1 Elementos gerais

Estudos envolvendo a $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ datam de 1947 [1] quando foram determinados os calores de solução em solução sólida para misturas com $6\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Sendo determinado que quanto maior a proporção de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ menor o calor de dissolução, apresentando um valor em torno de 450 cal/g, o que torna a estrutura mais estável em meios aquosos, desde então as principais propriedades como características cristalinas e magnéticas tem sido determinados [2–6], com ênfase nas propriedades oxidantes e defeitos de estrutura deste material [7–9] e de materiais com estruturas semelhantes [10–14].

Entre as perspectivas de interação da ferrita de cálcio destaca-se sua atuação em reações catalíticas de oxidação [15,16]. Para melhorar a estabilidade térmica deste tipo de composto é comum realizar a substituição parcial do ferro por outros metais, tais como: alumínio (Al), cromo (Cr), titânio (Ti), gálio (Ga), manganês (Mn). No entanto, quando se pretende modificar as propriedades magnéticas, oxidantes ou redutoras realizam-se adições de cobalto (Co), níquel (Ni) ou metais alcalinos [14,17,18].

Alguns dos metais citados anteriormente são promotores conhecidos, utilizados na desidrogenação de etilbenzeno [19–21]. Na desidrogenação de etilbenzeno o produto de maior interesse é o estireno.

O estireno é uma importante "commodities", ou seja, é uma matéria prima de interesse industrial, em diversos gêneros da indústria química, por ter variada aplicação. O estireno é o monômero do poliestireno, um polímero de grande aplicação, sendo usado na fabricação de produtos plásticos, como copos descartáveis e poliestireno expandido (Isopor). O isopor, apresenta uma gama de aplicações cotidianas como, por exemplo, entre os itens de segurança no trânsito, pois é um dos principais componentes do material capaz de absorver impacto nos capacetes automobilísticos. O poliestireno quando em combinações com outros copolímeros, entra na composição de resinas, vernizes e borracha sintética [22–24].

O processo de produção de estireno é realizado comercialmente pela desidrogenação de etilbenzeno. Este processo usa normalmente catalisadores a base de ferro contendo

potássio e cromo em sua composição. A reação ocorre na presença de grande quantidade de vapor superaquecido, em temperaturas entre 600°C - 700°C [24–27].

Em recentes estudos sobre a reação de desidrogenação de etilbenzeno tem sido constatado o interesse no uso de gás carbônico, como oxidante leve. Na investigação da atuação do CO₂ os sítios metálicos e vacâncias de oxigênio apresentam importante papel, pois atuam nas trocas eletrônicas durante a reação [28,29]. Essa atuação ocorre na capacidade de aceitar elétrons das moléculas de etilbenzeno permitindo que estes sejam utilizados na formação da molécula de hidrogênio, vindo a formar em seguida a dupla ligação na molécula de estireno.

Um abrangente estudo realizado por Kazuhiro Saito et al. [30] feito com catalisador de óxido de vanádio carregado com óxido de magnésio, mostrou uma evidência direta da manutenção do vanádio e óxidos de ferro em elevado estado de valência. Em adição, a reação quando em presença de CO₂, apresentou uma supressão da desativação do catalisador e observou-se uma taxa constante de formação de estireno.

A interação do gás carbônico com catalisadores do tipo da brownmillerita, que conhecidamente apresenta elevada afinidade por esta molécula [17], proporciona uma derivação no estudo do catalisador, na área da fotocatalise de moléculas orgânicas. Deste modo, a ferrita de cálcio também foi empregada em reações fotocatalíticas de descoloração de corante e teve sua interação com CO₂ avaliada, bem como sua estrutura antes e após as reações fotocatalíticas. Vindo a contribuir de forma significativa em colaboração com os resultados de caracterizações estruturais ao entendimento da química aplicada a reação de desidrogenação de etilbenzeno.

A deposição de coque sobre o catalisador em condições da presença e ausência de CO₂, foram estudadas vindo a constituir mais uma importante derivação no desenvolvimento deste trabalho. As estruturas associadas ao coque depositado foram alvo de investigação, bem como sua residência durante a reação, além da possibilidade de ser avaliado como um subproduto de elevado valor agregado para as novas tecnologias em nanoescala.

Um importante aspecto é que a formação de fases entre o carbono depositado nas reações de etilbenzeno podem combinar-se com os materiais das ferritas utilizada como catalisadores, vindo a constituir fases específicas com propriedades catalíticas.

1.2 Objetivos da pesquisa

O objetivo geral do desenvolvimento deste trabalho passa pelo intuito de gerar conhecimento científico acerca da estabilidade da fase ferrita de cálcio nos processos de desidrogenação de etilbenzeno com uso do gás carbônico e na reação de degradação fotocatalítica de azul de metileno.

Dentro do objetivo geral destacam-se desdobramentos que se enumeram:

1. Estudar a estrutura cristalina do catalisador antes e após a reação catalítica afim de inferir sobre as reações que se processam durante a desidrogenação de etilbenzeno;
2. Estudar a deposição de coque;
3. Verificar as conversões catalíticas e seletividades dos catalisadores com a adição dos promotores de Li e Co;
4. Avaliar outras reações catalíticas em que o catalisador possa atuar, como exemplo em fotocatalise;

Capítulo 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Ferrita de cálcio ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$)

O composto $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ferrita de cálcio é um material que pode ser compreendido como uma mistura dos óxidos primários: CaO e Fe_2O_3 , apresentando como resultado propriedades comuns a ambos os óxidos primários.

Dentre as principais características da ferrita de cálcio destacam-se aspectos estruturais que tem inteira relação com as propriedades do composto. A ferrita de cálcio ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) apresenta ocorrência natural como o mineral Srebrodolskita sendo referenciada na literatura como tendo a mesma estrutura do mineral brownmillerita ($\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$) [15].

Também conhecida como milerita marrom em tradução livre, uma alusão a cor do material que apresenta-se normalmente com a coloração marrom, assim como a ferrita de cálcio ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$). Este material apresenta estrutura cristalina ortorrômbica com grupo espacial (Pnma) que é referenciado pelo código de coleção ICSD 015059 e JCPDS (01-071-2264). Os valores médios dos parâmetros de rede para a ferrita, segundo esta referência são: $a = 5.4253(5)$, $b = 14.7687(17)$ e $c = 5.5980(5)$ [17].

Um outro composto de cálcio e ferro de estrutura ortorrômbica (CaFe_2O_4), é também muito estudado, por apresentar uma composição de óxido derivada da estrutura espinélio, AB_2O_4 , esse material é mais comumente empregado como material fotocatalítico, pigmento e ânodo de baterias íon-Li[31].

O composto $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ é um antiferromagnético que caracteriza-se por uma temperatura de Néel de 720 K com ponto de fusão de 1722 K. A configuração antiferromagnética dos íons de Fe^{3+} nesta estrutura é resultado de uma intensa troca de elétrons através dos ânions de oxigênio que incrementam a covalência das ligações Fe-O, enquanto a valência variável dos cátions de Fe serve para facilitar o transporte de carga por "hopping" [32].

Como consequência, a fase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ tem sido objeto de estudo de pesquisadores para empregar o material no transporte iônico de oxigênio [17,33], aplicações em baterias de íon de lítio [34] e catálise [35,36].

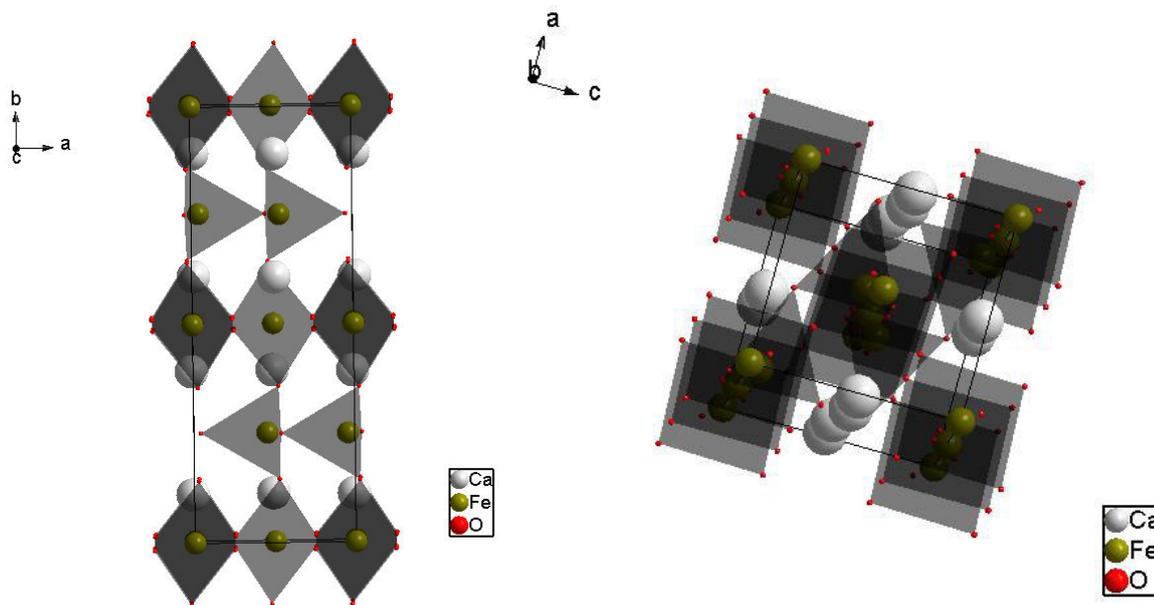
A compreensão da estrutura do material muitas vezes permite a melhor correlação entre os parâmetros estruturais e o comportamento químico do mesmo nas diversas aplicações do composto.

A estrutura apresenta uma peculiar característica que é a intercalação de sítios octaédricos ocupados por átomos de ferro, com camadas de cálcio e ferro em sítios tetraédricos e novamente camadas de cálcio. O arranjo estrutural dos átomos permite a existência de canais dentro da estrutura da célula unitária (a menor unidade cristalina repetitiva do material), que seguem o alinhamento dos átomos dos elementos na direção do eixo de maior valor (eixo b). Este material tem estrutura derivada das ferritas de composição $A_nFe_nO_{3n-1}$, sendo que **A** representa cátions dos metais alcalino-terrosos [36,37].

A adição de elementos dopantes como cátions que possuam altos valores de valência, em substituição ao ferro, como cátions trivalentes aumentam o número de vacâncias intrínsecas dos ânions. Há uma tendência a formação de vacâncias ordenadas nas fases de browmillerita, em que **n** assume valores maiores que 2. Além de interessantes propriedades relacionadas a condutividade iônica, expansão térmica, ressalta-se uma reatividade química elevada com CO_2 e vapor d'água, fato que torna esse material um candidato muito interessante a aplicação na desidrogenação de etilbenzeno em presença de CO_2 [17,33,38].

Os detalhes discriminados no texto acima podem ser melhor visualizados na FIGURA 1 a seguir:

Figura 1 — Estrutura da ferrita de cálcio mostrando os eixos a, b e c.

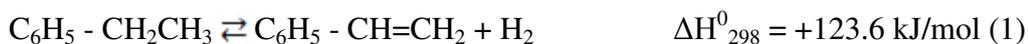


Fonte: Elaborada pelo autor.

2.2 Desidrogenação de etilbenzeno

A reação de desidrogenação pode ser representada de modo simplificado pela equação 1.

Equação 1:



A reação comercial se processa numa faixa de temperatura abaixo, mas bem próxima da temperatura de degradação térmica da molécula de etilbenzeno, que ocorre de modo pronunciado em cerca de 730°C. Nos catalisadores mais utilizados nesta reação, a hematita (Fe_2O_3) é misturada a carbonato de potássio, e em geral outros óxidos são adicionados como promotores. E com a finalidade de proporcionar melhor estabilidade estrutural, entre eles estão o óxido de alumínio, óxido de cromo e óxido de Vanádio [25,27,39–41].

A utilização de vapor superaquecido comercialmente é feita com o intuito de regenerar o catalisador removendo depósitos de coque que normalmente ocorrem sobre os promotores desativando o catalisador diminuindo a conversão do reagente e o rendimento. A

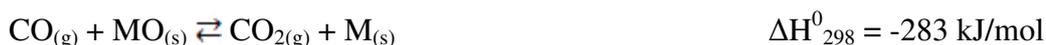
inserção de vapor é o principal custo do processo, pois o aquecimento de água para gerar vapor consome quantidades significativas de energia [30,42].

Em um processo alternativo com menor consumo de energia em relação ao uso de vapor, estuda-se o emprego de gás carbônico como molécula capaz de remover depósitos de coque [24,27,43–45]. A equação 2 mostra de modo simplificado como o CO₂ reage com o hidrogênio de modo a diminuir a atuação do hidrogênio na redução dos metais do catalisador, através da participação do CO₂ na reação reversa água- gás [46]. A equação 3 e 4 indicam que pode ocorrer competição entre o CO e o H₂ pela redução dos metais no catalisador.

Equação 2:



Equação 3:



Equação 4:



Em 1982, Tagawa, Hattori e Murakami, divulgaram um estudo sobre a desidrogenação oxidativa de etilbenzeno. Eles reportaram que a reação ocorre em sítios ácidos com moléculas de etilbenzeno em um estado ativado e sítios básicos de pK_a entre 17,2 e 26,5 com átomos de oxigênio em estado ativado. Eles mostraram que espécies ativas de oxigênio (O⁻), eram formadas em etapa prévia em que era necessário ocorrer adsorção de oxigênio no catalisador [47].

Hanuza e Oganowski propuseram que um catalisador de V₂O₅/MgO, apresentava uma superfície catalítica formada principalmente por VO₄ tetraédrico, contendo um certo número de V(V) em sítios octaédricos, com a atuação desses íons de V(V) e V(IV) conectados a oxigênios que atuavam como sistemas de troca eletrônica [48].

Hirano em 1986, inicia estudos sobre os catalisadores comerciais que tinham composição básica formada por potássio, cromo e ferro, comumente sintetizados a partir do carbonato de potássio, óxido de cromo e óxido de ferro. Ele investigou as fases ativas neste tipo de catalisador sob influencia da reação tanto com uso de vapor superaquecido e CO₂. Em

seu trabalho Hirano concluiu que o uso de vapor d'água ou CO₂ afetava a atividade na desidrogenação de etilbenzeno pelo potássio promovendo o catalisador de óxido de ferro, também observou que sob vapor, a formação de ferrita de potássio era acelerada. Quando CO₂ era submetido ao catalisador previamente tratado com vapor a atividade era diminuída de modo significativo concomitantemente a destruição da fase cristalina [49].

Muhler em 1990 estudou a redução de íons Fe³⁺ no meio reacional, para catalisadores industriais utilizados pela BASF. Essa redução era promovida pelo hidróxido de potássio para a síntese *in situ* da fase ativa na desidrogenação. O catalisador permanecia ativo por vários meses. Isso era provocado pela elevada mobilidade do KOH, permitindo um transporte de massa com a fase gasosa [50]. Ainda afirmou que a seletividade poderia ser relacionada a cobertura total da superfície com a fase ativa e que sítios com diferente composição química poderiam ser ativos na conversão inicial de estireno a outros produtos indesejáveis. Muhler apresentou uma visão consistente com o modelo dos múltiplos sítios proposto por Hirano [51].

Grunewald 1990, estudou a desidrogenação de etilbenzeno em catalisadores com base carbonácea, obtidos pela calcinação em atmosfera inerte de poliacrilonitrila. Foi obtido conversões da ordem de 80% e seletividades de 90% em temperaturas significativamente inferiores as que se obtinha com uso de óxidos inorgânicos como catalisador [52].

Sakurai *et. al.* 2000, estudando a desidrogenação de etilbenzeno com catalisadores de vanádio suportado em carvão ativado, considerou que o uso de CO₂ em elevadas temperaturas suprimia a decomposição térmica do etilbenzeno e elevava a seletividade. A desativação do catalisador foi atribuída a deposição de coque, e que apesar da adição de potássio, isso não impediu a desativação. Ikenaga 2002 usou Cr e Ce suportados em carbono ativado, para determinar que a desidrogenação poderia ocorrer por duas vias reacionais diferentes, uma desidrogenação direta e outra reação de oxidação do hidrogênio formado com CO₂ [53–55].

Saito constitui-se um dos pesquisadores que mais contribuiu no estudo da reação de desidrogenação de etilbenzeno. Em seu estudo sobre a desidrogenação por catalisador de óxido de ferro suportado em alumina publicado no ano 2000, foi afirmado por ele que o rendimento em estireno aumentou com o aumento da relação massa de catalisador/ por fluxo, com seletividades em torno de 96%. O rendimento da reação aumentou com o aumento da temperatura, já a seletividade teve comportamento inverso. O rendimento em estireno foram

maiores em proporções de CO₂/etilbenzeno ente 5 e 10. Enquanto a seletividade em estireno teve um t nue aumento em proporções CO₂/etilbenzeno entre 15 a 30. A quantidade de depósitos carbonáceos aumentou com o aumento da temperatura e com o aumento da proporção CO₂/etilbenzeno. A diminuição na atividade do catalisador com o tempo foi menor na presença do CO₂ do que na ausência do mesmo [30,44,56,57].

Burri em 2006 estudou a utilização de CO₂ como oxidante na desidrogenação de etilbenzeno, ele produziu importantes contribuições, por exemplo quando mostra que um pré-tratamento do catalisador pode ocasionar uma diminuição na conversão catalítica, mas em regra confere estabilidade com o tempo de reação [43].

Chang *et. al.* 2007, contribuiu no entendimento da atuação do CO₂. Por exemplo com a informação de que espécies de oxigênio móvel na superfície de óxidos de ferro a partir do dióxido de carbono originado durante sua adsorção dissociativa em espécies metálicas parcialmente reduzidas contribuem na manutenção do estado de oxidação desses metais [58].

O CO₂ é capaz de re-oxidar o catalisador, sendo considerado um agente oxidante fraco ao qual alega-se ser capaz de remover o coque pela reação reversa de Boudouard [28] que está representada de modo simplificado na equação 5.

Equação 5:



Em 2010, Saito aplicando o método de resposta transitória na desidrogenação de etilbenzeno sob ar e CO₂, descobriu que o oxigênio da rede de óxido de vanádio e óxido de ferro, foi transferido para o etilbenzeno na desidrogenação sob ar. Sob CO₂ o oxigênio transferido da rede foi mantido parcialmente a partir do CO₂ para manter os estados de valência dos metais vanádio ou ferro, corroborando com as conclusões de Chang *et. al.* [30,59]. Por outro lado para catalisadores carregado por Cr₂O₃ nenhuma transferência foi observada e portanto nenhum efeito de promoção por parte do CO₂ foi constatado.

Em trabalhos recentes envolvendo a reação de desidrogenação de etilbenzeno, se observa o interesse no estudo da atuação do carbono na reação de desidrogenação. Seja o carbono como suporte ou como fase ativa nos materiais nomeados como carbono ativado catalítico [60–64]. Sendo inclusive levantada a possibilidade de o coque produzido na desativação dos catalisadores empregados ser utilizado na própria reação de desidrogenação.

Nesta linha de pesquisa tem sido reportada na literatura a aplicação de nanotubos de carbono na reação de desidrogenação de etilbenzeno [55,65–67], em trabalho de Zhongkui Zhao et al. relata-se que a superfície de nanotubos de carbono, rica em grupamentos C=O e defeitos de rede aliados ao incremento de propriedades básicas.

Com a introdução de nitrogênio nestas estruturas, promovem a reação de desidrogenação em uma microestrutura única também como nos materiais conhecidos como nanodiamantes [68,69] ainda relatando-se a formação de fases específicas de combinação entre o ferro presente nos catalisadores e o carbono produzido na desativação [60,65,70].

Recentemente Wen 2015 e Zhao 2015 [61,71] estudaram compostos de carbono com hibridização sp^2 em nanomateriais, do tipo nanofibras de carbono, nanotubos de carbono, grafenos e nanodiamantes, como substratos catalíticos e superfícies catalíticas recebem atenção crescente em várias reações, entre elas em especial a desidrogenação oxidativa de hidrocarbonetos. São apontados como os principais atuadores nas reações espécies ligadas as superfícies de carbono: O⁻, B⁻ e grupos de carbono contendo -N, apresentando especial interesse nas reações em fases heterogêneas [72]. Contribuem também na atuação em reações catalíticas por superfícies de carbono, grupamentos cetônicos, C=O e outros grupos nucleofílicos e sítios básicos de oxigênio.

Pereira *et. al.*, 2004, apresentou publicação em que mostra a atividade catalítica de nanotubos multicamadas na desidrogenação oxidativa de etilbenzeno, realizando tratamentos oxidativos com ácido nítrico e oxidações com oxigênio, tornando os materiais mais ativos que as amostras não oxidadas [64,66].

Em 2015, Diao *et al.* estudando compostos de carbetos gráfiticos mesoporosos como catalisadores estáveis e seletivos na desidrogenação, relata seletividades de 97% com TiC, mediante reativação do catalisador ao ar em 400°C, e desidrogenação livre de vapor [62].

Braga *et. al.* 2015, utilizando catalisadores Cu, Fe e Ni dopando óxido de molibdênio suportados em alumina, contribuiu com resultados que indicam que espécies reduzidas são mais ativas que espécies não reduzidas e que os catalisadores com níquel apresentaram maior propensão a depositar carbono [40].

Diao *et. al.*, 2015, relata a produção de nanodiamantes suportados em pequenas camadas de grafeno como um robusto catalisador livre de metal para desidrogenação de

etilbenzeno alcançando rendimentos em estireno de até 50% [73]. Ainda nesta linha de pesquisa ele relata que grafeno poroso pode ser considerado um eficiente catalisador na desidrogenação de etilbenzeno, apresentando para óxido de grafeno reduzido a melhor performance catalítica com 65% de conversão de etilbenzeno e 93% de seletividade em estireno [74].

Zhao, Dai e Guifang, 2015, apresentam uma metodologia simplificada que envolve moagem mecânica de carbono ativado e melamina para produção de baixo custo de nanotubos de carbono dopados com nitrogênio e nanoestruturados, com propriedades catalíticas superiores aos materiais comerciais equivalentes, como carbono ativado. Relatando que a composição com nanotubos pode facilmente ser preparada e formado defeitos superficiais para prover a estrutura com grupamento C=O, por meio de pirólise controlada. Zhao e colaboradores atribuem as elevadas propriedades catalíticas na desidrogenação de etilbenzeno, além da estrutura do material sintetizado, ao pequeno tamanho de cristalito bem como a inerente elevada área superficial e porosidade que carbono ativados apresentam.

O composto ferrita de cálcio apresenta como indicado na introdução aplicações em catalise heterogênea em fase gasosa na reação de desidrogenação de etilbenzeno, mas alguns estudos relatam seu uso, bem como da fase similar CaFe_2O_4 , como fotocatalisador. Em busca de uma melhor compreensão das propriedades e interação desse material $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, além de estudar a estabilidade desse material em paralelo com as reações em fase vapor frente ao gás carbônico, prosseguiu-se um estudo de aplicação em fotocatalise heterogênea.

2.3 Aplicações em fotocatalise

Importantes contribuições na fotocatalise, principalmente na degradação de poluentes tem sido feita pelo uso de TiO_2 , um composto bastante estudado e bem estabelecido como material fotocatalítico [75–84]. Como estas referencias relatam, já tendo sido empregado sob diversas formas e combinações, como nano bastões, esferas, placas e pó [85,86] combinado com elementos como Ag, W, Pt entre outros metais [78,87].

Recentemente uma classe diferente de elementos vem sendo estudada para aplicações fotocatalíticas, são elas as ferritas e compostos associados ao ferro [88–94]. Sendo as ferritas de cálcio materiais promissores não só na decomposição fotocatalítica de corantes, mas devido a suas propriedades eletrônicas são aplicáveis em pesquisas que se enquadram na

assim chamada química verde como nas reações de redução de dióxido de carbono ou produção de hidrogênio [12,95,96].

Dentre as diversas ferritas e combinações com zinco, cálcio e magnésio [11,97,98], destaca-se a ferrita de cálcio com estrutura da brownmillerita ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$), sendo uma das principais aplicações deste composto proposta na literatura acadêmica [17,32,33,35,38,92,99–103] a fotocatalise de poluentes, um assunto instigante e de grande interesse científico e social.

Na fotocatalise heterogênea, existe o interesse em materiais que apresentem uma energia de bandgap, relativamente baixa comparável a de materiais semicondutores como o TiO_2 , com bandgap de 3,2 eV. Esse valor representa a facilidade com que os elétrons da banda de valência são promovidos para a banda de condução mediante a incidência de radiação luminosa.

Assim um parâmetro importante no trabalho com materiais ferríticos é o baixo valor de band gap [15]

Em trabalhos publicados sobre fotocatalisadores, em geral são utilizadas fontes de energia radiante de alta intensidade [35]. Onde utilizam-se de lâmpadas de vapor de mercúrio de alta pressão de 250W, com a proposta de que toda a degradação é relativa apenas a reatividade do composto devido a presença de octaedros ativos de FeO_6 . Sendo relatada uma transformação estrutural que é foto induzida durante a fotodegradação do alaranjado de metila, com conseqüente formação de carbonato de cálcio.

X. Xu et al. 2015, estudou a produção de nanofibras de ferrita de cálcio utilizando solução de polivinilpirrolidona (PVP). A atividade fotocatalítica frente a descoloração de rodamina B foi testada com uso de lâmpada de luz ultravioleta com 125W de potência [92]. Sendo relatada excelente atividade fotocatalítica comparada a nanopartículas deste material obtido pelo mesmo método de síntese.

2.4 Interação do catalisador com CO₂

Um importante parâmetro a ser estudado na reação de desidrogenação de etilbenzeno com CO₂ é a questão da interação desta molécula com o catalisador e do papel na reação [29,104].

Além destas possibilidades anteriormente mencionadas, relata-se o interesse na influência da presença de água na interação com CO₂. Na desidrogenação a água como um produto residual provável da reação pode vir a afetar a forma como o gás carbônico interage com o catalisador.

A presença de vapor e a elevada temperatura em que se processa a reação confere as condições necessárias para que a reação ocorra. O processo de oxidação que desloca o equilíbrio para os produtos se processa em reações exotérmicas, sendo difícil o controle das reações de oxidação em que geralmente se emprega oxigênio, principalmente quanto a impedir que ocorram oxidações descontroladas e por conseguinte degradação dos reagentes e produtos. O gás carbônico como um oxidante leve vem a ser a melhor proposta até o momento no sentido de permitir esse controle sobre as condições oxidantes durante a reação de desidrogenação de etilbenzeno [104].

2.5 Importância da deposição de coque

O coque depositado em catalisadores vem sendo estudado como possibilidade de ser tratado como um novo material catalítico. Zhao *et. al.* estudou o incremento de sítios ativos em nanotubos de carbono dopados com nitrogênio como traçador, numa forma de avaliar a performance diretamente na reação de desidrogenação de etilbenzeno [105]. Esse material foi sintetizado pela decomposição explosiva controlada de nitrato de hexametileno tetramina, formando nanotubos com ligações C-N, e grupos carbonil cetônicos, introduzindo um maior número de defeitos regulares na superfície dos nanotubos e aumentando o número de sítios ativos. O autor reporta um incremento na produção de estireno entre 1,64 a 2,19 vezes maior que a reação com vapor superaquecido, com seletividades de 98,5% a estireno.

O uso de materiais combinados com carbono como base ou substrato para reações catalíticas também é apontado como uma das possibilidades de aplicação de estruturas a base de carbono. Zarubina *et. al.* estudaram catalisadores com base em carbono nanoestruturado na

desidrogenação de etilbenzeno em condições industrialmente relevantes. Substratos de carbono com sílica foram combinados com nanotubos de carbono de paredes múltiplas, procedendo a carbonização, sob fluxo de nitrogênio, de diversos precursores orgânicos para obtenção de nanotubos. Foram obtidos rendimentos de 20 a 45% em estireno em baixas temperaturas, em torno 430°C com o uso de oxigênio como oxidante [106].

Capítulo 3 – MÉTODO EXPERIMENTAL

3.1 Método dos precursores poliméricos

O método de síntese adotado para obtenção da ferrita de cálcio foi o método dos precursores poliméricos. Este se fundamenta no uso de soluções de sais metálicos, normalmente são utilizados os nitratos pela sua alta solubilidade em meio aquoso, em seguida estes são complexados com ácido cítrico em uma etapa de homogeneização, que visa a melhor distribuição dos cátions metálicos, para que posteriormente ocorra polimerização com a adição de etileno glicol. Este método tem como principal vantagem a homogeneidade no contato e distribuição entre os elementos adicionados, possui baixo custo para obtenção de materiais que normalmente se apresentam nanoparticulados [10,99,107,108].

As cadeias poliméricas formadas na síntese atuam como barreiras físicas ao crescimento das partículas. O material polimerizado é submetido a aquecimento para eliminação da fração orgânica e formação dos óxidos metálicos. Este mecanismo é muito importante, pois atua como um limitador do crescimento e facilitador da oxidação.

Durante a etapa de aquecimento ocorre uma competição entre os metais e a matriz carbônica da cadeia polimérica, pelo oxigênio existente no ambiente de calcinação. Esta competição deve ser equilibrada de modo a permitir que as nanopartículas se formem mas não prossigam em seu crescimento.

O carbono presente deve ser oxidado por completo, mas para tanto não basta um excesso de oxigênio. Um ambiente inicial com pouco oxigênio favorece uma pré-redução dos metais o que melhora a homogeneidade no material e facilita que esta se ajuste as estequiometrias mais estáveis, essa redução é facilitada pela formação de monóxido de carbono [100], PECHINI, US patente n° 3,330,697, 1967.

3.2 Síntese dos catalisadores

Foram utilizados reagentes de pureza $\geq 99\%$, como os sais (nitratos) metálicos, ácido cítrico e etileno glicol, marca Vetec. Foi formulada uma composição de síntese expressa pela equação a seguir:

Equação 6:

Fonte de Ca + fonte de Fe_{1-X} + fonte de outro metal M_X + oxigênio do ar para oxidação
 $\text{O}_N \rightleftharpoons \text{CaFe}_{1-X}\text{M}_X\text{O}_N$

O símbolo M representa o metal adicionado à composição do catalisador, que para as amostras sintetizadas foram cobalto ou lítio. O índice X indica quanto destes metais foi adicionado em mols por mol de cálcio e ferro, para os metais co e Li os índices foram: X = 0, X = 0,1 e X = 0,2. O índice N indica o número de oxigênios necessários para ajustar a estequiometria dos óxidos formados.

As formulações obtidas foram as seguintes, e a partir de agora serão denominadas com uma nomenclatura que facilite sua nomeação:

Quando X= 0 : CaFeO será denominada = **CaFe**,

Quando X= 0,1, M = Co : $\text{CaFe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}$ será denominada = **CaFe_{0,9}Co_{0,1}**,

Quando X= 0,2, M = Co : $\text{CaFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}$ será denominada = **CaFe_{0,8}Co_{0,2}**,

Quando X= 0,1, M = Li : $\text{CaFe}_{0,9}\text{Li}_{0,1}\text{O}$ será denominada = **CaFe_{0,9}Li_{0,1}**,

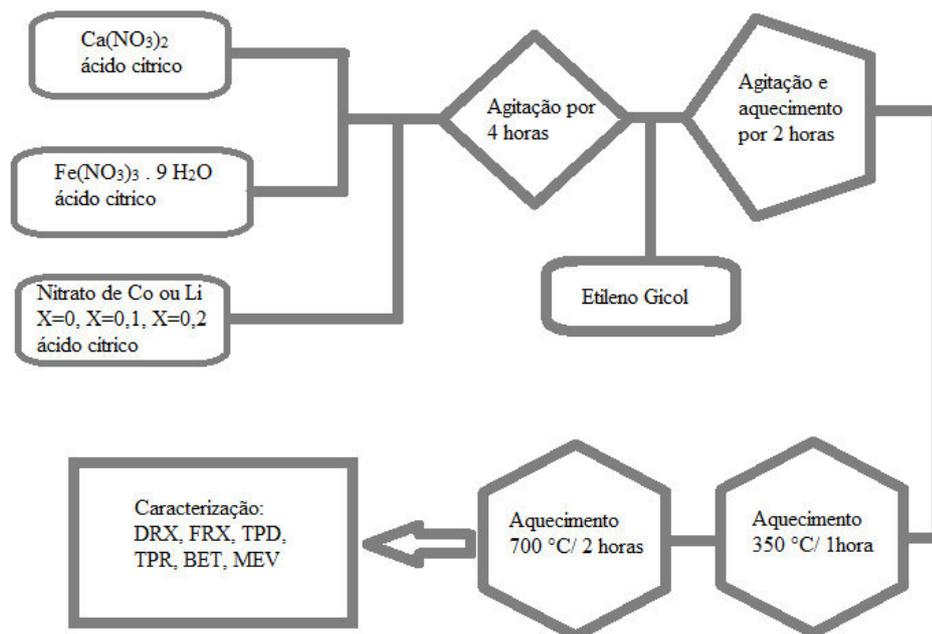
Quando X= 0,2, M = Li : $\text{CaFe}_{0,8}\text{Li}_{0,2}\text{O}$ será denominada = **CaFe_{0,8}Li_{0,2}**,

Para efeito comparativo foi sintetizada uma amostra sem a presença de cálcio e outros metais, apenas o elemento ferro, pela mesma rota de síntese das amostras anteriores. A amostra foi identificada como **Fe**.

As soluções de sais nitratos, foram adicionados em uma solução de ácido cítrico na proporção de 2 mols para cada mol de metal, uma etapa de homogeneização se seguiu por 30 minutos, após essa etapa as soluções foram unidas em uma única solução que foi homogeneizada por 4 horas, e então adicionou-se etileno glicol, 3 mols para cada mol de metal, como agente de polimerização. Esse sistema foi submetido à aquecimento de 120°C sob agitação mecânica durante 2 horas, ao final deste período adquirindo uma consistência de caramelo ou resinosa, a seguir este material sofreu um tratamento térmico em uma mufla à temperatura de 350°C durante 1 hora. Após este tratamento térmico as amostras foram resfriadas à temperatura ambiente, maceradas e submetidas a calcinação à temperatura de 700°C por 2 horas.

Após o procedimento de calcinação as amostras foram novamente maceradas e seguiu-se aos procedimentos de caracterização, esta rota encontra-se resumidamente representada na FIGURA 2.

Figura 2 — Rota de síntese dos catalisadores mássicos.



Fonte: Elaborada pelo autor.

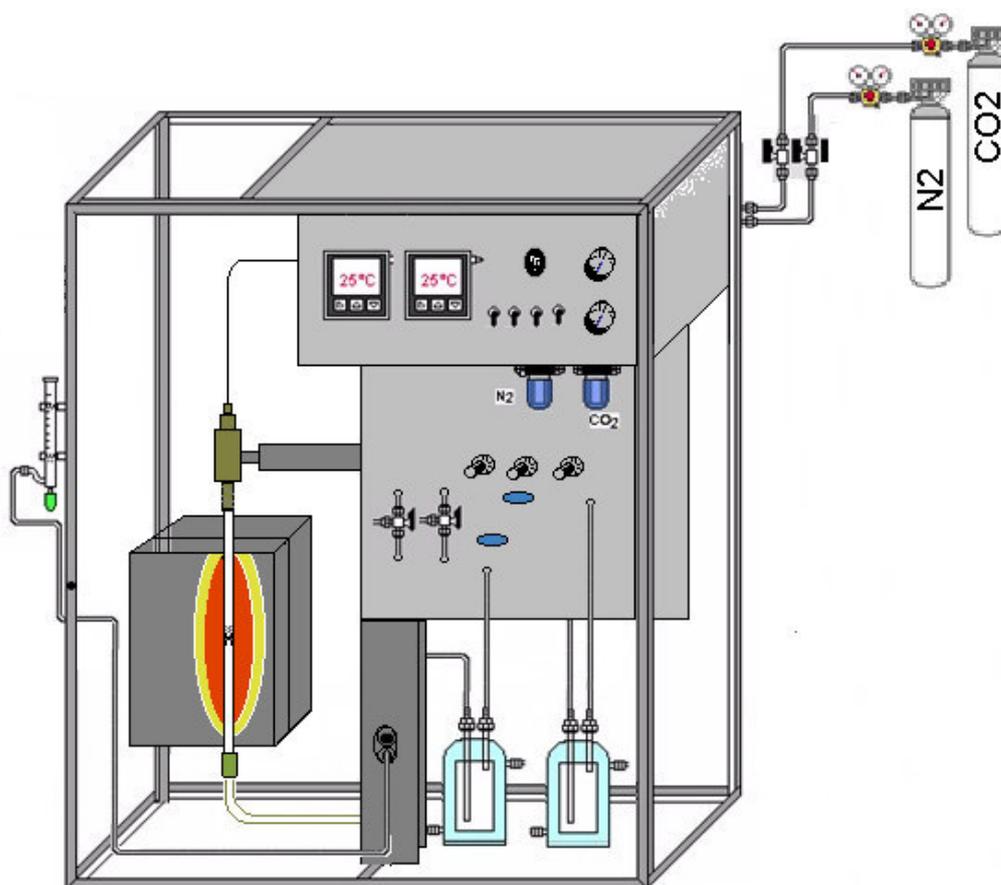
A reação catalítica foi realizada em um sistema constituído de linhas de alimentação com gases (N_2 e CO_2), saturadores (vaporizadores) com banhos termostáticos independentes para dois reagentes: etilbenzeno trabalhando a uma temperatura de vaporização fixa de $35^\circ C$ e n-heptano (padrão interno) sendo vaporizado a uma temperatura de trabalho de $24^\circ C$, ambos os reagentes químicos supridos pela Aldrich. A reação foi executada às temperaturas de $550^\circ C$ e $650^\circ C$, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento de 2h na temperatura de reação com fluxo de nitrogênio para ativação do catalisador, e eliminação de possíveis materiais voláteis que pudessem estar em contato com o material, como por exemplo água.

A reação é processada sobre um leito fixo de fibra de sílica (SiO_2), em um reator de quartzo cujo esquema representativo do sistema reacional encontra-se na FIGURA 3. No sistema é perceptível o conjunto de saturadores que saturam o gás de arraste com vapor de

etilbenzeno, para alimentação da reação à fluxo constante, e de heptano, para a tubulação de saída do sistema a fluxo constante. A coleta do heptano junto com os produtos da reação é feita na saída do sistema, configurando o ponto de coleta do padrão interno adotado, a massa utilizada nos testes catalíticos foi de 100 mg.

No saturador de etilbenzeno utilizou-se um fluxo de 24 mL/min de N₂, completando-se até 30 mL/min com CO₂, no saturador de heptano adotou-se um fluxo de 2 mL/min [109].

Figura 3 — Representação gráfica do sistema reacional de desidrogenação de etilbenzeno com CO₂.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os materiais sintetizados e testados no sistema reacional da FIGURA 3, foram caracterizados quanto a estrutura com o uso da técnica de difração de raio X em um difratômetro da marca PAN analytical, provido de um espelho-monocromador de Ge e radiação de cobalto com comprimento de onda (1,78896 Å), gerado à 40 kV e 40mA, tendo

sido realizadas as medidas no laboratório de raios-X (LRX) no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará. Para interpretação e análise dos difratogramas foi utilizado o método RIETVELD de refinamento de estrutura com uso do programa que aplica o método RIETVELD, DBWS-9807a, elaborado na linguagem de programação Fortran IV [110].

Quanto a composição elementar foi utilizado um equipamento de fluorescência de raio X, (modelo ZSX miniII, da marca Rigaku, condições de operação 40KV e 1,2 mA, tubo de Pd) que produz análises semiquantitativas dos elementos de número atômico, maior ou igual ao número atômico do Flúor. Os resultados foram obtidos como gráficos de excitação por fluorescência em faixas de ângulos específicos para cada elemento e interpretados por software específico do equipamento e disponibilizados na forma de composição percentual relativa entre os elementos constituintes.

Análise realizada para o acompanhamento das reações catalíticas através da geração de gráficos com picos de perfil característicos à substâncias geradas na reação de desidrogenação de etilbenzeno bem como dos reagentes, em função do tempo de retenção em coluna cromatográfica capilar. Os parâmetros de aquecimento da coluna cromatográfica consistiam de rampa térmica da temperatura ambiente até 85°C, com um tempo total de 15 minutos, o volume injetado em todos os testes foi de 400 microlitros. Estas análises foram realizadas em um cromatógrafo a gás com detector de ionização por chama de hidrogênio, no laboratório de Adsorção e Catálise (LANGMUIR) do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará.

A microscopia eletrônica de varredura e análise espectral de espalhamento dispersivo (EDS) foi realizada no laboratório (LAMEV) da universidade do estado do Rio Grande do Norte (UERN) disponibilizadas pelo prof. Dr. João Maria Soares.

As análises de oxidação a temperatura programada (OTP), redução a temperatura programada (RTP) e dessorção de CO₂ a temperatura programada (DTP), se baseiam na análise da condutividade térmica de um mistura gasosa contendo oxigênio (OTP), hidrogênio (RTP) e CO₂ em contato com a amostra submetida simultaneamente a aquecimento, contra um gás de referência, pois permite mensurar em que temperatura esses eventos ocorrem [54,58,63,111–115]. Estas análises foram realizadas em equipamentos construídos no laboratório de Adsorção e Catálise (LANGMUIR) do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará.

Capítulo 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise termogravimétrica (TG) e Análise térmica diferencial (ATD) dos catalisadores

Os materiais antes de serem submetidos a etapa de calcinação, para completa remoção de matéria orgânica e completa oxidação dos metais adicionados nas composições de síntese, foram submetidos a análise termogravimétrica e térmica diferencial, mais especificamente entre as etapas de aquecimento apresentadas na FIGURA 2.

As amostras maceradas foram submetidas a análise térmica sob fluxo de ar sintético, deste modo simulando as condições de aquecimento a que o material foi submetido durante a síntese. Isto foi realizado para que fosse definida as condições de taxa de aquecimento e patamar de temperatura da etapa seguinte da síntese.

Na FIGURA 4 é possível visualizar os gráficos de TG e ATD para as amostras contendo ferro, cálcio e cobalto 0,1 e 0,2. Os perfis dos gráficos apresentam perda de massa semelhantes. Enquanto o perfil identificado como CaFe, ou seja, sem adição de promotores, tem a maior perda efetiva, restando ao final do processo de aquecimento cerca de 30% da massa inicial.

Nas análises da FIGURA 4, identificam-se duas regiões nos gráficos com eventos significativos, muito similares entre as amostras. Os eventos ocorrem nas temperaturas de 300 °C a 400 °C, e de 450 °C a 550 °C, respectivamente. Como o aquecimento ocorre em atmosfera oxidante, atribuem-se os eventos da primeira faixa a combustão de material orgânico hidrogenado residual. Este material é resultante da polimerização do ácido cítrico com etileno glicol, consistindo no evento mais significativo na amostra sem promotores.

O fato de o evento ser mais significativo da amostra sem promotores diferir das demais é um efeito claro que a presença dos promotores ocasiona nas demais amostras. Pois, elementos metálicos de transição atuam como sítios para a oxidação da matéria orgânica das amostras, fenômeno confirmado pela análise térmica diferencial como um evento exotérmico.

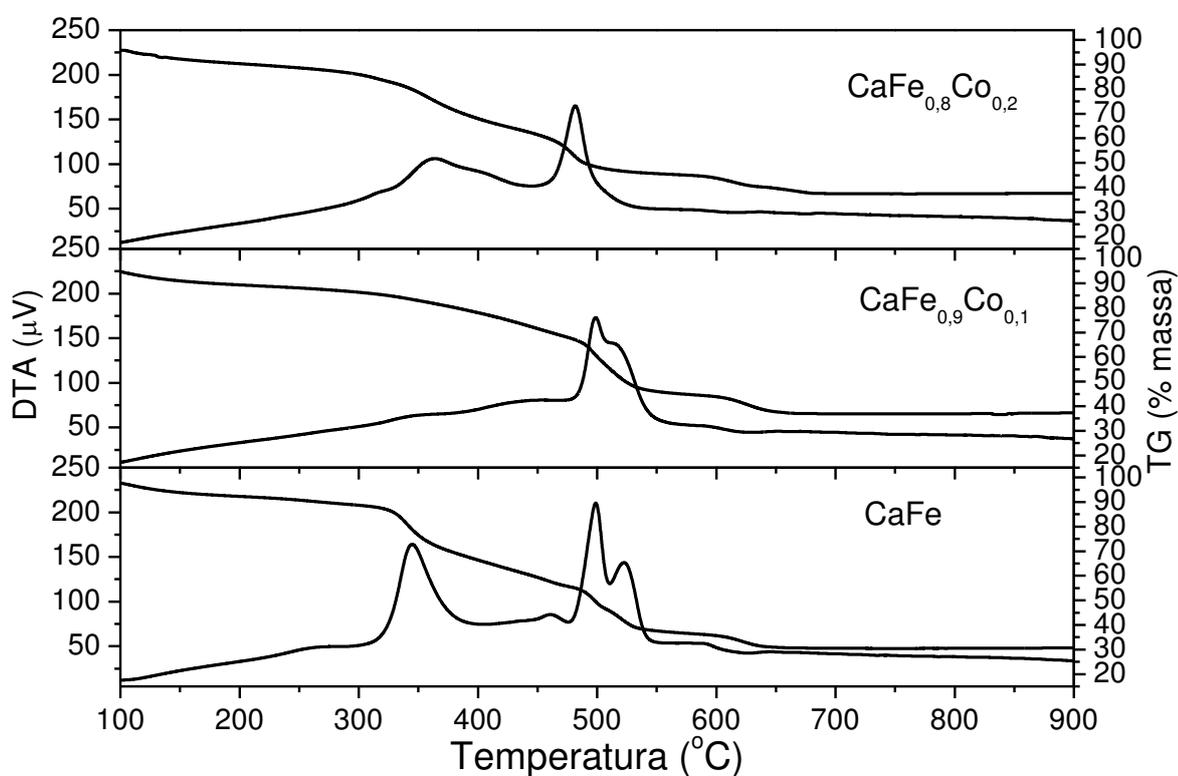
Na segunda faixa de eventos da FIGURA 4, visualiza-se mais uma perda de massa significativa e na amostra sem promotores esta perda de massa evidencia-se como dois

eventos energéticos e também exotérmicos. Estes eventos são atribuídos a perda de massa residual de carbono não completamente oxidado na etapa anterior de aquecimento com formação de CO_2 .

É notável que com o incremento de Co, os eventos ocorrem em temperatura inferior e com os máximos de temperatura mais próximos entre si, constituindo praticamente um único evento na amostra com maior proporção de Co na temperatura de 480°C [116].

Aqui atribuindo-se a mais um efeito claro da presença de Co que atua na reação de oxidação do carbono residual da amostra, o efeito é catalítico sobre esta reação pois diminui a temperatura em que ocorre, ou seja, diminui a energia necessária a reação de oxidação.

Figura 4 — Gráfico das análises termogravimétrica e térmica diferencial das amostras CaFe , $\text{CaFe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}$ e $\text{CaFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A seguir no gráfico da FIGURA 5, visualizam-se as análises térmicas diferenciais e termogravimétricas das amostras contendo apenas ferro, e aquelas contendo ferro, cálcio e adições de Lítio.

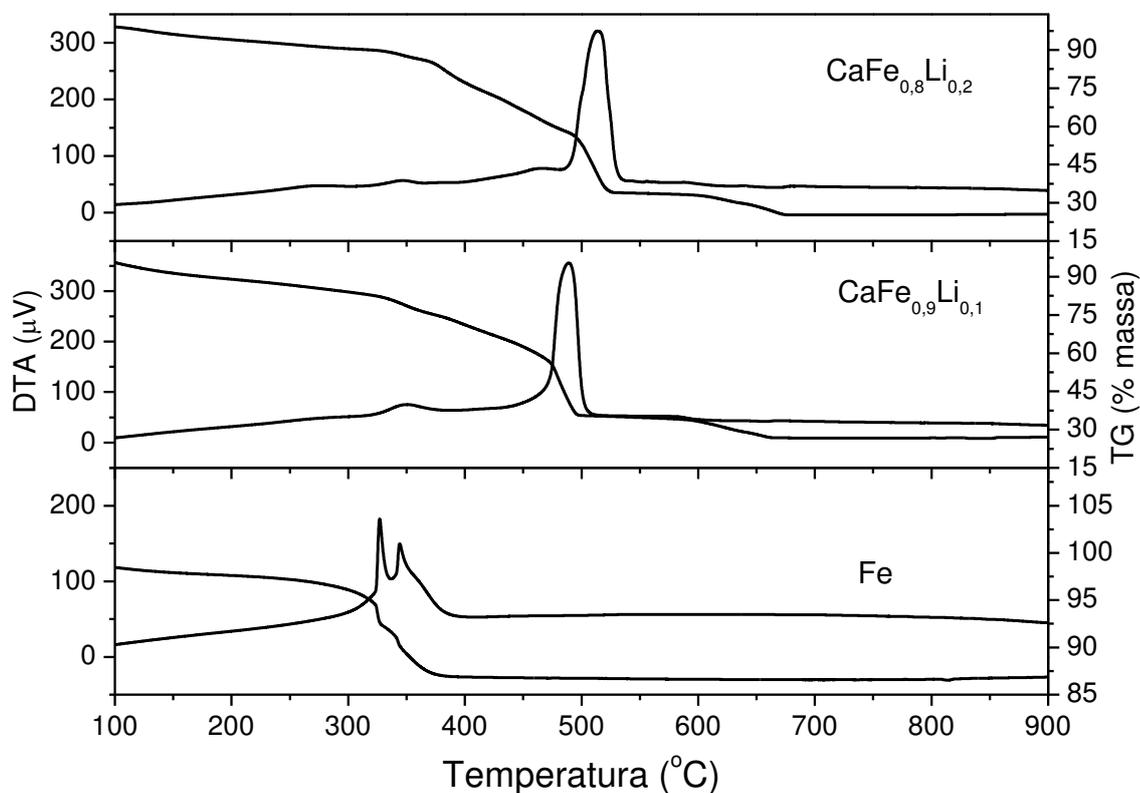
É notável que a menor perda de massa após calcinação ao ar é respectiva a amostra contendo apenas ferro, que apresenta os eventos térmicos referentes a primeira faixa de combustão em torno de 350 °C, com dois eventos exotérmicos respectivos a essa combustão. O efeito da adição de Li é observado como uma perda de massa total maior para a amostra com maior teor de Li. Nas duas amostras $\text{CaFe}_{0,9}\text{Li}_{0,1}$ e $\text{CaFe}_{0,8}\text{Li}_{0,2}$, a perda de massa total atinge um valor de 75%, restando apenas 25% da massa inicial.

Fazendo a comparação da segunda faixa de eventos térmicos das amostras contendo lítio na FIGURA 5 com a mesma faixa da amostra contendo apenas cálcio e ferro na FIGURA 4, verifica-se que os eventos térmicos aparecem no gráfico como condensados de modo mais eficiente em se comparando a amostra de cobalto com o mesmo número de mols adicionados. Apenas com as análises térmicas não é possível inferir a causa do deslocamento dos eventos para uma temperatura ligeiramente maior com o incremento da concentração de lítio.

Estes eventos exotérmicos que foram observados nas análises térmicas diferenciais dos catalisadores, fornecem um vislumbre dos eventos que ocorrem durante a síntese das amostras. A combustão da matéria orgânica adicionada é parte fundamental no método de síntese adotado (método dos precursores poliméricos) [117–119].

Pelas análises térmicas realizadas foi obtido também a informação de que não há variações significativas de massa acima de 700 °C, o que permitiu a escolha da temperatura para calcinação de 700 °C por um período de 2 horas, com o intuito de proporcionar a completa oxidação dos elementos metálicos presentes nas amostras de catalisador, bem como a eliminação de umidade, a decomposição de carbonatos e oxidação de carbono presente como resíduo da combustão dos compostos precursores poliméricos.

Figura 5 — Gráfico das análises termogravimétrica e térmica diferencial das amostras Fe, $\text{CaFe}_{0,9}\text{Li}_{0,1}$ e $\text{CaFe}_{0,8}\text{Li}_{0,2}$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2 Análise de fluorescência de raio X (FRX) e difração de raio X (DRX)

A análise de fluorescência de raio X aplicada aos catalisadores sintetizados, foi utilizada para determinação qualitativa e semiquantitativa da composição química elementar das amostras.

Na TABELA 1 são apresentados as proporções relativas verificados para todas as amostras excluindo-se elementos de número atômico menor que o elemento flúor, sendo assim as amostras $\text{CaFe}_{0,9}\text{Li}_{0,1}$ e $\text{CaFe}_{0,8}\text{Li}_{0,2}$, não puderam ter seus teores de lítio determinados com precisão maior que, o da adição de reagentes, mas um indicativo indireto da sua adição é a diminuição do teor de ferro, já que este é substituído por lítio. O teor proporcional ao lítio adicionado foi detectado como um aumento na proporção de impurezas

da amostra $\text{CaFe}_{0,8}\text{Li}_{0,2}$ em relação à $\text{CaFe}_{0,9}\text{Li}_{0,1}$, assim como também ocorre para a amostra $\text{CaFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}$ em relação à amostra $\text{CaFe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}$.

As amostras $\text{CaFe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}$ e $\text{CaFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}$, que foram adicionadas de cobalto seguem o comportamento esperado, ou seja, quando dobra-se a quantidade de cobalto adicionado, dobra-se a quantidade detectada, a amostra CF apresenta quantidades significativas apenas dos elementos Fe e Ca, já os contaminantes detectados como elementos traços são mínimos, estes normalmente tem sua origem na poeira do ar e impureza dos reagentes, lembrando que esta técnica semiquantitativa tem um limite de detecção de partes por milhão (ppm).

Tabela 1 — Fluorescência de raio X das amostras sintetizadas

Elementos	CaFe*	CaFe_{0,9}Co_{0,1}*	CaFe_{0,8}Co_{0,2}*	CaFe_{0,9}Li_{0,1}*	CaFe_{0,8}Li_{0,2}*
Fe	67,1796	60,193	53,3590	64,7749	63,4652
Ca	32,6424	31,216	29,9695	35,0659	36,1590
Co		8,4307	16,4356		
Cl	0,0338	0,0437	0,2102	0,0377	0,0779
Si		0,0802		0,0834	0,0826
S		0,0027	0,0143		
K		0,0337	0,0115	0,0381	0,0586
P	0,0794				0,0758
Al	0,0648				0,0809
%					
contaminantes	0,1780	0,1603	0,236	0,1592	0,2153

* valores apresentados em % em massa dos elementos detectados com número atômico maior ou igual a do flúor. Fonte: Elaborada pelo autor.

Os valores da composição química apresentados na TABELA 1 revelam o quanto a composição se aproxima do planejamento das amostras sintetizadas, com um percentual de contaminantes menor que 0,25 % em massa dos elementos detectados, o que corrobora com resultados das análises térmicas, quanto a evolução de matéria no processo de calcinação, mas não sendo possível inferir a respeito de composição estrutural, o que só pode ser considerado através dos resultados obtidos na difração de raio X.

A difração de raio X foi utilizada na caracterização dos catalisadores por ser uma técnica adequada para esses materiais e proporcionar informações sobre a estrutura cristalina e proporções entre fases dos compostos presentes, como óxidos metálicos mistos da mesma natureza dos catalisadores sintetizados [36,69,104,120,121].

A TABELA 2 resume os principais parâmetros cristalinos obtidos com o refinamento estrutural pelo método Rietveld das amostras sintetizadas [110], acerca da porção cristalina das amostras sintetizadas. Todas as amostras apresentaram a presença da fase cristalina composta de ferrita de cálcio (Ca₂Fe₂O₅), cujos padrões de DRX encontram-se no apêndice, com a mesma estrutura de grupo espacial cristalino (Pnma, n°62), esse composto apresenta-se

naturalmente como um mineral Srebrodolskita [32,102,122] antiferromagnético que cristaliza na estrutura da brownillerita.

A fase cristalina $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ com ficha catalográfica nº 01-071-2264 da base de dados JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards) e respectivo padrão ICSD 015059, corresponde a estrutura de fase pura, na amostra CaFe. Portanto quando não houve adição de elementos dopantes e na amostra $\text{CaFe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}$, ocorreu a formação apenas da fase pura ferrita de cálcio. Acredita-se que a adição de Co apenas afetou levemente os parâmetros estruturais, mas nas demais amostras a adição de elementos promotores proporcionou a presença de fases espúrias, que influenciam seu comportamento nas análises e caracterizações [5,99,123].

A proporção da fase cristalina principal $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ decresce com o incrementos de outros elementos segundo indicam os resultados da TABELA 2, pois com adição de 0,2 mols de cobalto para cada 0,8 mols de ferro, a fase principal decresce em quase 20% em relação a amostra CaFe, mas quando adiciona-se 0,2 mols de Li, para 0,8 mols de Fe, a percentagem da fase principal tem seus valores invertidos e decresce quase 80% em relação a amostra CaFe.

O fator da percentagem molar da fase principal, também contribui para interpretar o tamanho médio de cristalito, pois quando há outras fases presentes devido a grande homogeneidade que o método de síntese proporciona às amostras, um efeito comum é a diminuição do tamanho médio de cristalito.

A presença de várias fases cristalinas com os mesmos elementos, um determinado elemento será distribuído entre mais de uma fase, assim pela diminuição da aglomeração e uma menor sinterização dos cristalitos, isto pode ser observado comparando-se as amostras com maior proporção dos promotores com as amostras com menor proporção destes promotores.

Apenas uma única fase cristalina compõe a amostra **Fe**, esta é a hematita, servindo esta amostra como padrão comparativo, por se tratar de amostra sintetizada pelo mesmo método que as demais, assim permitindo que sejam comparada nas diversas técnicas de caracterização como uma amostra que não sofre influência da presença do elemento cálcio nem dos promotores Co e Li.

Tabela 2 — Parâmetros do refinamento de estrutura calculados pelo método RIETVELD

Amostras	Fases cristalinas	Grupo espacial cristalino	% molar	Tamanho médio de cristalito (nm)	Parâmetros de rede a, b, c (Å)
CaFe	Ca ₂ Fe ₂ O ₅	Pnma	100	41,56(4)	5,4233; 14,7793; 5,5944
CaFe_{0,9}Co_{0,1}	Ca ₂ Fe ₂ O ₅	Pnma	100	42,2(5)	5,4089; 14,7942; 5,5825
CaFe_{0,8}Co_{0,2}	Ca ₂ Fe ₂ O ₅	Pnma	83,27	34,08(2)	5,4207; 14,7777; 5,5908
	CaCO ₃	P63/mmc	12,74	27,8(2)	4,1220; 4,1220; 8,4823
	Co ₃ O ₄	Fd-3ms	3,99	76,85(34)	8,1047; 8,1047; 8,1047
CaFe_{0,9}Li_{0,1}	Ca ₂ Fe ₂ O ₅	Pnma	59,81	57,67(6)	5,4233; 14,7749; 5,5950
	CaCO ₃	R-3c	20,49	22,7(8)	4,9848; 4,9848; 17,0942
	CaO	Fm-3m	19,70	75,44(14)	4,8087; 4,8087; 4,8087
CaFe_{0,8}Li_{0,2}	Ca ₂ Fe ₂ O ₅	Pnma	23,52	49,57(8)	5,4240; 14,7766; 5,5950
	CaCO ₃	R-3c	8,9	39,04(13)	4,9852; 4,9852; 17,0990
	CaO	Fm-3m	17,07	59,14(11)	4,8084; 4,8084; 4,8084
	Ca(OH) ₂	Pm-3m	7,43	9,84(2)	3,5860; 3,5860; 4,9404
	LiFeO ₂	Fm-3m	43,07	59,88(4)	4,1604; 4,1604; 4,1604
Fe	Fe ₂ O ₃	R-3c	100	58,44(8)	5,0353; 5,0353; 13,7488

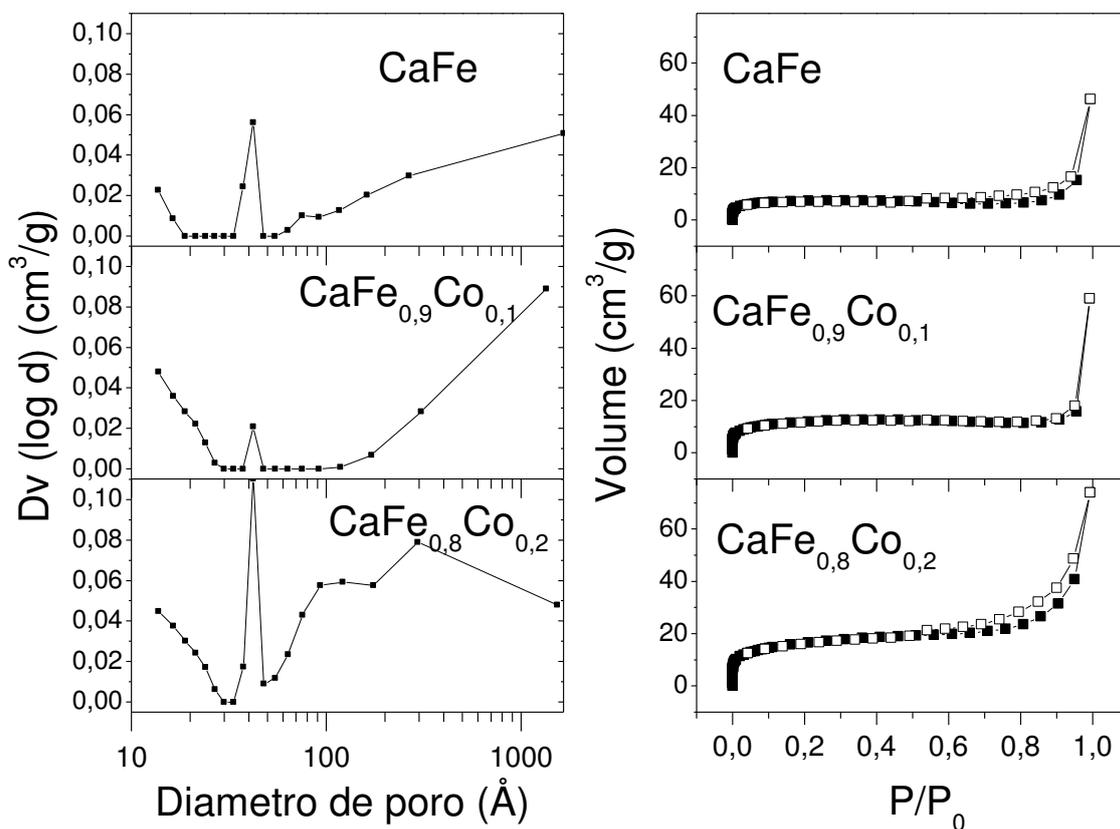
Fonte: Elaborada pelo autor

Aqui ressalta-se o quão complementar são as técnicas de FRX e DRX, pois enquanto o elemento lítio não pode ser detectado na fluorescência de raio X, este surge como presente em fases cristalinas detectáveis e sendo passível de ter seus parâmetros estruturais calculados através da difração de raio X, como na amostra CaFe_{0,8}Li_{0,2}, o mesmo não sendo detectado na amostra CaFe_{0,9}Li_{0,1}, pois a reduzida proporção de Li configura o elemento como dopante, não podendo ser detectado pelo DRX.

4.3 Análise de parâmetros texturais e isotermas de adsorção e dessorção de Nitrogênio

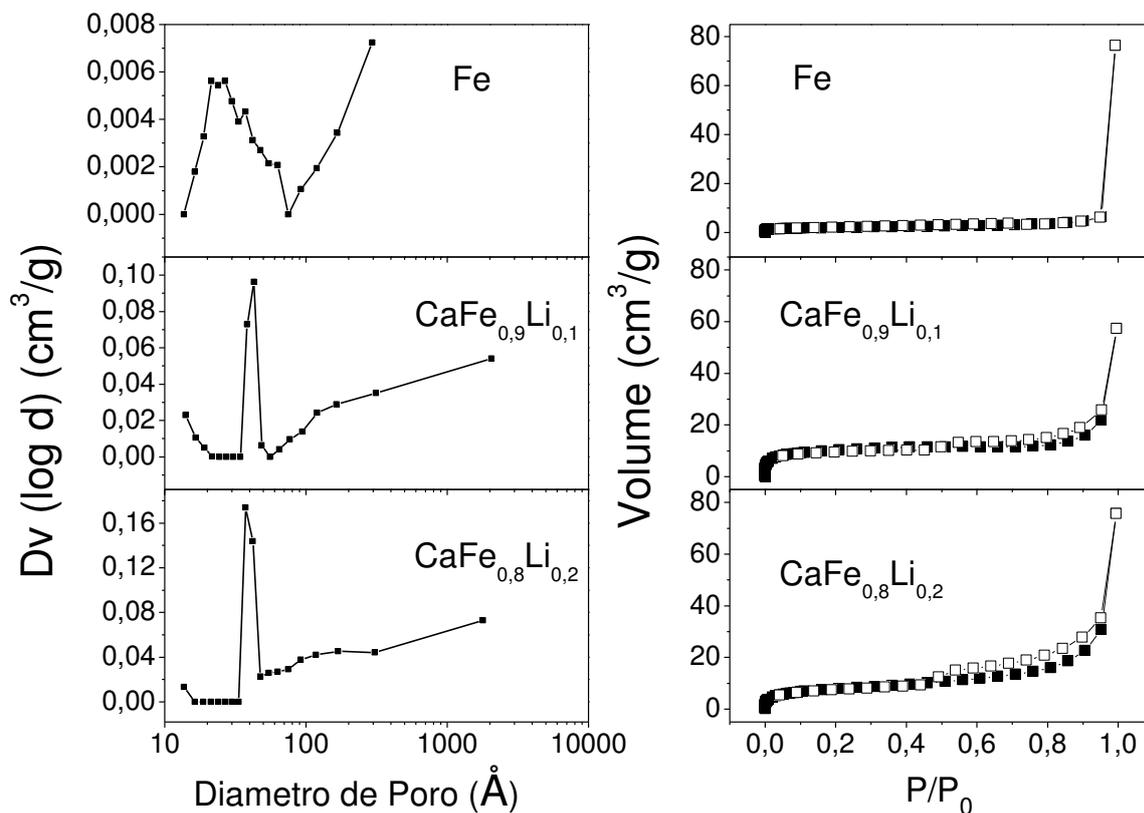
As isotermas de adsorção de nitrogênio e os perfis de distribuição de volume de poro para os catalisadores são apresentadas nos gráficos das FIGURAS 6 e 7, nos quais são perceptíveis os perfis de adsorção/dessorção de sólidos não porosos ou macroporosos com a presença de pequeno volume de microporos. Os catalisadores contendo cálcio apresentam isotermas do tipo II, tendo como principal característica a formação de multicamadas de condensado somente próximo a $P/P_0=1$, já a amostra **Fe** apresenta uma isoterma do tipo III característico de amostra não porosa [124].

Figura 6 — Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e distribuição de volume de poro para as amostras CaFe, CaFe_{0,9}Co_{0,1}, CaFe_{0,8}Co_{0,2}.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 7 — Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e distribuição de volume de poro para as amostras Fe, $\text{CaFe}_{0,9}\text{Li}_{0,1}$, $\text{CaFe}_{0,8}\text{Li}_{0,2}$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir das isotermas foi possível obter alguns dados das propriedades texturais das amostras, como a área superficial específica, obtida pelo método de B.E.T. [124], bem como o volume médio de poros, esses resultados são mostrados na TABELA 3. As áreas superficiais específicas apresentam valores baixos para todas as amostras em comparativo com materiais à base de ferro ou cálcio [42,125,126], isto é produto da metodologia de síntese, como característica do material sintetizado, pois não há suporte adicionado as amostras, que poderia conferir acréscimo de área superficial e porosidade.

Entre as amostras há um claro e significativo incremento de área com a adição do elemento cobalto, atuando como promotor textural, esta correlação direta com o incremento de área, possivelmente se deve à substituição parcial do ferro pelo cobalto na estrutura cristalina como observado nos dados de refinamento estrutural da TABELA 2.

Já para o caso das amostras em que se adicionou lítio, os valores de área superficial passam por um máximo para a amostra $\text{CaFe}_{0,9}\text{Li}_{0,1}$, devido a atuação do lítio como elemento fundente, atuando na aglomeração das fases presentes, quando em quantidades elevadas como ocorre na amostra $\text{CaFe}_{0,8}\text{Li}_{0,2}$.

A maioria dos valores exibidos na TABELA 3, acompanham o mesmo comportamento da área superficial para as amostras CaFe , $\text{CaFe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}$ e $\text{CaFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}$, mas para as amostras $\text{CaFe}_{0,9}\text{Li}_{0,1}$ e $\text{CaFe}_{0,8}\text{Li}_{0,2}$, esse comportamento é aleatório, pois o incremento de lítio causa um decremento de área superficial, fenômeno também observado por Mitsu-o Sugino [127].

Tabela 3 — Área e Volume de poro obtidos das isotermas de adsorção e dessorção de Nitrogênio

Amostra	Área BET (m^2/g)	Volume total de poro (cm^3/g)
CaFe	24	$6,7 \cdot 10^{-3}$
CaFe_{0,9}Co_{0,1}	40	$1,1 \cdot 10^{-2}$
CaFe_{0,8}Co_{0,2}	57	$2,5 \cdot 10^{-2}$
CaFe_{0,9}Li_{0,1}	35	$1,1 \cdot 10^{-2}$
CaFe_{0,8}Li_{0,2}	28	$1,6 \cdot 10^{-2}$
Fe	7	$1,6 \cdot 10^{-3}$

Fonte: Elaborada pelo autor

Na FIGURA 6 e 7 são apresentados os perfis de distribuição de diâmetros de poros para os catalisadores, nos quais percebe-se que todas as amostras possuem baixo volume de poros para poros com diâmetro de até 30nm, corroborando com os dados de área superficial da Tabela 3.

O incremento de área superficial e de volume total de poros expressos na TABELA 3, decorrentes da adição de cobalto e lítio, deve-se ao ligeiro acréscimo de porosidade. Tal acréscimo sendo mais significativo para a amostra $\text{CaFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}$ e nos poros com diâmetro acima de 5 nm.

A curva de distribuição de diâmetro de poros em conjunto com o perfil das isotermas de adsorção de nitrogênio, FIGURAS 6 e 7, sugerem que os catalisadores são majoritariamente macroporosos contendo pequena fração de mesoporos e microporos.

4.4 Análise de redução a temperatura programada (RTP) e dessorção de CO₂ a temperatura programada (DTP)

A redução e a dessorção a temperatura programada são técnicas de caracterização de parâmetros químicos de elevada sensibilidade. A primeira permite a determinação das temperaturas de redução de metais presentes. O fato de os catalisadores sintetizados possuírem uma composição a partir do elemento ferro, fez-se necessário esta determinação.

A dessorção a temperatura programada permite a determinação das temperaturas em que a molécula CO₂ é liberada da superfície dos catalisadores. Nesta pesquisa os catalisadores escolhidos tem a presença do elemento cálcio com conhecidas propriedades de interação com o CO₂, fez-se necessário esta análise.

Os perfis de redução das amostras são apresentados na FIGURA 8, cujos eventos de redução são comparados aos da amostra Fe, pois esta apresentou a fase cristalina de hematita (Fe₂O₃) como determinado pelo refinamento estrutural. O perfil de redução da amostra Fe é similar ao reportado na literatura [115]. Os efeitos da adição de cálcio e dos promotores de Co e Li, são assim comparados a esta amostra.

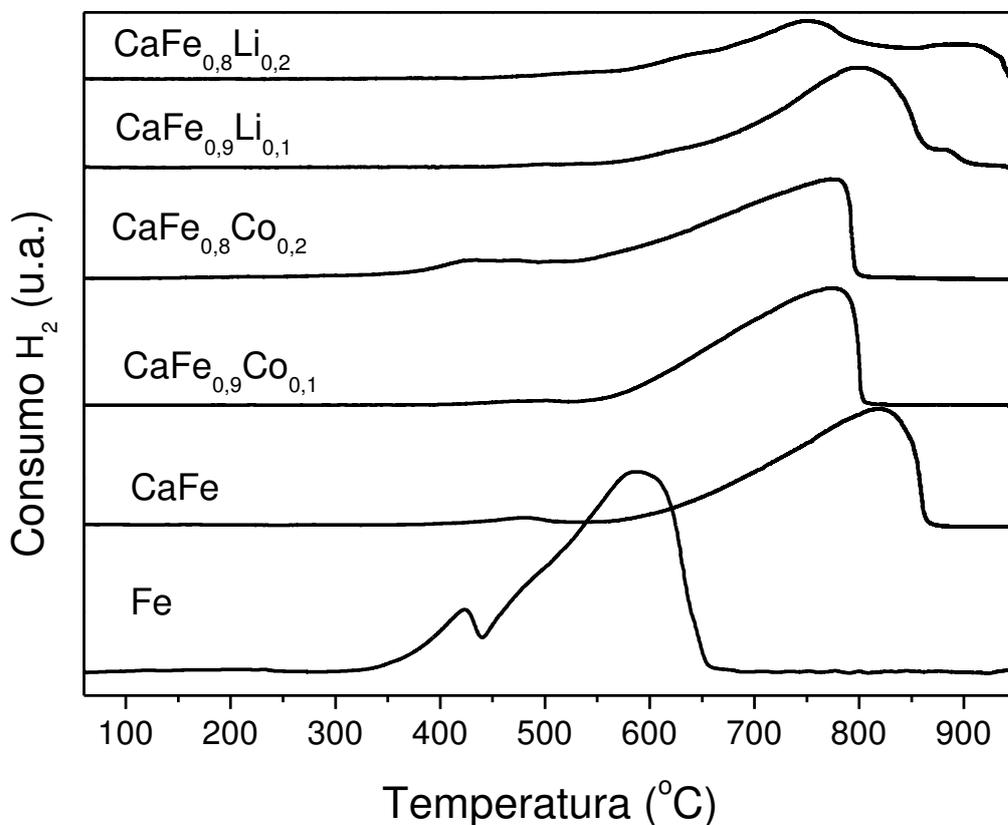
No perfil de redução da amostra Fe identificam-se dois eventos significativos e um terceiro menos evidente, atribuídos às reduções do óxido de ferro. O primeiro evento com máximo em torno de 420 °C, o segundo evento (ombro) em torno de 470 °C e o terceiro mais intenso com máximo em 580 °C. O primeiro e o segundo são atribuídos a redução de átomos de ferro no estado de oxidação +3 de uma estrutura oxidada de Fe₂O₃ para Fe₃O₄. O terceiro evento, devido ao significativo consumo de H₂ se comparado ao primeiro, é atribuído a redução do Fe³⁺ restante, porém concomitantemente ocorre a redução do Fe²⁺ para Fe⁰ [77].

Comparando o perfil de redução da amostra Fe com o perfil de redução da amostra CaFe, verifica-se que esta apresenta dois eventos de redução característicos com as etapas de redução do elemento ferro, mas em temperaturas superiores. O primeiro evento é pouco expressivo, porém seu máximo se encontra em 475 °C; em relação ao primeiro evento da amostra Fe houve um deslocamento de 75 °C. O qual corresponde ao segundo evento da

amostra Fe (ombro). O segundo evento observado para o catalisador CaFe, ocorre no intervalo de temperatura de 580 °C até 860 °C, com máximo em 820 °C. Observa-se, portanto, que a presença de CaO e formação da fase ferrita de cálcio afeta de modo significativo a redução do Fe^{3+} .

A adição do promotor cobalto é comparada com a amostra CaFe, esta adição favorece o processo de redução do óxido de ferro; esta influência é evidenciada no deslocamento, de cerca 45 °C para temperaturas inferiores, do evento próximo a 800 °C em ambas as amostras contendo Co. O catalisador com um maior teor de cobalto ($\text{CaFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}$) apresenta fraca banda de consumo de H_2 entre 400 °C e 500 °C. Porém não é possível sugerir que tal evento está relacionado a redução do óxido de ferro apenas, visto que a redução parcial do óxido de cobalto (Co_3O_4) ocorre na mesma faixa de temperatura [128].

Figura 8 — RTP das amostras, sob fluxo de mistura contendo 8% de hidrogênio.



A estrutura das ferritas de cálcio pode ser afetada por elementos dopantes que influenciam na estrutura das camadas alternadas de octaedros e tetraedros coordenadas dos metais de transição presentes como cátions [32,122], isso auxilia na compreensão de como o Co inserido afeta a redução.

Para o elemento cobalto, como mostram as eq. (7 a 10) [128,129] apresentam potenciais de redução maiores para o cobalto do que para o do ferro. Isto configuram indícios que a redução do cobalto é facilitada e ocorre favoravelmente antes do que para o elemento Fe em um mesmo ambiente redutor.

Equação 7:



Equação 8:



Equação 9:



Equação 10:



As amostras contendo lítio $\text{CaFe}_{0,9}\text{Li}_{0,1}$ e $\text{CaFe}_{0,8}\text{Li}_{0,2}$, cujos perfis também são mostrados na FIGURA 8, exibem um desdobramento do segundo evento, sendo este desdobramento mais evidente na amostra $\text{CaFe}_{0,8}\text{Li}_{0,2}$, com máximos de redução em 537°C , 640°C , 752°C e 900°C , com os dois últimos eventos mais pronunciados. Já a amostra $\text{CaFe}_{0,9}\text{Li}_{0,1}$ apresenta eventos de redução em 500°C , 630°C , 800°C e 882°C , com o terceiro evento mais pronunciado, mas todos os outros são equivalentes aos que ocorrem com a amostra $\text{CaFe}_{0,8}\text{Li}_{0,2}$, isso revela uma semelhança de comportamento.

Os catalisadores contendo cálcio apresentaram o máximo de consumo de H_2 acima de 700°C . Sabe-se que se trata de um perfil diferenciado, visto que a literatura registra redução do óxido de ferro em temperaturas inferiores [15,77]. Uma correlação entre os resultados obtidos pelo refinamento de estrutura observados na TABELA 2 pode ser feita com essa variação no perfil de redução, devido a presença de óxido de cálcio. Isso é um indicativo

de que o óxido ferro se encontra em ambiente químico distinto da amostra Fe. As bandas de consumo de H₂ das amostras contendo cálcio (FIGURA 8), são assimétricas.

Este fato em conjunto com a elevada temperatura, sugere que o óxido de ferro se encontra em fase distinta da hematita, a ferrita de cálcio. Em tal fase o óxido de ferro apresenta maior estabilidade que a hematita frente a reação com H₂, visto que o processo de redução inicia acima de 500 °C.

A assimetria das bandas sugere que o acréscimo da temperatura promove a redução do ferro nas camadas mais expostas, e a medida que este fenômeno ocorre a estrutura da fase inicial fica comprometida. Tal processo pode então permitir que ocorra a redução do óxido de ferro que se encontra inicialmente, em camadas internas. Em elevadas temperaturas, acima de 700 °C, tanto o Fe³⁺ da ferrita de cálcio quanto o Fe²⁺ abstraído da estrutura em temperaturas inferiores, sofrem redução. O colapso da fase é lento se comparado a redução do Fe²⁺ para Fe⁰, deste modo ao completar a ruptura da fase o consumo de H₂ cessa imediatamente, promovendo a assimetria da banda.

Os perfis de dessorção de CO₂ exibidos na FIGURA 9, representam a intensidade da interação desta molécula com os catalisadores sintetizados. Esta análise é importante na caracterização dos catalisadores, pois sítios básicos normalmente adsorvem CO₂, tornando a dessorção à temperatura programada uma ferramenta útil na determinação da força básica desses sítios, e sendo a composição básica dos catalisadores formada pelo elemento cálcio, que apresenta naturalmente uma basicidade considerável.

No gráfico de DTP da FIGURA 9 é possível visualizar dois eventos de dessorção para todas as amostras entre as temperaturas de 550 °C à 725 °C. Os eventos visualizados indicam inicialmente uma semelhança entre as amostras quanto aos sítios que interagem com o CO₂. Isso está relacionado a interação preferencial com sítios ligados ao elemento cálcio, como comprovado pela difração de raio X (TABELA 2), todas as amostras que contém cálcio apresentam a fase ferrita de cálcio e contém praticamente a mesma quantidade do elemento cálcio.

É possível atribuir a presença de dois tipos de sítios com energias de adsorção diferentes, o primeiro apresenta uma temperatura de máximo de dessorção menor, para as amostras CaFe, CaFe_{0,9}Co_{0,1} e CaFe_{0,8}Co_{0,2}, esta temperatura encontra-se em torno de 625 °C e diminui com o incremento de cobalto. Para as amostras contendo lítio, CaFe_{0,9}Li_{0,1} e

$\text{CaFe}_{0,8}\text{Li}_{0,2}$ é perceptível que as temperaturas de dessorção do primeiro evento são ainda menores, em torno de 610 °C, indicando que o lítio influencia diminuindo a energia de interação com CO_2 desse sítio de menor energia de interação.

O segundo evento de dessorção é visualizado para amostra CaFe em torno da temperatura 685 °C, ou seja 60 °C à mais que o primeiro e percebe-se que as amostras contendo cobalto tem esse evento retardado, com máximo em torno de 700 °C. Nesta análise já observa-se uma clara influência do elemento cobalto sobre a interação das amostras com o CO_2 . O segundo evento está separado do primeiro em cerca de 80 °C, causando um distanciamento e uma melhor separação entre os dois eventos de dessorção em comparação com amostra sem cobalto.

No entanto o acréscimo de força básica sugerido na FIGURA 9, devido a adição de cobalto, pode na verdade estar relacionado com seu efeito sobre a formação da fase ferrita de cálcio. Se o cálcio não estiver presente em tal fase, o mesmo se fará presente como óxido de cálcio (CaO), o qual possui boa afinidade pelo dióxido de carbono [130].

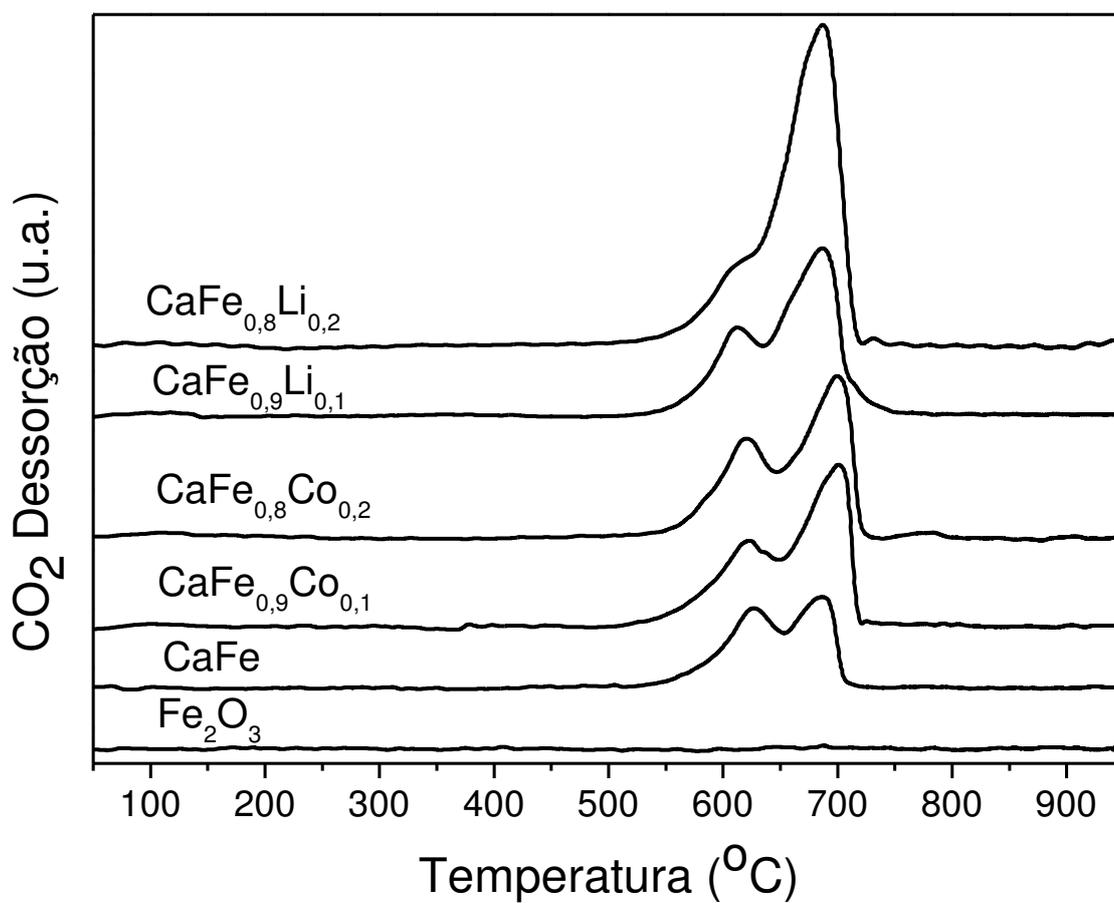
As amostras $\text{CaFe}_{0,9}\text{Li}_{0,1}$ e $\text{CaFe}_{0,8}\text{Li}_{0,2}$, apresentam perfis de dessorção com eventos em temperaturas coincidentes cujas temperaturas de máximo são 610 °C e 685°C respectivamente, mas na amostra com maior quantidade de lítio é perceptível uma maior quantidade de CO_2 dessorvido, indicando um aumento na interação deste gás com este sítio para esta amostra. A grande quantidade de CO_2 do segundo evento da amostra $\text{CaFe}_{0,8}\text{Li}_{0,2}$, dificulta inclusive a definição do máximo do primeiro evento.

A FIGURA 9 sugere, portanto, que a adição de Li promoveu a formação de sítios básicos, porém de mesma força básica dos já existentes na amostra sem Li. Correlacionando esse fato, aos resultados mostrados na TABELA 2, verifica-se que tanto a amostra $\text{CaFe}_{0,9}\text{Li}_{0,1}$ como a amostra $\text{CaFe}_{0,8}\text{Li}_{0,2}$ apresentam fases cristalinas derivadas da decomposição da ferrita de cálcio. Essas fases não aparecem na amostra sem adição de promotores são elas: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO e CaCO_3 .

As fases anteriores são submetidas ao tratamento térmico que o método de análise de DTP requer. O tratamento térmico consiste de aquecimento acima da maior temperatura de dessorção sob fluxo de nitrogênio. As fases de hidróxido de cálcio e carbonato de cálcio são convertidas ao óxido primitivo de cálcio, portanto a maior dessorção de CO_2 dessas amostras

se deve a sítios básicos de CaO oriundos desse tratamento e que apresenta maior interação com gás carbônico.

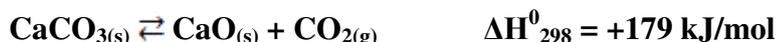
Figura 9 — Perfis de dessorção de CO₂ à temperatura programada.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A decomposição de carbonatos coincide com estes eventos apresentados e podem ser representados pela reação da equação 11, cujo produto é a evolução de CO₂ [131,132].

Equação 11



A amostra comparativa Fe contendo apenas ferro não apresentou significativas interações com o CO₂ nas mesmas condições de análise. Uma importante informação sobre a análise de DTP que vale ressaltar e surge como mais interessante resultado é o fato de que a região de temperaturas em que surgem os eventos de dessorção irão delinear a temperatura de reação mais adequada para a desidrogenação catalítica com uso de CO₂, sendo indicativo que o ponto ideal deve localizar-se entre as temperaturas de 550 °C à 650 °C, sendo esta faixa a mais empregada nesta reação catalítica como indicado pela literatura acadêmica a [19,132–136].

Temperaturas acima de 650 °C são normalmente evitadas pois colocam a reação em perigosa proximidade da temperatura de craqueamento do etilbenzeno, o que tornaria inviável o uso do catalisador. Deve-se destacar também que faz parte do projeto de um catalisador mais eficiente capaz de interagir com CO₂ a escolha de uma temperatura que permita à este gás adsorver-se, porém impedindo que o mesmo se fixe permanentemente.

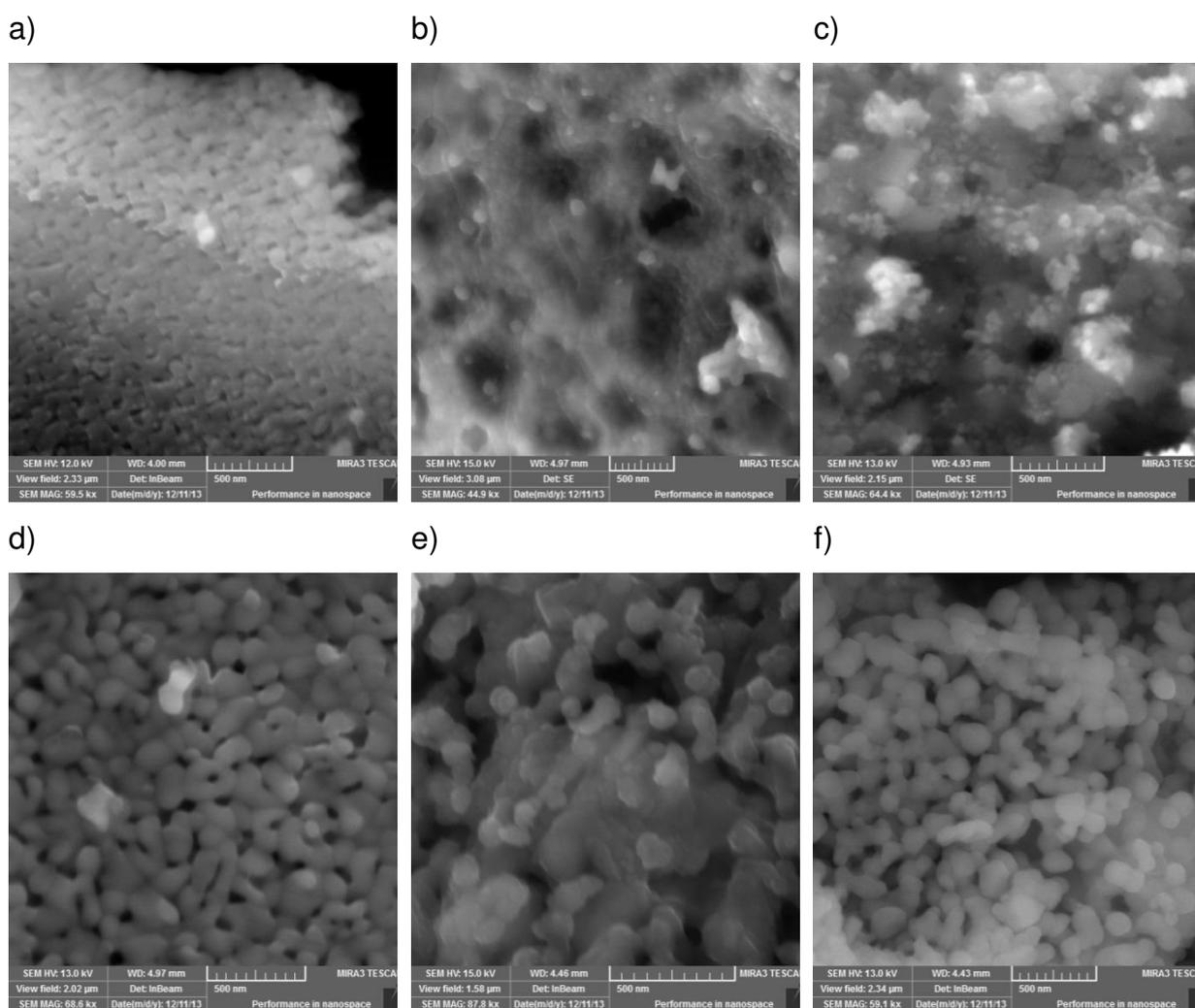
Os eventos observados nas amostras apresentadas possuem energias de interação altas, deduzidas pelas altas temperaturas de dessorção constituindo eventos de dessorção química, ou seja, se estes ocorrem nas temperaturas de reação, caso a temperatura de reação seja insuficiente para remoção do CO₂ adsorvido durante a reação, isto pode causar um envenenamento do catalisador, pela grande interação do cálcio com o CO₂.

4.5 Microscopia eletrônica de varredura e espectros Mössbauer

As análises de microscopia eletrônica de varredura, realizadas nos catalisadores em um equipamento MEV-FEG de alta resolução, são mostradas na FIGURA 10, que permite visualizar aspectos morfológicos e texturais das amostras. A característica dos catalisadores mássicos é visualizada como uma elevada aglomeração e ocasionada pela alta temperatura de síntese, pois o excesso de calor imposto ao material após formar fases cristalinas, é direcionado para a sinterização de partículas.

Corroboram com as imagens mostradas na FIGURA 10 os baixos valores de área superficial da TABELA 3 calculados a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio.

Figura 10 — Imagens MEV, amostras dos catalisadores sintetizados.



a) CaFe; b) CaFe_{0,9}Co_{0,1}; c) CaFe_{0,8}Co_{0,2}; d) Fe; e) CaFe_{0,9}Li_{0,1}; f) CaFe_{0,8}Li_{0,2}.

Fonte: Elaborada pelo autor

Na FIGURA 10-a), d), e f) exibem com nitidez a característica sinterização das partículas das amostras como o estreitamento que ocorre entre algumas partículas, e o aspecto de que sofreram fusão, esse estreitamento também é chamado de empescoamento. Devido a magnificação das imagens não é possível precisar que forma geométrica predomina, nas partículas e aglomerados. No entanto, claramente há o indício da formação de poliedros, não regulares, o que aparece nas imagens, como o aspecto de que as partículas foram aproximadas entre si e separadas formando ângulos obtusos.

Para os catalisadores sintetizados foi realizado a análise de espectroscopia Mössbauer que permite obter informações acerca de um elemento específico a nível nuclear e informações sobre sua vizinhança. Na análise realizada, para o isótopo do ^{57}Co , que permitiu analisar interações ressonantes com o ^{57}Fe , assim como informações acerca de sua vizinhança nas estruturas dos catalisadores sintetizados.

Na FIGURA 11 visualizam-se os espectros mössbauer das amostras que revelam uma mudança gradual, com a presença de 2 sextetos na amostra composta apenas por ferrita de cálcio e a presença de 2 dubletos na amostra $\text{CaFeLi}_{0,2}$, correlacionando estes resultados com o calculado pelo DRX e exibido na TABELA 2, mostrando também similaridades entre as amostras CaFe e $\text{CaFe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}$ e uma diferença considerável em relação a amostra $\text{CaFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}$.

O deslocamento isomérico para os sextetos fornecem informações sobre dois estados de oxidação do elemento ferro (Fe-II e Fe-III) e sua percentagem de área no espectro, fornece informações sobre sua distribuição. O Fe^{3+} tetraédrico aparece nos espectros das amostras $\text{CaFe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}$ e $\text{CaFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}$ em menor proporção numérica que o Fe^{2+} e Fe^{3+} octaédricos, mas pela semelhança em suas proporções obtém-se assim indícios do quão homogênea e regular é a distribuição através da fase cristalina $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, confirmando mais uma vez que o método de síntese adotado proporciona este tipo de arranjo estrutural homogêneo.

O acréscimo de elementos promotores como mostrado pela difração de raio X causou um maior desdobramento em fases espúrias, na espectroscopia mössbauer isso também é visualizado nas amostras com Li como uma intensificação de um dubleto em detrimento dos sextetos referentes aos estados de oxidação do ferro anteriormente citados [137].

Na TABELA 4 são apresentados os valores das interações hiperfinas para os catalisadores, com sítios representados por siglas, sendo o sítio característico de ferro III

tetraédrico representado por SFT, e o sítio característico de ferro II e ferro III octaédrico representado por SFO, e os dupletos paramagnéticos presentes em todas as amostras representados por DFP. Ainda destacam-se os sítios composto por sextetos característicos da hematita SFH concordando com DRX, e o sítio do segundo duplete para a amostra $\text{CaFe}_{0,8}\text{Li}_{0,2}$.

O perfil do espectro Mössbauer da amostra $\text{CaFe}_{0,8}\text{Li}_{0,2}$ apresentou a melhor resolução pela composição de dois dupletos que possivelmente tem relação com a quantidade de defeitos que as impurezas produziram nessa amostra [137,138], corroborando com o resultado semiquantitativo da fluorescência de raio X e a grande quantidade de fases cristalinas apresentadas pela difração de raio X. Esse duplete é atribuído na literatura a íons de Fe^{3+} em estruturas do tipo AB_2O_4 , essa estrutura não foi observada através da análise de DRX, mas a mesma é uma provável estrutura intrínseca do material ferrita de cálcio, com o ferro em sítios tetraédricos em um composto do tipo do espinélio, característico por um duplete paramagnético [114].

A principal características observada nos parâmetros hiperfinos são as similaridades dos valores entre os mesmos sítios de amostras diferentes, mais uma vez comprovando a homogeneidade nessa escala para essas características estruturais.

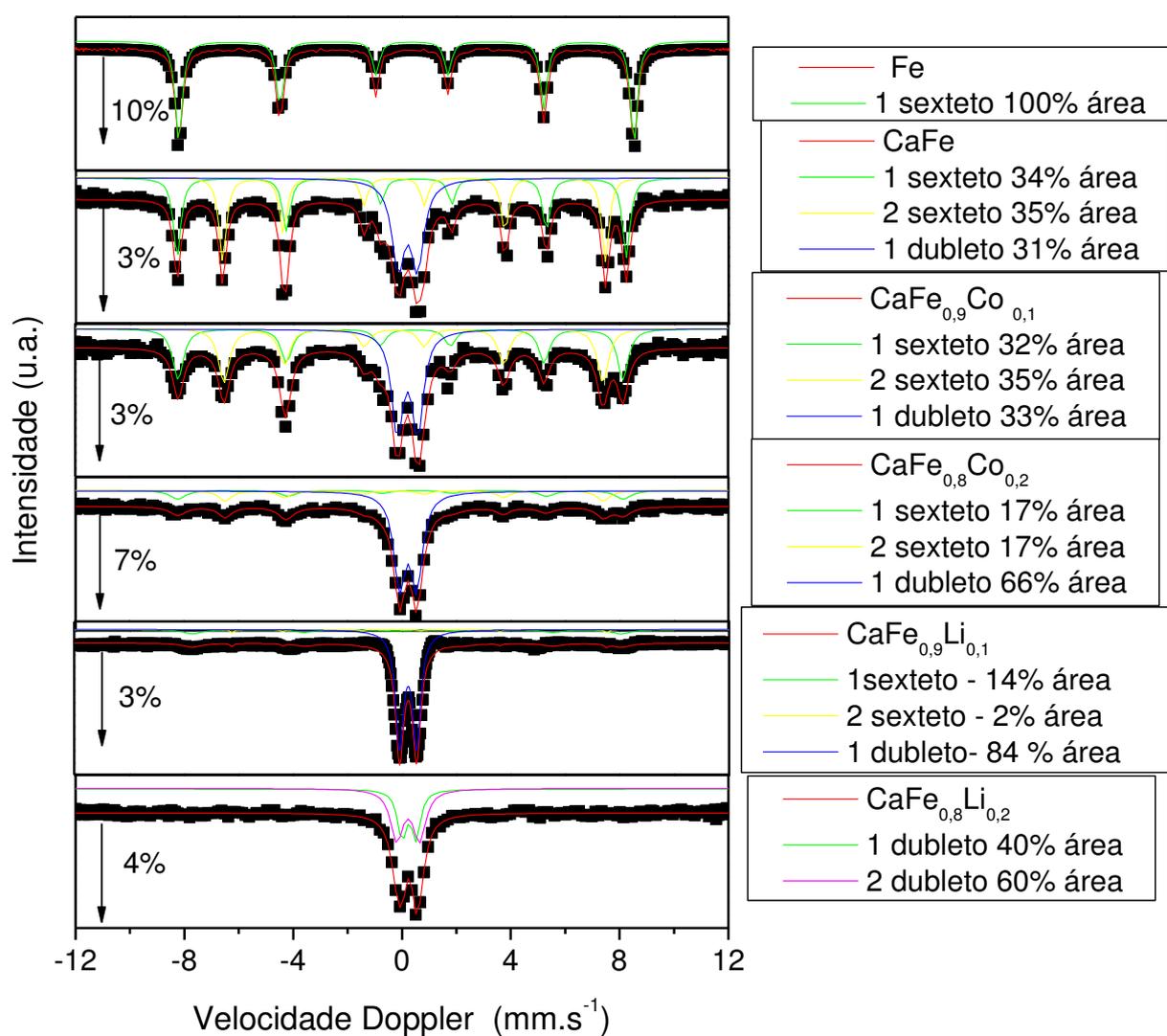
Tabela 4 — Parâmetros hiperfinos do ajuste para as amostras de catalisador sintetizadas

Amostras	Sítios	δ (mm/s)	Δ/ε (mm/s)	B_{HF} (mm/s)	Área do subespectro
CaFe	SFT	0,33	-0,22	51	34%
	SFO	0,34	0,74	44	35%
	DFP	0,56	0,71		31%
CaFe_{0,9}Co_{0,1}	SFT	0,33	-0,22	51	32%
	SFO	0,34	0,74	44	35%
	DFP	0,56	0,71		33%
CaFe_{0,8}Co_{0,2}	SFT	0,33	-0,22	51	17%
	SFO	0,34	0,74	44	17%
	DFP	0,56	0,71		66%
CaFe_{0,9}Li_{0,1}	SFT	0,33	-0,22	51	14%
	SFO	0,34	0,74	44	2%

	DFP	0,56	0,71		84%
CaFe_{0,8}Li_{0,2}	DFP	0,51	0,81		60%
	DFLi	0,41	0,61		40%
Fe	SFH	0,37	-0,22	53	100%

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 11 — Espectros Mössbauer das amostras dos catalisadores sintetizados



Fonte: Elaborada pelo autor.

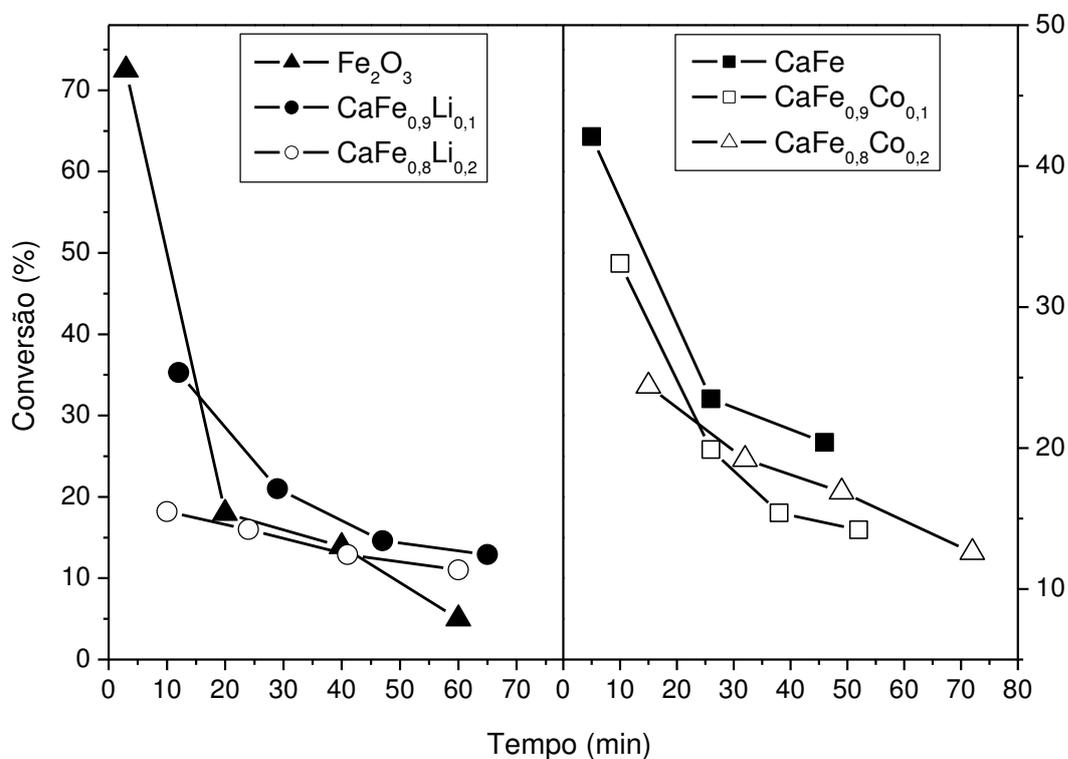
4.6 Reações de desidrogenação catalítica oxidativa de etilbenzeno

As amostras sintetizadas foram testadas em um sistema reacional que está representado na FIGURA 3, consistindo de alimentação para os gases N₂ e CO₂, saturador para o reagente e reator de leito fixo em SiO₂, capaz de suportar temperaturas de até 1000 °C.

Para a reação de desidrogenação foram adotadas as temperaturas de 550 °C e 650 °C, definidas a partir da análise dos gráficos de DTP (FIGURA 9), no DTP visualizam-se eventos a partir de 550 °C e outro a partir de 650 °C, assim como os eventos representam interações das amostras com o CO₂, estas temperaturas representam duas condições de reação distintas. Na primeira delas o CO₂ adsorvido não seria dessorvido e na segunda, uma condição intermediária o suficiente para permitir um certo equilíbrio entre esses processos de adsorção e dessorção. As amostras também foram testadas na temperatura de 650 °C sem a presença de CO₂ no intuito de avaliar a importância deste gás para a deposição de coque.

Para as amostras que foram testadas a 550 °C os resultados da conversão de etilbenzeno são mostrados na FIGURA 12, onde é possível visualizar que os catalisadores apresentaram rápido decréscimo de conversão. O incremento de cobalto nas amostras CaFe_{0,9}Co_{0,1} e CaFe_{0,8}Co_{0,2} causou no geral uma diminuição da conversão de etilbenzeno. A baixa conversão nestas condições de reação possivelmente tem relação direta com a temperatura de dessorção do CO₂ (FIGURA 9), como os eventos de dessorção não ocorrem nesta temperatura e sim acima dela, o CO₂ poderia estar atuando como um veneno para o catalisador, pela forte interação que este possui com óxidos de cálcio.

Figura 12 — Valores de conversão catalítica para os testes conduzidos na temperatura de 550 °C.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O catalisador **Fe**, por sua vez, apresenta superior conversão inicial, porém ao final de 60 minutos a conversão de etilbenzeno é inferior às demais. Nas amostras contendo lítio, além da baixa conversão inicial, as mesmas desativam-se rapidamente chegando a conversões inferiores a 20% após o período de 40 minutos de reação, por esse motivo os tempos de reação para a temperatura de reação de 550 °C não ultrapassaram 80 minutos de reação.

Além da interação com CO₂ com as amostras contendo cálcio, elas têm como contribuinte na desativação dos catalisadores a presença de coque oriundo de reações paralelas que decompõem a molécula reagente de etilbenzeno.

Para os testes conduzidos a temperatura de 550 °C foram detectados por cromatografia gasosa, dois produtos da desidrogenação de etilbenzeno e na TABELA 5 são apresentadas as seletividades específicas para cada catalisador testado. Nas Seletividades

observadas na TABELA 5 é perceptível que o produto preferencial foi sempre o estireno. Sendo também o produto de interesse na desidrogenação de etilbenzeno pela sua aplicabilidade industrial, na indústria de commodities e como matéria prima da indústria de plásticos [39,127,139–141].

Nota-se que as amostras contendo Li apresentaram maior seletividade média a estireno que as amostras que não contém Li, indicando o favorecimento da via reacional para formação de estireno pelo elemento promotor Li.

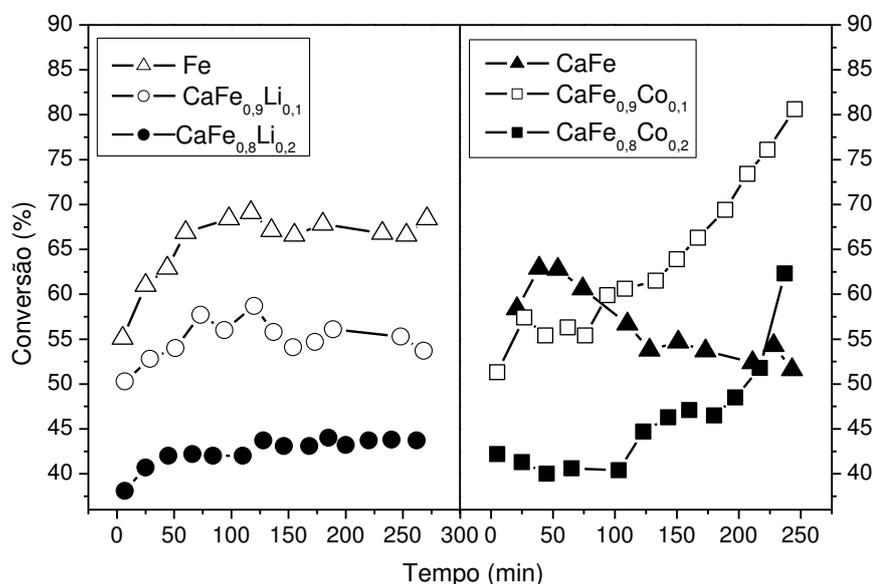
Tabela 5 — Média das seletividades a benzeno e estireno em 550 °C

Amostras	Seletividade a Estireno(%)	Seletividade a benzeno(%)
CaFe	94	6
CaFe_{0,9}Co_{0,1}	94	6
CaFe_{0,8}Co_{0,2}	95	5
CaFe_{0,9}Li_{0,1}	100	-
CaFe_{0,8}Li_{0,2}	100	-
Fe₂O₃	96	4

Fonte: Elaborada pelo autor.

As amostras testadas na temperatura de 650 °C tem suas conversões mostradas no gráfico da FIGURA 13, estas apresentam uma estabilidade de conversão para um tempo consideravelmente maior do que quando testadas à 550 °C. Assim a temperatura da reação afetou o desempenho dos catalisadores possivelmente atuando no equilíbrio de adsorção dessorção de CO₂ permitindo que os catalisadores pudessem permanecer mais tempo atuando na conversão de etilbenzeno. Para essa temperatura de reação os valores médios de conversão foram muito superiores aos observados a 550 °C.

Figura 13 — Valores de conversão catalítica para os testes conduzidos na temperatura de 650 °C.



Fonte: elaborada pelo autor.

O efeito da adição de Co, amostras $\text{CaFe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}$ e $\text{CaFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}$, afeta claramente a capacidade de conversão nos primeiros 60 minutos de reação; onde é observado uma conversão menor do que a amostra sem Co. Entretanto a conversão apresenta valores crescentes com o tempo de reação, já para a amostra CaFe é diferente, ocorrendo uma diminuição considerável após a primeira hora de reação, a mesma sofre desativação.

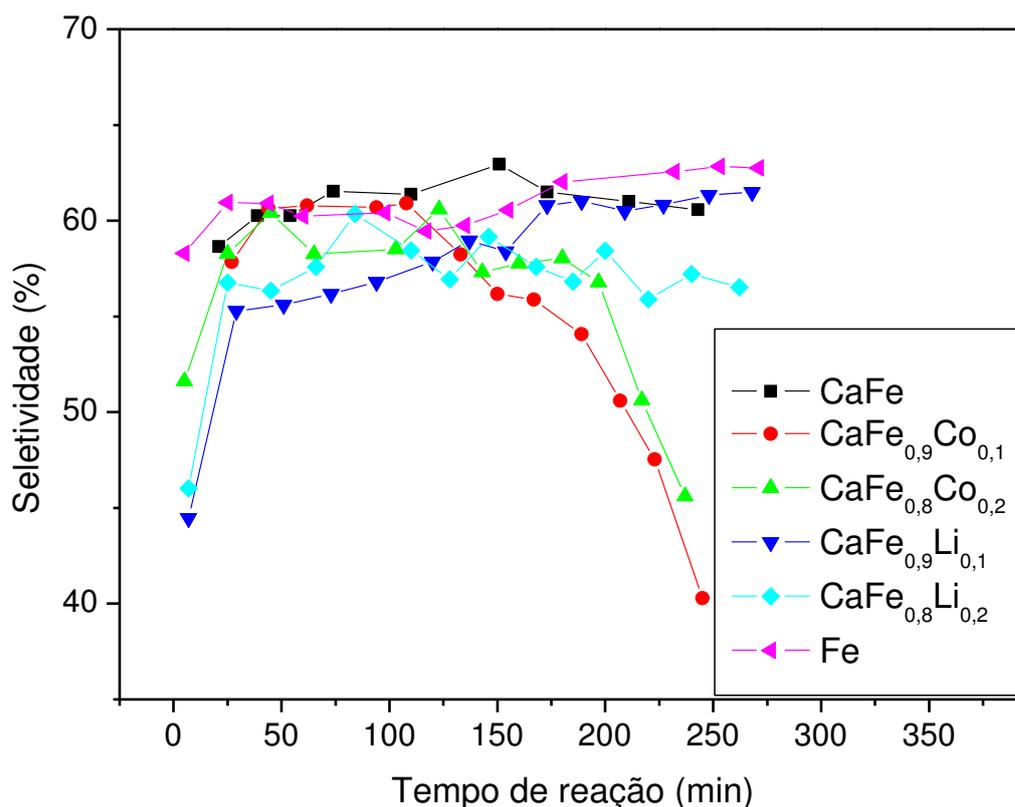
As amostras contendo Li apresentam conversões iniciais inferiores a amostra sem Li, com um incremento regular e valores de conversão relativamente estáveis em comparação com a amostra CaFe. A amostra Fe apresenta um incremento de conversão na primeira hora de reação e uma estabilização, após este tempo de reação.

Os perfis de conversão apresentados na Figura 13, com acréscimo inicial, sugerem variação das propriedades físico-químicas da amostra ao longo do processo reacional. Tais mudanças podem estar relacionadas ao estado de oxidação e também a deposição de coque, as quais por sua vez podem afetar não apenas a conversão catalítica, mas também a seletividade reacional.

Na FIGURA 14, visualiza-se as seletividades a estireno pelo tempo de reação, para as amostras sintetizadas, em que percebe-se um patamar em que a maioria das amostras possuem seletividades semelhantes.

Nesta condição de reação a adição de promotores de cobalto e lítio, não causou grandes alterações para as seletividades médias entre si, exceto quando comparadas com a amostra sem adição de promotores. Existe neste cenário reacional uma condição mais favorável a ferrita de cálcio inclusive apresentado um desempenho melhor em relação a amostra contendo apenas Fe.

Figura 14 — Seletividades a estireno do teste catalítico conduzido na temperatura de 650 °C.



Fonte: elaborada pelo autor.

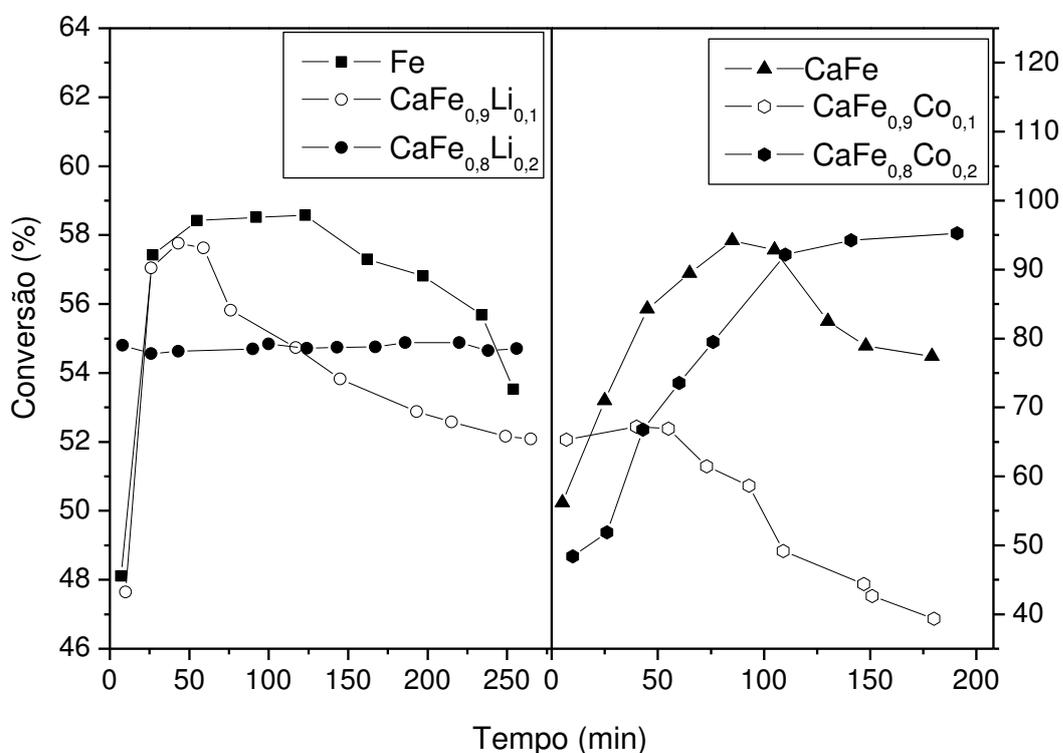
Como a temperatura de reação de 650 °C apresentou resultados de conversão de etilbenzeno mais estáveis com o tempo e valores significativamente mais elevados, decidiu-se

avaliar o efeito do CO₂ sobre a conversão e realizaram-se testes catalíticos à 650 °C, mas agora na ausência de dióxido de carbono. Os resultados de conversão são apresentados no gráfico da FIGURA 15, estes resultados mostraram-se muito interessantes e reveladores sobre o efeito da composição gasosa e na atuação do CO₂ como oxidante sobre a conversão catalítica de etilbenzeno.

Os valores de conversão catalítica para o teste realizado na ausência de CO₂ apresentados na FIGURA 15, mostram conversões inferiores no geral para as amostras Fe e CaFe_{0,9}Li_{0,1} e CaFe_{0,8}Li_{0,2}, indicando um claro efeito de diminuição da conversão do reagente, mas destaca-se a evidente estabilidade da amostra com maior proporção de Li.

Na FIGURA 15 uma inversão de comportamento em relação a FIGURA 13 para a amostra CaFe_{0,9}Co_{0,1}, uma diminuição significativa de conversão na ausência de CO₂, já para a amostra com maior proporção de Co, ocorre um incremento na conversão.

Figura 15 — Valores de conversão catalítica para o teste conduzido na temperatura de 650 °C sem CO₂.



Fonte: Elaborada pelo autor.

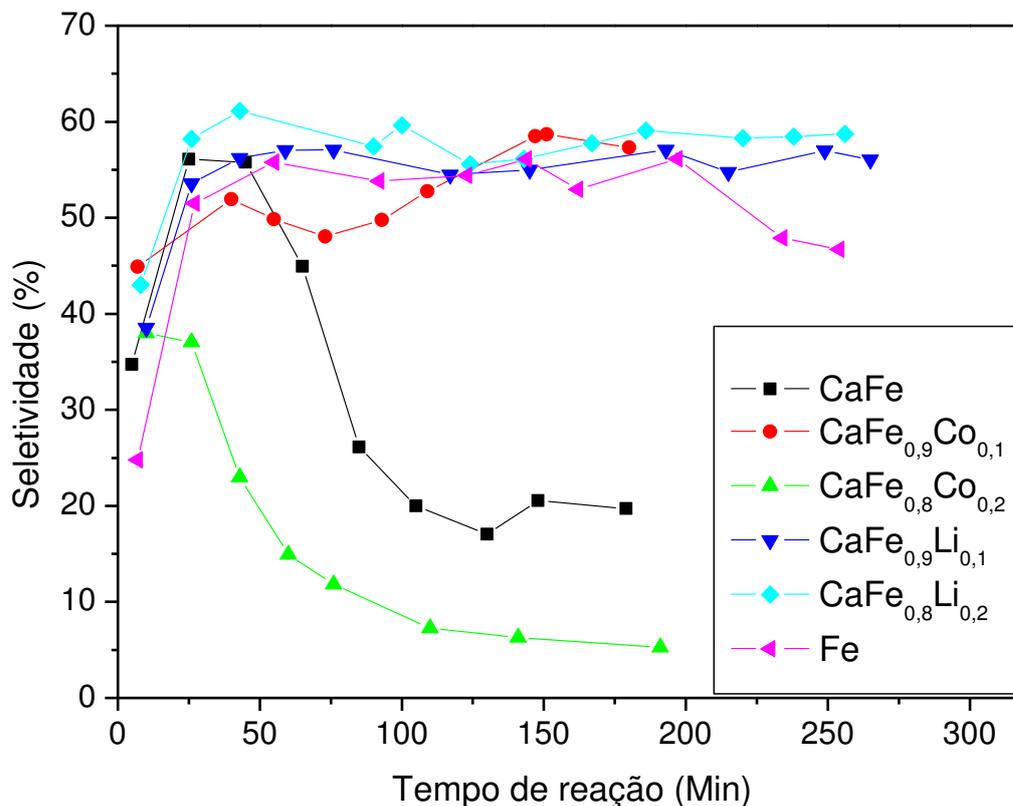
Os resultados de seletividade média catalítica para os testes conduzidos na ausência de gás carbônico são apresentados na TABELA 6 e na FIGURA 16, são mostradas a seletividade a estireno pelo tempo.

Tabela 6 — Seletividade para os catalisadores na desidrogenação a 650 °C sem CO₂

Amostra	Seletividade a C2(%)	Seletividade a benzeno(%)	Seletividade a tolueno(%)	Seletividade a estireno (%)
CaFe	17	45	5	33(15)
CaFe_{0,9}Co_{0,1}	26	18	2	54(7)
CaFe_{0,8}Co_{0,2}	18	58	6	18(13)
CaFe_{0,9}Li_{0,1}	13	27	6	54(5)
CaFe_{0,8}Li_{0,2}	11	25	6	58(5)
Fe	13	30	7	50(9)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 16 — Seletividade a estireno para o teste catalítico conduzido a temperatura de 650 °C sem CO₂.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Comparando-se todos os testes catalíticos realizados quanto à seletividade TABELAS 5 e 6, observa-se que as amostras contendo Li, CaFe_{0,9}Li_{0,1} e CaFe_{0,9}Li_{0,2}, apresentaram os melhores desempenhos nas três condições testadas. Este indício mostra que são amostras promissoras quanto a produção do estireno por desidrogenação catalítica de etilbenzeno, sendo um ponto negativo as baixas conversões que as mesmas apresentaram.

Mimura *et. al.* 1998, relatou que composições de Fe/Al/ Ca constituíam materiais promissores na desidrogenação de etilbenzeno em presença de CO₂. E ainda comunicou que a desativação era restrita apenas pela ação do CO₂. Mimura *et. al.*, comunicou ainda a necessidade de maiores estudos para amostras contendo cálcio e ferro [142].

4.7 Caracterizações após teste catalítico DRX

Para os testes catalíticos nas três condições reacionais temperatura de 550 °C, 650 °C e 650 °C sem CO₂ foram realizados nas amostras medidas de difração de raio X a fim de obter-se informações estruturais e de composição acerca das fases cristalinas remanescentes.

Para o teste catalítico conduzido a temperatura de 550 °C o resultado do refinamento de estrutura pelo método Rietveld é apresentado na TABELA 7, na qual verifica-se por comparação com a TABELA 2, que a fase majoritária das amostras a ferrita de cálcio (Ca₂Fe₂O₅) foi completamente destruída, seguida da formação de outras fases cristalinas como CaCO₃ e Fe₃O₄.

Tabela 7 — Composição da amostras após teste catalítico à 550 °C, obtidos por refinamento de estrutura e calculados pelo método RIETVELD.

Amostras	Fases cristalinas	Grupo espacial cristalino	% molar	Tamanho médio de cristalito (nm)	Parâmetros de rede a, b, c (Å)
CaFe	CaCO ₃	R-3c	76,17	28,19(9)	4,9765; 4,9765; 17,1205
	Fe ₃ O ₄	Fd-3m	23,83	44,46(4)	8,3971; 8,3971; 8,3971
CaFe_{0,9}Co_{0,1}	Ca ₂ Fe ₂ O ₅	Pnma	7,55	30,62(2)	5,4047; 14,8448; 5,5909
	CaCO ₃	R-3c	66,00	35,3(2)	4,9771; 4,9771; 17,1187
	Fe ₃ O ₄	Fd-3m	26,45	30,3(15)	8,3978; 8,3978; 8,3978
CaFe_{0,8}Co_{0,2}	CaCO ₃	R-3c	66,63	31(9)	4,9785; 4,9785; 17,1145
	Fe ₃ O ₄	Fd-3m	19,49	13(2)	8,3966; 8,3966; 8,3966
	CoO	Fm-3m	13,89	21(3)	4,2621; 4,2621; 4,2621
CaFe_{0,9}Li_{0,1}	Ca ₂ Fe ₂ O ₅	Pnma	1,62	55,96(7)	5,4263; 14,7701; 5,5853
	CaCO ₃	R-3c	78,48	42,43(41)	4,9804; 4,9804; 17,1003
	Fe ₃ O ₄	Fd-3m	19,91	27,07(3)	8,3877; 8,3877; 8,3877
CaFe_{0,8}Li_{0,2}	Ca ₂ Fe ₂ O ₅	Pnma	2,4	35,47(11)	5,4256; 14,7816; 5,5939
	CaCO ₃	R-3c	81,23	42,18(19)	4,9805; 4,9805; 17,0994
	Fe ₃ O ₄	Fd-3m	16,37	21,36(5)	8,3566; 8,3566; 8,3566
Fe	Fe ₃ O ₄	Fd-3m	100	57,7 (1)	8,3927; 8,3927; 8,3927

Fonte: elaborada pelo autor.

A composição cristalina após o teste catalítico à 550 °C quanto a formação de CaCO_3 e Fe_3O_4 é atribuído à forte interação entre a fase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ e o gás carbônico utilizado no teste catalítico e à ação redutora do processo de desidrogenação. À temperatura de 550 °C acredita-se que a estrutura seja cominuída, ou seja, interaja de fora para dentro pela ação do CO_2 e aliada a elevada temperatura, ocorra a gradual destruição da fase cristalina da ferrita de cálcio com o tempo de reação.

Ressaltando os perfis de DTP de CO_2 (FIGURA 9), à temperatura de 550 °C, foi observado que esta seria uma condição em que o CO_2 não seria eliminado. Portanto, o CO_2 que entra em contato com as amostras forma CaCO_3 que após o teste catalítico está presente como fase cristalina em todas as amostras que contém cálcio, testadas a 550 °C.

A fase cristalina de magnetita Fe_3O_4 , é formada com o ferro oriundo da fase de ferrita de cálcio. O ambiente redutor da reação de desidrogenação representado pela Equação 1, pode levar a reação de redução dos cátions dos metais de modo semelhante à reação de redução à temperatura programada (FIGURA 8). Assim, na FIGURA 8 pode ser constatado que a temperatura de reação é suficiente para que ocorra o primeiro evento de redução do gráfico de RTP, assim justifica-se a redução parcial dos átomos de ferro das amostras com a formação de magnetita.

Na TABELA 8 observam-se os resultados obtidos por refinamento de estrutura pelo método Rietveld para as amostras que foram submetidas ao teste catalítico de desidrogenação de etilbenzeno à temperatura de 650 °C. Percebe-se que a esta temperatura também ocorreu deterioração da fase de ferrita de cálcio durante a reação de desidrogenação de etilbenzeno.

Tabela 8 — Composição da amostras após teste catalítico à 650 °C, obtidos por refinamento de estrutura e calculados pelo método RIETVELD.

Amostras	Fases cristalinas	Grupo espacial cristalino	% molar	Tamanho médio de cristalito (nm)	Parâmetros de rede a, b, c (Å)
CaFe	CaCO ₃	R-3c	58,61	33,06(16)	4,9742; 4,9742; 17,1467
	Fe ₃ O ₄	Fd-3m	22,98	24,76(9)	8,3920; 8,3920; 8,3920
	Ca ₂ Fe ₂ O ₅	Pnma	18,40	58,66(7)	5,4236; 14,7887; 5,5933
CaFe_{0,9}Co_{0,1}	CaCO ₃	R-3c	56,71	32,26(12)	4,9802; 4,9802; 17,1259
	Fe ₃ O ₄	Fd-3m	3,87	30,46(9)	8,4021; 8,4021; 8,4021
	FeO	Fm-3m	32,83	20,24(5)	4,3080; 4,3080; 4,3080
	CoFe	Pm-3m	6,59	47,16(36)	2,8561; 2,8561; 2,8561
CaFe_{0,8}Co_{0,2}	CaCO ₃	R-3c	66,57	27,55(13)	4,9768; 4,9768; 17,1516
	Fe ₃ O ₄	Fd-3m	12,70	34,97(13)	8,4002; 8,4002; 8,4002
	FeO	Fm-3m	13,95	121,29(16)	4,3049; 4,3049; 4,3049
	CoFe	Pm-3m	6,78	38,29(5)	2,8510; 2,8510; 2,8510
CaFe_{0,9}Li_{0,1}	Ca ₂ Fe ₂ O ₅	Pnma	2,15	47,76(6)	5,4194; 14,8087; 5,6005
	CaCO ₃	R-3c	80,19	38,06(18)	4,9803; 4,9803; 17,1043
	Fe ₃ O ₄	Fd-3m	17,65	41,12(10)	8,3956; 8,3956; 8,3956
CaFe_{0,8}Li_{0,2}	CaCO ₃	R-3c	93,75	34,60(10)	4,9817; 4,9817; 17,1025
	Fe ₃ O ₄	Fd-3m	6,25	55,22(3)	8,3968; 8,3968; 8,3968
Fe	Fe ₃ O ₄	Fd-3m	68	68(5)	8,3973; 8,3973; 8,3973
	FeO	Fm-3m	32	31(15)	4,3257; 4,3257; 4,3257

Fonte: elaborada pelo autor.

Analisando os dados do catalisador CaFe após reação a temperatura de 550 °C e 650 °C, verifica-se que em 650 °C ocorreu menor grau de deterioração da fase de Ca₂Fe₂O₅, embora o teste catalítico à 650 °C tenha sido levado à um tempo de reação muito maior. Esse é um efeito claro do papel do CO₂ frente a interação com a fase da ferrita de cálcio, onde pelo gráfico de DTP (FIGURA 9), observamos que a 650 °C pelo menos um dos eventos de dessorção de CO₂ ocorre, diminuindo a adsorção química proporcionando uma manutenção da fase de Ca₂Fe₂O₅.

A porção formada da fase de CaCO_3 nas diferentes amostras tem relação clara com a deterioração completa ou não da fase de ferrita de cálcio, sendo estável em amostras semelhantes como as amostras CaFe e $\text{CaFe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}$, nas quais os percentuais de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ formado são similares, já na amostra $\text{CaFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}$ esse percentual começa a sofrer alteração pelo incremento de Co.

O cobalto nas amostras $\text{CaFe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}$ e $\text{CaFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}$ afeta também a fase de magnetita formada e causa a formação de uma fase (FeO) um óxido de ferro, com o ferro apresentando número de oxidação menor que na magnetita.

Observa-se a formação de uma fase cristalina, constituída de uma liga metálica CoFe , em proporções semelhantes nas duas amostras $\text{CaFe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}$ e $\text{CaFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}$, isso correlaciona-se com o resultado da redução das amostras pela análise RTP (FIGURA 8), onde as duas amostras contendo Co, apresentam os perfis de redução cerca de 50°C abaixo do perfil de redução da amostra sem Co. A presença de uma liga combinada também é exemplo de elevada homogeneidade no material, onde a redução do cobalto afeta a redução do ferro.

As amostras $\text{CaFe}_{0,9}\text{Li}_{0,1}$ e $\text{CaFe}_{0,8}\text{Li}_{0,2}$ não apresentam fases cristalinas referente à presença de Li, um efeito visível foi o incremento na porção cristalina referente ao CaCO_3 , formando mais de 90% da porção cristalina da amostra $\text{CaFe}_{0,8}\text{Li}_{0,2}$. Valores superiores aos observados nas amostras pós-teste realizado em 550°C . Porém deve-se destacar que o tempo reacional a 650°C foi superior, pela maior estabilidade das amostras.

A TABELA 9 mostra os resultados do refinamento de estrutura para as amostras após o teste catalítico na temperatura de 650°C sem a presença de CO_2 . Nesta tabela é destacável a formação de carbono (C), numa porção cristalina elevada, cerca de 90%, mas em estrutura diferente na amostra $\text{CaFe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}$, onde o carbono formado tem geometria romboédrica, enquanto nas amostras CaFe e $\text{CaFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}$, este é hexagonal, tendendo a uma estrutura gráfitica, isto correlaciona-se com o menor tamanho de cristalito do carbono formado na amostra $\text{CaFe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}$ em relação as demais.

Tabela 9 — Composição da amostras após teste catalítico à 650°C na ausência de CO_2 , obtidos por refinamento de estrutura e calculados pelo método RIETVELD.

Amostras	Fases cristalinas	Grupo espacial	% molar	Tamanho médio de cristalito	Parâmetros de rede a, b, c (Å)
----------	-------------------	----------------	---------	-----------------------------	--------------------------------

cristalino			(nm)		
CaFe	C	P63/mmc	89,35	6,81(1)	2,4484; 2,4484; 6,8116
	CaO	Fm-3m	1,8	20,02(3)	4,7989; 4,7989; 4,7989
	Fe ₃ C	Pbnm	3,82	27,16(4)	4,5327; 5,0909; 6,7694
	Ca(OH) ₂	P-3m1	5,03	12,19(2)	3,5880; 3,5880; 4,9148
CaFe_{0,9}Co_{0,1}	C	R-3m	90,17	2,04(2)	3,6557; 3,6557; 3,6557
	Fe	Im-3m	5,36	27,16(7)	2,8672; 2,8672; 2,8672
	Ca(OH) ₂	P-3m1	4,48	10,06(2)	3,5846; 3,5846; 4,9131
CaFe_{0,8}Co_{0,2}	C	P63/mmc	91,69	19,27(12)	2,5026; 2,5026; 6,8208
	Ca(OH) ₂	P-3m1	2,63	10,73(2)	3,5829; 3,5829; 4,9148
	CaO	Fm-3m	1,31	17,65(5)	4,8003; 4,8003; 4,8003
	Fe	Im-3m	4,36	19,83(4)	2,8643; 2,8643; 2,8643
CaFe_{0,9}Li_{0,1}	Ca ₂ Fe ₂ O ₅	Pnma	49,4	50,55(2)	5,4239; 14,7755; 5,5924
	Ca(OH) ₂	P-3m1	18,62	55,73(2)	3,5859; 3,5859; 4,9055
	CaO	Fm-3m	29,80	41,41(16)	4,8084; 4,8084; 4,8084
	Fe ₂ C	P63/mmc	2,17	19,63(4)	2,9866; 2,9866; 4,6563
CaFe_{0,8}Li_{0,2}	CaO	Fm-3m	-	44,19(1)	4,8090; 4,8090; 4,8090
	Ca(OH) ₂	P-3m1	-	49,75(17)	3,5868; 3,5868; 4,9150
	Ca ₂ Fe ₂ O ₅	Pnma	-	38,80(7)	5,4212; 14,77815,5945
	Li ₂ Fe ₃ O ₅	Fm-3m	-	-	-; -; -
Fe	Fe	Im-3m	6	78,44(6)	2,8671; 2,8671; 2,8671
	Fe ₃ C	Pbnm	1	49,37(8)	4,5253; 5,0880; 6,7488
	C	P63/mmc	93	2,3(2)	2,4174; 2,4174; 6,7588

Fonte: elaborada pelo autor, - neste caso não foi possível realizar a quantificação das fases presentes.

Os dados de difração de raios-X indicam para o papel do CO₂ na mistura reacional. Ou seja, o teste catalítico conduzido na ausência de CO₂ conduz a formação de coque enquanto que com a adição de CO₂ não foi observada a presença de coque pelo DRX.

O elemento ferro nas amostras $\text{CaFe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}$ e $\text{CaFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}$ apresenta-se como uma fase metálica, como sugerido pelo RTP que a presença do elemento Co afeta a redução do ferro, mas na amostra CaFe o ferro apresenta-se numa fase combinada com o carbono, Fe_3C , um carbeto de ferro metaestável, que pode dissociar-se ou decompor-se em ferro- α e grafite comum em materiais compostos de aço carbono, que confere dureza ao aço, conhecida como cementita [143].

Observa-se que na ausência de CO_2 na mistura reacional, o cálcio das amostras apresenta-se como uma mistura de fases de hidróxido de cálcio e óxido de cálcio, assim formadas pela fragmentação da estrutura da ferrita de cálcio. Sabe-se que o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sofre decomposição térmica em temperatura próxima de $450\text{ }^\circ\text{C}$. Portanto, o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aqui detectado deve ser o resultado da reação entre H_2O e CaO , durante o resfriamento do sistema reacional, ou mesmo após o possível contato com a umidade atmosférica.

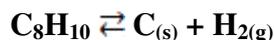
Há também a possibilidade de ocorrer a formação de coque (carbono geralmente amorfo), que pode ocasionar a desativação das amostras pelo bloqueio dos sítios catalíticos [144].

A formação e deposição de coque com estrutura cristalina na temperatura de reação de $650\text{ }^\circ\text{C}$ na ausência de CO_2 , levou a realização de um detalhado estudo desse material, por ser um promissor composto, não sendo comum tal formação, normalmente sendo observada a deposição de coque amorfo [142].

4.8 Coque cristalino depositado na desidrogenação de etilbenzeno na ausência de gás carbônico como oxidante

A deposição de coque originada pela desidrogenação dos hidrocarbonetos presentes no ambiente de reação pode ocorrer na decomposição de etilbenzeno como representado de modo simplificado na equação 12.

Equação 12:



Para a reação de desidrogenação de etilbenzeno conduzida a temperatura de 650 °C na ausência de gás carbônico, quatro amostras depositaram coque oriundo da decomposição do reagente, etilbenzeno. Foram as amostras Fe, CaFe, CaFe_{0,9}Co_{0,1} e CaFe_{0,8}Co_{0,2}, que apresentaram percentagens molares de carbono como uma fase cristalina em torno de 90% , indicando que ocorreu uma deposição intensa de coque.

O interessante no coque formado além de sua estrutura cristalina pode ser observado na massa depositada em cada catalisador, cujos valores são apresentados na TABELA 10. Sabendo-se a composição de cada catalisador utilizado no teste catalítico, fazendo-se a pesagem antes e após a reação catalítica, foi possível determinar a quantidade de coque depositado por gravimetria.

Tabela 10 — Deposição de coque sobre os catalisadores

Amostra	Massa após teste catalítico	Massa de coque depositada
CaFe	0,1334	0,0484
CaFe_{0,9}Co_{0,1}	0,1336	0,0503
CaFe_{0,8}Co_{0,2}	0,1368	0,0544
Fe₂O₃	0,0977	0,0254

Fonte: Elaborada pelo autor.

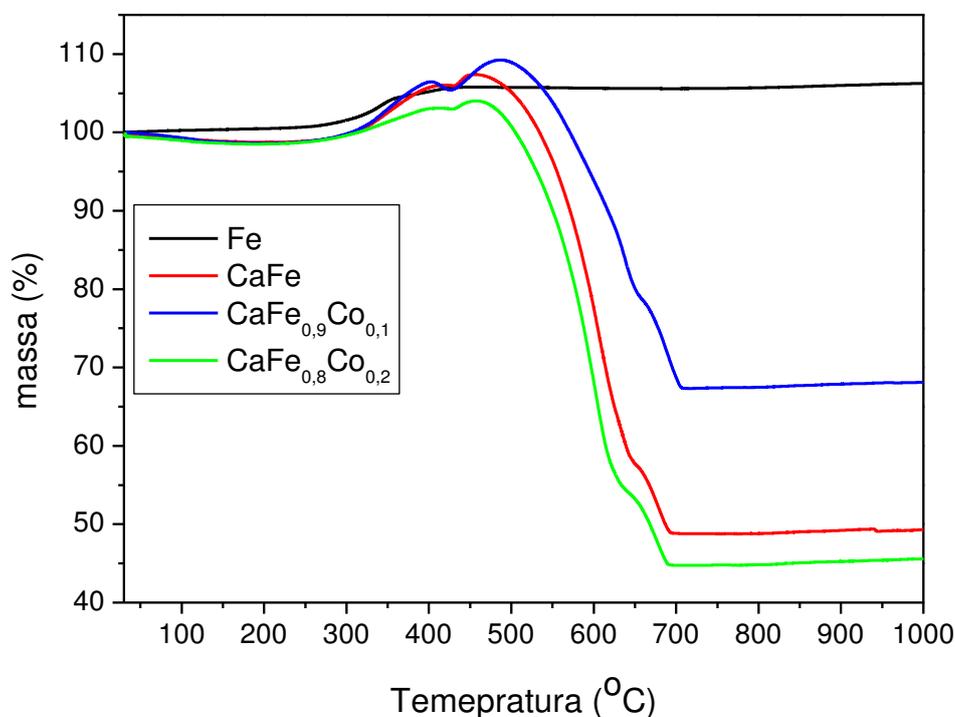
Do ponto de vista cristalino as amostras sofreram redução dos óxidos constituintes, formando fases parcialmente reduzidas ou completamente reduzidas como pode ser comparado nas TABELAS 8 e 9.

Na amostra contendo apenas ferro, depositou cerca de 25 mg de carbono, já as amostras contendo cálcio e o promotor de cobalto depositaram cerca de 50 mg de carbono. Diretamente observa-se um efeito tanto da presença do elemento cálcio nas amostras cuja presença elevou consideravelmente a massa depositada em relação a amostra Fe. Quanto ao incremento de cobalto, embora em pequena diferença é notável que ocorre o incremento de massa, apresentado na TABELA 10, um incremento correspondente na percentagem molar da fase de carbono cristalino que pode ser observado na TABELA 9.

No intuito de complementar os dados obtidos por gravimetria os materiais que depositaram coque foram analisados por termogravimetria apresentando os perfis presentes no gráfico da FIGURA 17, onde verificam-se mais de um evento de ganho de massa, referente a oxidação das fases de ferro metálico e carbeto de ferro identificadas na TABELA 9. Para a amostra Fe observa-se apenas o incremento de massa da oxidação e não observam-se nenhum evento referente a oxidação de carbono, assim indicando que o ganho de massa referente a oxidação do metal compensa a perda de massa referente a oxidação do carbono.

As amostras contendo cálcio do gráfico da FIGURA 17, apresentam eventos de perda de massa consideráveis em torno da temperatura de 600 °C atribuídos a combustão e eliminação do carbono (coque) depositado, esta eliminação pode ocorrer como CO₂. Um segundo evento de perda de massa entre 650 °C e 700 °C coincidente com a maior eliminação de CO₂ observada na dessorção de CO₂, FIGURA 9.

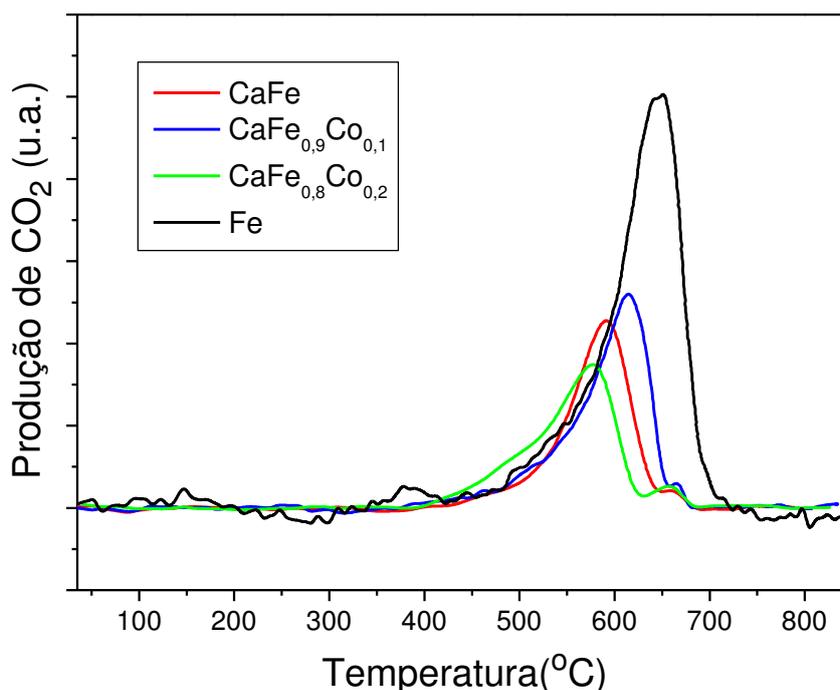
Figura 17 — Termogravimetria para as amostras que depositaram coque.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Uma análise complementar a termogravimetria para caracterização de coque catalítico é a análise de oxidação a temperatura programada (OTP), feita para as amostras que depositaram coque, esta pode ser visualizada na FIGURA 18. Esta análise caracteriza-se por ser especificamente mais sensível a eliminação de CO₂ pela amostra, também pode ser usada para caracterizar o coque quanto a sua estruturação, em função da temperatura de oxidação, pois quanto mais estruturado o carbono maior a temperatura necessária para que este sofra combustão, embora não haja diferenciação de CO₂ eliminado pela decomposição de carbonatos.

Figura 18 — Oxidação a temperatura programada (OTP) das amostras que depositaram coque.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Na FIGURA 18 é possível visualizar um evento de eliminação de CO₂ para a amostra Fe muito pronunciado e em elevada temperatura, corroborando com os dados obtidos do refinamento de estrutura, que apresentaram fase cristalina com estrutura hexagonal. Nesta análise não foi possível diferenciar entre o carbono cristalino e o carbono combinado com o

Fe, como a fase Fe_3C de CO_2 , possivelmente pela pequena quantidade desta última fase, como indicado na TABELA 9.

Para as amostras contendo cálcio, os perfis de oxidação foram semelhantes, com um grande evento, seguido de um pequeno evento distinto próximo a $650\text{ }^\circ\text{C}$, atribuído a eliminação de CO_2 de carbonato, que provavelmente se forma durante a combustão da porção principal de carbono, e uma fração em faixa de temperatura menor, entre $450\text{ }^\circ\text{C}$ e $520\text{ }^\circ\text{C}$, possivelmente devida a presença de carbono pouco estruturado, que possui uma temperatura de oxidação menor.

A amostra $\text{CaFe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}$ apresenta uma temperatura de oxidação para o evento principal, um pouco maior do que a ferrita de cálcio sem adição de Co. Este evento está correlacionado a estrutura do coque depositado nesta amostra, que diferente das outras amostras, apresentou estrutura romboédrica. Esta fase apresentou a maior densidade das amostras sintetizadas para a fase de carbono depositado, de acordo com os valores apresentados na TABELA 11.

A amostra $\text{CaFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}$ apresentou a menor densidade do carbono cristalino, coincidindo com a menor temperatura de oxidação do evento principal no perfil de OTP. Novamente observa-se uma correlação entre a estrutura do coque depositado e as temperaturas de oxidação. Esta amostra também apresenta uma maior fração de coque não estruturado, indicado pela banda em menor temperatura, o que pode influenciar no valor da densidade cristalina.

Tabela 11 — Densidade da fase de carbono cristalino calculado a partir do refinamento de estrutura.

Amostra	Densidade calculada da fase C(g)
CaFe	2,257
CaFe_{0,9}Co_{0,1}	2,563
CaFe_{0,8}Co_{0,2}	2,157
Fe₂O₃	2,333

Fonte: Elaborada pelo autor.

Dentre as amostras que depositaram coque, procedeu-se a tentativa de isolar o coque formado da porção metálica das amostras. Isto foi realizado com o uso de 10 mL de solução ácida 6M de HF por 24 horas, representado de modo esquemático pela equação 13. Onde interpreta-se que metal combinado com carbono ou aglomerados metálicos, livres de carbono, são atacados pelo ácido formando sais solúveis. Para fins comparativos o procedimento foi realizado com as amostras CaFe e Fe, sendo os valores mássicos obtidos apresentados na TABELA 12.

Equação 13:



Tabela 12 — Massa das amostras após lavagem com HF concentrado por 24 horas.

Amostra	Massa antes da lavagem	Massa após lavagem
CaFe	0,1220	0,0882
Fe ₂ O ₃	0,0932	0,0614

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na TABELA 12 observa-se que os valores das massas recuperadas são maiores que os valores calculados para a massa de coque depositado nas amostras apresentadas na TABELA 10. Esse fato indica que parte da massa metálica não foi completamente eliminada, mesmo com excesso de ácido necessário para dissolver todo o metal presente nas amostras, proporcionando assim um indício de que a porção metálica nas amostras está protegida do ataque ácido.

Uma informação complementar a permanência desta porção metálica reduzida é o fato de que as amostras apresentaram-se passíveis de serem atraídas por um ímã antes e após a lavagem com ácido, sendo este um comportamento comum ao ferro metálico.

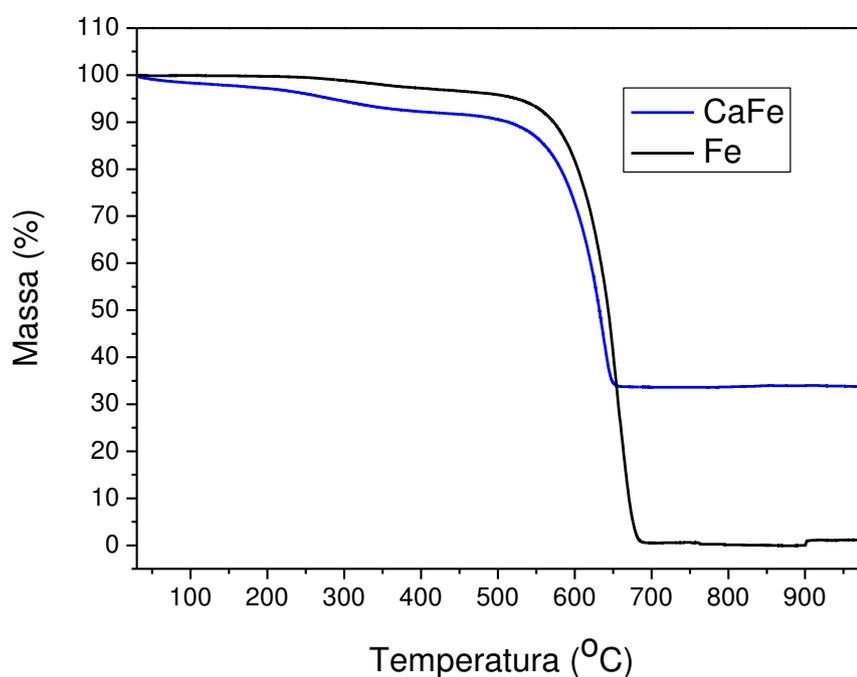
Na tentativa de compreender as amostras agora lavadas com ácido procedeu-se a caracterização das mesmas por meio de análise termogravimétrica que pode ser visualizada na FIGURA 19, em que as amostras apresentam um perfil termogravimétrico de decomposição

compatível com a combustão do carbono presente, em elevada temperatura, característico de estruturas grafíticas.

A amostra Fe apresenta um perfil que indica uma maior perda percentual de massa e conseqüentemente uma maior quantidade mássica da fração não volátil assim como no gráfico da FIGURA 18. A amostra de catalisador Fe apresentou uma perda total de massa com um resíduo menor que 1%, já a amostra CaFe apresentou um resíduo de cerca de 35%, possivelmente devido a resquícios de Fe e Ca que estavam protegidos por estruturas de carbono durante o ataque ácido.

As análises anteriores indicam que o carbono depositado (coque), além de cristalino e altamente organizado, apresenta elevada resistência térmica, compatível com estruturas de carbono do tipo fibras e nanotubos, conforme pode ser verificado na análise de difração de raio X dessas amostras, que pode ser visualizada na FIGURA 19 [63,71,145].

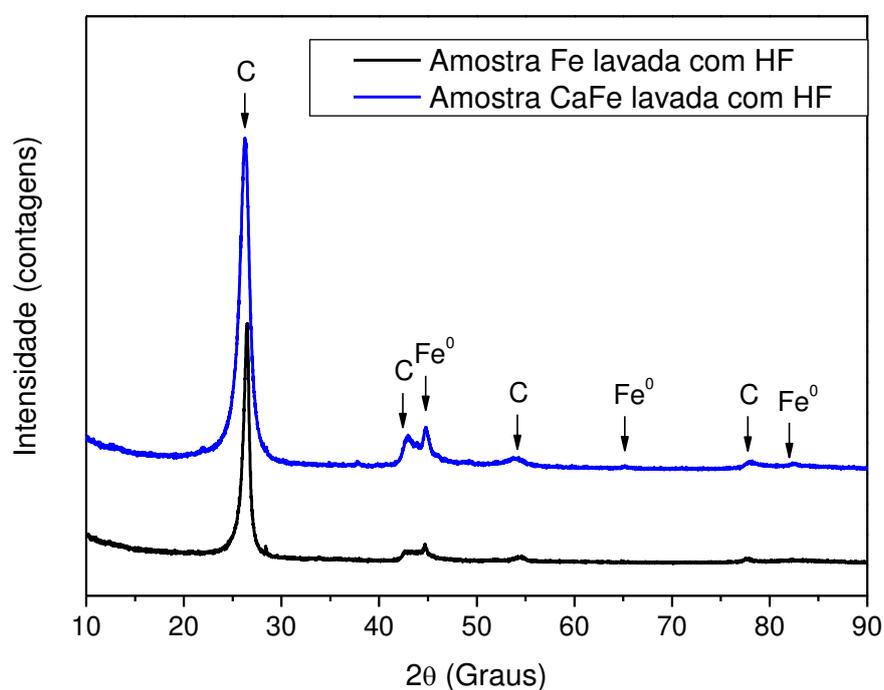
Figura 19 — Gráfico da termogravimetria das amostras lavadas com HF.



Fonte: Elaborada pelo autor.

No difratograma da FIGURA 20 são perceptíveis os picos característicos de estruturas de fibras e nanotubos de carbono, e picos referentes a ferro residual, protegido do ataque ácido, sendo destacado que o carbono na amostra CaFe, apresentou um tamanho de cristalito menor, cujos valores foram: 6(2) nm e 3(2) nm para as amostras CaFe e Fe, respectivamente, diferindo pouco dos valores anteriores a lavagem com ácido, mostrados na TABELA 9.

Figura 20 — Difratograma das amostras lavadas com HF.



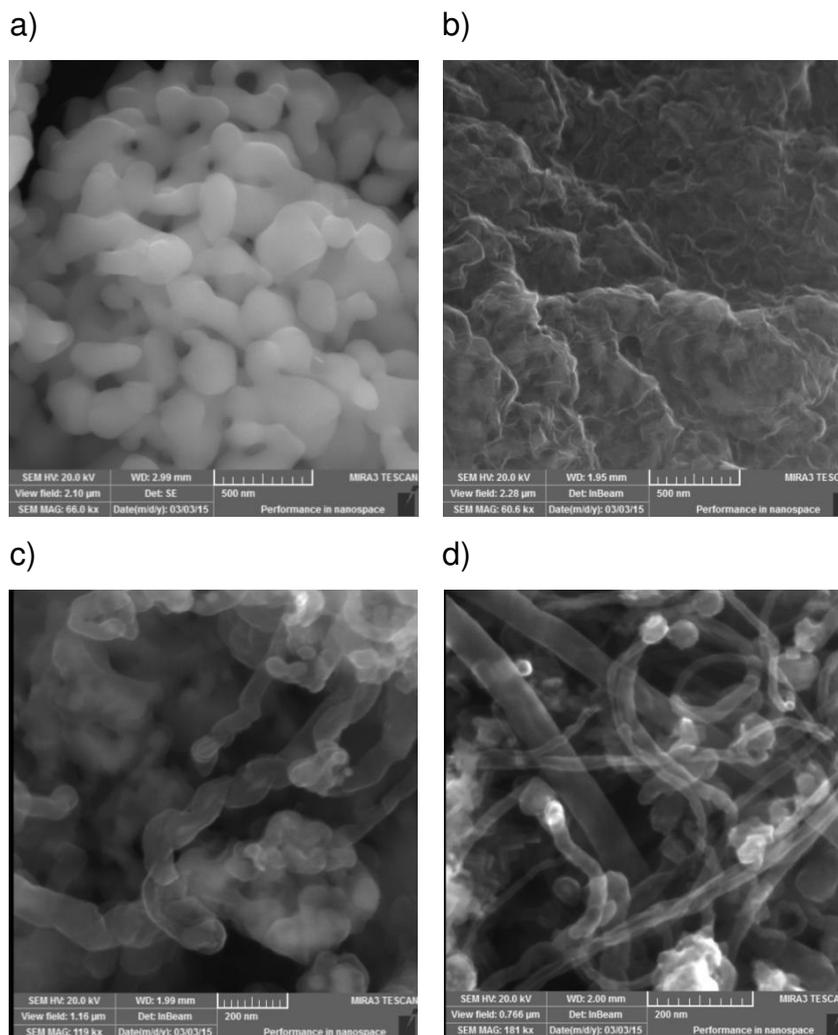
Fonte: Elaborada pelo autor.

As amostras que sofreram o ataque ácido foram submetidas a microscopia eletrônica de varredura, para efeito comparativo são apresentadas na FIGURA 21 as imagens antes e após o tratamento com ácido. Nestas imagens foi possível visualizar um aspecto da amostra Fe antes do ataque ácido como aglomerados de partículas recobertas por uma camada de material e uma elevada sinterização entre as partículas.

Após o ataque ácido é perceptível um aspecto de camadas sobrepostas, atribuídos a uma distribuição do coque de modo homogêneo sobre as partículas e aglomerados.

A amostra CaFe exibe na imagem anterior ao ataque ácido aglomerados cristalinos e estruturas curvilíneas com aspecto fibroso. Após a lavagem com HF, aparece com definição uma quantidade superior de fibras de comprimento muito superior aos aglomerados. Essas fibras são dotadas de pontas com inclusões brilhantes, sendo atribuídas a porção metálica que ficou protegida do ataque ácido.

Figura 21 — Microscopia eletrônica de Varredura nas amostras antes e após lavagem com HF.



a) Amostra Fe antes da lavagem com ácido b) Amostra Fe depois da lavagem com ácido; c) Amostra CaFe antes da lavagem com ácido d) Amostra CaFe depois da lavagem com ácido

Fonte: Elaborada pelo autor

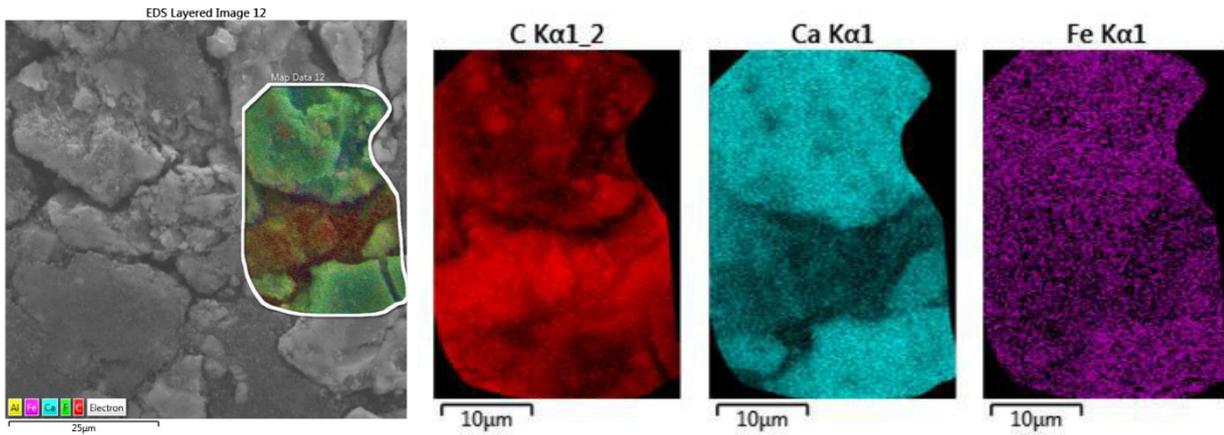
Nas imagens da FIGURA 21 ficam visíveis estruturas de carbono fibrosas com porções metálicas encapsuladas. Essas fibras de carbono não tem aparência regular diferindo umas das outras em comprimento e espessura.

Assim fica claro que ocorreu na desidrogenação de etilbenzeno na ausência de CO₂, uma pronunciada deposição de coque cristalino, confirmada pelas análises de difração de raio X, OTP.

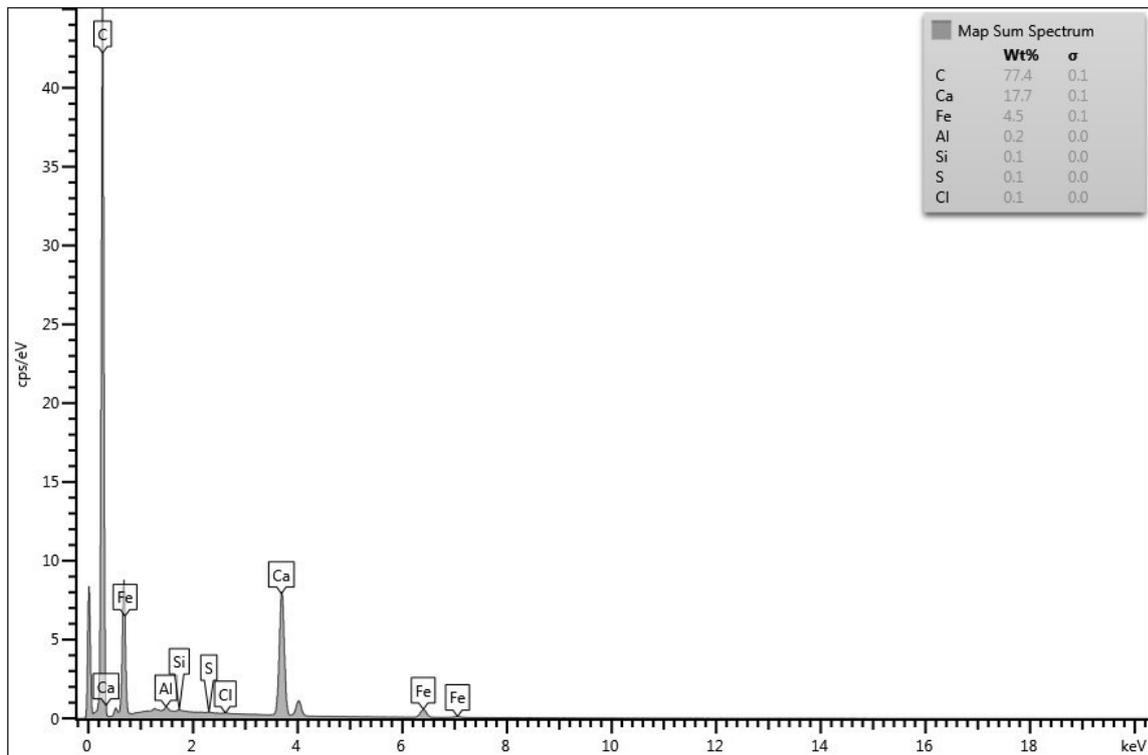
Na FIGURA 22 a) são apresentadas as imagens de mapeamento elementar de escaneamento de energia dispersiva feita durante a microscopia eletrônica de varredura para a amostra CaFe da FIGURA 21d), nas quais visualizam-se a distribuição na superfície de um aglomerado particular, a disposição dos elementos mais significativos detectados, são eles o carbono, o cálcio e o ferro. Também é apresentados na FIGURA 22b) o mapa espectral da composição elementar, o qual indica que mais de 70 % em massa é composto pelo elemento carbono, valor que corrobora com o observado por termogravimetria (FIGURA 19).

Figura 22 — Escaneamento de energia dispersiva (EDS) da amostra CaFe após lavagem com HF.

a)



b)



a) Mapa de composição elemental para EDS e imagens de distribuição dos elementos mais significantes separados; b) Mapa espectral de composição elemental.

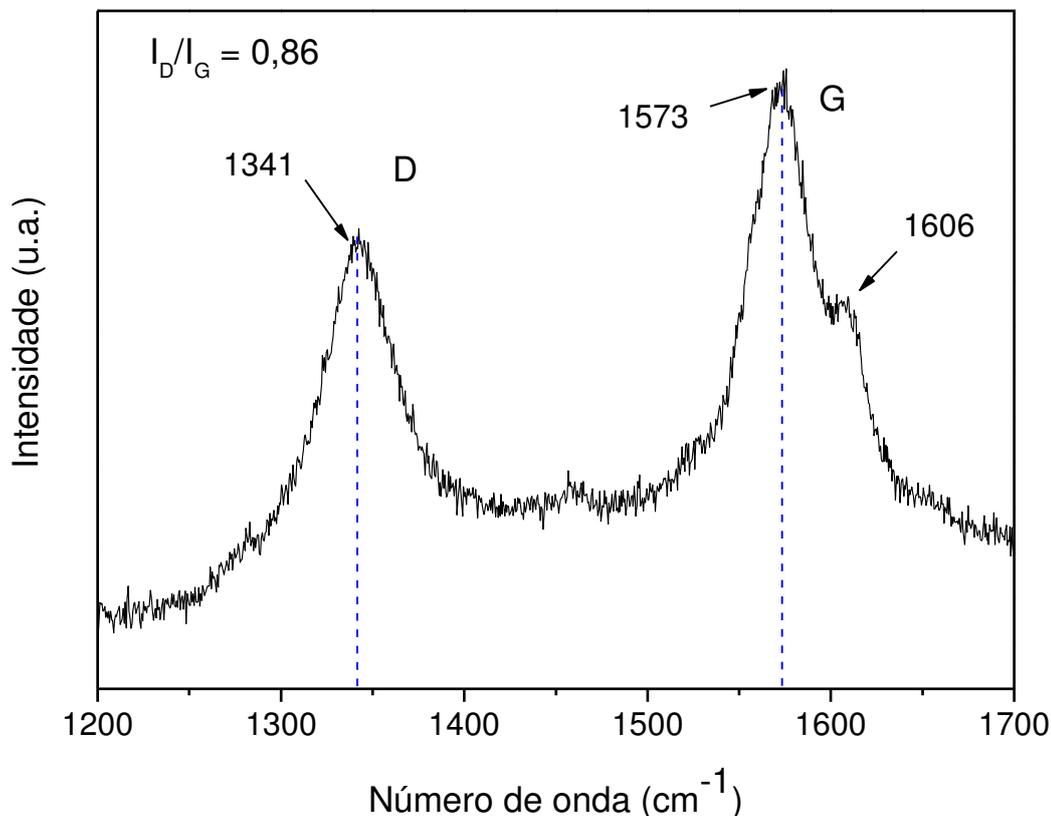
Fonte: Software Mira 3 TESCAM.

Na amostra da FIGURA 21.d) CaFe após ataque ácido, foi realizada uma análise de espectroscopia Raman, no intuito de obter-se informações acerca do tipo de carbono formado, se este teria características de nanotubos de carbono, cujo espectro é mostrado na FIGURA 23.

O espectro Raman da FIGURA 23, apresenta dois picos distintos, o primeiro em torno de 1300 cm^{-1} e o segundo na região de 1600 cm^{-1} , ambos são característicos de nanotubos de carbono [146,147], o pico em 1341 cm^{-1} chamado de banda D, refere informações sobre materiais com estruturas desordenadas e hibridização sp^3 relacionando-se a desordem no sistema. O pico em 1573 cm^{-1} é chamado de banda G^- sendo característico de estruturas gráficas de hibridização sp^2 , como as vibrações ao longo do eixo dos tubos e o pico em 1606 cm^{-1} também chamada banda G^+ , comum a nanotubos com características metálicas corresponde as vibrações observáveis ao longo do plano da direção da circunferência de nanotubos [146,148,149].

Segundo Lobo *et. al* .[150], a largura de linha da banda D, permite inferir entre diferentes formas alotrópicas de carbono, sendo a largura da banda D, na FIGURA 23, de cerca de 37 cm^{-1} essa amostra estaria qualificada como nanotubos de paredes múltiplas com certo grau de desordem. O fato de a banda D possuir uma intensidade relativa inferior a banda G, confere a amostra um grau de desordem estrutural baixo, em relação a defeitos da estrutura de nanotubos de múltiplas paredes. A razão entre as intensidades das bandas D e G, reflete o grau de grafitação da amostra, que infere sobre a proporção de nanotubos com poucos defeitos, sendo para a amostra essa razão igual a 0,86.

Figura 23 — Espectro Raman da amostra CaFe após lavagem com HF.



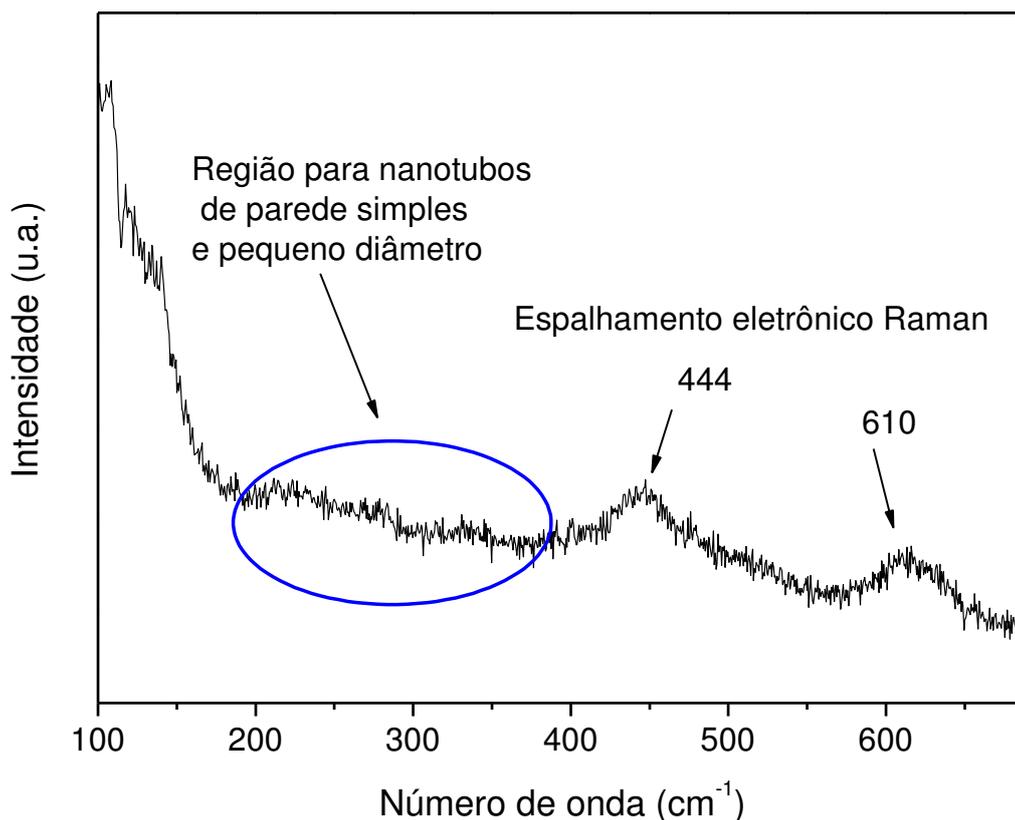
Fonte: Elaborada pelo autor

Na FIGURA 24 pode ser visualizado a região do espectro em menor número de onda que exhibe bandas características de nanotubos de carbono Multiparedes, características de espalhamento eletrônico Raman [148], também é perceptível que a região do espectro que normalmente exhibe bandas características de nanotubos de parede simples e com diâmetros iguais e inferiores a 2 nm não apresenta eventos, corroborando com os dados de difração de raio X, em que o tamanho médio de cristalito da amostra é cerca de 6 (2) nm.

No espectro Raman, em 444 cm⁻¹ e 610 cm⁻¹ são observadas duas bandas, características de espalhamento eletrônico Raman, de: estiramentos de ligações C-metal e ou C-H, fora do plano e/ou entre camadas. Não sendo de fácil distinção sem a comparação com outros espectros de materiais puros, essas bandas assemelham-se a bandas reportadas para

composições contendo fases magnéticas de ferro e nanotubos de carbono, como maghemita e magnetita [151].

Figura 24 — Espectro Raman da amostra CaFe, mostrando espalhamento Raman.



Fonte: Elaborada pelo autor

4.9 Testes fotocatalíticos com ferrita de cálcio

Testes fotocatalíticos foram conduzidos com três das amostras sintetizadas, são elas: CaFe; CaFe_{0,9}Co_{0,1}; CaFe_{0,8}Co_{0,2}, cujos resultados foram publicados em artigo [152] onde são feitas considerações acerca da instabilidade da fase cristalina frente a interação com gás carbônico em presença de água, pois a reação fotocatalítica foi realizada em meio aquoso na degradação de um corante, o azul de metileno.

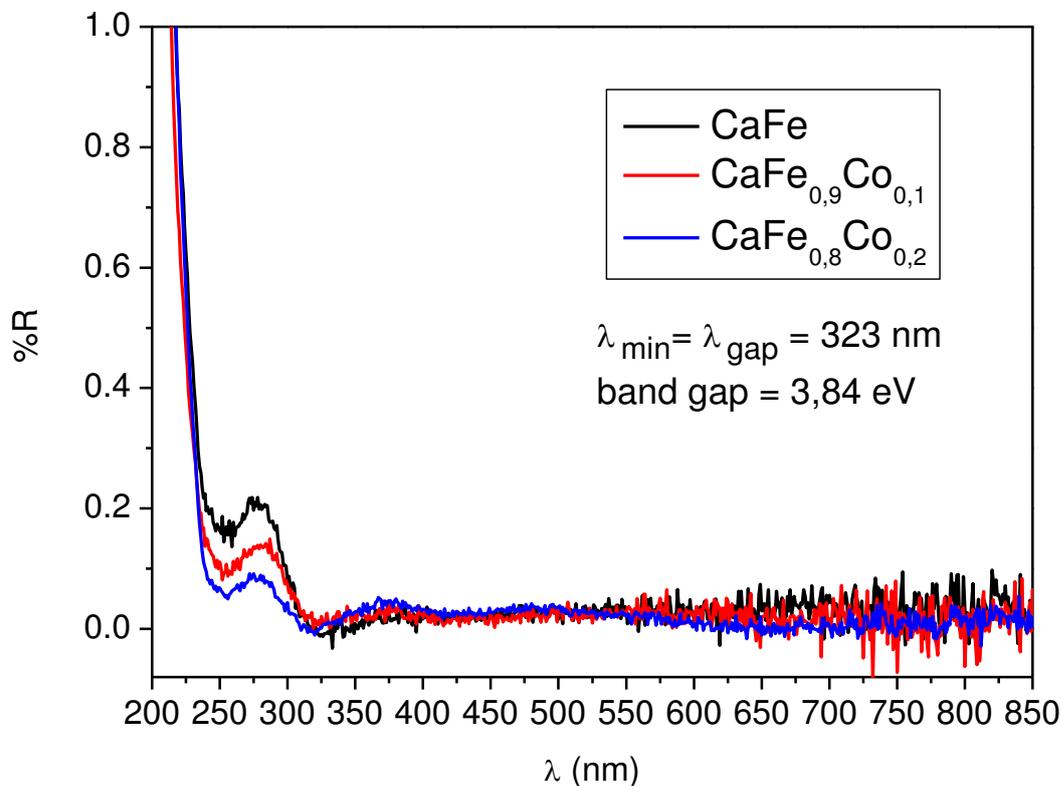
A atividade da fase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, com estrutura brownmillerita, também foi apresentada por Yang et al., que demonstrou potencial aplicação em processos fotocatalíticos [35]. No entanto, foi observada transformação estrutural da fase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, a qual foi atribuída à reação fotoquímica entre o fotocatalisador e o dióxido de carbono (CO_2) produzido pela fotodegradação da molécula orgânica [35].

Por outro lado, deve ser considerado que, em adição às vacâncias de oxigênio, a presença de óxido de cálcio sugere boa afinidade entre a fase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ e CO_2 [33]. Um material com estas propriedades pode reagir com CO_2 e facilmente induzir o processo de transformação estrutural da fase.

No entanto, o baixo valor da energia mínima para a ocorrência da transferência de elétrons da banda de condução para a banda de valência (bandgap), de 2,15 eV relatado para a fase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ [15], estimula estudos relacionados a possibilidade de melhoramento da estabilidade da fase. A mudança em tal propriedade pode ser explorada por meio de variação da rota de síntese [132] ou com o emprego de dopantes.

Para as amostras analisadas foi obtido valor de bandgap de aproximadamente 3,84 eV, cujos espectros de UV-Vis por reflectância difusa são apresentados na FIGURA 25.

Figura 25 — Espectros de Reflectância difusa para os materiais utilizados na fotocatalise heterogênea.



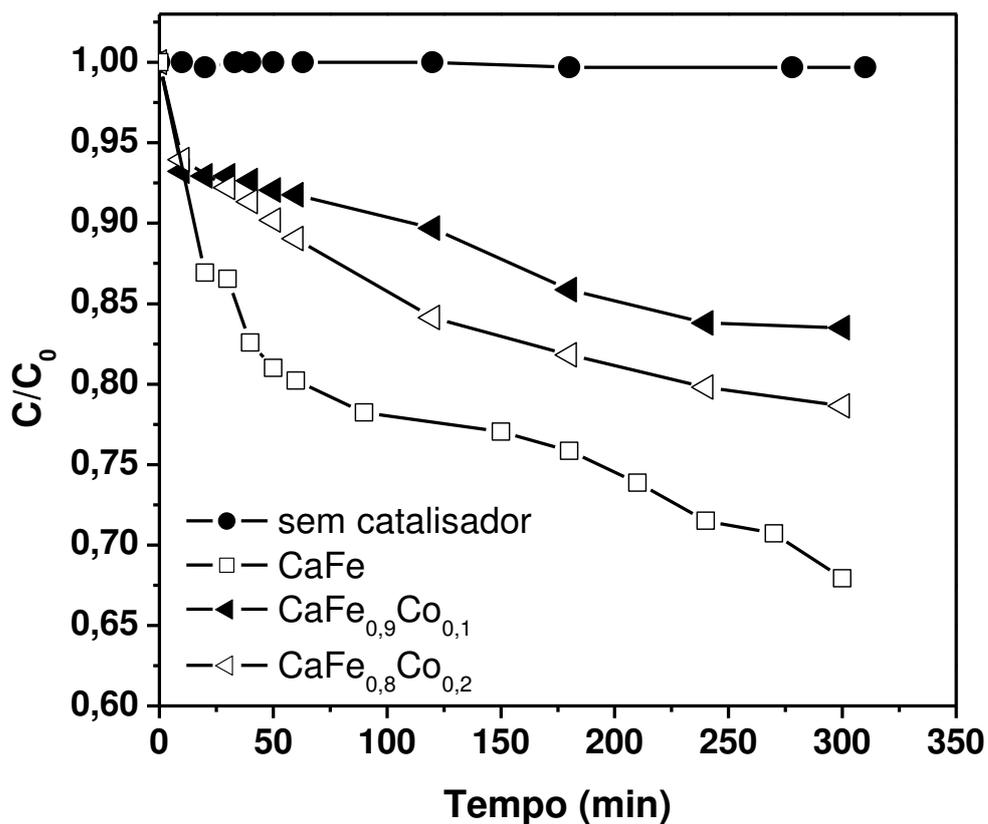
Fonte: Elaborada pelo autor

Portanto, são apresentados aqui resultados relativos ao efeito da substituição parcial do ferro por cobalto sobre a estabilidade da fase em processo fotocatalítico. Para tal, foram sintetizadas amostras de ferrita de cálcio e ferrita de cálcio contendo cobalto. Todas as amostras foram testadas na decomposição fotocatalítica do azul de metileno (AM). Com o objetivo de verificar o efeito do CO₂ sobre o desempenho fotocatalítico e estabilidade da fase Ca₂Fe₂O₅, a amostra de melhor desempenho na primeira etapa foi submetida a testes fotocatalíticos variando-se o gás utilizado no borbulhamento (ar, N₂ e CO₂).

Os dados apresentados na FIGURA 26 mostram que a adição de Co possui efeito negativo sobre o desempenho catalítico, o qual foi mais pronunciado com a adição de uma pequena quantidade de Co (CaFe_{0,9}Co_{0,1}). É interessante lembrar que os resultados observados na DRX sugerem a incorporação de Co na fase de ferrita de cálcio na amostra CaFe_{0,9}Co_{0,1}.

Portanto, a FIGURA 26 sugere que a incorporação de Co diminui a estabilidade da fase, resultando no inferior desempenho fotocatalítico.

Figura 26 — Degradação fotocatalítica de azul de metileno promovido pelas diferentes amostras sob fluxo (borbulhamento) de ar 20 cm³/min.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os diâmetros de poros maiores nas amostras CaFe_{0,9}Co_{0,1} e CaFe_{0,8}Co_{0,2}, resultados obtidos por adsorção de N₂, também deve ser considerados, visto que a ação química pode ser facilitada. Se ocorrer uma alteração química na superfície da amostra, a interação do substrato (adsorção) é afetada. Esta mudança química foi mencionada por Yang *et al.* [35], sendo observada a formação da fase de CaCO₃.

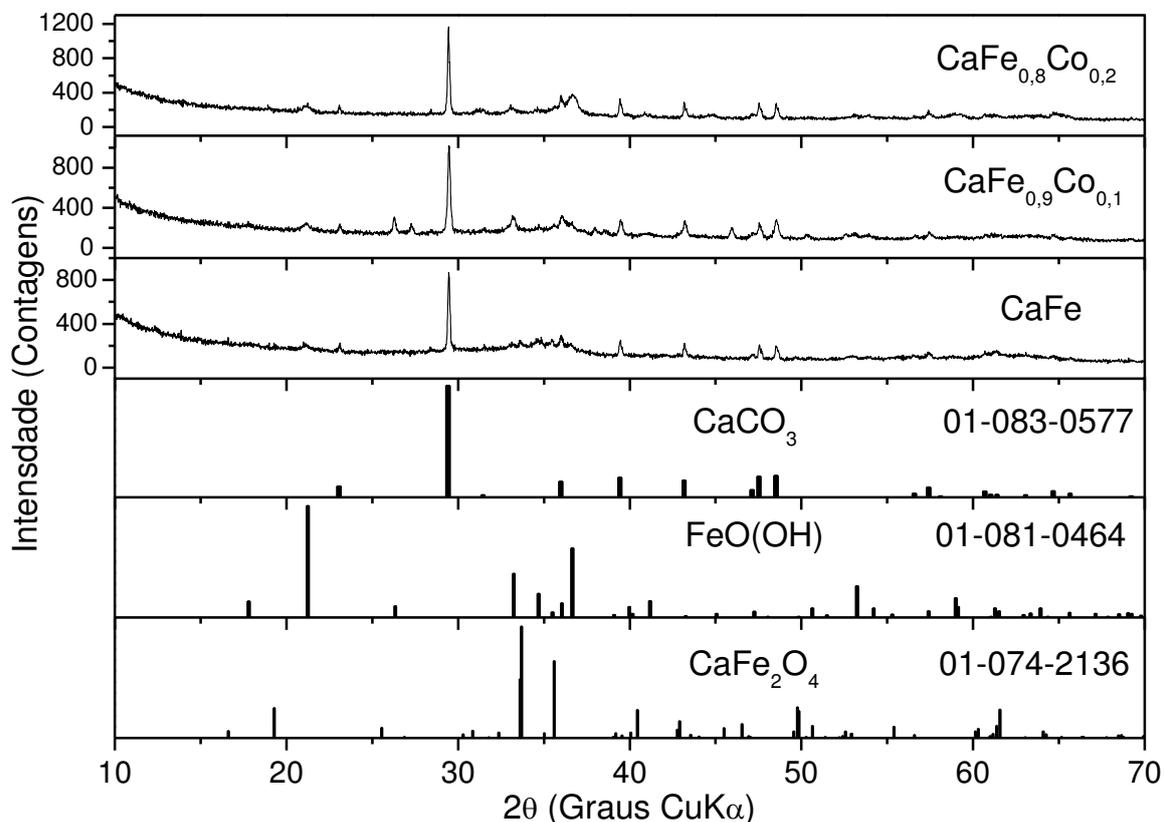
Em contraste com trabalho anterior [35], os dados aqui apresentados não mostram a presença da fase Ca₂Fe₂O₅ após o teste catalítico. Portanto, sugere-se que a fase Ca₂Fe₂O₅

interage facilmente com dióxido de carbono na presença de água para produzir CaCO_3 e FeO(OH) . A interação entre CO_2 e ferrita de cálcio pode ocorrer de tal modo que afeta o desempenho fotocatalítico. Deve ser destacado que os dados apresentados na FIGURA 26 foram obtidos a partir do teste realizado utilizando fluxo de ar atmosférico, o qual contém baixa concentração de CO_2 . Portanto, para verificar o efeito do CO_2 sobre o desempenho fotocatalítico e estabilidade de fase, a amostra CaFe foi submetida a teste fotocatalítico sob fluxo de N_2 (borbulhando) e também sob o fluxo de CO_2 (borbulhando).

É interessante notar a diminuição acentuada da relação C/C_0 no início do processo de irradiação (10 a 20 min), o que é mais significativo para a amostra CaFe; após a íngreme degradação inicial do AM esta torna-se moderada para todas as amostras. Comportamento semelhante foi descrito por Yogi *et. al.* [153], que atribuiu à formação do leuco azul de metileno (LAM), uma forma reduzida do AM. O LAM seria formado devido à reação do elétron foto excitado na banda de condução com o AM. No entanto, nossos dados não apontam para a formação de LAM em solução.

O procedimento experimental usado neste trabalho, aplicação em sistema aquoso com um fluxo de ar atmosférico (borbulhando) durante o ensaio catalítico, pode favorecer a interação entre o CO_2 e o óxido de cálcio a partir do catalisador. Esta interação pode resultar na mudança de fase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ com formação de CaCO_3 . Para verificar esta mudança de fase, as amostras foram submetidas à DRX após o processo catalítico. Os difratogramas são apresentados na FIGURA 27 e alguns dados de DRX estão resumidos na TABELA 13. Não foi observada a fase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ em nenhuma das amostras após o teste fotocatalítico, porém o CaCO_3 foi identificado como a principal fase em todas as amostras.

Figura 27 — Difratoograma das amostras (CaFe , $\text{CaFe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}$, $\text{CaFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}$) após o processo fotocatalítico conduzido sob fluxo de ar.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Apesar das semelhanças entre os difratogramas, os resultados apresentados na TABELA 13 destacam que a adição de Co afeta a fase final formada. Enquanto a amostra CaFe apresenta as fases CaCO_3 (calcita), FeO(OH) e CaFe_2O_4 , a amostra $\text{CaCo}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}$ apresentou a formação de uma segunda fase de carbonato de cálcio com estrutura de aragonita. A amostra $\text{CaCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}$ apresentou também a fase cristalina do óxido de cobalto, a qual foi detectada mesmo antes do teste fotocatalítico.

Tabela 13 — Dados de DRX para as amostras após teste fotocatalítico sob fluxo e ar, obtidos por refinamento de estrutura e calculados pelo método RIETVELD.

Amostra	Fase cristalina	Grupo espacial	Mol (%)	C* (nm)
CaFe	CaCO ₃	R-3c	80	96(12)
	FeO(OH)	Pbnm	12	87(11)
	CaFe ₂ O ₄	Pbnm	8	
CaFe_{0,9}Co_{0,1}	CaCO ₃	R-3c	44	45(8)
	CaCO ₃	Pmcn	39	46(14)
	FeO(OH)	Pbnm	16	124(43)
CaFe_{0,8}Co_{0,2}	CaCO ₃	R-3c	75	104(14)
	Co ₃ O ₄	Fd-3m	2	9(1)
	FeO(OH)	Pbnm	23	18(2)

C* Diâmetro médio de cristalito calculado usando a equação de Scherrer [118].

Fonte: elaborada pelo autor.

A intensidade inferior dos picos de difração das amostras após o processo catalítico (FIGURA 27) em relação às amostras anteriores aos testes catalíticos (ver APENDICE 1) é notável. O pico de reflexão em $2\theta = 29,5^\circ$ é característico da fase cristalina de CaCO₃ com grupo espacial R3-c. Ao comparar com os padrões adicionados na FIGURA 27, os resultados de DRX sugerem que CaCO₃ é a fase principal, o que indica que o ferro se encontra majoritariamente como material amorfo.

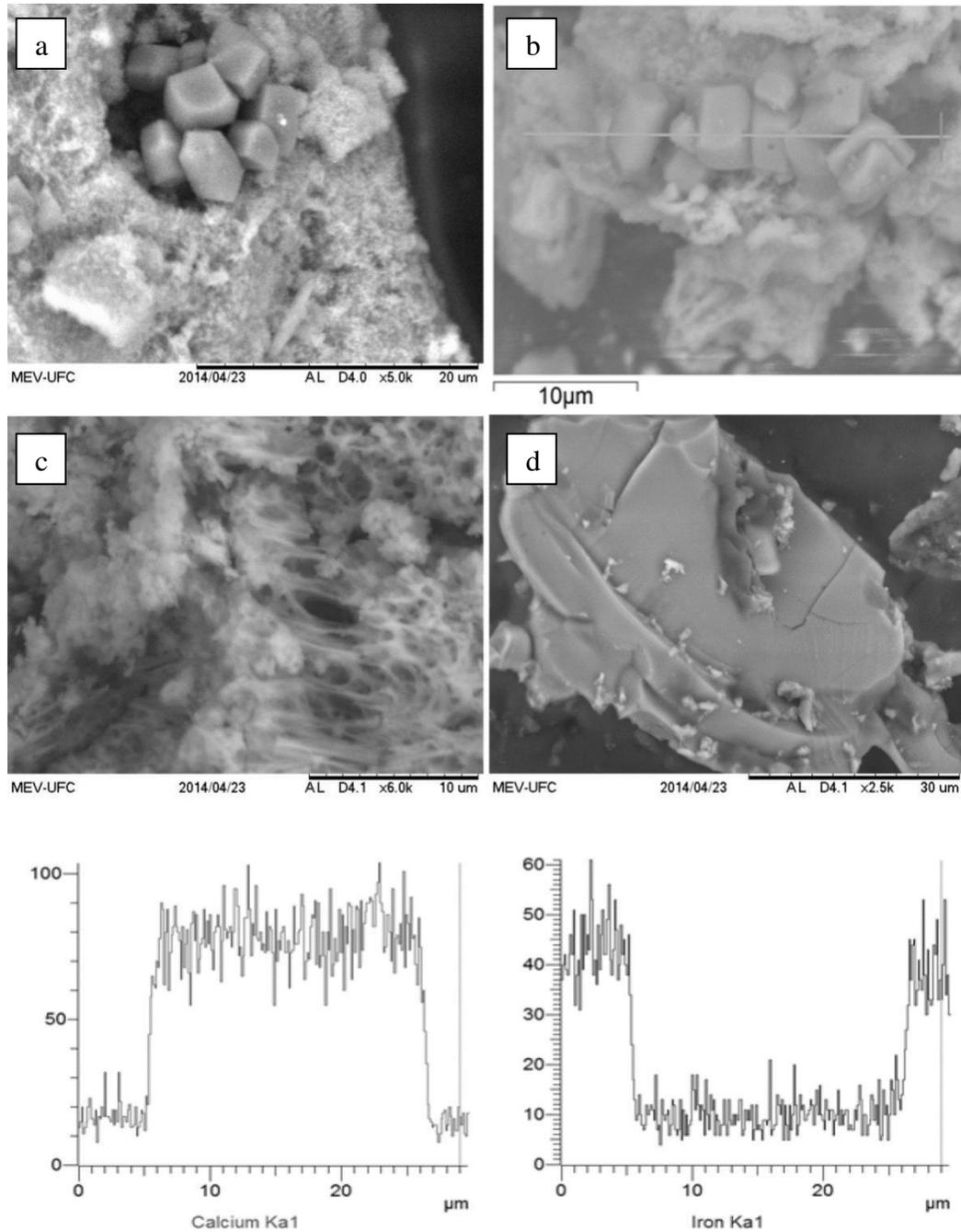
Após o teste catalítico, as amostras também foram submetidas à microscopia eletrônica de varredura (MEV) para observar possíveis alterações morfológicas. Os resultados apresentados nas FIGURAS 28a e 28b mostram aglomerados facetados na amostra CaFe. Para verificar a composição dessas estruturas, foi realizada espectroscopia de energia dispersiva (EDS) da superfície da amostra, com monitoramento dos teores de Ca e Fe, conforme a linha indicada na FIGURA 28b.

As FIGURAS 28e e 28f mostram as composições relativas de Ca e Fe, respectivamente, ao longo da linha indicada na FIGURA 28b. O teor de Fe nas partículas facetadas da amostra CaFe é extremamente pequeno, enquanto a porcentagem de Ca é elevada. Os aglomerados facetados são compostos essencialmente de Ca, e com base nos resultados de EDS é possível confirmar que as partículas são CaCO₃, conforme presença

mostrada por XRD (FIGURA 27 e TABELA 13). A porção granular em torno dos cristais tem um elevado teor de Fe, o que é provavelmente devido a hidróxido de ferro e/ou óxido de ferro a partir da fração amorfa.

A imagens das FIGURAS 28c e 28d apresentam a aparência morfológica das amostras $\text{CaFe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}$ e $\text{CaFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}$, respectivamente. Porém, as porções digitalizadas não mostram a mesma estrutura geométrica como a amostra CaFe. A amostra $\text{CaFe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}$ apresenta aspecto esponjoso, enquanto a amostra $\text{CaFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}$ exhibe elevada aglomeração, o que impede a distinção de estruturas específicas na porção analisada. Resumidamente, as amostras $\text{CaFe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}$ e $\text{CaFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}$ apresentam estruturas pouco organizadas.

Figura 28 — Microscopia Eletrônica de varredura das amostras após o teste fotocatalítico. (a) CaFe, (b) CaFe com linha de varredura de EDS, (c) CaFe_{0,9}Co_{0,1}, (d) CaFe_{0,8}Co_{0,2}, (e) fração de Ca, e (f) fração de Fe.



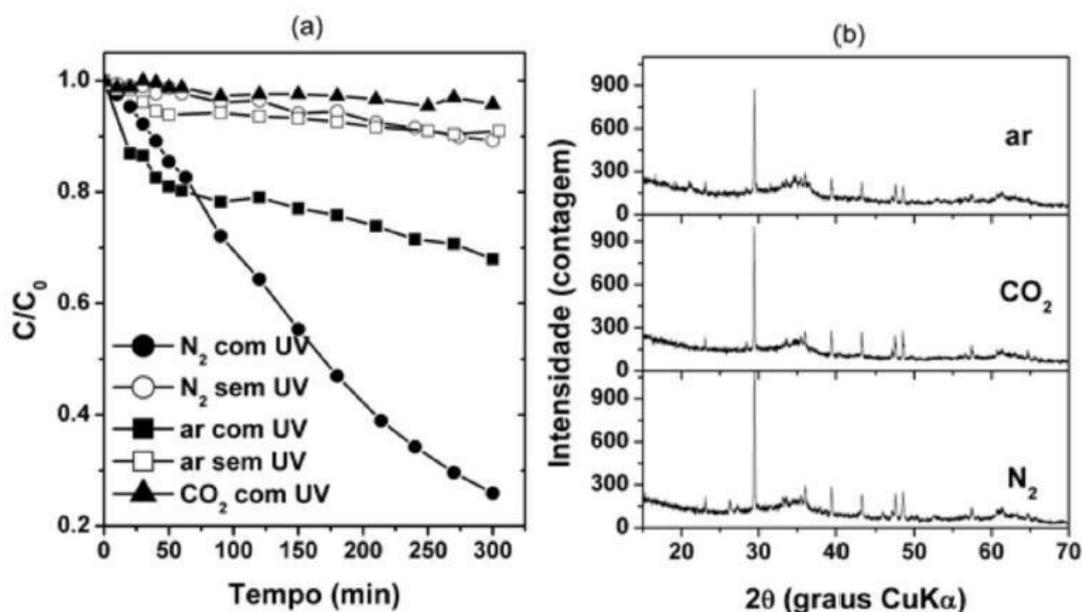
Fonte: Elaborada pelo autor.

Em contraste com trabalho anterior [35], os dados aqui apresentados não mostram a presença da fase Ca₂Fe₂O₅ após o teste catalítico. Portanto, sugere-se que a fase Ca₂Fe₂O₅ interage facilmente com dióxido de carbono na presença de água para produzir CaCO₃ e

FeO(OH). A interação entre CO₂ e ferrita de cálcio pode ocorrer de tal modo que afeta o desempenho fotocatalítico.

Deve ser destacado que os dados apresentados na FIGURA 29 foram obtidos a partir do teste realizado utilizando fluxo de ar atmosférico, o qual contém baixa concentração de CO₂. Portanto, para verificar o efeito do CO₂ sobre o desempenho fotocatalítico e estabilidade de fase, a amostra CaFe foi submetida a teste fotocatalítico sob fluxo de N₂ (borbulhando) e também sob o fluxo de CO₂ (borbulhando). Os resultados destes testes são apresentados na FIGURA 29, e para fins de comparação, os dados do teste sob fluxo de ar são novamente apresentados.

Figura 29 — Degradação do AM obtida com a amostra CaFe (a), e difratogramas da amostra CaFe após o processo fotocatalítico, (b). Testes conduzidos sob borbulhamento de diferentes gases, fluxo= 20 mL/min. e amostra calcinada a 700°C.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tanto sob borbulhamento do gás N₂ ou do gás CO₂, não é observada a diminuição acentuada da razão C/C₀ nos primeiros 10 minutos de irradiação, descartando-se assim a possível formação de LAM. Geralmente, acredita-se que a oxidação fotocatalítica de compostos orgânicos envolve a produção de radicais, tais como hidroxila (OH•) e superóxido (O₂^{-•}) [153]. Em outras palavras, o processo é iniciado quando um fóton com energia suficiente interage com o sólido (catalisador) e promove um elétron da banda de valência para

a banda de condução, gerando um par elétron / buraco (e^- / h^+). O par e^- / h^+ pode recombinar ou reagir com substâncias, isto é, um doador de elétron (OH) ou aceitador (O_2), adsorvido na sua superfície. Os produtos destas reações são os radicais $\text{OH}\cdot$ e $\text{O}_2^{\cdot-}$, que são capazes de oxidar compostos orgânicos; adicionalmente, o par elétron/lacuna fotogerado também pode reagir diretamente com o composto orgânico adsorvido na superfície do catalisador [154].

Portanto, considerando a presença ou ausência de oxigênio (O_2) disperso no meio reacional, se o catalisador em estudo produzir radicais superóxido, possivelmente a taxa de degradação do AM seria superior sob borbulhamento de ar atmosférico. No entanto, a FIGURA 29a mostra inferior taxa de degradação do AM no teste realizado sob fluxo de ar, se comparado com o ensaio realizado sob fluxo de N_2 . Portanto, se o par elétron / buraco (e^- / h^+) é formado no material aplicado, os resultados sugerem que a degradação do AM é promovida principalmente pelo radical $\text{OH}\cdot$ e/ou por reação direta entre o AM e o par elétron/buraco fotogerado [154].

Curiosamente, quando o gás CO_2 é borbulhado na solução, em substituição ao ar ou N_2 , a degradação do AM atinge uma fração inferior à obtida quando o teste foi realizado sob borbulhamento de ar ou N_2 , mesmo sem irradiação UV. Portanto, o efeito do CO_2 é claro e significativo. Após o teste catalítico sob irradiação UV, as amostras foram submetidas à DRX para verificar se o efeito do CO_2 exerce influência sobre a fase final obtida. Os resultados apresentados na FIGURA 29b mostram que CaCO_3 (calcita) é a fase principal em todas as amostras. Os difratogramas indicam a presença da fase CaFe_2O_4 ; no entanto, em baixa fração.

Os resultados apresentados nas FIGURAS 29a e 29b 7a e 7b mostram que, independente da degradação do AM, a estrutura da fase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ é completamente destruída em meio aquoso e na presença de CO_2 . Considerando-se as fases detectadas após o processo catalítico e tendo em mente que uma fração da amostra é amorfa, os resultados sugerem a seguinte reação:

Equação 14:



Os resultados do processo fotocatalítico aqui apresentado sugerem que o CO_2 é fornecido de diferentes maneiras para a reação acima. Sob fluxo de N_2 , o CO_2 é fornecido pela degradação do AM. Sob fluxo de ar, o CO_2 é fornecido pela degradação do AM, mas

também por estar presente na mistura gasosa. Quando sob borbulhamento do gás CO₂ puro, possivelmente ocorre elevada solubilização do CO₂ na solução aquosa, e este excesso de CO₂ no meio facilita a reação entre o CO₂ e o sólido.

Portanto, a atividade fotocatalítica da fase Ca₂Fe₂O₅ é significativamente afetada pela presença de CO₂, o que é uma consequência da instabilidade da fase, a qual pode ser devida às vacâncias de oxigênio da rede cristalina. É importante salientar que, durante o tempo de adsorção no escuro antes do ensaio catalítico, os gases foram borbulhados através das soluções de amostra. Adicionalmente, para os testes conduzidos na ausência de irradiação UV, as conversões de AM apresentaram valores similares para os diferentes gases, tal como mostrado na FIGURA 29a.

Com base no presente estudo, não estão disponibilizados dados suficientes para suportar a proposta de um mecanismo para o processo. No entanto, os dados apresentados sugerem a ocorrência de reação entre o sólido e o composto orgânico em solução aquosa, a qual é promovida pela irradiação UV. Porém, tal reação química leva à destruição da fase Ca₂Fe₂O₅. A adição de CO₂ revela a instabilidade da fase Ca₂Fe₂O₅ no meio aquoso, por meio da reação entre Ca₂Fe₂O₅ e CO₂, que pode ser facilitada pelas vacâncias de oxigênio na rede cristalina, visto ser esta uma propriedade do material que tem incentivado estudos relativos a sua atividade catalítica [16,99].

CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com a pesquisa científica desenvolvida no doutorado em Físico-Química e que foi apresentada neste trabalho, destaca-se o alcance da formação e detalhamento do conhecimento acerca da estabilidade da fase ferrita de cálcio nos processos de desidrogenação oxidativa de etilbenzeno, com o uso de gás carbônico e na reação de fotocatalise heterogênea.

Em ambos os processos estudados a estabilidade do $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ é um ponto importante no que diz respeito a eficácia dos processos e formação dos produtos. As modificações estruturais desse material foram acompanhadas antes e após as reações por difração de Raio X, mostrando as alterações que ocorreram e foram correlacionadas com eventos observados durante as reações e demais caracterizações, como RTP e DTP.

Na degradação fotocatalítica, a destruição da fase cristalina representa um evento responsável pela diminuição da atuação na degradação. Seguida da formação de carbonato de cálcio que surge como um subproduto não só da reação, mas representa a ineficiência da reação.

A deposição de coque observada com a desidrogenação na ausência de CO_2 , surpreendeu pela sua extensão e foi estudada e analisada, vindo a revelar a formação de um material com propriedades promissoras e de interesse na pesquisa científica, pelas suas características, como resistência térmica e química. O grafite caracterizado como o coque depositado é apontado como um material de importância tecnológica e que permite gerar a perspectiva de pesquisa futura para explorar suas aplicações, seja na reação de desidrogenação de etilbenzeno como material suporte ou ativo.

A importância dessas estruturas mencionadas, surgem no contexto da pesquisa físico-química e de materiais como contemporânea e avançada na formação e acúmulo de conhecimento tecnológico básico para o desenvolvimento de novos produtos e economia de recursos.

REFERÊNCIAS

- [1] B.E.S. Newman, Heats of Solution of Solid Solutions of Hexacalcium, *J. Res.* 38 (1947) 661–664.
- [2] C. Mintrale, Mise en évidence de CaFe_4O_6 et détermination des structures cristallines des ferrites de calcium $\text{CaFe}_{2+n}\text{O}_{4+n}$ ($n=1,2,3$): nouvel exemple d'intercroissance, *J. Solid State Chem.* 35 (1980) 112–119.
- [3] J. Grenier, L. Fourn, P. Hagenmuller, M. Pouchard, L. De Chimie, D. Liberation, et al., Mössbauer resonance studies on the $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ - LaFeO_3 system, *Mater. Res. Bull.* 17 (1982) 55–61.
- [4] J.C. Waerenborgh, E.V. Tsipis, J.E. Auckett, C.D. Ling, V.V. Kharton, Magnetic structure of $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ brownmillerite by single-crystal Mössbauer spectroscopy, *J. Solid State Chem.* 205 (2013) 5–9. doi:10.1016/j.jssc.2013.06.030.
- [5] F. Ramezanipour, J.E. Greedan, A.P. Grosvenor, J.F. Britten, L.M.D. Cranswick, V.O. Garlea, Intralayer Cation Ordering in a Brownmillerite Superstructure: Synthesis, Crystal, and Magnetic Structures of $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$, *Chem. Mater.* 22 (2010) 6008–6020. doi:10.1021/cm1023025.
- [6] D. Hirabayashi, Y. Sakai, T. Yoshikawa, K. Mochizuki, Y. Kojima, K. Suzuki, et al., Mössbauer characterization of calcium–ferrite oxides prepared by calcining Fe_2O_3 and CaO , *Hyperfine Interact.* 167 (2006) 809–813. doi:10.1007/s10751-006-9362-x.
- [7] J.-W. Jeon, S.-M. Jung, Y. Sasaki, Formation of calcium ferrites under controlled oxygen potentials at 1273 K, *ISIJ Int.* 50 (2010) 1064–1070. doi:10.2355/isijinternational.50.1064.
- [8] N.L. Ross, R.J. Angel, F. Seifert, Compressibility of brownmillerite ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$): effect of vacancies on the elastic properties of perovskites, *Phys. Earth Planet. Inter.* 129 (2002) 145–151.
- [9] P. Hagenmuller, M. Pouchard, J.C. Grenier, Nonstoichiometry in the perovskite-type oxides: an evolution from the classical Schottky-Wagner model to the recent high temperature superconductors, *Solid State Ionics.* 43 (1990) 7–18.
- [10] L. Khanna, N.K. Verma, PEG/ CaFe_2O_4 nanocomposite: Structural, morphological, magnetic and thermal analyses, *Phys. B Condens. Matter.* 427 (2013) 68–75. doi:10.1016/j.physb.2013.05.040.
- [11] R. Wan, C. Jia, W. Zhang, Preparation and photoelectric properties of p- CaFe_2O_4 /n- WO_3 composites, *J. Alloys Compd.* 544 (2012) 1–5. doi:10.1016/j.jallcom.2012.07.134.

- [12] S. Ida, K. Yamada, T. Matsunaga, H. Hagiwara, Y. Matsumoto, T. Ishihara, Preparation of p-type CaFe_2O_4 photocathodes for producing hydrogen from water, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 17343–17345. doi:10.1021/ja106930f.
- [13] N. Kolev, M.N. Iliev, V.N. Popov, M. Gospodinov, Temperature-dependent polarized Raman spectra of CaFe_2O_4 , *Solid State Commun.* 128 (2003) 153–155. doi:10.1016/S0038-1098(03)00660-4.
- [14] V. Cascos, R. Martinez-Coronado, J.A. Alonso, M.T. Fernandez-Díaz, Structural and electrical characterization of the Co-doped $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ brownmillerite: Evaluation as SOFC -cathode materials, *Int. J. Hydrogen Energy.* 40 (2015) 5456–5468. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.01.067.
- [15] D. Hirabayashi, T. Yoshikawa, K. Mochizuki, K. Suzuki, Y. Sakai, Formation of brownmillerite type calcium ferrite ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) and catalytic properties in propylene combustion, *Catal. Letters.* 110 (2006) 269–274. doi:10.1007/s10562-006-0120-0.
- [16] S. Shin, Y. Hatakeyama, K. Ogawa, K. Shimomura, Catalytic Decomposition of NO over brownmillerite-like compounds, $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ and $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, *Mater. Res. Bull.* 14 (1979) 133–136.
- [17] A. L. Shaula, A. A. Markov, E.N. Naumovich, J.C. Waerenborgh, Y.V. Pivak, V.V. Kharton, Redox behavior and transport properties of brownmillerite $\text{Ca}_2(\text{Fe},\text{M})_2\text{O}_{5\pm\delta}$ (M = Mn, Co), *Solid State Ionics.* 225 (2012) 206–210. doi:10.1016/j.ssi.2011.11.016.
- [18] M. Zötzl, H. Pöllmann, Stability and Properties of Brownmillerites $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Mn}, \text{Fe})_2\text{O}_5$ and Perovskites $\text{Ca}(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O}_{3-x}$ in the System $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ - “ $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ ” - “ $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$,” *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 3491–3497. doi:10.1111/j.1551-2916.2006.01242.x.
- [19] G. Carja, Mg–V–Al mixed oxides with mesoporous properties using layered double hydroxides as precursors: catalytic behavior for the process of ethylbenzene dehydrogenation to styrene under a carbon dioxide flow, *J. Catal.* 218 (2003) 104–110. doi:10.1016/S0021-9517(03)00051-4.
- [20] Y. Harikrishna, V. Pavan, Catalytic functionalities of Pd catalysts supported on spinel MgAl_2O_4 for coupling of ethylbenzene dehydrogenation with nitrobenzene hydrogenation, *Appl. Petrochemical Res.* 5 (2015) 71–80. doi:10.1007/s13203-014-0090-x.
- [21] A. Burri, N. Jiang, K. Yahyaoui, S. Park, Ethylbenzene to styrene over alkali doped TiO_2 - ZrO_2 with CO_2 as soft oxidant, *Appl. Catal. A Gen.* 495 (2015) 192–199. doi:10.1016/j.apcata.2015.02.003.
- [22] F. Cavani, F. Trifirò, Alternative processes for the production of styrene, *Appl. Catal. A, Gen.* 133 (1995) 219–239. doi:10.1016/0926-860X(95)00218-9.
- [23] X.M. Zhu, M. Schön, U. Bartmann, A.C. Van Veen, M. Muhler, The dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over a potassium-promoted iron oxide-based catalyst: a

- transient kinetic study, *Appl. Catal. A Gen.* 266 (2004) 99–108. doi:10.1016/j.apcata.2004.02.002.
- [24] M. Ji, G. Chen, J. Wang, X. Wang, T. Zhang, Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene with CO₂ over iron oxide-based catalysts, *Catal. Today*. 158 (2010) 464–469. doi:10.1016/j.cattod.2010.07.014.
- [25] Y. Ohishi, T. Kawabata, Mg–Fe–Al mixed oxides with mesoporous properties prepared from hydrotalcite as precursors : Catalytic behavior in ethylbenzene dehydrogenation, *Appl. Catal.* 288 (2005) 220–231. doi:10.1016/j.apcata.2005.04.033.
- [26] W. Li, X. Li, J. Feng, Behaviors of V-doped Titanium Mixed Oxides in the Catalytic Dehydrogenation of Ethylbenzene, *Catal. Letters.* (2009) 575–582. doi:10.1007/s10562-009-9971-5.
- [27] H. Fan, J. Feng, X. Li, Y. Guo, W. Li, Ethylbenzene dehydrogenation to styrene with CO₂ over V₂O₅ (001): A periodic density functional theory study Side view, *Chem. Eng. Sci.* 135 (2015) 403–411. doi:10.1016/j.ces.2015.01.068.
- [28] C. Nederlof, G. Talay, F. Kapteijn, M. Makkee, The role of RWGS in the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene in CO₂, *Appl. Catal. A Gen.* 423-424 (2012) 59–68. doi:10.1016/j.apcata.2012.02.019.
- [29] D.R. Burri, K.M. Choi, D.S. Han, J.B. Koo, S.E. Park, CO₂ utilization as an oxidant in the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over MnO₂-ZrO₂ catalysts, *Catal. Today*. 115 (2006) 242–247. doi:10.1016/j.cattod.2006.02.045.
- [30] K. Saito, K. Okuda, N. Ikenaga, T. Miyake, T. Suzuki, Role of Lattice Oxygen of Metal Oxides in the Dehydrogenation of Ethylbenzene under a Carbon Dioxide Atmosphere, *J. Phys. Chem.* 114 (2010) 3845–3854.
- [31] L.J. Berchmans, M. Myndyk, K.L. Da Silva, a. Feldhoff, J. Šubrt, P. Heitjans, et al., A rapid one-step mechanosynthesis and characterization of nanocrystalline CaFe₂O₄ with orthorhombic structure, *J. Alloys Compd.* 500 (2010) 68–73. doi:10.1016/j.jallcom.2010.03.199.
- [32] E. Asenath-Smith, I.N. Lokuhewa, S.T. Mixture, D.D. Edwards, p-Type thermoelectric properties of the oxygen-deficient perovskite Ca₂Fe₂O₅ in the brownmillerite structure, *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 1670–1677. doi:10.1016/j.jssc.2010.05.016.
- [33] A. Shaula, Y. Pivak, J. Waerenborgh, P. Gaczynski, A. Yaremchenko, V. Kharton, Ionic conductivity of brownmillerite-type calcium ferrite under oxidizing conditions, *Solid State Ionics.* 177 (2006) 2923–2930. doi:10.1016/j.ssi.2006.08.030.
- [34] N. Sharma, K.. Shaju, G.. Subba Rao, B.V.. Chowdari, Mixed oxides Ca₂Fe₂O₅ and Ca₂Co₂O₅ as anode materials for Li-ion batteries, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 1035–1043. doi:10.1016/j.electacta.2003.10.014.

- [35] Y. Yang, Z. Cao, Y. Jiang, L. Liu, Y. Sun, Photoinduced structural transformation of SrFeO₃ and Ca₂Fe₂O₅ during photodegradation of methyl orange, *Mater. Sci. Eng. B.* 132 (2006) 311–314. doi:10.1016/j.mseb.2006.03.031.
- [36] D. Hirabayashi, T. Yoshikawa, K. Mochizuki, K. Suzuki, Y. Sakai, Formation of brownmillerite type calcium ferrite (Ca₂Fe₂O₅) and catalytic properties in propylene combustion, *Catal. Letters.* 110 (2006) 269–274. doi:10.1007/s10562-006-0120-0.
- [37] P. Berastegui, S.-G. Eriksson, S. Hull, A neutron diffraction study of the temperature dependence of Ca₂Fe₂O₅, *Mater. Res. Bull.* 34 (1999) 303–314. doi:10.1016/S0025-5408(99)00007-0.
- [38] M.D. Rossell, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, N. Hayashi, T. Terashima, Structure of epitaxial Ca₂Fe₂O₅ films deposited on different perovskite-type substrates Structure of epitaxial Ca₂Fe₂O₅ films deposited on different perovskite-type substrates, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 5145–5152. doi:10.1063/1.1689003.
- [39] S.G. Sanz, L. Mcmillan, J. Mcgregor, J.A. Zeitler, N. Al-yassir, S. Al-khattaf, et al., Catalysis Science & Technology of ethylbenzene : the influence of side-reactions on catalytic performance, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 3782–3797. doi:10.1039/C5CY00457H.
- [40] T. Pinheiro, A. Narcísio, E.R. Leite, R. C. Santos, A. Valentini, Cu, Fe, or Ni doped molybdenum oxide supported on Al₂O₃ for the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene, *Chinese J. Catal.* 36 (2015) 712–720. doi:10.1016/S1872-2067(14)60313-2.
- [41] G. Ketteler, W. Ranke, R. Schl, Potassium-Promoted Iron Oxide Model Catalyst Films for the Dehydrogenation of Ethylbenzene : An Example for Complex Model Systems, *J. Catal.* 111 (2002) 104–111. doi:10.1006/jcat.2002.3785.
- [42] R.J. Balasamy, A. Khurshid, A. a. S. Al-Ali, L. a. Atanda, K. Sagata, M. Asamoto, et al., Ethylbenzene dehydrogenation over binary FeOx–MeOy/Mg(Al)O catalysts derived from hydrotalcites, *Appl. Catal. A Gen.* 390 (2010) 225–234. doi:10.1016/j.apcata.2010.10.017.
- [43] D.R. Burri, K.M. Choi, D.-S. Han, J.-B. Koo, S.-E. Park, CO₂ utilization as an oxidant in the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over MnO₂-ZrO₂ catalysts, *Catal. Today.* 115 (2006) 242–247. doi:10.1016/j.cattod.2006.02.045.
- [44] M. Saito, H. Kimura, N. Mimura, J. Wu, K. Murata, Dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of CO₂ over an alumina-supported iron oxide catalyst, *Appl. Catal. A-General.* 239 (2003) 71–77. doi:10.1016/S0926-860X(02)00376-9.
- [45] C. Nederlof, F. Kapteijn, M. Makkee, Catalysed ethylbenzene dehydrogenation in CO₂ or N₂—Carbon deposits as the active phase, *Appl. Catal. A Gen.* 417-418 (2012) 163–173. doi:10.1016/j.apcata.2011.12.037.

- [46] T. Badstube, H. Papp, R. Dziembaj, P. Kustrowski, Screening of catalysts in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene with carbon dioxide, *Appl. Catal. A Gen.* 204 (2000) 153–165.
- [47] T. Tagawa, T. Hattori, Y. Murakami, Study of the Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene, *J. Catal.* 77 (1982) 66–77.
- [48] J. Hanuza, W. Oganowski, Structure of the active layer and catalytic mechanism of the V_2O_5/MgO catalysts in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene, *J. Mol. Catal.* 29 (1985) 109–143.
- [49] T. Hirano, Active phase in potassium-promoted iron oxide catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene, *Appl. Catal.* 26 (1986) 81–90.
- [50] M. Muhler, M. Wesemann, T. Rayment, A. Dent, R. Schlogl, G. Ertl, The Nature of the Iron Oxide-Based Catalyst for Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene, *J. Catal.* 360 (1990).
- [51] T. Hirano, Roles of potassium in potassium-promoted iron oxide catalyst for dehydrogenation mechanism . Using a method of in situ catalyst deactivation with CO potassium, *Appl. Catal.* 26 (1986) 65–79.
- [52] G.C. Grunewald, R.S. Drago, Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over carbon-based catalysts, *J. Mol. Catal.* 58 (1990) 227–233. doi:10.1016/0304-5102(90)85042-G.
- [53] Y. Sakurai, T. Suzaki, N. Ikenaga, T. Suzuki, Dehydrogenation of ethylbenzene with an activated carbon-supported vanadium catalyst, *Appl. Catal. A Gen.* 192 (2000) 281–288.
- [54] Y. Sakurai, T. Suzaki, K. Nakagawa, N. Ikenaga, H. Aota, T. Suzuki, Dehydrogenation of Ethylbenzene over Vanadium Oxide-Loaded MgO Catalyst : Promoting Effect of Carbon Dioxide, *J. Catal.* 24 (2002) 16–24. doi:10.1006/jcat.2002.3593.
- [55] N. Ikenaga, T. Tsuruda, K. Senma, T. Yamaguchi, Y. Sakurai, T. Suzuki, Dehydrogenation of Ethylbenzene with Carbon Dioxide Using Activated Carbon-Supported Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 1228–1234.
- [56] R. Watanabe, Y. Saito, C. Fukuhara, Journal of Molecular Catalysis A : Chemical Enhancement of ethylbenzene dehydrogenation of perovskite-type $BaZrO_3$ catalyst by a small amount of Fe substitution in the B-site, *J. Mol. Catal. A Chem.* 404-405 (2015) 57–64. doi:10.1016/j.molcata.2015.04.010.
- [57] N. Mimura, M. Saito, Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over Fe_2O_3/Al_2O_3 catalysts in the presence of carbon dioxide, *Catal. Today.* 55 (2000) 173–178. doi:10.1016/S0920-5861(99)00236-9.
- [58] D.-Y. Hong, V.P. Vislovskiy, Y.K. Hwang, S.H. Jhung, J.-S. Chang, Dehydrogenation of ethylbenzene with carbon dioxide over MgO-modified Al_2O_3 -supported V–Sb oxide catalysts, *Catal. Today.* 131 (2008) 140–145. doi:10.1016/j.cattod.2007.10.020.

- [59] J.-S. Chang, D.-Y. Hong, V.P. Vislovskiy, S.-E. Park, An Overview on the Dehydrogenation of Alkylbenzenes with Carbon Dioxide over Supported Vanadium–Antimony Oxide Catalysts, *Catal. Surv. from Asia*. 11 (2007) 59–69. doi:10.1007/s10563-007-9021-5.
- [60] J. Wang, Z. Wei, Y. Gong, S. Wang, D. Su, C. Han, et al., Ni-promoted synthesis of graphitic carbon nanotubes from in situ produced graphitic carbon for dehydrogenation of ethylbenzene, *Chem. Commun.* 51 (2015) 12859–12862. doi:10.1039/C5CC02593A.
- [61] G. Wen, J. Diao, S. Wu, W. Yang, R. Schlo, D.S. Su, Acid Properties of Nanocarbons and Their Application in Oxidative Dehydrogenation, *ACS Catal.* 5 (2015) 3600–3608. doi:10.1021/acscatal.5b00307.
- [62] J. Diao, Z. Feng, M. Hilgart, T. Wolker, D.S. Su, B.J.M. Etzold, Mesoporous and Graphitic Carbide-Derived Carbons as Selective and Stable Catalysts for the Dehydrogenation Reaction, *Chem. Mater.* 27 (2015) 5719–5725. doi:10.1021/acs.chemmater.5b02262.
- [63] J.J. Delgado, X. Chen, J.P. Tessonnier, M.E. Schuster, E. Del Rio, R. Schlögl, et al., Influence of the microstructure of carbon nanotubes on the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene, *Catal. Today*. 150 (2010) 49–54. doi:10.1016/j.cattod.2009.07.103.
- [64] J.M. Orfao, L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene on activated carbon fibers, *Carbon N. Y.* 40 (2002) 2393–2401.
- [65] N. Xiao, Y. Zhou, Z. Ling, Z. Zhao, J. Qiu, Carbon foams made of in situ produced carbon nanocapsules and the use as a catalyst for oxidative dehydrogenation of ethylbenzene, *Carbon N. Y.* 60 (2013) 514–522. doi:10.1016/j.carbon.2013.04.081.
- [66] M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, P. Serp, P. Kalck, Y. Kihn, Catalytic activity of carbon nanotubes in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene, *Carbon N. Y.* 42 (2004) 2807–2813. doi:10.1016/j.carbon.2004.06.025.
- [67] A. Malaika, M. Kozłowski, Modification of activated carbon with different agents and catalytic performance of products obtained in the process of ethylbenzene dehydrogenation coupled with nitrobenzene hydrogenation, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 1348–1355. doi:10.1016/j.cej.2011.05.046.
- [68] J. Zhang, D.S. Su, R. Blume, R. Schlögl, R. Wang, X. Yang, et al., Surface chemistry and catalytic reactivity of a nanodiamond in the steam-free dehydrogenation of ethylbenzene, *Angew. Chemie Int. Ed.* 49 (2010) 8640–8644. doi:10.1002/anie.201002869.
- [69] H. Ba, Y. Liu, X. Mu, W. Doh, J. Nhut, P. Granger, et al., Macroscopic nanodiamonds/SiC composite as metal-free catalysts for steam-free dehydrogenation of ethylbenzene to styrene, *Applied Catal. A, Gen.* 499 (2015) 217–226. doi:10.1016/j.apcata.2015.04.022.

- [70] S.G. Sanz, L. Mcmillan, M. Mediero-munoyerro, P. a Midgley, N. Al-, J. Mcgregor, et al., The nature and role of carbonaceous overlayers in ethylbenzene dehydrogenation over alumina supported catalysts, 181 (2010).
- [71] Z. Zhao, Y. Dai, G. Ge, G. Wang, Explosive Decomposition of a Melamine – Cyanuric Acid Supramolecular Assembly for Fabricating Defect-Rich Nitrogen- Doped Carbon Nanotubes with Significantly Promoted Catalysis, *J. Chem. Eur.* 21 (2015) 8004–8009. doi:10.1002/chem.201500316.
- [72] D. Chen, A. Holmen, Z. Sui, X. Zhou, Carbon mediated catalysis: A review on oxidative dehydrogenation, *Chinese J. Catal.* 35 (2014) 824–841. doi:10.1016/S1872-2067(14)60120-0.
- [73] J. Diao, H. Liu, Z. Feng, Y. Zhang, T. Chen, C. Miao, et al., Higly dispersed nanodiamonds supported on few-layer graphene as robust metal-free catalysts for ethylbenzene dehydrogenation reaction, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 4950–4953. doi:10.1039/C5CY01213A.
- [74] J. Diao, H. Liu, J. Wang, Z. Feng, T. Chen, Porous graphene-based material as an efficient metal free catalyst for the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene, *Chem. Commun.* 51 (2015) 3423–3425. doi:10.1039/C4CC08683J.
- [75] C. Kuo, C. Lin, P.A. Hong, Photocatalytic mineralization of codeine by UV-A/TiO₂ — Kinetics , intermediates , and pathways, *J. Hazard. Mater.* 301 (2016) 137–144. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.08.030.
- [76] X. Zhong, M. Jin, H. Dong, L. Liu, L. Wang, H. Yu, et al., Journal of Solid State Chemistry TiO₂ nanobelts with a uniform coating of g-C₃N₄ as a highly effective heterostructure for enhanced photocatalytic activities, *J. Solid State Chem.* 220 (2014) 54–59. doi:10.1016/j.jssc.2014.08.016.
- [77] S.-J. Liao, T. Chen, C.-X. Miao, W.-M. Yang, Z.-K. Xie, Q.-L. Chen, Effect of TiO₂ on the structure and catalytic behavior of iron–potassium oxide catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene to styrene, *Catal. Commun.* 9 (2008) 1817–1821. doi:10.1016/j.catcom.2008.02.009.
- [78] J.C. Bear, V. Gomez, N.S. Kefallinos, J.D. Mcgettrick, A.R. Barron, C.W. Dunnill, Anatase / rutile bi-phasic titanium dioxide nanoparticles for photocatalytic applications enhanced by nitrogen doping and platinum, *J. Colloid Interface Sci.* 460 (2015) 29–35. doi:10.1016/j.jcis.2015.08.027.
- [79] X. Hou, H. Ma, F. Liu, J. Deng, Y. Ai, X. Zhao, et al., Synthesis of Ag ion-implanted TiO₂ thin films for antibacterial application and photocatalytic performance, *J. Hazard. Mater.* 299 (2015) 59–66. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.05.014.
- [80] A. Lannoy, N. Kania, R. Bleta, S. Fourmentin, C. Machut-binkowski, E. Monflier, et al., Photocatalysis of Volatile Organic Compounds in water: Towards a deeper understanding of the role of cyclodextrins in the photodegradation of toluene over titanium dioxide, *J. Colloid Interface Sci.* 461 (2016) 317–325. doi:10.1016/j.jcis.2015.09.022.

- [81] N.M. Julkapli, S. Bagheri, S. Bee, A. Hamid, Recent Advances in Heterogeneous Photocatalytic Decolorization of Synthetic Dyes, *Sci. World J.* 2014 (2014) 25.
- [82] C. Xie, Q. Yang, Z. Xu, Y. Du, Journal of Molecular Catalysis A : Chemical Effect of calcination temperature on the physicochemical properties of highly active sulfated titania photocatalysts, *J. Mol. Catal. A Chem.* 381 (2014) 107–113. doi:10.1016/j.molcata.2013.10.015.
- [83] T. Zhou, S. Tan, Y. Guo, L. Ma, M. Gan, H. Wang, et al., A laminated spherical composite assembled by alternating polyaniline and titania nanosheets with enhanced visible-light photocatalytic activity, *J. Alloys Compd.* 652 (2015) 358–363. doi:10.1016/j.jallcom.2015.07.279.
- [84] S. Khan, J. Kim, A. Sotto, B. Van Der Bruggen, Journal of Industrial and Engineering Chemistry Humic acid fouling in a submerged photocatalytic membrane reactor with binary $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ particles, *J. Ind. Eng. Chem.* 21 (2015) 779–786. doi:10.1016/j.jiec.2014.04.012.
- [85] V. Brunel, M. Scarpato, L. Felipe, S. Oliveira, A. Michael, Effect of firing temperature on the photocatalytic activity of anatase ceramic glazes, *Powder Technol.* 276 (2015) 60–65. doi:10.1016/j.powtec.2015.01.076.
- [86] Z.C. Kadirova, M. Hojamberdiev, K. Katsumata, Photodegradation of gaseous acetaldehyde and methylene blue in aqueous solution with titanium dioxide-loaded activated carbon fiber polymer materials and aquatic plant ecotoxicity tests, *Environmental Sci. Pollut. Res.* 21 (2014) 4309–4319. doi:10.1007/s11356-013-2405-3.
- [87] V. Nguyen, W. Li, V. Pham, L. Wang, P. Sheng, Q. Cai, et al., A CdS/ZnSe/TiO_2 nanotube array and its visible light photocatalytic activities, *J. Colloid Interface Sci.* 462 (2016) 389–396. doi:10.1016/j.jcis.2015.10.005.
- [88] M. Miyauchi, Y. Nukui, D. Atarashi, E. Sakai, Selective Growth of n - Type Nanoparticles on p - Type Semiconductors for Z - Scheme Photocatalysis, *Appl. Mater. Interfaces.* 5 (2013) 9770–9776.
- [89] Z. Zhang, W. Wang, Solution combustion synthesis of CaFe_2O_4 nanocrystal as a magnetically separable photocatalyst, *Mater. Lett.* 133 (2014) 212–215. doi:10.1016/j.matlet.2014.07.050.
- [90] M.N.Z.A.K.B. Chandrasekhar, Photocatalytic activity of nanocrystalline ZnO , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, *Appl. Nanosci.* 5 (2015) 961–968. doi:10.1007/s13204-014-0395-1.
- [91] S.D. Jadhav, P.P. Hankare, R.P. Patil, R. Sasikala, Effect of sintering on photocatalytic degradation of methyl orange using zinc ferrite, *Mater. Lett.* 65 (2011) 371–373. doi:10.1016/j.matlet.2010.10.004.
- [92] X. Xu, S. Li, X. Wang, Y. Ma, X. Wang, K. Gao, Fabrication and characterization of $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ nanofibers photocatalyst by sol-gel assisted electrospinning at low-temperature, *Mater. Lett.* 143 (2015) 75–79. doi:10.1016/j.matlet.2014.12.065.

- [93] K. Vignesh, A. Suganthi, B. Min, M. Kang, Photocatalytic activity of magnetically recoverable solar light irradiation, *J. Mol. Catal. A Chem.* 395 (2014) 373–383. doi:10.1016/j.molcata.2014.08.040.
- [94] Y.J. Zhang, L.C. Liu, Y. Xu, Y.C. Wang, D.L. Xu, A new alkali-activated steel slag-based cementitious material for photocatalytic degradation of organic pollutant from waste water, *J. Hazard. Mater.* 209-210 (2012) 146–150. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.01.001.
- [95] Y. Matsumoto, J. Hombo, Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide on p-Type CaFe_2O_4 Powder, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 2950–2951.
- [96] Y. Matsumoto, Energy Positions of Oxide Semiconductors and Photocatalysis, *J. Solid State Chem.* 126 (1996) 227–234.
- [97] H.G. Kim, P.H. Borse, S. Jang, D. Jeong, O. Jung, Y. Jae, et al., Fabrication of $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{MgFe}_2\text{O}_4$ bulk heterojunction for enhanced visible light photocatalysis, *Chem. Commun.* (2009) 5889–5891. doi:10.1039/b911805e.
- [98] S. Boumaza, A. Boudjemaa, A. Bouguelia, R. Bouarab, M. Trari, Visible light induced hydrogen evolution on new hetero-system $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SrTiO}_3$, *Appl. Energy.* 87 (2010) 2230–2236. doi:10.1016/j.apenergy.2009.12.016.
- [99] L.A. Isupova, S. V Tsybulya, G.N. Kryukova, A.A. Budneva, E.A. Paukshtis, Mechanochemical Synthesis and Catalytic Properties of the Calcium Ferrite $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, *Kinet. Catal.* 43 (2002) 122–128.
- [100] L. a. Isupova, G.M. Alikina, S. V. Tsybulya, A.N. Salanov, N.N. Boldyreva, E.S. Rusina, et al., Honeycomb-supported perovskite catalysts for high-temperature processes, *Catal. Today.* 75 (2002) 305–315. doi:10.1016/S0920-5861(02)00083-4.
- [101] Q. Li, L. Sun, L. Huo, H. Zhao, J.-C. Grenier, Electrode properties of Co-doped $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ as new cathode materials for intermediate-temperature SOFCs, *Int. J. Hydrogen Energy.* 35 (2010) 9151–9157. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.06.048.
- [102] H. Krüger, V. Kahlenberg, V. Petříček, F. Phillipp, W. Wertl, High-temperature structural phase transition in studied by in-situ X-ray diffraction and transmission electron microscopy, *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 1515–1523. doi:10.1016/j.jssc.2009.03.027.
- [103] S. Ida, K. Yamada, M. Matsuka, H. Hagiwara, T. Ishihara, Electrochimica Acta Photoelectrochemical hydrogen production from water using p-type and n-type oxide semiconductor electrodes, *Electrochim. Acta.* 82 (2012) 397–401. doi:10.1016/j.electacta.2012.03.174.
- [104] R. Pochamoni, A. Narani, M. Varkolu, M.D. Gudimella, S.S.A.I.P. Potharaju, D.R. Burri, et al., Studies on ethylbenzene dehydrogenation with CO_2 as soft oxidant over $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{COK-12}$ catalysts, *J. Chem. Sci.* 127 (2015) 701–709. doi:10.1007/s12039-015-0826-x.

- [105] Z. Zhao, Y. Dai, G. Ge, X. Guo, G. Wang, RSC Advances Increased active sites and their accessibility of a N- doped carbon nanotube carbocatalyst with remarkably enhanced catalytic performance in direct dehydrogenation of ethylbenzene, RSC Adv. 5 (2015) 53095–53099. doi:10.1039/C5RA08754F.
- [106] V. Zarubina, H. Talebi, C. Nederlof, F. Kapteijn, M. Makkee, I. Melia, On the stability of conventional and nano-structured carbon-based catalysts in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene under industrially relevant conditions, Carbon N. Y. 7 (2014) 329–340. doi:10.1016/j.carbon.2014.05.036.
- [107] R. A. Candeia, M.I.B. Bernardi, E. Longo, I.M.G. Santos, A.G. Souza, Synthesis and characterization of spinel pigment CaFe_2O_4 obtained by the polymeric precursor method, Mater. Lett. 58 (2004) 569–572. doi:10.1016/S0167-577X(03)00563-9.
- [108] L. Khanna, N.K. Verma, Size-dependent magnetic properties of calcium ferrite nanoparticles, J. Magn. Magn. Mater. 336 (2013) 1–7. doi:10.1016/j.jmmm.2013.02.016.
- [109] T.P. Braga, A. Narcisio, A. Valentini, CO_2 na desidrogenação oxidativa do etilbenzeno utilizando catalisadores compostos de óxido de ferro e óxido de alumínio, Quim. Nova. 34 (2011) 792–797.
- [110] H.M. Rietveld, The Rietveld method, Phys. Scr. 89 (2014) 6. doi:10.1088/0031-8949/89/9/098002.
- [111] S. Geisler, I. Vauthey, D. Farusseng, H. Zanthoff, M. Muhler, Advances in catalyst development for oxidative ethylbenzene dehydrogenation, Catal. Today. 81 (2003) 413–424. doi:10.1016/S0920-5861(03)00141-X.
- [112] C. Liu, U.S. Ozkan, Effect of chlorine on redox and adsorption characteristics of Mo/Si:Ti catalysts in the oxidative dehydrogenation of ethane, J. Mol. Catal. A Chem. 220 (2004) 53–65. doi:10.1016/j.molcata.2004.03.049.
- [113] A. Moronta, M. Troconis, E. Gonzalez, C. Moran, J. Sanchez, a Gonzalez, et al., Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene catalyzed by Co, Mo and CoMo catalysts supported on natural and aluminum-pillared claysEffect of the metal reduction, Appl. Catal. A Gen. 310 (2006) 199–204. doi:10.1016/j.apcata.2006.06.003.
- [114] R.J. Balasamy, B.B. Tope, A. Khurshid, A. a. S. Al-Ali, L. a. Atanda, K. Sagata, et al., Ethylbenzene dehydrogenation over $\text{FeOx}/(\text{Mg,Zn})(\text{Al})\text{O}$ catalysts derived from hydrotalcites: Role of MgO as basic sites, Appl. Catal. A Gen. 398 (2011) 113–122. doi:10.1016/j.apcata.2011.03.023.
- [115] X. Ye, N. Ma, W. Hua, Y. Yue, C. Miao, Z. Xie, et al., Dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of CO_2 over catalysts prepared from hydrotalcite-like precursors, J. Mol. Catal. 217 (2004) 103–108. doi:10.1016/j.molcata.2004.02.024.
- [116] M. Ionashiro, Giolito - Fundamentos da Termogravimetria Análise Térmica Diferencial Calorimetria Exploratória Diferencial, 2004.

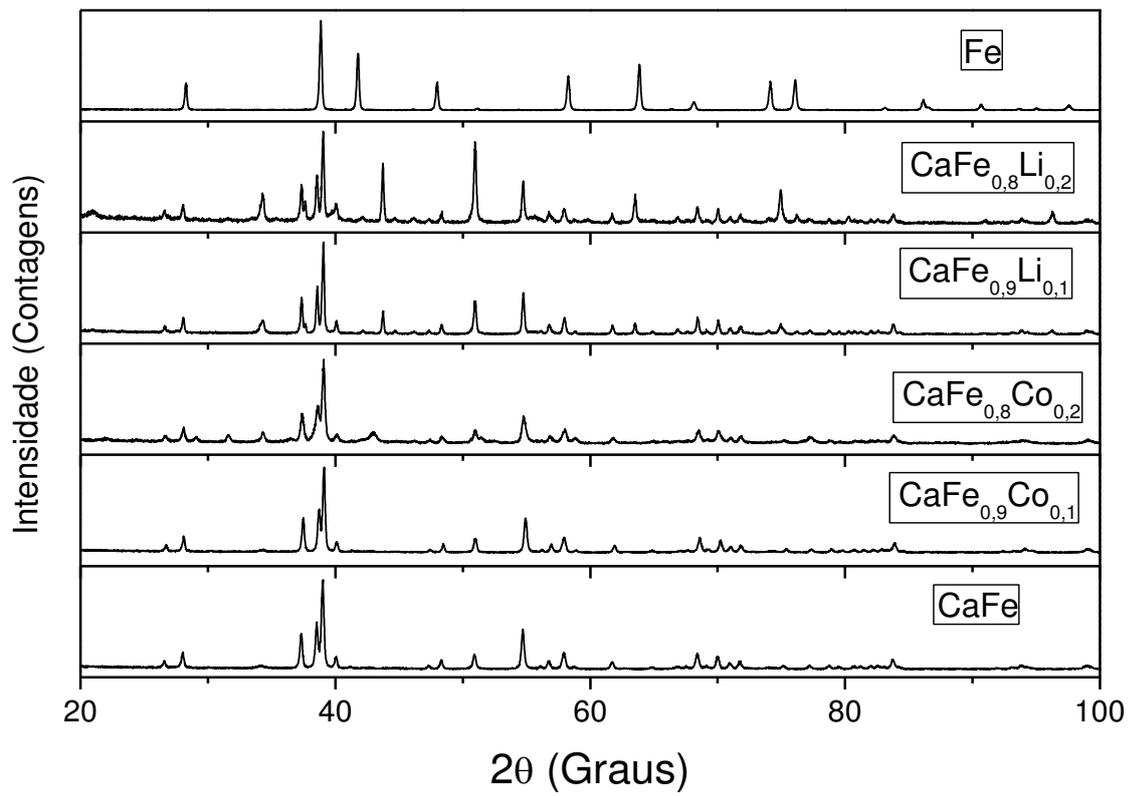
- [117] A.M. de L. Medeiros, Síntese e caracterização de nanopartículas de Cr₂O₃ através do método sol-gel protéico, Univ. Fed. Do Ceará. (2007) 99.
- [118] N. alves de souza N. Souza, Síntese, caracterização e aplicação de nanopartículas de NiFe₂O₄ produzidas via método sol-gel protéico, Univ. Fed. Do Ceará. (2013) 110.
- [119] C.T. De Meneses, Estudo da cristalização de nanopartículas de NiO, Univ. Fed. Do Ceará. (2007) 111.
- [120] A. Kotarba, W. Bieniasz, P. Kuśtrowski, K. Stadnicka, Z. Sojka, Composite ferrite catalyst for ethylbenzene dehydrogenation: Enhancement of potassium stability and catalytic performance by phase selective doping, Appl. Catal. A Gen. 407 (2011) 100–105. doi:10.1016/j.apcata.2011.08.029.
- [121] J. Xu, J. Huang, The Catalytic Use of Supported Gold Nanoparticles for Styrene Synthesis Via Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene, Catal. Letters. 141 (2011) 198–206. doi:10.1007/s10562-010-0470-5.
- [122] C.B. Azzoni, M.C. Mozzati, V. Massarotti, D. Capsoni, M. Bini, New insights into the magnetic properties of the Ca₂Fe₂O₅ ferrite, Solid State Sci. 9 (2007) 515–520. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2007.04.013.
- [123] K. Fukuda, H. Ando, Determination of the Pcmn/Ibm2 phase boundary at High Temperatures in the system Ca₂Fe₂O₅-Ca₂Al₂O₅, J. Am. Ceram. Soc. 302 (2002) 2001–2003.
- [124] R.Q. Snurr, Y. Bae, A. Ozg, Evaluation of the BET Method for Determining Surface Areas of MOFs and Zeolites that Contain Ultra-Micropores, Langmuir. 26 (2010) 5475–5483. doi:10.1021/la100449z.
- [125] D.B. Tagiyev, G.O. Gasimov, M.I. Rustamov, Carbon deposits on the surface of CaO/SiO₂ as active catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene, Catal. Today. 102-103 (2005) 197–202. doi:10.1016/j.cattod.2005.02.001.
- [126] L. Atanda, N. Al-Yassir, S. Al-Khattaf, Kinetic modeling of ethylbenzene dehydrogenation over hydrotalcite catalysts, Chem. Eng. J. 171 (2011) 1387–1398. doi:10.1016/j.cej.2011.05.053.
- [127] M.O. Sugino, H. Shimada, T. Turuda, H. Miura, N. Ikenaga, T. Suzuki, Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene with carbon dioxide, Appl. Catal. A, Gen. 121 (1995) 125–137. doi:10.1016/0926-860X(95)85015-5.
- [128] D.C. Cronauer, G. Jacobs, L. Linganiso, A.J. Kropf, J.W. Elam, S.T. Christensen, et al., CO Hydrogenation: Exploring Iridium as a Promoter for Supported Cobalt Catalysts by TPR-EXAFS / XANES and Reaction Testing, (2011) 968–976. doi:10.1007/s10562-011-0620-4.
- [129] G.K. Schweitzer, L.L. Pesterfield, The Aqueous chemistry of the elements, Oxford university press, New York, 2010.

- [130] B.-S. Huang, H.-Y. Chen, K.-H. Chuang, R.-X. Yang, M.-Y. Wey, Hydrogen production by biomass gasification in a fluidized-bed reactor promoted by an Fe/CaO catalyst, *Int. J. Hydrogen Energy*. 37 (2012) 6511–6518. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.01.071.
- [131] A. Veses, M. Aznar, I. Martínez, J.D. Martínez, J.M. López, M. V Navarro, et al., Bioresource Technology Catalytic pyrolysis of wood biomass in an auger reactor using calcium-based catalysts, *Bioresour. Technol.* 162 (2014) 250–258. doi:10.1016/j.biortech.2014.03.146.
- [132] J. Yin, X. Lv, S. Xiang, C. Bai, B. Yu, Influence of CaO Source on the Formation Behavior of Calcium Ferrite in Solid State, *ISIJ Int.* 53 (2013) 1571–1579.
- [133] G. Carja, Y. Kameshima, K. Okada, Nanoparticles of iron and vanadium oxides supported on iron substituted LDHs: Synthesis, textural characterization and their catalytic behavior in ethylbenzene dehydrogenation, *Microporous Mesoporous Mater.* 115 (2008) 541–547. doi:10.1016/j.micromeso.2008.02.032.
- [134] A. Sun, Z. Qin, S. Chen, J. Wang, Ethylbenzene dehydrogenation in the presence of carbon dioxide over alumina supported catalysts, *Catal. Today*. 93-95 (2004) 273–279. doi:10.1016/j.cattod.2004.06.056.
- [135] M. a Vicente, A. Meyer, E. González, M. a Bañares-muñoz, L.M. Gandía, A. Gil, Dehydrogenation of ethylbenzene on alumina – chromia-pillared saponites, *Catal. Letters*. 78 (2002) 99–103.
- [136] B. Xiang, Æ.C. Yu, Æ.H. Xu, Dehydrogenation of Ethylbenzene in the Presence of CO₂ over V Catalysts Supported on Nano-sized Alumina, *Catal. Letters*. (2008) 90–96. doi:10.1007/s10562-008-9519-0.
- [137] T.A.X. Gutlich Philipp, Bill Sckhard, Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry, *Fundamentals and Applications*, Springer Berlin Heidelberg, New York, 2011.
- [138] A. Williams, *Handbook of Analytical Techniques*, 1st ed., Wiley- VCH, Weinheim, 2001.
- [139] N. Yang, R. Wang, Sustainable technologies for the reclamation of greenhouse gas CO₂, *J. Clean. Prod.* 103 (2015) 784–792. doi:10.1016/j.jclepro.2014.10.025.
- [140] H. Ba, S. Podila, Y. Liu, X. Mu, J. Nhut, V. Papaefthimiou, et al., Nanodiamond decorated few-layer graphene composite as an efficient metal-free dehydrogenation catalyst for styrene production, *Catal. Today*. 249 (2015) 167–175. doi:10.1016/j.cattod.2014.10.029.
- [141] I. Rossetti, E. Bencini, L. Trentini, L. Forni, Study of the deactivation of a commercial catalyst for ethylbenzene dehydrogenation to styrene, *Appl. Catal. A Gen.* 292 (2005) 118–123. doi:10.1016/j.apcata.2005.05.046.

- [142] N. Mimura, I. Takahara, M. Saito, T. Hattori, K. Ohkuma, M. Ando, Dehydrogenation of ethylbenzene over iron oxide-based catalyst in the presence of carbon dioxide, *Catal. Today*. 45 (1998) 61–64. doi:10.1016/S0920-5861(98)00246-6.
- [143] W.D.J. Callister, *Fundamentals of Materials Science and Engineering*, fifth, John Wiley & sons, Inc, New York, 2001.
- [144] C. Heredia, M.I. Oliva, C.I. Zandalazini, U. a Ag, G. a Eimer, S.G. Casuscelli, et al., Synthesis , Characterization , and Catalytic Behavior of Mg-Al-Zn-Fe Mixed Oxides from Precursors Layered Double Hydroxide, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2011) 6695–6703.
- [145] C. Li, Y. Sun, A. Zhang, Binary Ce – Mn oxides con fi ned in carbon nanotubes as e ffi cient catalysts for ethylbenzene dehydrogenation in the presence of carbon, *RSC Adv.* 5 (2015) 36394–36403. doi:10.1039/C5RA02048D.
- [146] M.S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy, *Nano Lett.* (2010) 751–758. doi:10.1021/nl904286r.
- [147] O. Frank, M.S. Dresselhaus, M. Kalbac, Raman Spectroscopy and in Situ Raman Spectroelectrochemistry of Isotopically Engineered Graphene Systems, *Acc. Chem. Res.* 48 (2015) 111–118. doi:10.1021/ar500384p.
- [148] H. Farhat, S. Berciaud, M. Kalbac, R. Saito, T.F. Heinz, M.S. Dresselhaus, et al., Observation of Electronic Raman Scattering in Metallic Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* 157401 (2011) 15–18. doi:10.1103/PhysRevLett.107.157401.
- [149] A.R. Barron, *Physical Methods in Chemistry and Nano Science*, 2015. <http://legacy.cnx.org/content/col10699/1.20/>.
- [150] A.O. Lobo, A.A. Martin, E.F. Antunes, E.J. Corat, Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia raman, *Rev. Bras. Apl. Vácuo.* 24 (2005) 98–103.
- [151] I.T. Kim, R. Tannenbaum, Magnetic Carbon Nanotubes : Synthesis , Characterization and Anisotropic Electrical Properties, in: *Eletronic Prop. Carbon Nanotub.*, In Tech, 2009: pp. 33–54.
- [152] E.B. Silva, A. Valentini, Efeito do Dióxido de Carbono sobre a estabilidade da fase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ aplicada no processo de degradação fotocatalítico do azul de metileno, *Quim. Nova.* 38 (2015) 1265–1272. doi:10.5935/0100-4042.20150159.
- [153] C. Yogi, K. Kojima, T. Takai, Photocatalytic degradation of methylene blue by Au-deposited TiO_2 film under UV irradiation, *J. Matterials Sci.* 44 (2009) 821–827. doi:10.1007/s10853-008-3151-7.
- [154] X. Yan, T. Ohno, K. Nishijima, R. Abe, B. Ohtani, Is methylene blue an appropriate substrate for a photocatalytic activity test? A study with visible-light responsive titania, *429 (2006) 606–610.* doi:10.1016/j.cplett.2006.08.081.

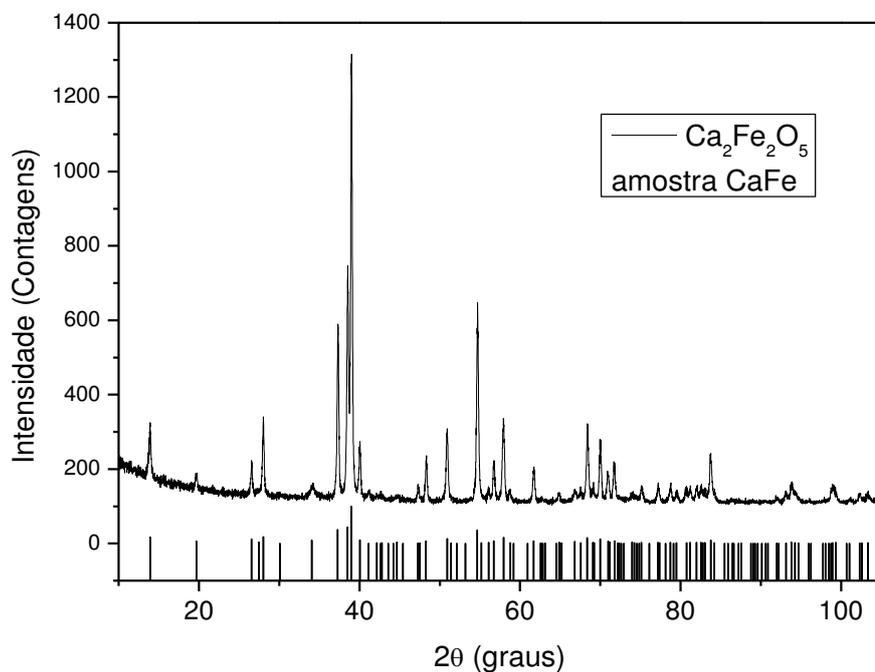
Apêndice

1. Difratoograma dos catalisadores sintetizados.



Fonte: Elaborado pelo autor.

2. Gráfico DRX amostra CaFe ressaltando a fase cristalina pura $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$



Fonte: Elaborado pelo autor.

3. Capa artigo fotocatalise Ferrita de cálcio.

Quim. Nova, Vol. 38, No. 10, 1265-1272, 2015

<http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20150159>

EFEITO DO DIOXIDO DE CARBONO SOBRE A ESTABILIDADE DA FASE $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ APLICADA NO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALITICO DO AZUL DE METILENO

Erandir Brasil da Silva e Antoninho Valentini*

Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Universidade Federal do Ceará, 60440-554 Fortaleza – CE, Brasil

Recebido em 08/04/2015; aceito em 27/08/2015; publicado na web em 26/10/2015

EFFECT OF CARBON DIOXIDE ON THE STABILITY OF THE $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ PHASE APPLIED IN THE PHOTOCATALYTIC DEGRADATION PROCESS OF METHYLENE BLUE. Solid samples containing a $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ phase were synthesized using the Pechini method. The samples were characterized using X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, differential thermal analysis, X-ray fluorescence, nitrogen adsorption/desorption isotherms, and scanning electron microscopy. The stability of the $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ phase was evaluated in the photocatalytic degradation of methylene blue (MB) in aqueous solution in the presence of bubbling gas (air, N_2 , or CO_2). The presence of CO_2 is known to suppress MB degradation. After the photocatalytic test, changes were observed in the crystalline phase of all systems. These results suggest the low stability of the $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ phase in aqueous systems and the significant effect of CO_2 on the photocatalytic activity of the $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ phase.

Keywords: carbon dioxide; photocatalysis; $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$; methylene blue.

Artigo