



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ANTONIO DE BRITO SANTIAGO NETO

PROPRIEDADES CATALÍTICAS DE ÓXIDOS MISTOS À BASE DE FERRO
CONTENDO PROMOTORES APLICADOS NA OXIDAÇÃO SELETIVA DE
HIDROCARBONETOS

FORTALEZA

2017

ANTONIO DE BRITO SANTIAGO NETO

PROPRIEDADES CATALÍTICAS DE ÓXIDOS MISTOS À BASE DE FERRO
CONTENDO PROMOTORES APLICADOS NA OXIDAÇÃO SELETIVA DE
HIDROCARBONETOS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Catálise.

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

Coorientador: Prof. Dr. Josué Mendes Filho

FORTALEZA

2017

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)

- S226p Santiago Neto, Antonio de Brito.
Propriedades catalíticas de óxidos mistos à base de ferro contendo promotores aplicados na oxidação seletiva de hidrocarbonetos / Antonio de Brito Santiago Neto. – 2017.
81 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2017.
Orientação: Profa. Dra. Alcineia Conceição Oliveira.
Coorientação: Prof. Dr. Josué Mendes Filho.
1. Oxidação de estireno. 2. Etilbenzeno. 3. Álcool benzílico. 4. Hidrotalcitas. 5. Benzaldeído. I. Título.
CDD 660
-

ANTONIO DE BRITO SANTIAGO NETO

PROPRIEDADES CATALÍTICAS DE ÓXIDOS MISTOS À BASE DE FERRO
CONTENDO PROMOTORES APLICADOS NA OXIDAÇÃO SELETIVA DE
HIDROCARBONETOS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Catálise.

Aprovado em: 09 / 02 / 2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof^ª. Dra. Alcineia Conceição Oliveira (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará - UFC
Departamento de Química Analítica e Físico-Química

Prof. Dr. Gilberto Dantas Saraiva
Universidade Estadual do Ceará – UECE
Departamento de Física

Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena
Universidade Federal do Ceará - UFC
Departamento de Engenharia Química

À Deus.

Aos meus pais, Irene e Brito.

À minha irmã e cunhado, Kelly e Jackson.

Aos meus avós, Maria e Raimundo, Creuza e Antonio.

Ao meu sobrinho, Márcio Henrique.

AGRADECIMENTOS

À Deus, primeiramente.

Ao CNPq, CAPES e FUNCAP pelo incentivo financeiro.

À Pós-graduação da Física pelo apoio e incentivo financeiro

À Universidade Federal do Ceará pela formação acadêmica e profissional.

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

À oficina da Física por ter solucionado diversos problemas técnicos.

Ao Samuel Tehuacanero-Cuapa, do Instituto de Física da UNAM, Cidade do México, pelas análises realizadas.

Aos meus orientadores, Alcineia e Josué, por terem aperfeiçoado meus conhecimentos e servirem de exemplo a seguir na vida pessoal e profissional. Agradeço à professora Alcineia por me ter feito parte integrante do grupo de pesquisa que rege e fazer bem mais do que apenas ensinar, tendo também interferido positivamente em minha vida pessoal, assumindo o papel de mãe para todos do grupo, e ao professor Josué pelo conhecimento compartilhado, juntamente com todo respeito. Obrigado pela confiança depositada e momentos de trabalho e descontração.

À minha família, àqueles que acompanharam toda a minha trajetória, comemorando as vitórias alcançadas e dando forças quando algo não saía como esperado. Às melhores pessoas com quem poderia compartilhar a vida. Mãe (Irene), pai (Brito, *in memoriam*), irmã (Kelly) e cunhado (Jackson). Avós (Maria, Raimundo, Creuza, Antonio, *in memoriam*), muito obrigado por todos os valores ensinados, apoio, confiança que depositaram em mim desde pequeno para que nunca desistisse do que realmente queria na vida. Tios queridos, agradeço por toda admiração à dedicação que tinha desde pequeno aos estudos, isso realmente ajudou na longa jornada que escolhi traçar. A meus primos queridos, de ambas as famílias, que mesmo não entendendo minha total fixação nos estudos sempre estiveram presentes em minhas conquistas. Obrigado pela felicidade que me proporcionam por tê-los em minha vida.

Aos amigos que fazem parte do grupo “Os Indeléveis”.

Aos meus amigos e colegas da pós-graduação.

Agradeço aos meus amigos do laboratório pelo conhecimento compartilhado, apoio nos trabalhos, momentos de descontração e até pelas reuniões inesperadas com a profa. Alcineia. O ambiente de trabalho é mais feliz quando vocês estão presentes. Davi, Sebastião, Gaby, Bruno, Ana Paula, André, Clara, Igor e Nuryana, muito obrigado. A você, Davi, devo mais de um

agradecimento, por estar ao meu lado desde o início da graduação e ainda estarmos trabalhando juntos no mesmo grupo de pesquisa. Saiba que minha torcida por seu sucesso você já tem, grande amigo!

Aos grandes amigos com quem tive a oportunidade de compartilhar um momento memorável em minha vida: o intercâmbio.

Às amizades que fiz na igreja que frequentava, e no grupo do qual faço parte atualmente, que me fortalecem com palavras de otimismo, admiração e amor, e com quem estabeleço um convívio saudável.

À Lorena, que merece um destaque por, além de ser companheira de arte e de ideias de criação, ser uma grande amiga que tem minha admiração e respeito.

Aos meus amigos vizinhos, obrigado pelo apoio que tive durante tantos anos de vocês e das respectivas famílias.

A todas as pessoas que depositaram confiança e acreditaram que eu seria capaz de realizar meus sonhos, muitíssimo obrigado!

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades.
Lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram
conquistadas do que parecia impossível.”

Charlie Chaplin

RESUMO

Óxidos de ferro contendo metais foram sintetizados com o objetivo de obter sólidos eficientes para catalisar a oxidação do estireno na presença de H_2O_2 , uma das rotas reacionais para a produção de benzaldeído. O estireno é um monômero de alto valor comercial utilizado na manufatura de polímeros e resinas, entre outras aplicações, e seus produtos também possuem elevada valorização comercial. Devido à baixa eficiência dos catalisadores comerciais, foram sintetizados sólidos a partir das hidrotalcitas. As amostras baseadas em óxido de ferro contendo os metais MeFe (Me = Ce, Co, Mg, Mn e Ni), foram preparados pelo método de coprecipitação, e um composto MnFeSi foi obtido pelo método de mecanossíntese. Os catalisadores foram avaliados em um reator batelada, a 1 atm e 50°C, utilizando uma razão molar H_2O_2 /estireno de 1 na presença de acetona. Após a reação, os catalisadores foram caracterizados por medidas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman, análises química e textural, ressonância paramagnética de elétrons (EPR) e microscopia eletrônica de varredura acoplada a energia dispersiva de espectroscopia de raios-X (MEV-EDX). Em todos os casos, foram encontradas fases de espinélio de hematita (α - Fe_2O_3) e maghemita (γ - Fe_2O_3), sendo que o MnFeSi se mostrou sendo o sólido mais ativo também devido à estabilidade das fases α - Fe_2SiO_4 e α - MnO_2 , desempenhando um importante papel na oxidação do estireno. O aumento do desempenho do catalisador de hidrotalcita à base de MnFeSi foi também atribuído à ação do promotor Mn, agindo nas propriedades estruturais e texturais do óxido misto. Com isso, pode-se realizar testes com proporções de solvente e massas de catalisador diferentes utilizando MnFeSi na mesma reação, a de oxidação do estireno, em concomitância com a reação de oxidação do etilbenzeno e do álcool benzílico, a fim de se encontrar rotas adicionais para a obtenção de compostos de alto valor industrial. Conversões elevadas foram obtidas quando se utilizou 100 mg de catalisador, analisando cada reação isoladamente. Quanto à seletividade, a reação com etilbenzeno apresentou os menores valores para a produção de benzaldeído, o que pode ser explicado pela elevada deposição de coque.

Palavras-chave: oxidação de estireno, etilbenzeno, álcool benzílico, hidrotalcitas, benzaldeído, epóxido de estireno.

ABSTRACT

Iron oxides containing metals were synthesized with the objective to obtain efficient solids to catalyze the styrene oxidative reaction in the presence of H_2O_2 , one of the reaction routes for the production of benzaldehyde. Styrene is a high-value commercial monomer used in the manufacture of polymers and resins, among other applications, and its products have high commercial value. Due to the low efficiency of the commercial catalysts, solids were synthesized from the hydrotalcites. The iron-based samples containing the MeFe metals (Me = Ce, Co, Mg, Mn and Ni) were prepared by the co-precipitation method, and a MnFeSi composite was obtained by the mechanosynthesis method. The catalysts were evaluated in a batch reactor at 1 atm and 50 °C using a molar ratio $\text{H}_2\text{O}_2/\text{styrene}$ of 1 in the presence of acetone. After the reaction, the catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, chemical and textural analysis, electron paramagnetic resonance (EPR) and scanning electron microscopy coupled to X-ray spectroscopy (SEM-EDX). In all cases, hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) spinel phases were found, and MnFeSi proved to be the most active solid also due to the stability of $\alpha\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ and $\alpha\text{-MnO}_2$, performing an important role in the styrene oxidation. The increased performance of the MnFeSi-based hydrotalcite catalyst was also attributed to the action of the Mn promoter, acting on the structural and textural properties of the mixed oxide. With these conclusions, tests with different solvent ratios and catalyst masses can be carried out using MnFeSi in the same reaction, the oxidation of styrene, in concomitance with the oxidative reaction of ethylbenzene and benzyl alcohol, in order to find additional routes for the production of compounds of high industrial value. Elevated conversions were obtained when 100 mg of catalyst was used, analyzing each reaction alone. As for the selectivity, the reaction with ethylbenzene had the lowest values for benzaldehyde production, which can be explained by the high deposition of coke.

Keywords: styrene oxidation, ethylbenzene, benzyl alcohol, hydrotalcites, benzaldehyde, styrene epoxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Reação de oxidação seletiva do estireno a epóxido de estireno e benzaldeído.	21
Figura 2 -	Representação esquemática do mecanismo para oxidação seletiva do estireno adaptado de <i>Padershi et al.</i> (PADERSHI, 2011).	23
Figura 3 -	Reação de oxidação seletiva do etilbenzeno a acetofenona.	24
Figura 4 -	Representação esquemática do mecanismo para oxidação seletiva do etilbenzeno adaptado de <i>Tamsilian et al.</i> (TAMSILIAN, 2012).	25
Figura 5 -	Reação de oxidação seletiva do álcool benzílico a benzaldeído e ácido benzóico.	25
Figura 6 -	Representação esquemática do mecanismo para oxidação seletiva do álcool benzílico adaptado de <i>Habibi et al.</i> (HABIBI, 2013).	27
Figura 7 -	Representação esquemática da estrutura de óxidos duplos lamelares à base de hidrotalcitas adaptada de <i>Albrechts et al.</i> (ALBRECHTS, 2015).	30
Figura 8 -	Representação de um óxido a base de espinélio adaptada de <i>Ferreira et al.</i> (FERREIRA, 2014).	30
Figura 9 -	Catalisadores calcinados via método de co-precipitação.	34
Figura 10 -	Sistema reacional utilizado para as avaliações catalíticas.	38
Figura 11 -	Difração de raios-X dos sólidos obtidos via método de co-precipitação	40
Figura 12 -	Difração de raios-X do catalisador MnFeSi fresco	41
Figura 13 -	Espectros Raman dos sólidos estudados em (a) baixo e (b) alto comprimento de onda	42
Figura 14 -	Espectro Raman do catalisador MnFeSi fresco.	44
Figura 15 -	Micrografia eletrônica de varredura das amostras: (a) CoFe, (b) NiFe e (c) MgFe.	46
Figura 16 -	Micrografias eletrônicas de transmissão do catalisador MnFeSi fresco.	47
Figura 17 -	Espectro EDX para MnFeSi fresco seguido de micrografia obtida por MEV.	48
Figura 18 -	(a) Conversão de estireno e eficiência de H ₂ O ₂ com a variação da massa do catalisador. (b) Seletividade a produtos formados durante a oxidação do estireno, variando a massa de catalisador. Condições de reação: temperatura a 50 °C e H ₂ O ₂ /estireno igual a 1, durante 6 horas.	50
Figura 19 -	Conversão de etilbenzeno e eficiência de peróxido de hidrogênio em função da massa de catalisador.	54

- Figura 20 - Seletividade aos produtos formados em função da razão H_2O_2/EB . Condições de reação: $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$, $m_{\text{cat}} = 100\text{ mg}$ na presença de acetona e tempo de reação de 6 horas. 55
- Figura 21 - Conversão de álcool benzílico e eficiência de peróxido de hidrogênio em função da massa de catalisador. 56
- Figura 22 - Seletividade aos produtos formados em função da razão H_2O_2/AB . Condições de reação: $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$, $m_{\text{cat}} = 100\text{ mg}$ na presença de acetona e tempo de reação de 6 horas. 56
- Figura 23 - Difractogramas de raios-X dos catalisadores à base de ferro usados na reação de oxidação do estireno. As condições testadas foram razão de $H_2O_2/\text{estireno}$ igual a 1,0, massa de catalisador igual a 100 mg, temperatura de 50°C e pressão de 1 atm. 57
- Figura 24 - Padrões de difração de raios-X das amostras estudadas: (a) MnFeSi usado na oxidação do álcool benzílico (AB), (b) MnFeSi usado na oxidação do etilbenzeno (EB) e (c) MnFeSi usado na oxidação do estireno (ES). As condições de reação testadas estão descritas na legenda. 59
- Figura 25 - Espectros Raman dos catalisadores à base de ferro na reação de oxidação do estireno. As condições testadas foram razão de $H_2O_2/\text{estireno}$ igual a 1,0, massa de catalisador igual a 100 mg, temperatura de 50°C e pressão de 1 atm. 61
- Figura 26 - Espectros Raman do sólido MnFeSi usado nas reações de oxidação: (a) MnFeSi usado na oxidação do estireno. As condições de reação testadas estão descritas na legenda. (b) Espectros Raman comparativos de MnFeSi usado na oxidação do álcool benzílico (AB), etilbenzeno (EB) e estireno (ES). Condições da reação: $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$, $m_{\text{cat}} = 100\text{ mg}$, razão molar $H_2O_2/\text{substrato}$ de 0,5, 1 ou 2, na presença de acetona, durante 6 horas. 62
- Figura 27 - Imagens de MEV dos catalisadores usados MnFeSi testados na oxidação do estireno (ES), etilbenzeno (EB) e álcool benzílico (AB). À direita está incluso o mapeamento EDX da distribuição dos elementos. Condições de reação: temperatura de $50\text{ }^\circ\text{C}$, massa de catalisador de 100 mg, razão molar $H_2O_2/\text{substrato}$ igual a 1 na presença de acetona, durante 6 horas. 67
- Figura 28 - Micrografias de MET dos sólidos testados na oxidação do (a) etilbenzeno, (b) álcool benzílico e (c) estireno. Condições de reação: temperatura de $50\text{ }^\circ\text{C}$, 68

massa de catalisador de 100 mg, razão molar H_2O_2 /substrato igual a 1 na presença de acetona, durante 6 horas.

Figura 29 - Espectros de EPR das amostras testadas nas reações de oxidação.

70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Áreas de superfície através do método BET, volume e diâmetro das amostras estudadas.	35
Tabela 2 - Oxidação do estireno na presença de peróxido de hidrogênio. Conversão dos reagentes e seletividade aos produtos principais. Condições reacionais: razão H_2O_2 /estireno igual a 1,0, temperatura de 50 °C, pressão de 1 atm e massa de catalisador de 100 mg.	49
Tabela 3 - Reuso de catalisadores de MnFeSi na reação de oxidação do estireno, análise química por ICP-OES e propriedades texturais.	52
Tabela 4 - Áreas de superfície através do método BET, volume e diâmetro das amostras estudadas na reação com estireno. Condições reacionais: razão a H_2O_2 /estireno igual a 1,0, temperatura de 50 °C, pressão de 1 atm e massa de catalisador de 100 mg.	63
Tabela 5 - Áreas de superfície através do método BET, volume e diâmetro das amostras de MnFeSi estudadas na reação com estireno. Condições reacionais: razão a H_2O_2 /estireno variando de 0,5, 1,0 e 2,0, temperatura de 50 °C, pressão de 1 atm. A massa de catalisador foi variada em 50, 100 e 200 mg.	64
Tabela 6 - Áreas de superfície através do método BET, volume e diâmetro das amostras de MnFeSi estudadas na reação com etilbenzeno. Condições reacionais: razão a H_2O_2 /etilbenzeno variando de 0,5, 1,0 e 2,0, temperatura de 50 °C, pressão de 1 atm. A massa de catalisador foi variada em 50, 100 e 200 mg.	64
Tabela 7 - Áreas de superfície através do método BET, volume e diâmetro das amostras de MnFeSi estudadas na reação com álcool benzílico. Condições reacionais: razão a H_2O_2 /álcool benzílico variando de 0,5, 1,0 e 2,0, temperatura de 50 °C, pressão de 1 atm. A massa de catalisador foi variada em 50, 100 e 200 mg.	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

MEV-EDX	Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de dispersão de energia de raios-X
CCD	Dispositivo de carga acoplada
Me	Metal
DRX	Difração de raios-X
EPR	Ressonância paramagnética de elétrons
θ	Ângulo de difração
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
ICDD	International Centre of Diffraction Data
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
HRTEM	Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução
ICP-OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente
S_g	Área superficial
V_p	Volume do poro
D_p	Diâmetro do poro
ES	Estireno
EB	Etilbenzeno
AB	Álcool benzílico
H_2O_2	Peróxido de hidrogênio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
2.1	Catálise, aspectos gerais	20
2.2	Oxidação seletiva do estireno	21
2.2.1	<i>Mecanismo de reação da oxidação do estireno</i>	22
2.3	Oxidação seletiva do etilbenzeno	23
2.3.1	<i>Mecanismo de reação da oxidação do etilbenzeno</i>	24
2.4	Oxidação seletiva do álcool benzílico	25
2.4.1	<i>Mecanismo de reação da oxidação do álcool benzílico</i>	26
2.5	Catalisadores utilizados para reações de oxidação	27
2.6	Desativação de catalisadores	28
2.7	Hidrotalcitas	29
3	OBJETIVOS	33
3.1	Objetivo geral	33
3.2	Objetivo específico	33
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	34
4.1	Síntese dos sólidos	34
4.2	Caracterização	35
4.2.1	<i>Difração de raios-X</i>	35
4.2.2	<i>Espectroscopia Raman</i>	35
4.2.3	<i>Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio</i>	36
4.2.4	<i>Análise química</i>	36
4.2.5	<i>Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (MEV-EDX)</i>	36
4.2.6	<i>Ressonância paramagnética de elétrons (EPR)</i>	37
4.2.7	<i>Microscopia eletrônica de transmissão (MET)</i>	37
4.3	Avaliação catalítica	37
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1	Caracterização das amostras frescas	40
5.1.1	<i>Propriedades estruturais por DRX e Raman</i>	40
5.1.2	<i>Propriedades texturais</i>	45

5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET)	46
5.2 Resultados catalíticos das amostras pós-reação	48
5.2.1 Oxidação do estireno	48
5.2.2 Estudo de reciclo	52
5.2.3 Oxidação do etilbenzeno	53
5.2.4 Oxidação do álcool benzílico	55
5.3 Caracterização pós-testes catalíticos	57
5.3.1 Difração de raios-X	57
5.3.2 Espectroscopia Raman	60
5.3.3 Propriedades texturais dos sólidos	63
5.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET)	65
5.3.5 Ressonância paramagnética de elétrons (EPR)	69
CONCLUSÃO	72
REFERÊNCIAS	73

1 INTRODUÇÃO

A oxidação de hidrocarbonetos é uma reação de grande importância na química orgânica sintética. O elevado número de reagentes que vem sendo desenvolvidos e a busca constante do aprimoramento destas reações comprovam sua relevância. Muitos compostos são facilmente encontrados no petróleo, formando produtos com alto valor industrial, mas poucos são aproveitados devido a baixa reatividade, sendo necessário o estudo de catalisadores eficientes para a oxidação seletiva destes compostos e, quando processados industrialmente, exibem limitações quanto a seletividade, conversão e demanda de energia.

O estireno é um monômero cuja oxidação seletiva é bastante realizada na química fina, tendo ganhado destaque nos últimos anos. Trata-se de uma reação industrial em que são obtidos produtos como o benzaldeído e óxido de estireno. Estes compostos são intermediários químicos para obtenção de outros produtos de interesse comercial, tais como gêneros alimentícios, agroquímicos, plastificantes, dentre outros. Adicionalmente, a oxidação do etilbenzeno conduz a formação de benzaldeído e acetofenona, os quais são precursores na preparação de inúmeras resinas e fragrâncias. O álcool benzílico, por sua vez, produz ácido benzóico e benzaldeído, importantes monômeros para a indústria química, especialmente para a produção de plásticos, corantes e medicamentos.

Os principais problemas das reações supracitadas estão relacionados à seletividade, conduzindo à oxidação dos produtos da reação a substratos. Vários catalisadores sólidos heterogêneos são extensivamente empregados para reações de oxidação; no entanto, problemas quanto a deposição de coque e sinterização tornam os sólidos inativos às reações e dificultam a reciclagem. Pesquisas relacionadas a catalisadores à base de óxido de ferro mostraram-se eficientes no que diz respeito a seletividade; todavia, a baixa estabilidade da fase ativa limita o uso do sólido a poucos dias, na planta industrial.

Neste trabalho, propõe-se o estudo da desativação de catalisadores à base de ferro a partir de hidrotalcitas, bem como de compósitos MnFeSi, nas reações de oxidação do estireno, etilbenzeno e álcool benzílico, analisando tanto as propriedades texturais e estruturais dos catalisadores quanto o desempenho catalítico destes materiais nas reações de oxidação.

Em trabalho anterior, foram estudadas as propriedades texturais e estruturais de óxidos mistos contendo ferro e modificado por promotores como Ce, Co, Mg, Mn e Ni, oriundos a partir de hidrotalcita. Adicionalmente, avaliou-se o efeito das condições reacionais, como massa de catalisador e razão molar dos reagentes sobre o desempenho catalítico. No referido

trabalho, o catalisador contendo Mn como promotor apresentou melhor desempenho tanto pela presença das fases de espinélio α -Fe₂O₃ e γ -Fe₂O₃ com a estabilidade de MnFe₂O₄.

Na primeira parte do trabalho, desenvolve-se a fundamentação teórica, em concomitância com os objetivos iniciais e o procedimento experimental para tal pesquisa. Em seguida, descreve-se os resultados e discussões acerca do que foi obtido, finalizando com a conclusão de tal projeto e as referências utilizadas.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Catálise, aspectos gerais

Em 1836, J. J. Berzelius definiu catalisador como sendo uma entidade química capaz de elevar a taxa de velocidade de uma reação, sem haver consumo de tal espécie. Pode-se, portanto, inferir o fato de que uma pequena parcela de sítios ativos é perdida durante a reação, promovendo a diminuição progressiva da atividade catalítica (FOGLER, 2009).

Do ponto de vista termodinâmico, a reação catalisada, não é afetada, visto que a taxa de velocidade de reação é a única que sofre alteração, quando se analisa os catalisadores (GATES, 1979). Adicionalmente, a termodinâmica sugere que um catalisador não pode iniciar uma reação cuja concentração do produto desejado seja limitada.

Em linhas gerais, o catalisador não modifica o equilíbrio da reação; entretanto, permite atingi-lo mais rapidamente, devido a modificação do mecanismo reacional, executando-a em uma sequência de etapas cujas energias de ativação são todas inferiores à da reação não catalisada (GATES, 1995; WEST, 1999).

A utilização de catalisadores em reações químicas é de interesse para a indústria. Dentro deste contexto, a catálise subdivide as reações catalíticas, classificando-as de acordo com a interação do catalisador e o substrato, a seguir: i) homogêneas: o catalisador e substrato formam uma única fase; ii) heterogêneas, o catalisador e substrato formam duas ou mais fases, distintas e iii) catálise enzimática na qual as enzimas são utilizadas devido ao alto grau de especificidade por seu substrato; entretanto, os catalisadores biológicos possuem a desvantagem que fatores reacionais, tais como pH, temperatura e reagentes podem influenciar na sua desnaturação, conduzindo a diminuição da atividade catalítica (VIEIRA, 2016).

Em particular, a catálise heterogênea é a via mais utilizada atualmente para a produção de intermediários químicos valiosos para a indústria de transformação. A busca incessante por sólidos que possam atuar como catalisadores desperta o interesse de pesquisadores, visto que os processos industriais necessitam de catalisadores que possuam sítios ativos e com estabilidade e vida útil prolongadas para serem usados em reatores industriais.

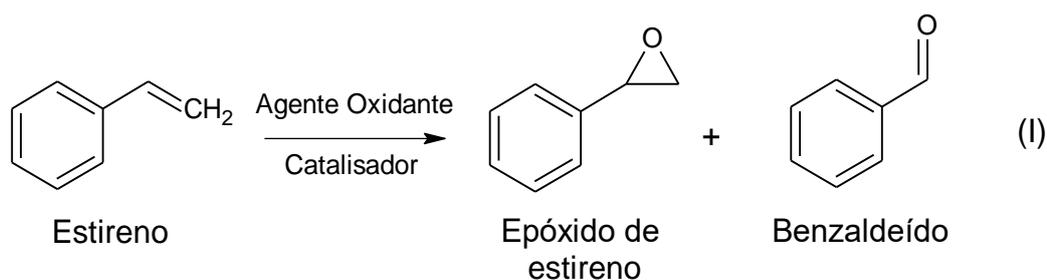
Os catalisadores podem ser dispersos sobre suportes visando lhes conferir maior resistência mecânica e/ou permitirem uma distribuição homogênea da fase ativa (VIEIRA, 2016; CIOLA, 1981). Os suportes catalíticos são materiais nos quais as espécies ativas estão

dispersas e proporcionam uma maior área de exposição, aumentando, desta forma, a acessibilidade do substrato à espécie ativa. Adicionalmente, o uso de um catalisador suportado pode conferir resistência à desativação da espécie ativa e evitar a sinterização, além de facilitar a transferência de calor do meio reacional, a depender da reação em estudo (VIEIRA, 2016).

2.2 Oxidação seletiva do estireno

A oxidação seletiva do estireno é uma rota de interesse industrial, visto que há a formação de produtos com elevado valor comercial, tais como o aldeído benzóico (benzaldeído) e o epóxido de estireno, provenientes do rompimento da ligação dupla carbono-carbono terminal do estireno (vinilbenzeno), conforme ilustrado na Figura 1.

Figura 1 – Reação de oxidação seletiva do estireno a epóxido de estireno e benzaldeído.



A reação supracitada possui importância para a indústria, uma vez que o epóxido de estireno é um valioso insumo para a produção de cosméticos, fármacos, plásticos, dentre outros produtos. A oxidação seletiva do estireno utiliza quantidades estequiométricas de peróxidos, como agente oxidante (HOSSAIN, 2012; CHOUDHARY, 2010; KOVACEVIC, 2015). Oxidantes fortes, tais como KMnO_4 , CrO_3^{2-} , HNO_3 e peróxido de terc-butila, são tradicionalmente utilizados como agentes oxidantes na reação. No entanto, os referidos agentes oxidantes têm sido evitados e/ou substituídos por oxidantes economicamente viáveis e benignos ao meio ambiente tais como o oxigênio molecular ou H_2O_2 (SAUX, 2011; YOGICH, 1988; HUANG, 2014). O peróxido de hidrogênio é ambientalmente benigno devido ao fato de que os produtos gerados da decomposição do peróxido (água e oxigênio) possuem pouca ou nenhuma toxicidade (YOGISH, 1988; VALAND, 2013; AMROUSSE, 2013).

A reação utilizando peróxido de hidrogênio é economicamente atrativa, uma vez que o principal produto (benzaldeído) possui maior valor agregado no mercado, quando comparado ao estireno. Os preços de estireno e benzaldeído, cotados em novembro de 2016 indicam valores na faixa de R\$ 3.987,28 – 4.853,92, por tonelada métrica, para o monômero de estireno; o

benzaldeído é mais valioso que o estireno devido às suas aplicações. O valor de mercado do primeiro atualmente encontra-se na faixa de R\$ 183.421,00 – 301.172,00, por tonelada métrica de benzaldeído (ALIBABA, 2016). Outros produtos, tais como o 1-fenil-1,2-etanodiol e fenil acetaldeído (PADERSHI, 2011; LUBIS, 2012; BANSAL, 2010) podem ser obtidos através de reações paralelas que ocorrem concomitantemente à oxidação seletiva do estireno. O benzaldeído, um valioso precursor para a produção de perfumes, fármacos, corantes e agroquímicos (HABER, 2013; YOGISH, 1988).

Uma desvantagem associada à oxidação do estireno é a presença de cloreto de benzaldeído livre, que não é aceitável em perfumes e produtos farmacêuticos. Além disso, durante o processo de produção, há uma perda muito significativa de carbono sob a forma de óxidos de carbono (HUANG, 2014). Especificamente, o óxido de estireno é um derivado da epóxidação do estireno com ácido peroxibenzaldeído via reação de Prilezhaev (PADERSHI, 2011; KAHLICH, 2002; JI, 2013). No entanto, esta reação fornece uma variedade de subprodutos oriundos da clivagem de ligações C-C ou C-O (TAMSILIAN, 2012). Os problemas associados à referida reação restringem-se à eficiência do catalisador à base de óxido de ferro utilizado, sua instabilidade no meio reacional, vida útil reduzida e à baixa seletividade aos principais produtos da reação.

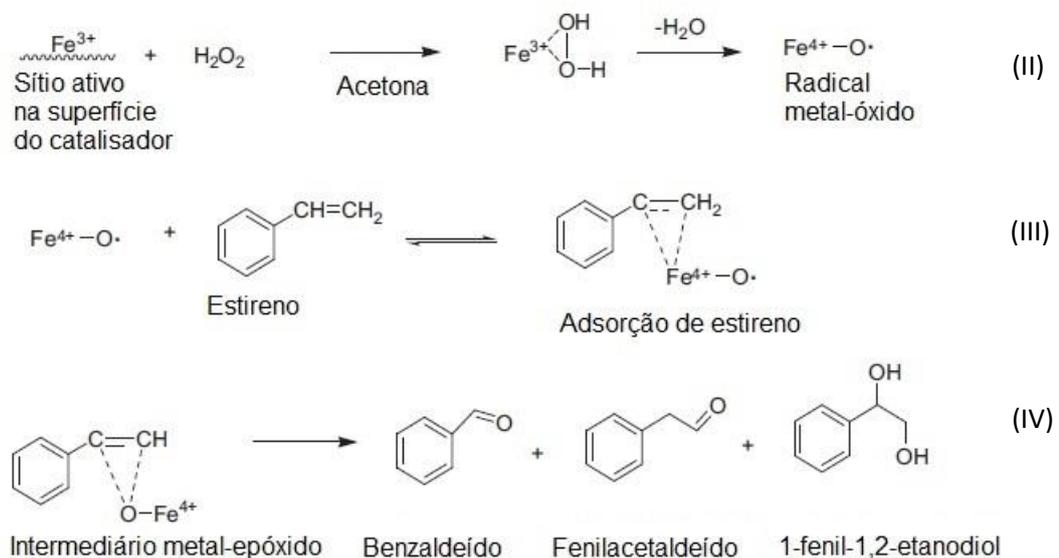
Portanto, a oxidação do estireno utilizando oxidantes ambientalmente benignos é uma rota reacional altamente desejável para a produção de benzaldeído e epóxido de estireno, no que diz respeito à seletividade aos produtos e uma alternativa aos processos tradicionais que utilizam oxidantes inorgânicos dispendiosos.

2.2.1 Mecanismo de reação da oxidação do estireno

A literatura mostra o mecanismo proposto para a oxidação seletiva do estireno (Figura 2). A maioria dos trabalhos mostra que sobre catalisadores à base de óxido de ferro a espécie Fe^{3+} é um sítio ativo para a adsorção dos reagentes. Por exemplo, *Padershi et al.* (PADERSHI, 2011) propuseram o mecanismo de reação para a oxidação seletiva do estireno utilizando-se H_2O_2 (Figura 2).

Na primeira reação ocorre o processo de adsorção de H_2O_2 sobre a espécie Fe^{3+} (proveniente de um espinélio) e formação da espécie radicalar metal-óxido ($\text{Fe}^{4+}\text{-O}$) utilizando-se acetona como solvente (reação II); posteriormente, há a consequente adsorção do estireno sobre o radical metal-óxido (reação III); a etapa anterior resulta na formação de um novo intermediário (denominado de metal-epoxi). Por conseguinte, observa-se a formação dos produtos da oxidação, tais como benzaldeído, óxido de estireno, fenil acetaldeído e 1-fenil-1,2-etanodiol, de acordo com a reação IV (SAUX, 2011; ASCHENBRENNER, 2011).

Figura 2 – Representação esquemática do mecanismo para oxidação seletiva do estireno adaptado de *Padershi et al.* (PADERSHI, 2011).



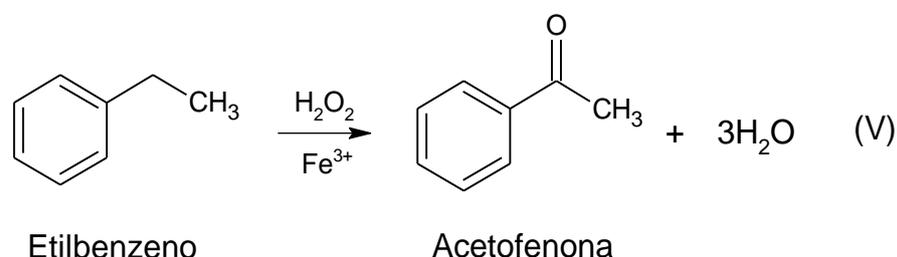
A atuação de promotores tais como Mn e Cr, restringe-se a estabilização de óxido de ferro durante a reação. Estes metais também podem ser sítios ativos, sendo preferível utilizá-los para evitar a possível desativação do catalisador, por perda da estrutura. Desta forma, metais pertencentes ao grupo VIII B da tabela periódica têm sido usados concomitantemente com os sítios de Fe^{3+} , proporcionando sistemas estáveis para a reação (AMROUSSE, 2013; BANSAL, 2010).

2.3 Oxidação do etilbenzeno

O etilbenzeno é um líquido incolor, presente em baixas concentrações em xilenos, inflamável e com odor semelhante ao da gasolina, é utilizado principalmente na produção de estireno (através da desidrogenação catalítica). Outra reação importante é a oxidação do etilbenzeno, produzindo a acetofenona (Figura 3), sendo uma reação conduzida na presença de

peróxido de hidrogênio sob catalisadores homogêneos ou heterogêneos que possuam sítios de elevada valência, tais como Fe (III).

Figura 3 – Reação de oxidação seletiva do etilbenzeno a acetofenona.

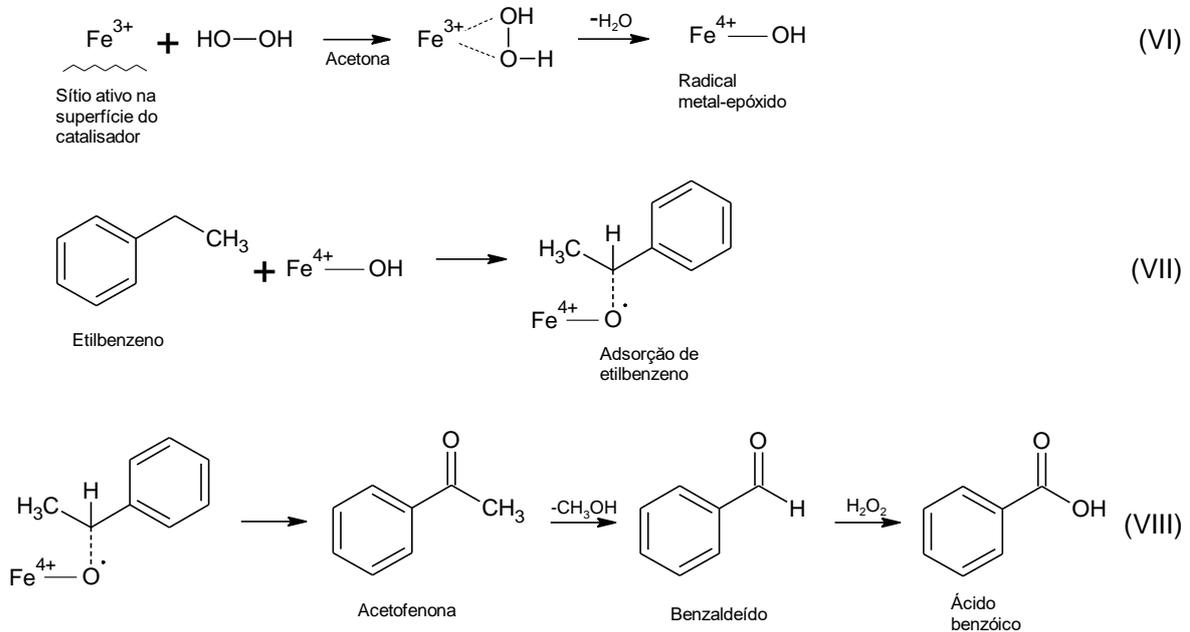


Comercialmente, a reação tem como etapa mecanística a geração de hidroperóxido de etilbenzeno, o qual reage com o propileno para formar óxido de propileno, sendo este último convertido a álcool metil benzílico e acetofenona (TAMSILIAN, 2012). A acetofenona é um importante intermediário para produção de resinas, perfumes e produtos farmacêuticos. Geralmente, a acetofenona tem sido produzida através do uso de agentes oxidantes fortes, como KMnO_4 , $\text{CrO}_3\text{-SiO}_2$ e SeO_2 (SALAVATI-NIASARI, 2009); no entanto, a problemática quanto ao emprego destes oxidantes é similar à encontrada na reação do estireno. O uso de peróxido de hidrogênio ou oxigênio representam as alternativas mais viáveis ambientalmente.

2.3.1 Mecanismo de reação da oxidação do etilbenzeno

O processo da reação de oxidação do etilbenzeno é esquematizado na Figura 4, uma adaptação feita a partir da proposta de *Tamsilian et al.* (TAMSILIAN, 2012). Primeiramente, há a formação do intermediário metal-óxido, oriundo da adsorção do peróxido de hidrogênio sobre o sítio ativo (que, nesse caso, é representado pelo Fe^{3+}). Na segunda parte do processo, o etilbenzeno sofre adsorção sobre o intermediário formado na reação VI, produzindo um novo intermediário (reação VII); e, por fim, o intermediário promove a formação da acetofenona e álcool metil benzílico. Produtos adicionais são representados pelo benzaldeído e o ácido benzóico.

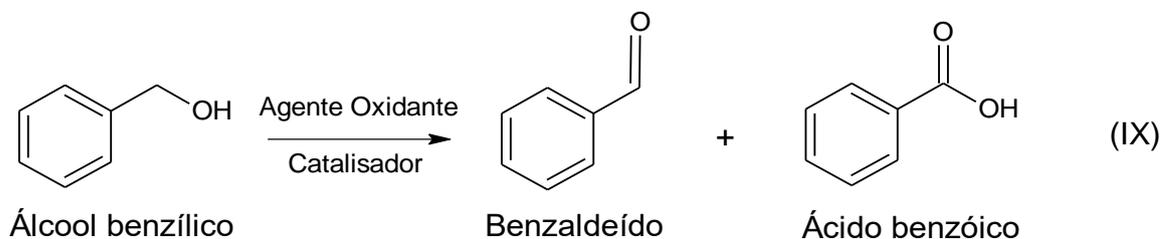
Figura 4 – Representação esquemática do mecanismo para oxidação seletiva do etilbenzeno adaptado de *Tamsilian et al.* (TAMSILIAN, 2012).



2.4 Oxidação do álcool benzílico

O álcool benzílico, também denominado como carbinol fenilo, é um líquido incolor, com um sabor agradável. É comumente utilizado como solvente devido a sua baixa toxicidade, polaridade e baixa pressão de vapor (HABIBI, 2013). A oxidação seletiva do álcool benzílico (Figura 5) conduz, dentre outros produtos, à formação de benzaldeído e ácido benzóico.

Figura 5 – Reação de oxidação seletiva do álcool benzílico a benzaldeído e ácido benzóico.



Industrialmente, quando o peróxido de t-butila é adicionado à reação, juntamente com um catalisador à base de ferro, a seletividade ao benzaldeído atinge os 100%, mesmo com uma baixa conversão aos produtos (CHOUDHARY, 2010; HABIBI, 2013). O ácido benzoico é um

importante monômero utilizado na indústria alimentar, farmacêutica, perfumaria, na fabricação de resinas, corantes e plásticos.

A oxidação de álcoois a aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos são transformações orgânicas imprescindíveis tanto em laboratórios de pesquisa quanto nas indústrias químicas de síntese. Mais que isso, esses processos são considerados um dos maiores desafios da Química Verde (ABAD, 2005), pois a grande maioria requer quantidades estequiométricas de metais pesados tóxicos e de alto custo como oxidante, gerando assim grande porção de subprodutos.

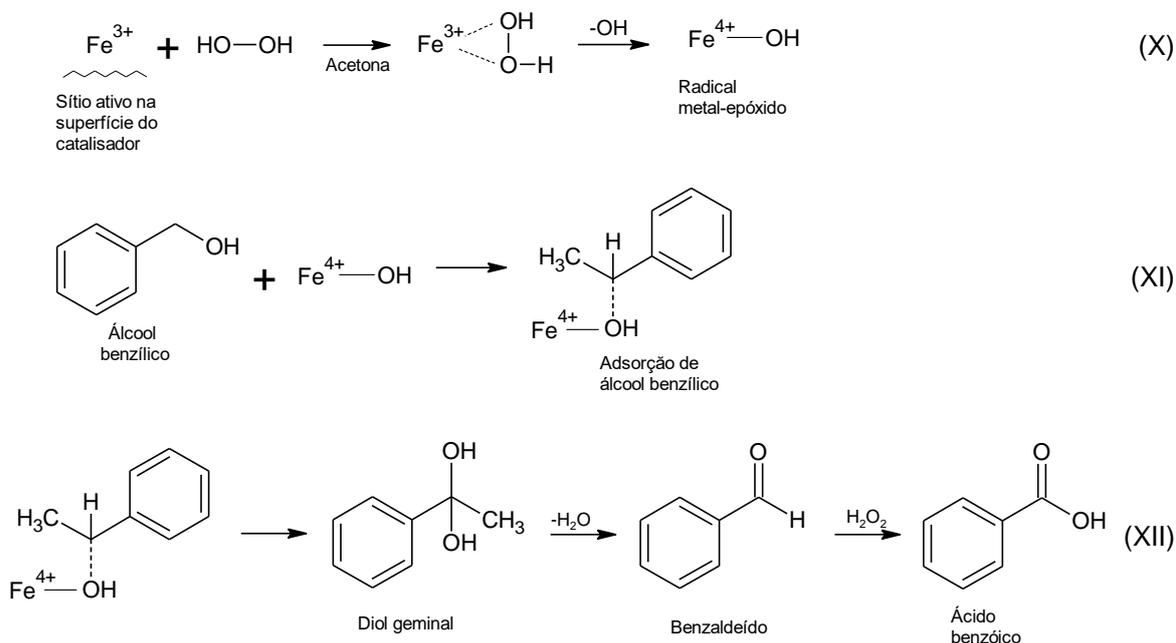
Tanto o oxigênio molecular quanto o peróxido de hidrogênio são alternativas ambientalmente benignas para uso como agente oxidante; todavia, seu emprego está associado à necessidade de catalisadores, que normalmente requerem solventes orgânicos. Foram relatados na literatura alguns catalisadores homogêneos (MUZART, 2003; SCHULTZ, 2006) e heterogêneos (MORI, 2004; YAMAGUCHI, 2002; MALLAT, 1994) de metais de transição capazes de promover oxidações de álcoois utilizando oxigênio molecular, as quais são muito mais atraentes do ponto de vista ambiental e econômico (VALAND, 2013; AMROUSSE, 2013).

2.4.1 Mecanismo de oxidação do álcool benzílico

Similar ao mecanismo proposto à oxidação do estireno, a Figura 6 mostra que na primeira reação ocorre o processo de adsorção de H_2O_2 sobre a espécie Fe^{3+} (proveniente de um espinélio); no entanto, há a formação da espécie metal-hidróxido ($\text{Fe}^{4+}\text{-OH}$), utilizando-se acetona como solvente.

O segundo passo envolve a adsorção do álcool benzílico sobre o radical metal-hidróxido (reação XI); a etapa anterior resulta na formação de um novo intermediário, que leva à formação de um diol geminal. Por conseguinte, observa-se, por eliminação de água, a formação dos produtos da oxidação, tais como benzaldeído (proveniente da oxidação parcial) e ácido benzoico, oriundo da oxidação total (HABIBI, 2013).

Figura 6 – Representação esquemática do mecanismo para oxidação seletiva do álcool benzílico adaptado de *Habibi et al.* (HABIBI, 2013).



2.5 Catalisadores utilizados para reações de oxidação

Os catalisadores podem ser preparados através de metodologias específicas, enquanto outros necessitam de especiais procedimentos de síntese. O método mais simples, e também antigo, refere-se à mistura de reagentes em pó, pressionando em *pellets* ou alguma outra forma, e em seguida aquecê-los por períodos prolongados; o método em si ocorre de forma lenta por requerer que os reagentes sejam bem misturados no nível de partículas individuais, já que no nível atômico eles não são homogêneos (GATES, 1995; WEST, 1999; CIOLA, 1981).

Os catalisadores homogêneos são solúveis na fase aquosa, podendo ser regenerados e reutilizados após uma simples análise (PATEL, 2014; RAYATI, 2008). Contudo, o uso de catalisadores heterogêneos apresenta mais vantagens em relação à utilização de catalisadores homogêneos, devido a facilidade de separação durante o processo reacional, o que possibilita o uso de sistemas de reciclo para reaproveitamento dos catalisadores. Consequentemente, a aplicação de sistemas de oxidação contínuos é facilitada (CIOLA, 1981; KOVACEVIC, 2015), conduzindo à possibilidade de redução de custos em processos industriais.

Vários catalisadores sólidos heterogêneos, tais como heteropoliácidos, metaloporfirinas catiônicas, silicatos mesoporosos de metais, complexos de metais de transição com bases de Schiff, perovskitas, peneiras moleculares, óxidos de espinélio, zeólitas, óxido de titânio,

molibdênio, ferro mássico ou suportado, vanádio, níquel, urânio, ouro, prata, cálcio, cobre, manganês, cálcio, ítrio, zircônio, tungstênio, crômio, lantânio e óxidos à base de cobalto foram empregados na oxidação seletiva dos hidrocarbonetos estudados (HOSSAIN, 2012; BANSAL, 2010; HABIBI, 2013). Devido à sua excelente seletividade para os principais produtos da reação, assim como seu caráter ambientalmente benigno, óxidos à base de ferro possuem propriedades redox notáveis na reação (THAO, 2014).

Inúmeras tentativas têm sido feitas para melhorar a atividade catalítica dos catalisadores contendo ferro. Uma das estratégias é suportar ou dispersar a fase ativa Fe^{3+} em suportes estáveis (PADERSHI, 2011; ANAND, 2013; HABIBI, 2013). Outros métodos, como a utilização de precursores tais como Zn, Cr, Cu ou Mn para os óxidos de ferro, na forma de ferritas de espinélio, também têm sido aplicados com sucesso na oxidação de hidrocarbonetos, resultando em conversões elevadas (CULLIS, 1955; THAO, 2014; GUIN, 2005; MONJEZIZ, 2014). Embora várias tentativas têm sido feitas para melhorar a atividade catalítica de catalisadores à base de ferro nas reações de oxidação de hidrocarbonetos, a baixa seletividade aos produtos obtidos continua a ser o principal problema. Além disso, a maioria dos sólidos não podem ser reutilizados, visto que sofrem lixiviação no meio reacional.

2.6 Desativação de catalisadores

No processo, a desativação do catalisador é o fator responsável pela diminuição do desempenho do processo e tal fato tem atraído a atenção de vários autores. Os efeitos da desativação, tais como perda dos promotores, transformações na fase ativa, redução das espécies Fe^{3+} , deposição do coque e modificações físicas contribuem para a diminuição da conversão (HABER, 2003).

Um outro processo de desativação consiste na sinterização. Tal processo ocorre quando um conjunto de partículas em contato mútuo, sob ação da temperatura, transforma-se em um corpo íntegro e de maior resistência mecânica, podendo, inclusive, tornar-se totalmente denso (COELHO, 2014). Geralmente a temperatura que leva à ocorrência da sinterização é elevada; entretanto, metais porosos podem sinterizar na presença de hidrogênio em temperaturas reduzidas, sendo que a mobilidade dos cristalitos nos suportes, por exemplo, é limitada após o crescimento das partículas. Os possíveis métodos, como inserção de partículas de baixa densidade e com baixos valores de difusividade superficial, ou o mecanismo de redispersão, podem estabilizar o efeito da sinterização (GATES, 1979; CIOLA, 1981). Os processos de

oxidação estudados são afetados pela sinterização devido ao volume das moléculas envolvidas na reação, bem como o tamanho das estruturas dos sítios ativos, ocluindo os poros e, assim, diminuindo a área superficial.

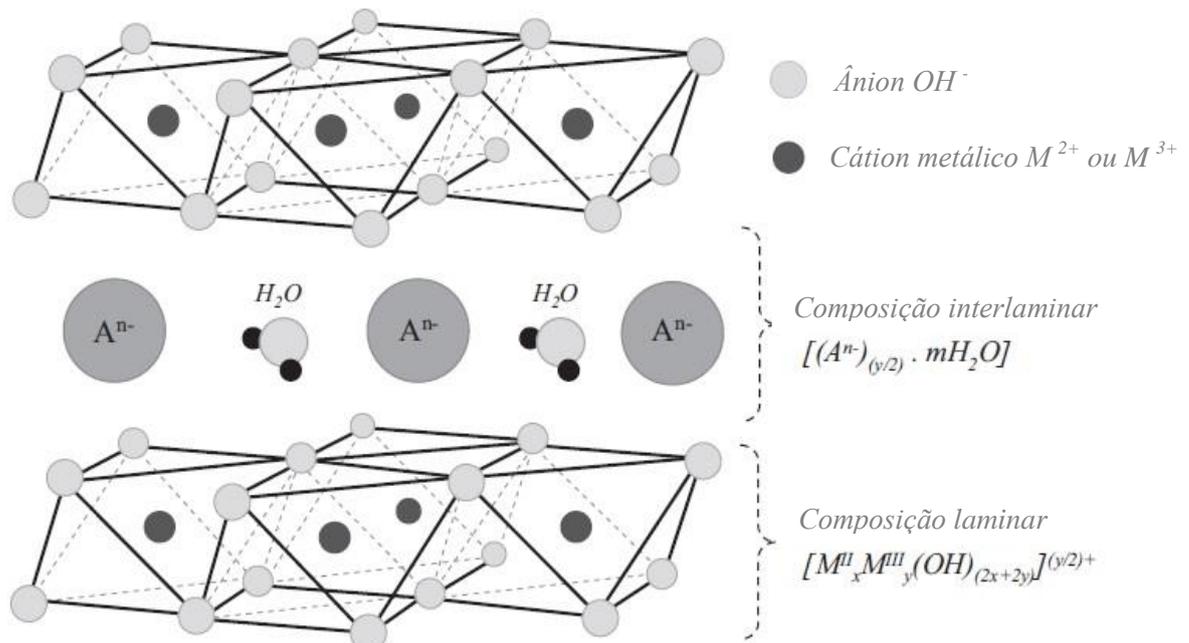
A deposição de coque constitui um dos principais mecanismos de desativação dos catalisadores usados na conversão de hidrocarbonetos. Em catalisadores ácidos, por exemplo, o coque resulta da desidrogenação de compostos aromáticos policíclicos formados a partir de uma sequência de reações de *cracking*, oligomerização, ciclização (bastante viável nas reações de oxidação de hidrocarbonetos) e transferência de hidrogênio, podendo todas as reações ser catalisadas pelos centros ácidos do catalisador (CONDON, 2006). Por outro lado, o coque formado sobre os catalisadores metálico contém ou não hidrogênio, dependendo, em parte, da temperatura (CIOLA, 1981). A deposição causa ataque ao metal e o dispersa numa massa de carbono finamente dividida, tornando-o muito ativo cataliticamente por causa do metal estar finamente dividido. Quando se trata de desativação, o envenenamento catalítico de metais também é comum, onde impurezas alteram a composição da superfície do sólido por quimissorção, reação ou formação de ligas metálicas, alterando a atividade e/ou seletividade do sólido (THAO, 2014).

As principais razões para a desativação dos catalisadores à base de ferro em condições industriais incluem justamente a formação de depósitos carbonáceos e perda de promotores, sendo a última delas um processo irreversível, fazendo com que a atividade catalítica reduza durante o tempo de operação do sistema reacional (BIENIASZ, 2010).

2.7 Hidrotalcitas

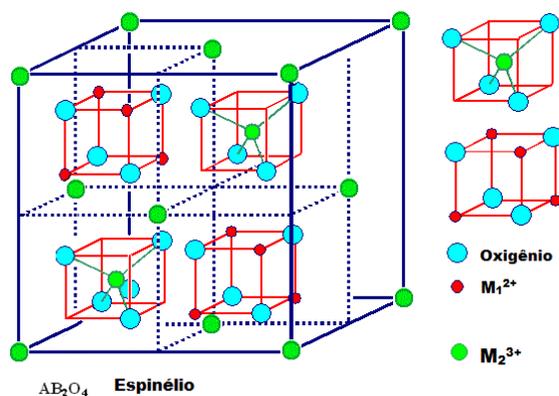
Hidrotalcitas são uma família de materiais que consistem de compostos lamelares, de dupla camada de metais coordenados por íons hidróxidos (Figura 7) (ASCHEBRENNER, 2011; SALOMÃO, 2011). A estrutura das hidrotalcitas pode ser escrita como $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2](A^{n-})_{x/n}mH_2O$, em que M representa o metal di ou trivalente; A^{n-} representa o ânion com sua respectiva carga; x é a razão entre os cátions di e trivalente; m é o número de mols de água. Os catalisadores produzidos a partir da decomposição térmica de hidrotalcitas podem gerar estruturas de espinélios e monóxidos. Os espinélios são constituídos de um grupo de minerais que cristalizam no sistema cúbico, com simetria octaédrica, e sua fórmula geral é AB_2O_4 , em que A e B são metais di e trivalentes, respectivamente (Figura 8) (ALBRECHTS, 2015).

Figura 7 – Representação esquemática da estrutura de óxidos duplos lamelares à base de hidrotalcitas adaptada de *Albrechts et al.* (ALBRECHTS, 2015).



As camadas supracitadas são instáveis devido ao equilíbrio de cargas mantido pelas moléculas de água, as quais se organizam em forma de “sanduíche”, conforme descrita na Figura 8. Os constituintes lamelares estão organizados, de forma octaédrica, e os íons metálicos estão coordenados através de hidroxilas.

Figura 8 – Representação de um óxido a base de espinélio adaptada de *Ferreira et al.* (FERREIRA, 2014).



As hidrotalcitas, quando termicamente aquecidas em atmosfera oxidante, permitem a formação de óxidos, devido ao rompimento das lamelas características das hidrotalcitas; esse processo ocorre por volta de 300°C , formando as fases de monóxido (geralmente Fe_2O_3 e MeO ,

Me = cátion divalente) e óxido de espinélio (bastante estáveis) (FERREIRA, 2004) em temperaturas mais elevadas.

Certas características, resultantes da decomposição química por aquecimento das hidrotalcitas, conferem algumas propriedades aos óxidos obtidos. A destruição das lamelas através da desidratação da região lamelar forma óxidos com elevadas propriedades texturais, além de gerar (i) propriedades ácido-base, (ii) elevada área superficial, (iii) formação de mistura homogênea de óxidos com pequenos diâmetros de partícula e (iv) estabilidade térmico-estrutural (CAVANI, 1991).

As três primeiras propriedades citadas são de grande interesse para a oxidação seletiva do estireno, em virtude de referirem-se ao potencial destes materiais como catalisadores heterogêneos aplicados, por exemplo, a reações de hidrogenação e reforma catalítica como suportes (CAVANI, 1991).

O objetivo desse estudo foi investigar a oxidação de hidrocarbonetos na presença de peróxido de hidrogênio sobre catalisadores oriundos a partir de hidrotalcitas. Em um trabalho anterior, promotores tais como Ni, Mg, Co e Mn melhoram o desempenho catalítico dos óxidos de ferro, obtidos através das hidrotalcitas (NETO, 2015), na reação de oxidação do estireno. Para o melhor de nosso conhecimento, é a primeira vez que diferentes abordagens têm sido simultaneamente propostas para resolver o problema de baixa estabilidade de óxidos à base de ferro na reação supracitada, tal como a escolha dos melhores precursores, efeitos da temperatura, tipo de solvente utilizado, razão molar estireno/H₂O₂, eficiência do peróxido de hidrogênio, assim como também as propriedades estruturais dos catalisadores utilizados. Notavelmente, o elevado desempenho do catalisador MnFe foi proporcionado pelo efeito do Mn sobre as propriedades estruturais e texturais do óxido misto, em comparação com a tradicional peneira molecular (constituída, majoritariamente, por zeólitas e complexos suportados em alumina e sílica) utilizada na reação.

Sendo o catalisador ativo na reação de oxidação do estireno, espera-se usá-lo em uma síntese de compósitos, posteriormente aplicando-o em reações com diferentes substratos, e obter produtos de alto valor comercial, levando ao estudo do desempenho catalítico nas novas rotas reacionais nas mesmas condições estudadas na oxidação do estireno. Um exemplo é o etilbenzeno, do qual se espera uma oxidação a acetofenona ou benzaldeído. Avanços recentes mostram que catalisadores de alumina e P₂O₅/SiO₂ e Ce_{1-x}Fe_xO₂ na presença de CO₂ (CONDON, 2006; CHANDRAMOHAN, 2011) e catalisadores a partir de carbono ativado na presença de O₂ (CASTRO, 2012) desempenharam um satisfatório papel na produção de

estireno, e espera-se que tal atividade catalítica possa promover os mesmos efeitos na reação de oxidação do etilbenzeno. Tal perspectiva abrange também o uso de outro substrato, o álcool benzílico, como reagente, contribuindo para uma maior aquisição de opções para a produção de benzaldeído.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

- Investigar as causas da desativação de catalisadores de óxidos mistos, obtidos a partir de hidrotalcitas, nas reações de oxidação de hidrocarbonetos.

3.2 Objetivos específicos

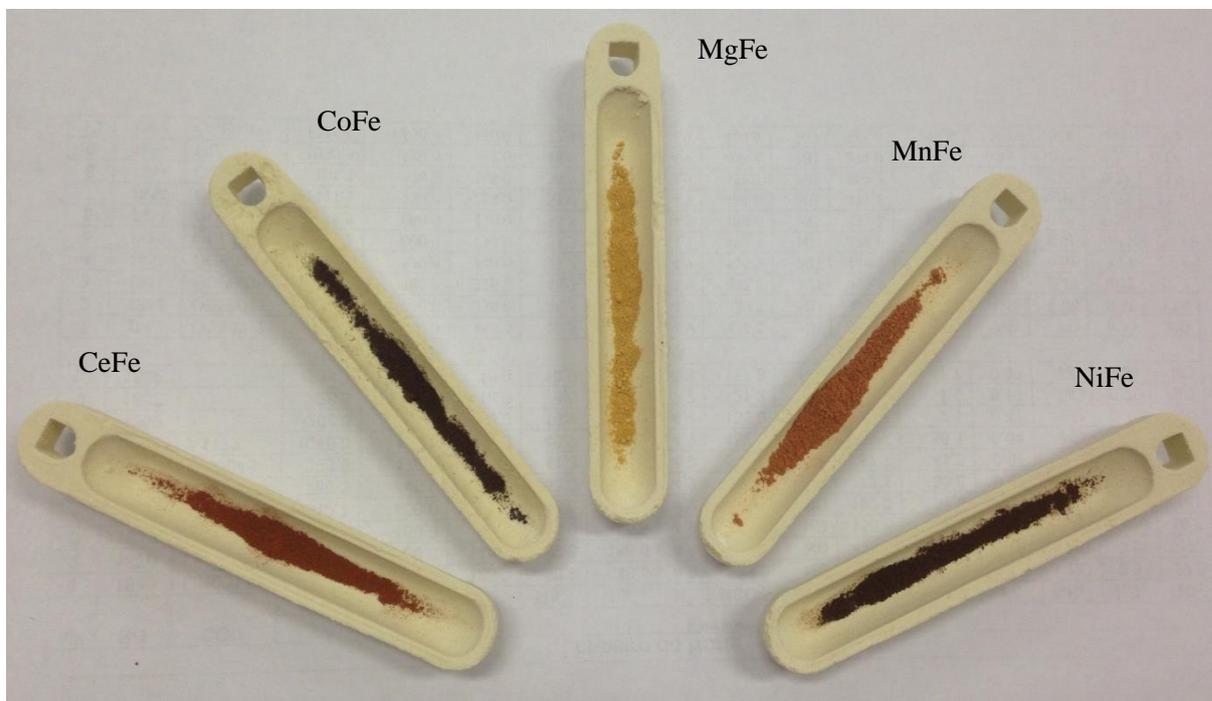
- Avaliar o desempenho catalítico dos óxidos mistos obtidos (CeFe, CoFe, MgFe, MnFe e NiFe) na oxidação seletiva do estireno, etilbenzeno e álcool benzílico;
- Investigar o uso de compósitos MnFeSi nas reações supracitadas;
- Analisar as propriedades texturais e estruturais dos sólidos através de técnicas físico-químicas apropriadas;
- Investigar a influência das condições reacionais (massa de catalisador e razões molares dos reagentes) sobre o desempenho catalítico nas reações acima.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Síntese dos sólidos

Os óxidos sintetizados neste trabalho foram obtidos através do método de co-precipitação, de acordo com a descrição na literatura (COELHO, 2014). Utilizando-se uma síntese típica de hidrotalcitas, prepararam-se duas soluções denominadas de solução A, contendo 200 mL de uma mistura aquosa de nitrato de manganês e nitrato de ferro, e a solução B, contendo 200 mL de solução de hidróxido de sódio e carbonato de sódio. A solução A foi adicionada, lentamente, sobre a solução B, num béquer, sob agitação vigorosa e mantida nesta condição para envelhecimento por 30 minutos à temperatura ambiente. Sequencialmente, a suspensão foi centrifugada e o precipitado lavado com água destilada até a estabilização em pH neutro, sendo a suspensão seca posteriormente em uma estufa a 60 ° C durante 24 horas até massa constante. O sólido obtido (hidrotalcita) foi calcinado a 700 ° C por 6 horas sob refluxo de ar. O catalisador tendo razão molar magnésio/ferro igual a 2 foi representado por MnFe. A Figura 9 mostra os catalisadores obtidos.

Figura 9 – Catalisadores calcinados via método de co-precipitação.



A mesma metodologia foi seguida, utilizando-se nitrato de níquel, cobalto ou cloreto de manganês como precursores de hidrotalcita, como sais precursores. As razões molares do catalisador calcinado foi 2:1 para NiFe, CoFe e MgFe (Figura 9). Uma referência à base de

cério (CeFe), possuindo uma razão molar Fe/Ce igual a 2, também foi usada (MARQUES, 2011). Monóxidos de magnésio, cobalto, ferro, níquel, manganês e cério foram preparados, a partir de metodologias apropriadas (GUIN, 2005; COELHO, 2014) e usados para comparações de atividade catalítica.

Adicionalmente, preparou-se um compósito via mecanossíntese utilizando-se MnFe (proveniente da hidrotalcita) e SiO₂ (Sigma-Aldrich), numa proporção de 1:2. A reação no estado sólido ocorreu em um moinho de bolas, usando-se 18 ml de etanol por 2 horas. Em seguida, realizou-se a secagem da mistura resultante, a qual foi finalmente calcinada por 6 horas sob refluxo de ar a 700 ° C, obtendo o compósito MnFeSi.

4.2 Caracterização

Os sólidos obtidos foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman, análise química, microscopia eletrônica de varredura acoplada à energia dispersiva de elétrons (SEM-EDX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), ressonância paramagnética de elétrons (EPR) e isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio.

4.2.1 Difração de raios-X

As fases cristalinas foram estudadas através de difração de raio-X (DRX), tanto para as amostras frescas quanto para as amostras usadas, utilizando um difratômetro Bruker D8 Advance com radiação Cu K α (40 kV, 40 mA). Os padrões para as amostras foram coletados a temperatura ambiente, na faixa de $2\theta = 5 - 65^\circ$, com passo de $0,02^\circ$ e 10 segundos de tempo de acumulação por passo. As fases cristalinas foram identificadas usando os padrões de referência obtidos a partir do International Center for Diffraction Data (ICDD) e do Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).

4.2.2 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos para estudar as características estruturais dos catalisadores através de suas propriedades vibracionais. As medidas foram obtidas usando um espectrômetro LabRam HR Raman, oriundo da Horiba. A linha laser de 632,6 nm operado a 2 mV foi usado como fonte de excitação. O laser foi centralizado em amostras, na forma de pó, as quais foram postas em uma lâmina de microscópio, com o diâmetro de aproximadamente 8

mm. O detector empregado foi um dispositivo de carga acoplada (CCD) refrigerado a N₂ líquido. A resolução espectral empregada foi na faixa de 2600-50 cm⁻¹, perfazendo 10 acumulações a cada 100 s.

4.2.3 *Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio*

As propriedades texturais foram analisadas a partir das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, em um equipamento Belsorp mini Japan II. As amostras calcinadas foram desgaseificadas a 150°C por 2 horas. As características texturais foram estudadas via isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a -196 ° C. As áreas superficiais foram obtidas a partir de isotermas, utilizando-se o método BET (Brunauer-Emmett-Teller). O tamanho dos poros foi obtido através das análises de isotermas de adsorção pelo método BJH (Barrett-Joyner-Halenda), de acordo com o método BJH (Barrett-Joyner-Halenda). O volume total de poros foi determinado através da quantidade de nitrogênio adsorvida a STP, sendo P/P₀ aproximadamente 0,99.

4.2.4 *Análise química*

A espectroscopia de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) foi utilizada para determinar a concentração de metais presentes no catalisador. As análises foram conduzidas em um espectrômetro Perkin Elmer, Cary AA. As amostras foram previamente dissolvidas numa mistura de ácido clorídrico e ácido nítrico, sendo posteriormente aquecidas em um banho de areia a 200 ° C. O solvente foi evaporado e ácido nítrico e água foram adicionados no precipitado resultante.

4.2.5 *Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (MEV-EDX)*

As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) acoplado a energia dispersiva de espectroscopia de raios-X (EDX), usando um microscópio de elétrons, Quanta 200 FEG, com uma voltagem de aceleração de 20kV. Foi utilizado o modo SE (Secondary Electron) para a análise topográfica da superfície da amostra através de imagens de alta resolução. Adicionalmente, foi utilizado o acessório EDX para determinar a composição química

presente na superfície de cada amostra. As amostras, na forma de pós, foram previamente dispersas em uma fita de carbono aderida à superfície de um porta-amostra de grafite ou latão, sendo em seguida recobertas por uma fina camada de ouro (22 nm).

4.2.6 Ressonância paramagnética de elétrons (EPR)

O estado de oxidação de Fe e Mn foi determinado através de espectrômetro de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), Bruker, que trabalha com frequências de micro-ondas de banda-X próximas de 9,5 GHz. O aparelho possui uma dupla cavidade com modulação de alta frequência de 100 kHz. Na preparação, as amostras foram colocadas em tubos de quartzo de 4 mm de diâmetro interno a 293 e 77 K, sob atmosfera de hélio, os valores do fator g foram medidos pela determinação simultânea da magnitude do campo elétrico e da frequência de micro-ondas.

4.2.7 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As micrografias foram obtidas através de microscopia eletrônica de transmissão (MET) em um microscópio eletrônico Tecnai 20 da FEI, com voltagem de aceleração de 200 kV. Os catalisadores selecionados foram dispersos com utilização de ultrassom em etanol e uma gota da suspensão foi então aplicada dentro da grade de cobre e seca a temperatura ambiente.

4.3 Avaliação catalítica

As oxidações do estireno (ES), etilbenzeno (EB) e álcool benzílico (AB) com peróxido de hidrogênio foram realizadas num reator batelada Adonex de capacidade de 300 ml, encamisado e equipado com um banho termostático. O reator foi equipado com um condensador de refluxo e uma entrada de gás. Em um experimento típico, o nitrogênio foi borbulhado através do reator, sob pressão ambiente, e 100 mg de catalisador foi introduzido, sob agitação. A mistura do reagente foi composta de 10 mmol de substrato (ES, EB ou AB), 10 mmol de H₂O₂ 30% e acetona (Synth), os quais foram adicionados no reator e a reação foi realizada por 24 horas para a oxidação do estireno. A temperatura da reação foi mantida a 50 °C e a reação foi conduzida na presença de acetona.

Alíquotas de 1 mL foram coletadas em intervalos regulares de 6 horas e armazenadas em vials, a baixas temperaturas. Posteriormente, as alíquotas foram injetadas em um

cromatógrafo a gás G-8000 da Intecrom. A rampa de aquecimento da coluna utilizada variou desde a temperatura até 150 °C, sendo isotermicamente aquecida até 210 °C durante 10 minutos de corrida.

A manutenção da temperatura do reator foi realizada por um banho termostaticado Tecnal, modelo TE-184. O sistema reacional é ilustrado na Figura 10.

Figura 10 – Sistema reacional utilizado para as avaliações catalíticas.



Os cálculos da variação percentual dos substratos no meio reacional e da seletividade foram realizados através das Equações (1) e (2), respectivamente.

$$\text{Convers\~ao de substrato (\%mol)} = \frac{(\%mol \text{ substrato})_i - (\%mol \text{ substrato})_f}{(\%mol \text{ substrato})_i} \cdot 100 \quad (1)$$

$$\text{Seletividade ao produto } i = \frac{\text{Área corrigida do produto } i}{\text{Somatório de todas as áreas corrigidas}} \cdot 100\% \quad (2)$$

O desempenho catalítico também foi avaliado em termos de eficiência do H_2O_2 (3):

$$Eficiência\ do\ H_2O_2 = \frac{Quantidade\ de\ H_2O_2\ usada\ para\ oxidação}{Quantidade\ de\ H_2O_2\ transformado} \cdot 100\% \quad (3)$$

Experimentos de lixiviação foram conduzidos utilizando o catalisador mais ativo por remoção do catalisador após 24 h e a reação foi continuada utilizando o filtrado. Para os testes de reuso, o catalisador mais ativo foi separado por filtração, seguido por lavagem com um solvente quente como acetona, sendo, em seguida, seco. Posteriormente, o catalisador foi aquecido novamente até 50 °C por 6 horas, para remoção de qualquer reagente ou produtos adsorvidos, antes de reutilizá-lo no processo catalítico.

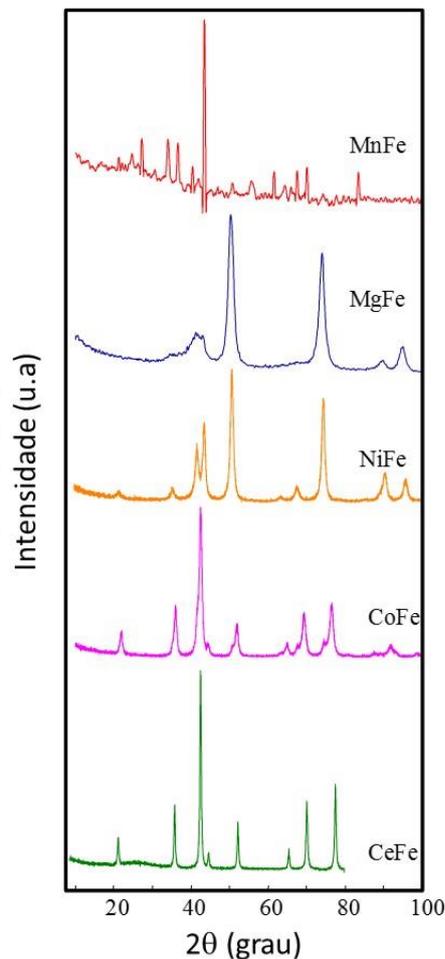
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das amostras frescas

5.1.1 Propriedades estruturais por DRX e Raman

As hidrotalcitas precursoras dos catalisadores obtidos em um trabalho anterior mostraram a formação de materiais, em camadas, com picos estreitos e simétricos a baixos valores de 2θ , em contraste aos picos menos intensos e menos simétricos a altos valores de 2θ (GUIN, 2005). Picos em torno de $2\theta = 13, 24, 34, 35, 36, 40, 43$ e 61° são indexados aos planos de hidrotalcitas (003), (006), (101), (012), (009), (015), (112) e (113), respectivamente.

Figura 11 – Difração de raios-X dos sólidos obtidos via método de co-precipitação.



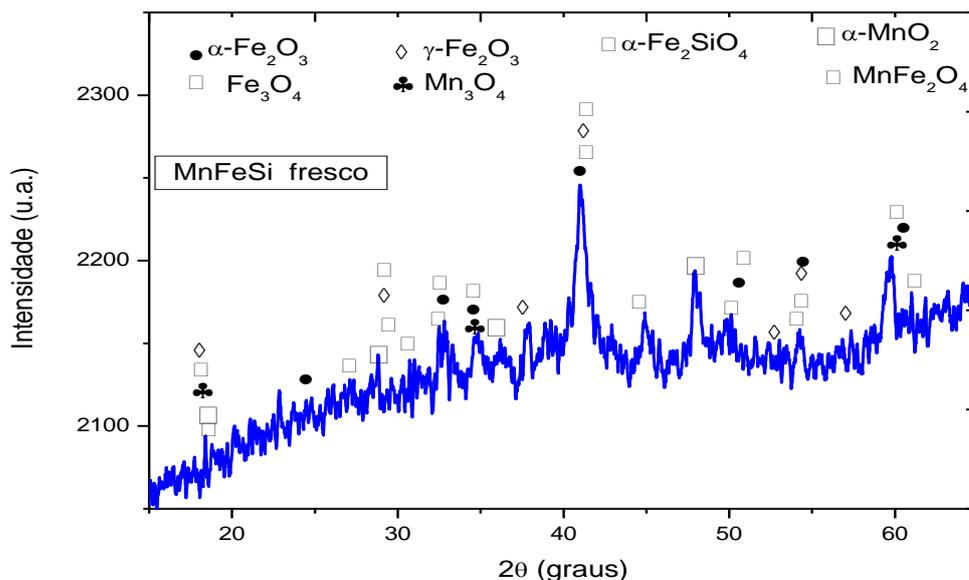
Após a calcinação das hidrotalcitas, os catalisadores estudados neste trabalho foram obtidos, conforme mostrado na Figura 11. Os difratogramas de raios-X têm picos intensos, sugerindo a ocorrência de materiais cristalinos.

Observa-se também que picos atribuídos à fase α -Fe₂O₃ (hematita) e γ -Fe₂O₃ (maghemita) foram observados no catalisador NiFe. Além disso, as fases que possuem simetria cúbica como NiO e NiFe₂O₄ coexistem, sendo 23 a 36 % referente ao NiO, enquanto que o NiFe₂O₄ tem abundância relativa entre 27 a 30 %. No caso do CoFe, as fases cúbicas do espinélio CoFe₂O₄ e Co₃O₄ foram detectadas em concomitância com as fases de espinélios previamente citadas (α -Fe₂O₃ e γ -Fe₂O₃).

Considerando a amostra MgFe, os picos de difração são nítidos e mostram as fases MgFe₂O₄, MgO e espinélio de γ -Fe₂O₃, coexistindo com a de α -Fe₂O₃. A formação das fases supracitadas, a partir da decomposição térmica das hidrotalcitas é um fato bastante conhecido descrito na literatura (KAHLICH, 2002). Os picos de DRX do MnFe foram identificados como representantes de α -Fe₂O₃ e γ -Fe₂O₃, com alguns picos relativos ao espinélio MnFe₂O₄. A baixa intensidade desses picos não permitiu uma identificação precisa das fases. Adicionalmente, os picos de difração de CeFe são coincidentes com aqueles de α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ e CeO₂. Não foi detectada nenhuma fase de óxido binário no catalisador CeFe.

Os difratogramas de raios-X dos catalisadores MnFeSi frescos são mostrados na Figura 12. A presença de picos de difração estreitos e amplos revelam que o método da co-precipitação para formação de hidrotalcitas de MnFe, seguido da síntese mecanoquímica com SiO₂ e calcinação conduziram à formação do material nanocristalino.

Figura 12 – Difratograma de raios-X do catalisador MnFeSi fresco.



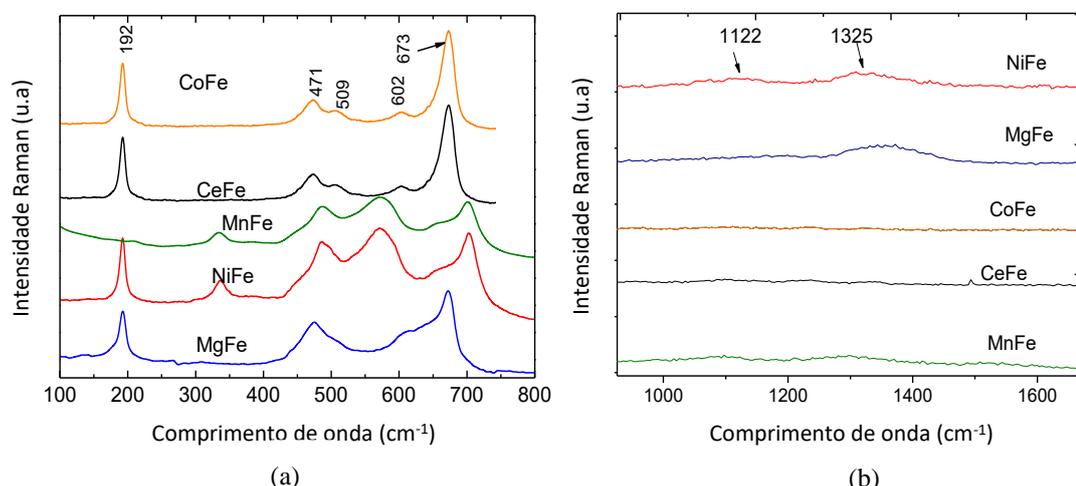
Notavelmente, os picos associados à estrutura tetragonal de Mn₃O₄ hausmanita (JCPDS 24-0734) apresentam grupo espacial *I41/amd*. Além disso, são definidos picos de difração

relacionados à presença de α -Fe₂O₃, MnFe₂O₄ e α -MnO₂, apresentando JCPDS 86-0550, 10-0319 e 24-0735, respectivamente. As fases γ -Fe₂O₃ (maghemita, JCPDS 04-0755) e Fe₃O₄ (magnetita, 19-0629) também foram detectadas nos padrões de raios-X. Alguns picos de difração podem ser facilmente indexados à estrutura ortorrômbica da fayalita (α -Fe₂SiO₄). A presença dessas fases indica que a síntese mecanoquímica, na presença de precursores de hidrotalcitas e processos de calcinação, favorece a formação de um material com uma variabilidade de fases estáveis.

Adicionalmente, o tamanho médio do cristalito foi calculado através da equação de Scherrer. No caso de γ -Fe₂O₃, a equação foi aplicada no pico de difração em $2\theta = 42^\circ$ (400) e o tamanho médio obtido foi de aproximadamente 12 nm. Por outro lado, o tamanho das partículas associadas às fases Fe₃O₄, α -MnO₂, Mn₃O₄, α -Fe₂O₃, α -Fe₂SiO₄ e MnFe₂O₄ não foram determinados devido à baixa intensidade dos principais picos atribuídos no difratograma.

As caracterizações através de espectroscopia Raman (Figura 13a) mostram modos vibracionais característicos de compostos à base de ferro em aproximadamente 192 (F_{2g}), 471 (F_{2g}), 509 (F_{2g}), 602 (E_g) e 673 cm⁻¹ (A_{1g}) para o sólido CoFe. Em valores baixos de números de onda, os modos associados aos fônons de interação ferro-metal em vacâncias octaédricas são representados por E_g e F_{2g} (TYAGI, 2005; ASCHENBRENNER, 2011). Além disso, os modos supracitados relacionam-se aos *bendings* simétricos e antissimétricos dos átomos presentes na ligação Me-O, as quais foram associadas às vacâncias octaédricas em óxidos de espinélios cúbicos como CoFe₂O₄ e Co₃O₄ (RAYATI, 2008; GATES, 1979). Os modos observados acima de 600 cm⁻¹ são devidos à simetria A_{1g}, relativa aos estiramentos dos átomos de oxigênio, com

Figura 13 – Espectro Raman dos sólidos estudados em (a) baixo e (b) alto comprimento de onda.



vacâncias tetraédricas; estes modos são associados aos monóxidos α -Fe₂O₃ (hematita) com simetria *R-3c* e γ -Fe₂O₃ (maghemita), a qual é um espinélio cúbico inverso pertencente ao grupo espacial *P4₃34*. Os modos em região de alta frequência 1110 e 1340 cm⁻¹ indicam a presença desses monóxidos; e são a assinatura da existência da hematita, em concordância com os resultados de DRX.

No caso do NiFe, o espectro exhibe modos em aproximadamente 202 (F_{2g}), 328 (E_g), 483 (F_{2g}), 580 (F_{2g}) e 672 cm⁻¹ (A_{1g}), os quais são atribuídos ao NiFe₂O₄ (SALOMÃO, 2011). As bandas situadas na região de 1122 e 1325 cm⁻¹ indicam a presença de hematita e maghemita, mesmo que a região típica de maghemita não apareça no espectro de NiFe (Figura 13b). Ressalta-se que as intensidades destes modos são comparáveis àquelas dos modos A_{1g} e F_{2g}. Além disso, os modos vibracionais que aparecem em 328, 568, 582 e 671 cm⁻¹ são atribuídos ao NiO (SALOMÃO, 2011).

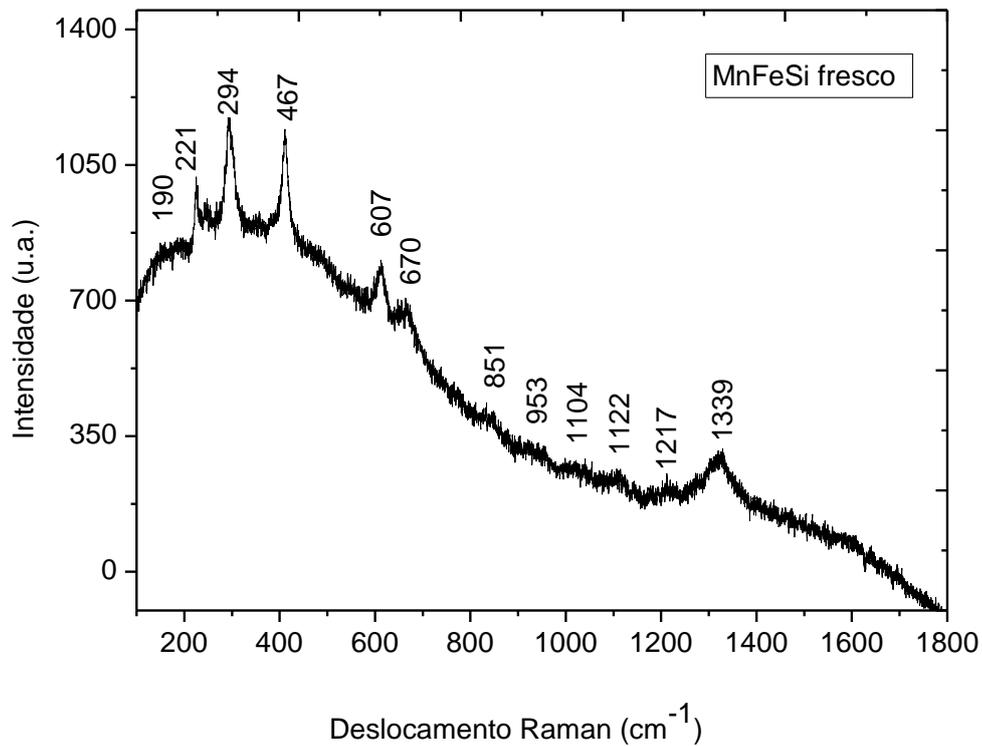
Analisando o MgFe, nota-se que o espectro apresenta bandas menos intensas e mais largas do que o CoFe. No entanto, outras espécies contendo magnésio estão em 207 (F_{2g}), 333 (E_g), 486 (F_{2g}), 554 (F_{2g}) e 646 cm⁻¹ (A_{1g}), sendo majoritariamente espécies de MgFe₂O₄ e MgO (SALOMÃO, 2011); o modo característico de γ -Fe₂O₃ é detectado próximo de 1340 cm⁻¹.

O espectro de MnFe sugere alguns modos de hematita. Não foram detectados modos associados aos monóxidos de Mn. Adicionalmente, os modos de MnFe₂O₄ podem estar presentes na região dos monóxidos. Há similaridade entre o espectro de CeFe e o de outros compostos à base de ferro, embora a sobreposição de hematita e maghemita não torne tão evidente a presença de CeO₂, com espectro exibido em aproximadamente 460 cm⁻¹.

O espectro Raman de MnFeSi fresco está ilustrado na Figura 14. Em baixo comprimento de onda, o catalisador MnFeSi fresco exhibe modos vibracionais a 190, 221, 294, 418, 607, 673 e 953 cm⁻¹. Os modos relativamente estreitos a 190, 221, 418, 607 e 673 cm⁻¹ devem ser atribuídos às vibrações de estiramento de ligações Fe-O provenientes da fase romboédrica α -Fe₂O₃ (grupo espacial *R-3c*) (PAILHE, 2008). Além disso, as posições dos modos a 294, 673 e 851 cm⁻¹ são, em geral, similares aos resultados descritos para íons de Fe (III) em uma simetria tetraédrica distorcida e íons Fe (III)/Fe (II) em simetria octaédrica de um espinélio inverso de γ -Fe₂O₃, pertencente ao grupo espacial *P4₃34* (PAILHE, 2008; VANGELISTA, 2012). Como os espectros Raman de γ -Fe₂O₃ e Fe₃O₄ apresentam características similares e os modos fônon estão muito próximos (VANGELISTA, 2012), a existência da fase pode não ser descartada. De fato, os modos presentes em elevados comprimentos de onda, tais como 1122 e 1339 cm⁻¹,

indicam a existência de hematita, corroborando com os resultados de DRX. Adicionalmente, os modos Raman a 953, 1104 e 1217 cm^{-1} estão associados às vacâncias O-H (OLIVEIRA, 2017).

Figura 14 – Espectro Raman do catalisador MnFeSi fresco.



De acordo com a literatura, $\alpha\text{-MnO}_2$ tem seu principal modo por cerca de 645 cm^{-1} , enquanto que a jacobisita (MnFe_2O_4) é caracterizada pelo duplete a 646 cm^{-1} (LAZAREVIĆ, 2016). É importante notar que Mn_3O_4 tem um segundo modo amplo a 667 cm^{-1} e pequenos modos a 320 e 376 cm^{-1} , os quais são atribuídos aos estiramentos vibracionais das ligações Mn-O (YANG, 2015). Desta forma, não é fácil verificar os modos Raman das fases de Mn devido à ocorrência da formação de $\alpha\text{-MnO}_2$, MnFe_2O_4 , Mn_3O_4 no compósito MnFeSi.

A fase fayalita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$) tem uma cela unitária ortorrômbica, com grupo espacial $Pbnm$ e estrutura contendo tetraedros de $[\text{SiO}_4]$ distorcidos e dois tipos de octaedros de $[\text{FeO}_6]$, com $Z = 4$. Os principais modos Raman são observados em aproximadamente 212, 294, 576, 672, 795, 843 e 916 cm^{-1} (UNSANAN, 2012). Curiosamente, o espectro Raman do compósito FeMnSi suporta esta suposição, embora a baixa relação ruído-sinal impossibilite as suas atribuições completas. Todos os resultados se encontram em total concordância com os resultados apresentados de DRX.

5.1.2 Propriedades texturais

As propriedades texturais dos sólidos foram obtidas através de isotermas de adsorção-desorção de nitrogênio e os resultados são mostrados na Tabela 1. As isotermas obtidas são do tipo IV, com um *loop* de histerese de H₂, em concordância com os dados encontrados na literatura (AMROUSSE, 2013; GUIN, 2005; CONDON, 2006). Tal curva mostra a presença de sólidos com estrutura mesoporosa, típica de seus precursores, as hidrotalcitas, que possuem elevados parâmetros texturais (MARQUES, 2011).

Tabela 1 – Áreas de superfície através do método BET, volume e diâmetro das amostras estudadas.

<i>Amostra</i>	Área superficial (m ² .g ⁻¹) ^a	Volume de mesoporos (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro de poros (Å) ^b	Razão Me/Fe ^c
MgFe	186	0,81	123	2,1
CeFe	52	0,26	67	1,8
NiFe	94	0,37	141	1,7
CoFe	111	0,56	164	1,9
MnFe	134	0,27	72	1,6
MnFeSi	64	0,20	54	2,0

^aMétodo de BET. ^bEstudo a partir da curva de desorção, quando P/Po=0.99. ^cMe = Ce, Co, Mg, Mn, Si ou Ni.

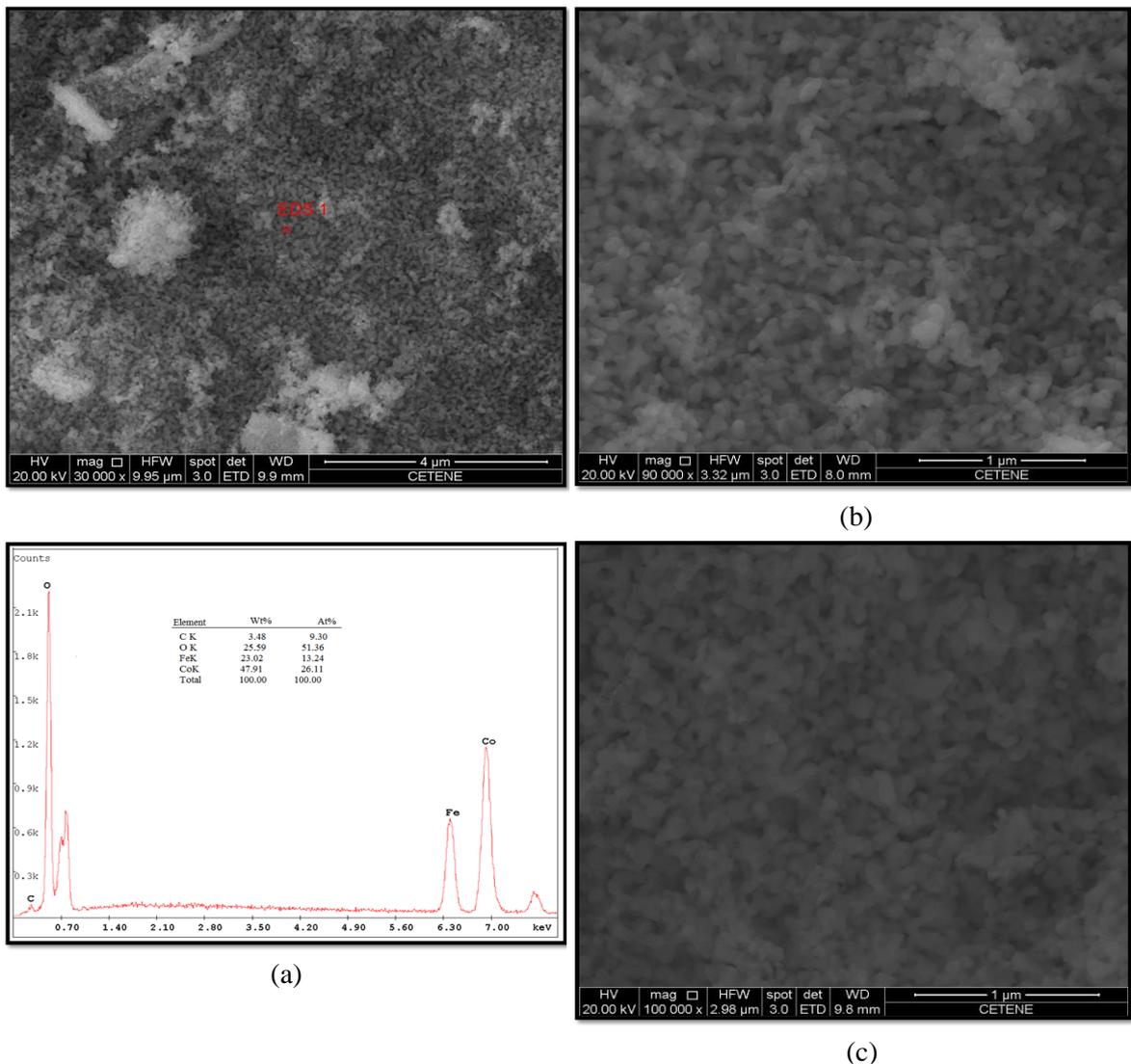
O sólido MgFe possui as maiores propriedades texturais dentre os óxidos estudados, seguido por CoFe. Todos os materiais têm propriedades texturais com valores esperados (AMROUSSE, 2013). Os valores de volume dos poros e área superficial confirmam que a calcinação das hidrotalcitas causou a remoção de água e carbonatos em CO₂, formando óxidos micro e mesoporosos.

Considerando as propriedades texturais de MnFeSi, a área superficial BET e o volume do poro são 63 m².g⁻¹ e 0,20 cm³.g⁻¹, respectivamente. Além disso, os materiais mesoporosos têm diâmetro de poros de aproximadamente 54 Å, conforme descrito na Tabela 1. Tais comportamentos devem estar associados ao resultado do método de preparação em um óxido mesoporoso com relação Mn/Fe próxima a 2, possuindo várias fases cristalinas na superfície. As partículas tendem a se aglomerar em algumas regiões, conforme observado pelas medidas de MEV, e mesmo assim toda a superfície e poros se encontram acessíveis.

5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET)

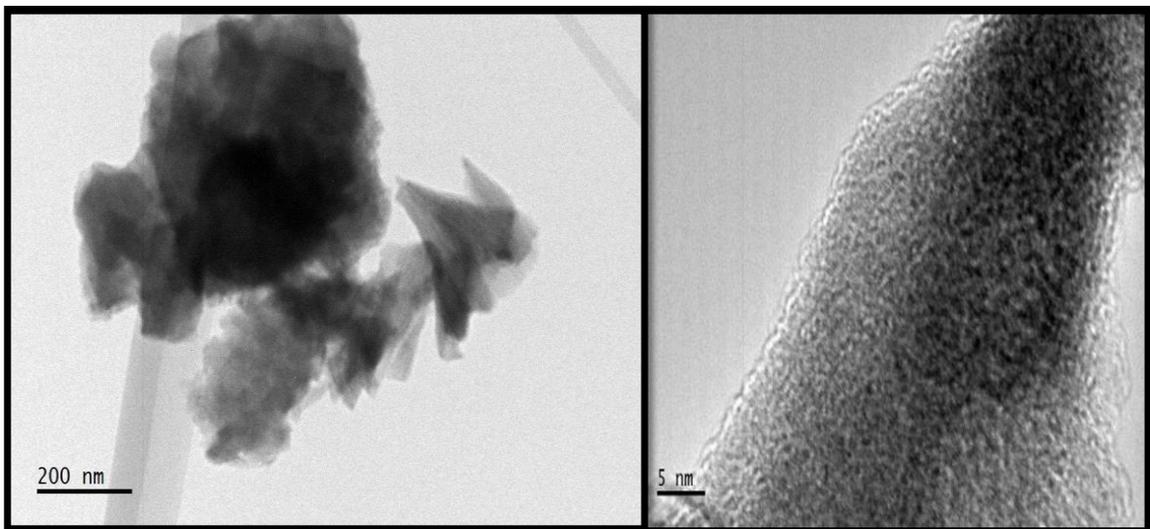
A morfologia das amostras CoFe, NiFe e MgFe foi determinada através de microscopia eletrônica de varredura, conforme mostrado na Figura 15. A superfície dos sólidos é composta de pequenas partículas, variando de 20 a 50 nm, as quais apresentam morfologia esférica. A formação dessas partículas pode estar relacionada a nucleação por unidade de área, que é isotrópica entre as nanopartículas de α -Fe₂O₃ e γ -Fe₂O₃ (MONJEZIZ, 2014), quando o material precursor é a hidrotalcita.

Figura 15 – Micrografias eletrônicas de varredura das amostras: (a) CoFe, (b) NiFe e (c) MgFe.



Além disso, as micrografias do compósito MnFeSi mostram flocos nanométricos aglomerados com formas irregulares e espessura em torno de 10-30 nm (Figura 16). As partículas estão aglomeradas no centro formando áreas mais escuras, possivelmente associadas aos óxidos cristalinos. Conforme mostrado pela micrografia magnificada à direita, a estrutura do sólido parece ser de suporte de sílica junto à pontos negros, que podem ser atribuídos à nanopartículas de Fe ou Mn, dependendo da fase formada na superfície do sólido. O tamanho médio da partícula de Fe é de 26 nm, enquanto que o tamanho do cristalito para espécies de Mn é de 14 nm. As distâncias interplanares de 0,355 (111), 0,25 (311) e 0,28 (101) podem estar relacionadas às direções cristalográficas das fases α -Fe₂O₃, α -Fe₂O₄ e Mn₃O₄, respectivamente.

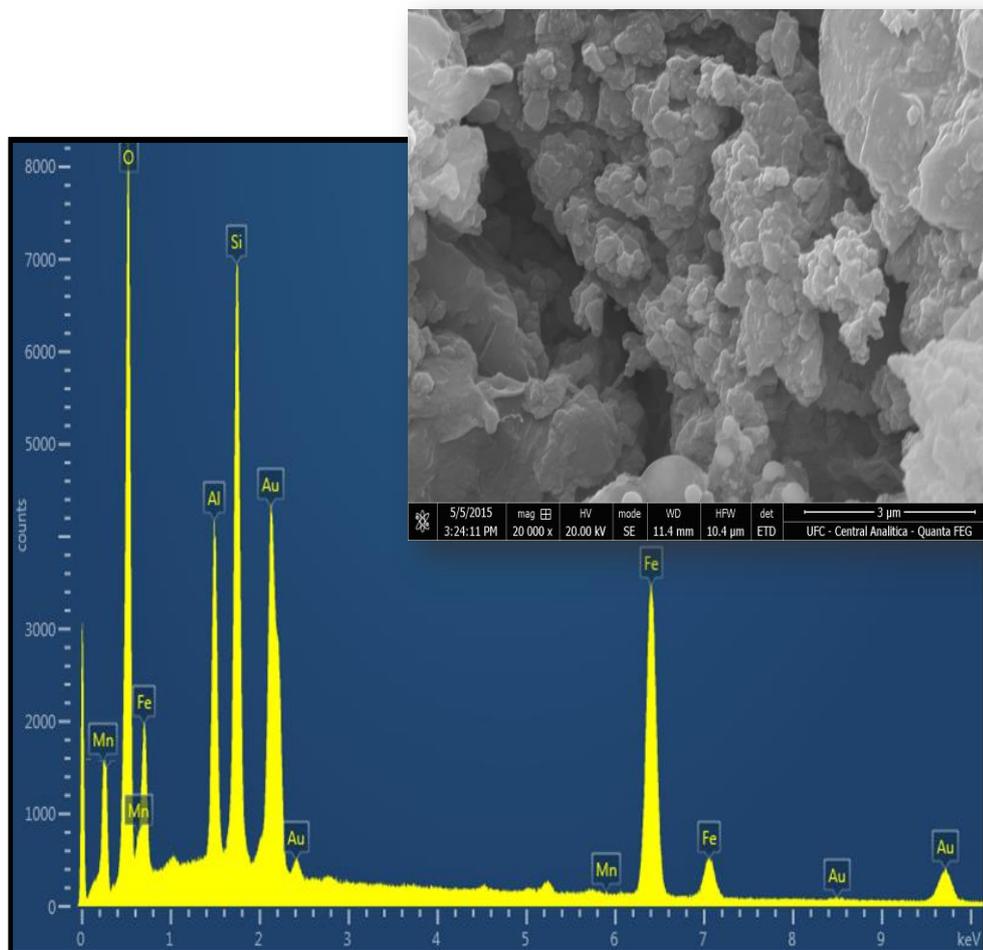
Figura 16 – Micrografias eletrônicas de transmissão do catalisador MnFeSi fresco.



A Figura 17 mostra o espectro de EDX do compósito fresco MnFeSi. A superfície mapeada por EDX revela que o método de preparação produz uma amostra contendo Si, O, Mn e Fe como os principais elementos, os quais estão associados às fases observadas por Raman e DRX. A razão atômica de Fe/Si é de 2:1 (Tabela 1), conforme predito teoricamente. Além disso, o sinal de Au surge do processamento de metalização das amostras, enquanto que o alumínio é originado do porta-amostra.

Em adição, uma irregular e não definida morfologia com partículas aproximadamente semelhantes aos nanomateriais de SiO₂ é observada. Essas partículas tendem a se aglomerarem e os tamanhos dos aglomerados variam entre a escala nanométrica até alguns micrômetros.

Figura 17 – Espectro EDX para MnFeSi fresco seguido de micrografia obtida por MEV.



5.2 Resultados catalíticos das amostras pós-reação

5.2.1 Oxidação do estireno

Os sólidos CeFe, MgFe, CoFe, NiFe e MnFe foram avaliados na oxidação do estireno, na presença de H_2O_2 (Tabela 2). As condições reacionais incluem testes realizados durante 6 horas, com razão de H_2O_2 /estireno variando de 0,5, 1,0 e 2,0, temperatura de 50 °C e pressão de 1 atm. A massa de catalisador foi variada em 50, 100 e 200 mg. Observa-se que fixando a massa em 100 mg e utilizando-se a razão molar H_2O_2 /estireno em 1,0, a amostra MnFe apresentou o melhor desempenho catalítico, dentre os sólidos estudados, apresentando uma conversão de 16,1 %. Por outro lado, sob as mesmas condições reacionais citadas anteriormente, as amostras NiFe, CoFe, MgFe e CeFe tiveram um menor desempenho, devido sinterização dos sólidos durante a reação, conforme será mostrado sequencialmente, através das caracterizações pós-teste catalítico. Independente do catalisador testado, nota-se que a

seletividade a estireno e benzaldeído obedecem a razão estequiométrica da oxidação seletiva do estireno.

Tabela 2 – Oxidação do estireno na presença de peróxido de hidrogênio. Conversão dos reagentes e seletividade aos produtos principais. Condições reacionais: razão H_2O_2 /estireno igual a 1,0, temperatura de 50 °C, pressão de 1 atm e massa de catalisador de 100 mg.

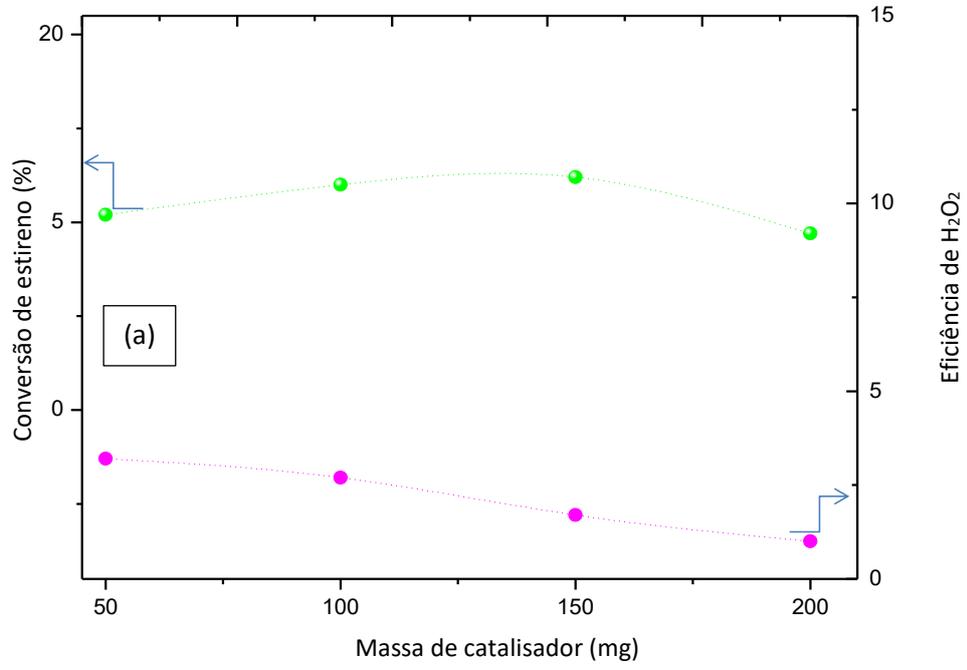
<i>Amostra</i>	Conversão (%)	Seletividade Benzaldeído (%)	Seletividade Epóxido de Estireno (%)	Outros^a (%)
MgFe (1:1, 100 mg)	7,0	43,6	46,8	9,6
CeFe (1:1, 100 mg)	5,2	48,4	45,1	6,4
NiFe (1:1, 100 mg)	8,3	48,6	50,1	1,3
CoFe (1:1, 100 mg)	13,8	49,1	50,9	-
MnFe (1:1, 100 mg)	16,1	51,7	48,3	-

^aOutros incluem 1-fenil-1,2-etanodiol e fenil acetaldeído.

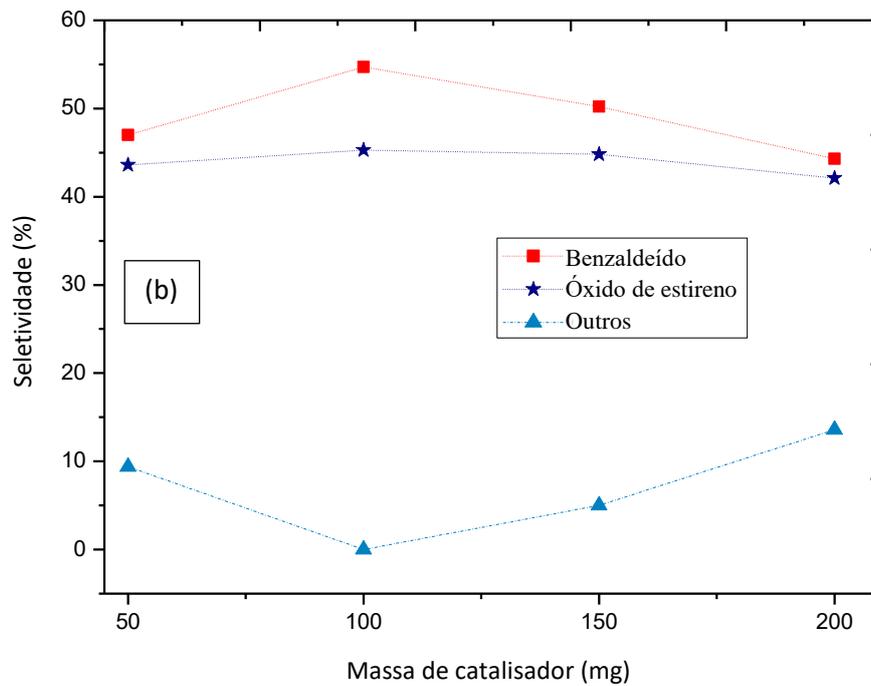
O sólido MnFe apresentou o melhor desempenho se comparado aos outros materiais. Tal fato é consistente com a observação que Mn_3O_4 é pouco ativo na reação em razão dos cátions Mn^{3+} não serem estáveis durante a oxidação do estireno (CONDON, 2006). Além disso, supõe-se que a oxidação de estireno através de MnFe deve ser influenciada pelas condições reacionais e, deste modo, procedeu-se a variação dos parâmetros reacionais com o referido sólido (Tabela 2) na reação supracitada. Nesse sentido, variando-se a massa do catalisador MnFe, não houveram mudanças significativas na conversão; entretanto, a seletividade aos produtos principais diminuiu, havendo a formação de subprodutos tais como 1-fenil-1,2-etanodiol e fenil acetaldeído.

A Figura 18 descreve o comportamento do catalisador MnFeSi como catalisador mássico na reação.

Figura 18 – (a) Conversão de estireno e eficiência de H_2O_2 com a variação da massa do catalisador. (b) Seletividade a produtos formados durante a oxidação do estireno, variando a massa de catalisador. Condições de reação: temperatura a $50\text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{estireno}$ igual a 1, durante 6 horas.



(a)



(b)

É importante deixar claro que na ausência do catalisador, a conversão de estireno é próxima a 3% e há a formação de benzaldeído, óxido de estireno e uma grande quantidade de subprodutos. A conversão de estireno tem uma conversão inicial de 16%, quando utilizado 50 mg de catalisador, seguido de menor conversão conforme a massa de catalisador é aumentada até alcançar 200 mg (Figura 18a). É esperado uma maior área superficial exposta e maior quantidade de sítios ativos disponíveis para a reação, conforme a massa de catalisador seja aumentada; entretanto, a acessibilidade para as entidades supracitadas deve ser inibida, quando é aumentada a quantidade de catalisador devido ao favorecimento de reações paralelas. Isso torna o uso de grande quantidade de sítios $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ e $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ desfavorável para a oxidação do estireno. Desta forma, um aumento da quantidade de catalisador até 100 mg não ofereceu mais que 14,7% de conversão de estireno.

Em termos de eficiência de peróxido de hidrogênio, o resultado parece ser contraditório ao da conversão de estireno, visto que um incremento de massa de catalisador modifica gradualmente a eficiência de H_2O_2 de 9 para 4%, respectivamente usando 50 e 200 mg de catalisador (Figura 18a). A partir do ponto de vista da química de coordenação, uma simples coordenação de H_2O_2 nos metais, como Fe, Mn e sua subsequente decomposição para formar radical OH, é de grande relevância para o mecanismo de oxidação do estireno (KUMAR, 1995; EVANS, 2000; ARSHADIM, 2012). Aparentemente, a elevada quantidade de catalisador provoca um rápido consumo de peróxido de hidrogênio, tendo consequências prejudiciais na conversão do estireno.

Os efeitos da quantidade de catalisador na seletividade estão ilustrados na Figura 18b. Percebe-se que benzaldeído e epóxido de estireno são os produtos mais observados, independente da massa de catalisador. Isto está em concordância com o fato que na existência de íons Fe^{3+} e Mn^{3+} , predominantemente como $\alpha\text{-FeSiO}_4$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-MnO}_2$, fornece sítios ativos para a oxidação do estireno. Por outro lado, o acréscimo da quantidade de massa de catalisador, acima de 150 mg, irá proporcionar a formação de ácido benzóico, 1-feniletano-1,2-diol e fenilacetaldeído, além de produtos de polimerização do estireno. Em elevadas quantidades de massa, as fases $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-MnO}_2$ se mantêm preservadas como será mostrado mais tarde nos resultados dos catalisadores usados. Em adição, as reações secundárias resultariam em um bloqueio parcial dos poros e os impedimentos da superfície através dos reagentes volumosos formados para o sítio ativo. Consequentemente, um decréscimo da seletividade a epóxido de estireno e benzaldeído é observado com uma consequente deposição

de espécies carbonáceas na superfície do sólido, conforme será mostrado posteriormente nos resultados dos materiais usados.

Assim, os resultados obtidos reforçam a ideia que a reatividade da acessibilidade de sítios Fe^{3+} e Mn^{3+} é muito mais provável em MnFeSi , embora deva haver um excesso de subprodutos formados na superfície do sólido e, portanto, uma elevada porosidade de bloqueio para acessar os sítios ativos. Destes resultados, o papel do Si parece ser um estabilizador para sítios de Fe e Mg.

5.2.2 *Estudo de reciclo*

O catalisador MnFeSi é avaliado na oxidação do estireno a 50 °C, durante 24 horas, com razão molar H_2O_2 /estireno igual a 1 e massa de catalisador de 100 mg, usando acetona como solvente. Na sequência, o sólido foi separado por filtração, lavado com acetona e reusado por três vezes na mesma reação (Tabela 3).

Conforme ilustrado na Tabela 3, a conversão de estireno é de 16% com produção exclusiva de epóxido de estireno e benzaldeído.

Tabela 3 – Reuso de catalisadores de MnFeSi na reação de oxidação do estireno, análise química por ICP-OES e propriedades texturais.

Catalisador	Número de reciclos	^a Conversão (%)	Seletividade (%)			^b Razão molar Mn/Fe	^c S _g (m ² .g ⁻¹)
			Epóxido de estireno	Benzaldeído	Outros		
MnFeSi	1	16,4	54,7	45,3	-	1,9	32
	2	10,7	42,6	35,4	22,0	1,6	23
	3	7,2	41,0	33,8	25,2	1,2	11

^a Condições de reação: 50 °C, 100 mg de catalisador, razão molar de H_2O_2 /estireno = 1 e 24 h de reação.

^b ICP-OES.

^c Área superficial BET.

Após 24 horas de reação e utilizando o catalisador no segundo reuso, a conversão de estireno decresceu para 10,7%, produzindo benzaldeído e óxido de estireno, em adição de pequenas quantidades

de poliestireno, ácido benzóico, benzilbenzoato, formaldeído, acetofenona, fenil-acetaldeído e outros. Além disso, íons Mn e Fe são observados em solução como evidência das espécies ativas de MnFeSi lixiviadas durante a reação, após 2 usos. Conseqüentemente, a razão molar Mn/Fe decresce gradualmente de 2,0 (Tabela 1) para 1,6 e a área superficial também decresce de 64 para 32 m².g⁻¹.

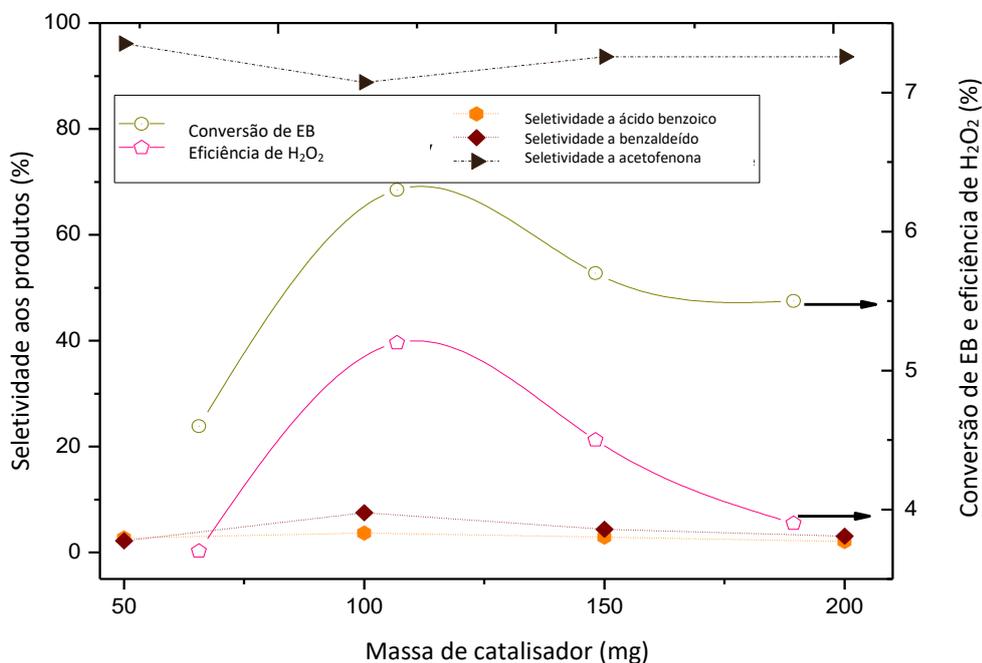
Após 3 usos do catalisador, a conversão do estireno se limita a 7,2% de conversão e benzaldeído junto a óxido de estireno são detectados, além de produtos de polimerização, fenilacetaldeído, ácido benzóico e benzilbenzoato, obtendo seletividade de 25,2% destes subprodutos. Isto é uma prova de que o catalisador MnFeSi sofre alterações na superfície e o desempenho catalítico decai após os usos sucessivos, conduzindo à lixiviação das espécies ativas. Na verdade, a razão molar e a área superficial decrescem para 1,2 e 11 m².g⁻¹, respectivamente. O líquido filtrado é testado novamente na reação para verificar a possibilidade de uma reação ser catalisada em meio homogêneo. Entretanto, a quantidade de metal ativo no líquido não é suficiente para catalisar a reação, sendo que a conversão se encontra próxima a 4% após os três usos do material filtrado.

5.2.3 *Oxidação do etilbenzeno*

A fim de se realizar um estudo mais preciso sobre a estabilidade do catalisador MnFeSi, a oxidação do etilbenzeno (EB) foi conduzida. Como as melhores condições na oxidação do estireno foram obtidas a 50 °C, H₂O₂/estireno = 1, 100 mg de catalisador e 6 horas de reação, desta forma, tais condições também foram utilizadas na oxidação do EB. A dependência da conversão de etilbenzeno em função da quantidade de catalisador é mostrada na Figura 19.

Contrário ao que se foi observado através dos resultados de oxidação de estireno (Figura 18a), as conversões de etilbenzeno são menores que as de estireno. Na verdade, modificando a quantidade de catalisador de 50 para 100 mg, tem-se um efeito positivo na atividade catalítica. Entretanto, as conversões de EB decrescem com o acréscimo da massa de catalisador e a conversão se limita a 5,5% com 200 mg (Figura 19). De fato, a eficiência de H₂O₂ é analisada nas condições otimizadas mencionadas acima e tendência semelhante a conversão de EB é observada. É importante notar que o catalisador MnFeSi conduz à formação de acetofenona como o principal produto, com menor quantidade de benzaldeído e ácido benzóico.

Figura 19 – Conversão de etilbenzeno e eficiência de peróxido de hidrogênio em função da massa de catalisador.

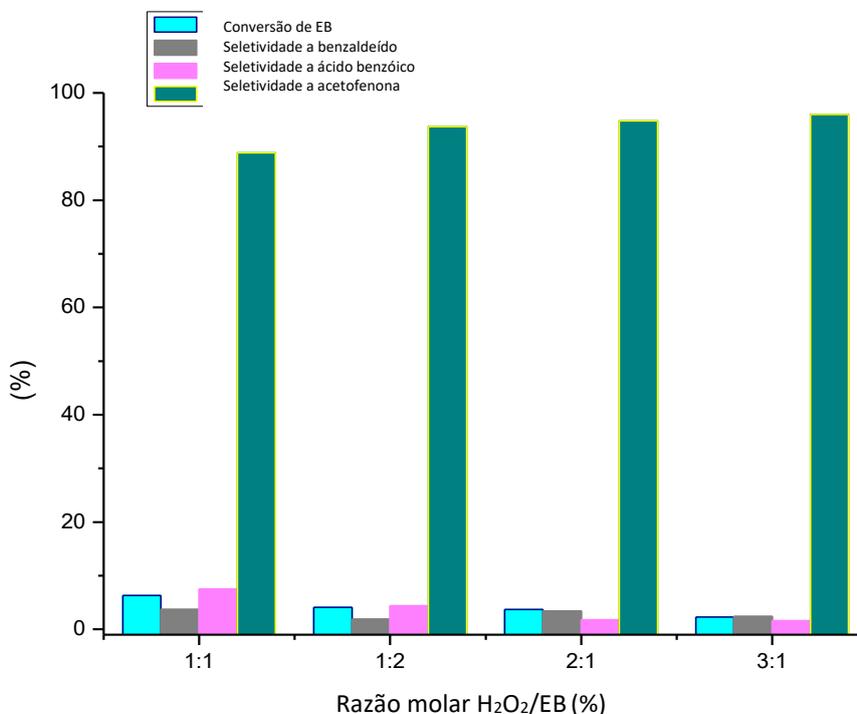


Devido à maior tendência de moléculas de EB serem transformadas em produtos de oxidação, na presença de O₂, H₂O₂ ou t-BuOOH com catalisador de Fe e Mn (KUMAR, 1995), é esperado um elevado desempenho catalítico usando catalisadores de MnFeSi nas condições supracitadas. Por outro lado, o baixo desempenho catalítico indica mudanças na estrutura de MnFeSi ao usar etilbenzeno como substrato, conforme será discutido posteriormente.

Diferentes composições molares H₂O₂/EB foram investigadas (Figura 20), não sendo observadas mudanças consideráveis com relação à conversão e seletividade. Acetofenona é encontrada como o principal produto, enquanto que ácido benzoico e benzaldeído são obtidos em menores quantidades. O benzaldeído é formado através da clivagem de ligações C-C, enquanto que ácido benzoico é obtido a partir da oxidação de benzaldeído. Outros produtos de oxidação, como 2-fenil etanol, 2-fenil ácido acético e 2-fenil acetaldeído não foram encontrados, de acordo com a literatura (ARSHADIM, 2012). Os benefícios impostos à presença de sílica na oxidação de EB têm sido demonstrados por Liu *et al.* (LIU, 2014). Entretanto, as baixas conversões devem estar atribuídas à fácil decomposição dos sítios ativos,

como Fe^{3+} ou Mn^{3+} presentes nas fases Mn_3O_4 , Fe_3O_4 e MnFe_2O_4 , em várias condições de reação. Esse comportamento foi confirmado com as caracterizações dos catalisadores usados.

Figura 20 – Seletividade aos produtos formados em função da razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{EB}$. Condições de reação: $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$, $m_{\text{cat}} = 100\text{ mg}$ na presença de acetona e tempo de reação de 6 horas.



5.2.4 Oxidação do álcool benzílico

O desempenho de MnFeSi na oxidação do álcool benzílico (AB) está ilustrado nas Figuras 21 e 22. Como pode ser observado na Figura 21, o baixo incremento de 9,3% na conversão de AB é alcançado, quando a massa de catalisador aumenta de 50 para 100 mg. O incremento de massa de catalisador para valores superiores a 200 mg não favorece a oxidação de AB, o que se torna similar ao ocorrido na oxidação do EB e do estireno. A razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{AB}$ inicial de 1 fornece conversão de 9,3%, conforme declarado anteriormente. O acréscimo da razão para 2:1 não exhibe qualquer melhoria significativa na conversão.

Outro fato é que a elevada seletividade a ácido benzoico (Figura 22), de aproximadamente 90%, é observada, enquanto que a produção de benzaldeído se encontra próximo a 10%, independente das condições estudadas. De acordo com Habibi *et al.* (HABIBI, 2013), a temperatura é efetiva para a reação de oxidação, visto que é preciso de energia para ativar as moléculas oxidantes. Por isso, na ausência das condições acima referidas, o

desempenho de MnFeSi na oxidação de AB é baixa. Isto provavelmente ocorre devido à diferença na morfologia, textura e estrutura, após a reação.

Figura 21 – Conversão de álcool benzílico e eficiência de peróxido de hidrogênio em função da massa de catalisador.

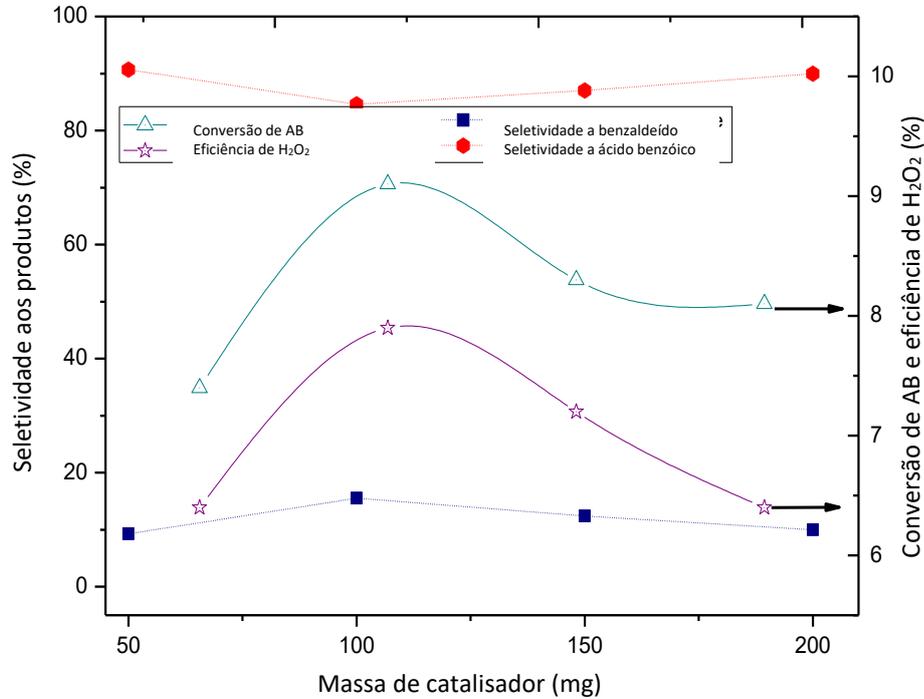
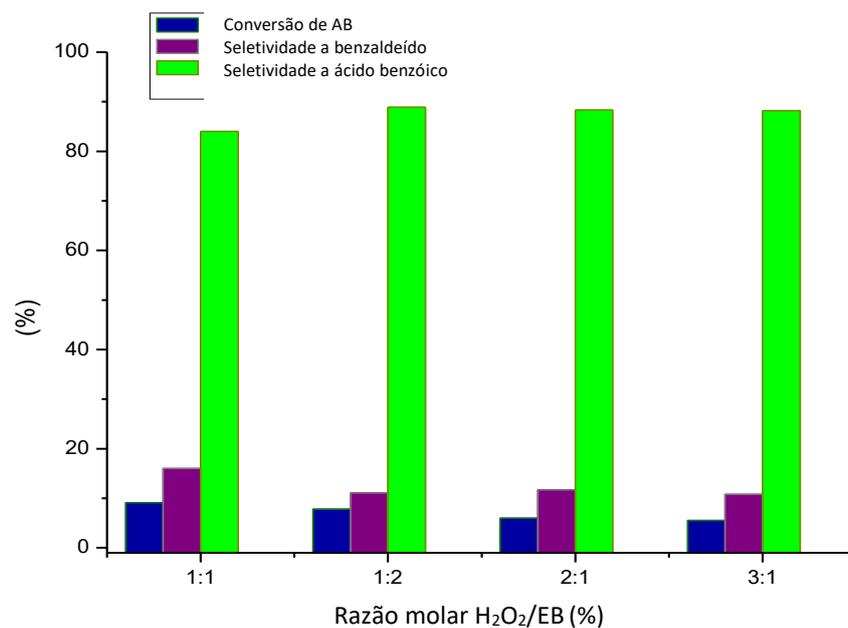


Figura 22 – Seletividade aos produtos formados em função da razão H₂O₂/AB. Condições de reação: T = 50 °C, m_{cat} = 100 mg na presença de acetona e tempo de reação de 6 horas.



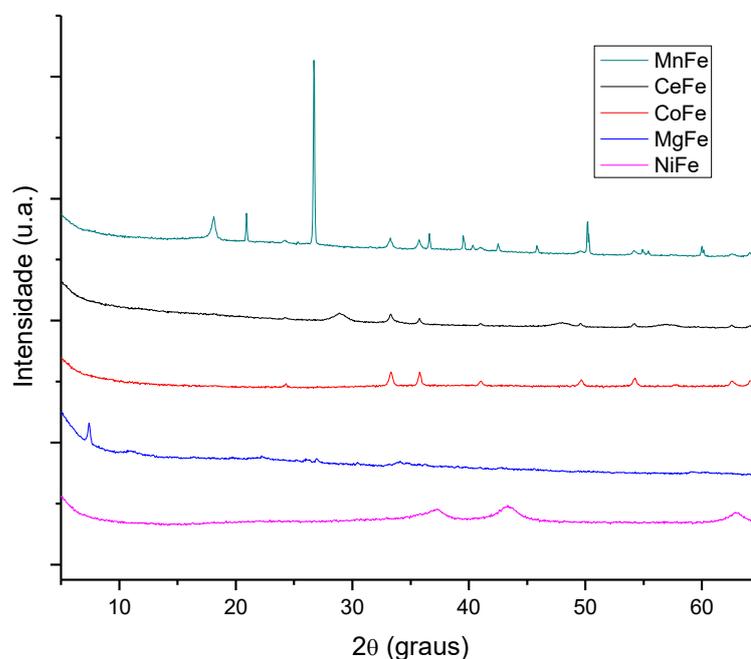
A partir dos resultados mencionados, estireno é o substrato adequado para a reação de oxidação usando o catalisador MnFeSi. Comparado com etilbenzeno e álcool benzílico, a seletividade de estireno produz benzaldeído e epóxido de estireno sob baixa quantidade de catalisador e razão equimolar H_2O_2 /estireno. Além disso, Si parece estabilizar os sítios ativos de Fe e Mn para evitar a desativação de FeMnSi durante a oxidação do estireno. Ao contrário, Si não impede a degradação física da superfície do sólido devido à deposição de subprodutos e, assim, efeitos opostos são vistos nas oxidações de EB e AB.

5.3 Caracterização pós-testes catalíticos

5.3.1 Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X (Figura 23) dos sólidos após a reação com estireno sugerem a presença de materiais cristalinos (CoFe, MnFe) e semi-cristalinos (MgFe, NiFe e CeFe).

Figura 23 – Difratogramas de raios-X dos catalisadores à base de ferro usados na reação de oxidação do estireno. As condições testadas foram razão de H_2O_2 /estireno igual a 1,0, massa de catalisador igual a 100 mg, temperatura de 50°C e pressão de 1 atm.



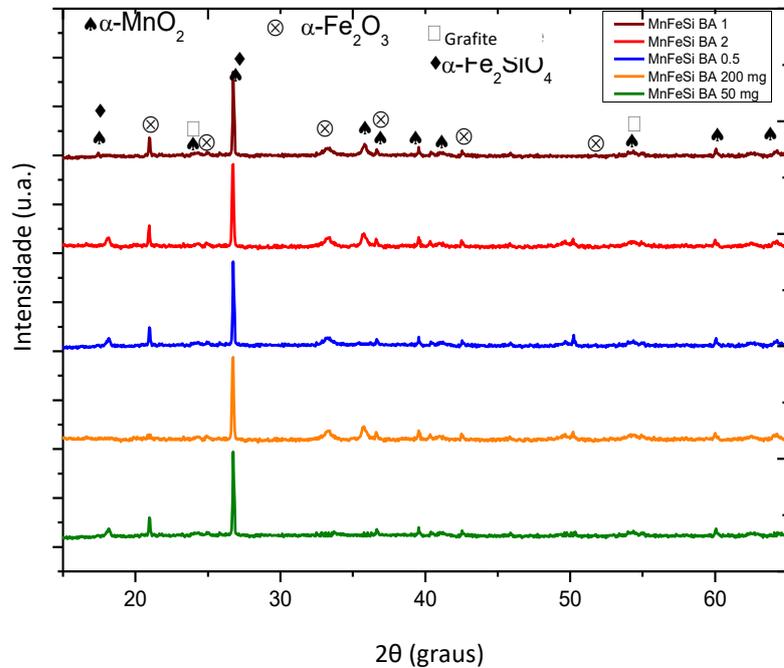
Em quase todas as amostras foram verificados picos de difração atribuídos às fases α - Fe_2O_3 , com ficha JCPDS 33-0664. Observa-se que o catalisador MnFe possui picos com maior intensidade e menor largura que as demais amostras. Os referidos picos correspondem à fase

de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, em concomitância com alguns picos do espinélio MnFe_2O_4 (JCPDS 75-0034). No caso do sólido CoFe , apenas $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ identificada em $2\theta = 24, 33, 36, 41, 50, 55, 63$ e 64° (TYAGI, 2005). O sólido NiFe apresentou três picos, compreendidos entre os valores característicos das fases $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Os picos de difração de CeFe são coincidentes com aqueles de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, e também CeO_2 (JCPDS 04-0593). Considerando a amostra de MgFe , os picos de difração não são nítidos e tem intensidade baixa, indicando que há a presença de espinélios de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ coexistindo com a fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

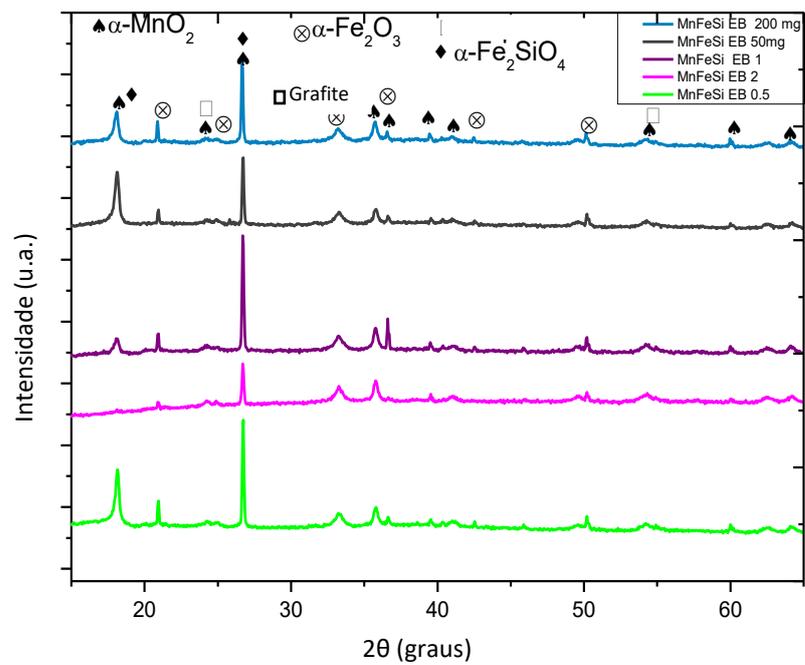
Os padrões de DRX dos catalisadores usados na oxidação do álcool benzílico (Figura 24a) estão associados a ficha JCPDS 44-141. Os picos que surgem a $17,6, 24,0, 27,5, 36,1, 36,9, 39,5, 50,7, 54,3, 60,4$ e $64,5^\circ$ são indexados aos planos (200), (220), (310), (400), (211), (310), (411), (600), (521) e (002) da estrutura tetragonal da fase $\alpha\text{-MnO}_2$, em concordância com a ficha JCPDS 39-1346. Vale lembrar que a presença da fase $\beta\text{-MnO}_2$ tetragonal não pode ser descartada, visto que os picos associados estão em posições similares aos da fase $\alpha\text{-MnO}_2$ (KUANG, 2015). Além disso, alguns picos sugerem que as fases supracitadas se encontram com baixa cristalinidade, independente das condições de reação estudadas. Outros picos de difração correspondem à presença de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sobrepostos aos picos de difração da fase $\alpha\text{-MnO}_2$. A fase fayalita $\alpha\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$, com estrutura ortorrômbica e grupo especial $Pbnm$ também foi determinada (JCPDS 34-0178) (ZHANG, 2014). Adicionalmente, observa-se picos de baixa cristalinidade associados à estrutura hexagonal da fase grafítica a $2\theta = 25,5$ (002) e $42,3^\circ$ (100). As fases MnFe_2O_4 e Mn_3O_4 não são encontradas após o teste catalítico, o que significa que estas fases sofreram transformação durante a oxidação do álcool benzílico devido à sua baixa estabilidade.

Os padrões de DRX do sólido testado nas reações de oxidação do etilbenzeno (Figura 24b) e do estireno (Figura 24c) são similares àquele da reação do álcool benzílico (Figura 24a). Não surpreendentemente, as fases $\alpha\text{-MnO}_2$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ são observadas, sugerindo que essas partículas são estáveis durante a reação, já que as mesmas fases foram também encontradas nos catalisadores frescos (Figura 12).

Figura 24 – Padrões de difração de raios-X das amostras estudadas: (a) MnFeSi usado na oxidação do álcool benzílico (AB), (b) MnFeSi usado na oxidação do etilbenzeno (EB) e (c) MnFeSi usado na oxidação do estireno (ES). As condições de reação testadas estão descritas na legenda.

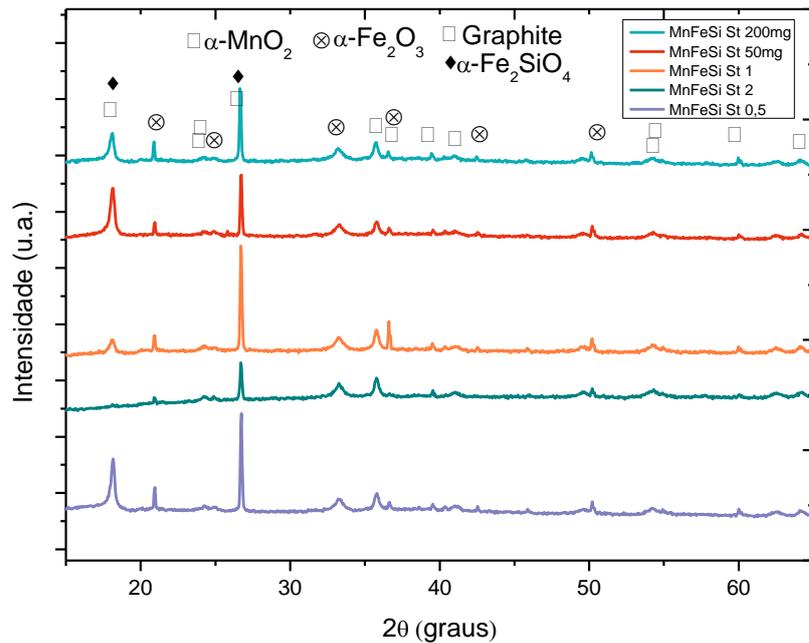


(a)



(b)

□



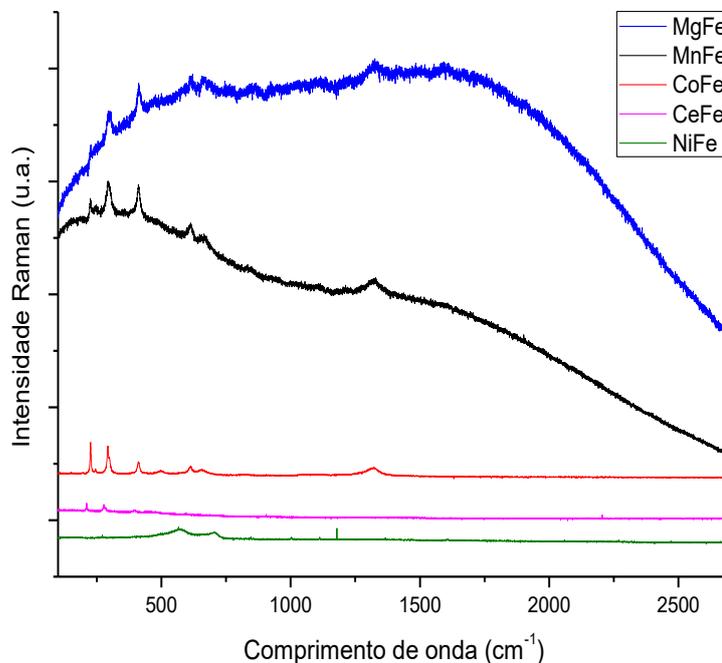
(c)

5.3.2 Espectroscopia Raman

Após as reações, as caracterizações através de espectroscopia Raman (Figura 25) mostram que, para o CoFe, os modos vibracionais característicos de compostos à base de ferro foram observados em aproximadamente 224 (F_{2g}), 295 (F_{2g}), 409 (F_{2g}), 632 (E_g) e 673 cm^{-1} (A_{1g}), relacionados aos *bendings* simétricos e antissimétricos dos átomos presentes na ligação Me-O (GATES, 1979; ALBRECHTS, 2015).

No caso do NiFe, o espectro exibiu modos em aproximadamente 580 (F_{2g}) e 670 cm^{-1} (A_{1g}), os quais são atribuídos ao $NiFe_2O_4$ (AHLAWAT, 2011). É importante mencionar que, em comparação aos dados obtidos da amostra antes da reação, a presença de hematita e maghemita não foi detectada no referido sólido em bandas de baixa intensidade. Na amostra MgFe, nota-se que o espectro apresenta similaridade quanto aos picos com o MnFe. Os modos observados acima de 600 cm^{-1} são devido à simetria A_{1g} dos estiramentos dos átomos de oxigênio, com vacâncias tetraédricas; estes modos são associados aos monóxidos α - Fe_2O_3 e γ - Fe_2O_3 , um espinélio inverso pertencente ao grupo espacial $P4_334$ (cúbica) (ALBRECHTS, 2015). O espectro de CeFe apresentou picos pouco intensos referentes a hematita e maghemita, não havendo evidências de picos referentes ao CeO_2 . Em regiões de baixa frequência, são observados modos de vibração correspondentes às fases α - MnO_2 e γ - Fe_2O_3 .

Figura 25 – Espectros Raman dos catalisadores à base de ferro na reação de oxidação do estireno. As condições testadas foram razão de H_2O_2 /estireno igual a 1,0, massa de catalisador igual a 100 mg, temperatura de 50°C e pressão de 1 atm.

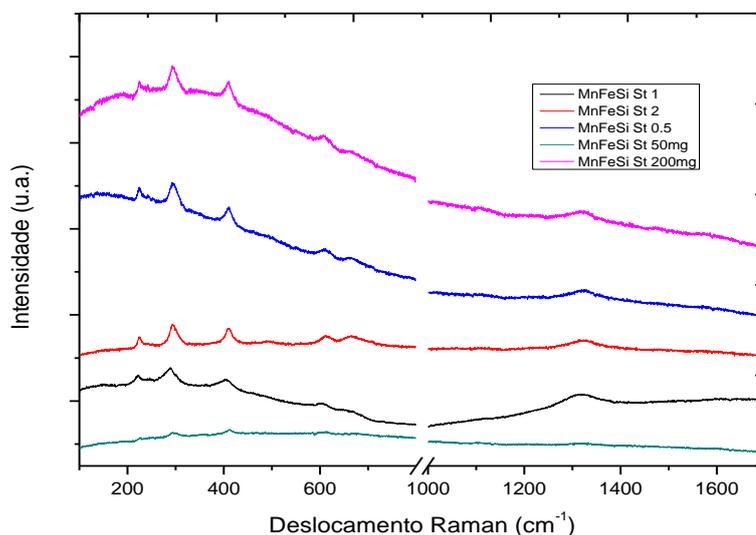


As caracterizações por espectroscopia Raman referentes aos catalisadores frescos revelaram, por decomposição térmica das hidrotalcitas, a formação de monóxidos e óxidos de espinélio dos metais estudados; no entanto, devido a transformações de fase ou deposição de espécie carbonácea na superfície, os espinélios não foram detectados nos espectros pós-teste catalítico. A estrutura do espinélio é volumosa; visto que são preferíveis na deposição de carbono, estes sítios deixam de ser ativos na reação.

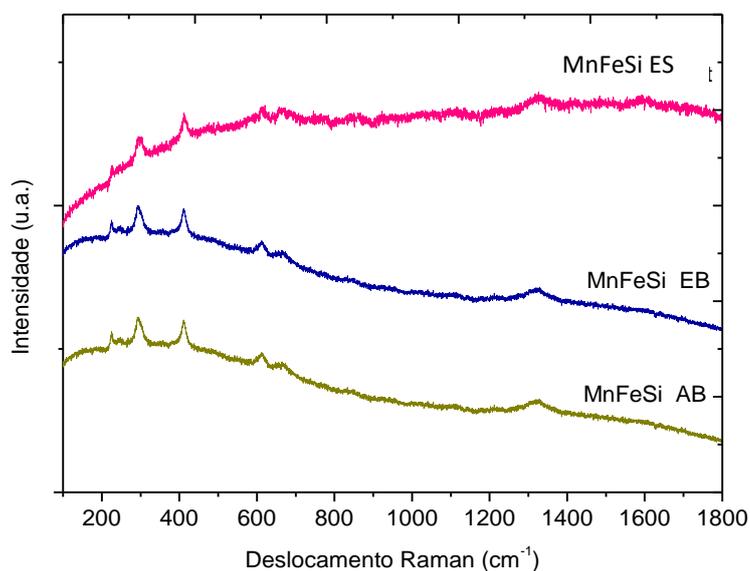
A Figura 26 mostra os espectros Raman dos catalisadores MnFeSi usados nas reações de oxidação do estireno, etilbenzeno e álcool benzílico. Como pode ser visto, os modos vibracionais de baixa frequência correspondem à presença das estruturas das fases $\alpha\text{-MnO}_2$ e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, embora os mesmos espectros também possam estar associados à hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). O fato de um ombro fraco e largo não aparecer por cerca de 1280 cm^{-1} indica a presença de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), o que significa que as fases Mn_3O_4 , Fe_3O_4 e MnFe_2O_4 desapareceram da superfície do sólido, após o teste catalítico. Isto ocorre provavelmente devido à oxidação do espinélio supracitado, como será observado posteriormente por medidas de EPR. A presença de fayalita $\alpha\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ a $212, 294, 576, 672, 795, 843$ e 916 cm^{-1} não pode ser descartada, em concordância com a literatura (ZHANG, 2014). Em adição, a evidência das fases $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-MnO}_2$ e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sugeridas por Raman corroboraram com os resultados de DRX.

Figura 26 – Espectros Raman do sólido MnFeSi usado nas reações de oxidação: (a) MnFeSi usado na oxidação do estireno. As condições de reação testadas estão descritas na legenda. (b)

Espectros Raman comparativos de MnFeSi usado na oxidação do álcool benzílico (AB), etilbenzeno (EB) e estireno (ES). Condições da reação: $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m_{\text{cat}} = 100\text{ mg}$, razão molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{substrato}$ de 0,5, 1 ou 2, na presença de acetona, durante 6 horas.



(a)



(b)

Espectros comparativos das amostras testadas com diferentes substratos são vistos na Figura 26b. Características similares são observadas comparando com os espectros da Figura 26a. Por isso, as oxidações de estireno, etilbenzeno e álcool benzílico não são suprimidas,

entretanto o pobre desempenho dos substratos EB e AB seria explicado através da estrutura e degradação da superfície, como sugerido através da Tabela 3 e foi confirmado pelos resultados de Raman e DRX. Sugere-se que as espécies de carbono preferem ancorar nos locais de defeito na superfície dos mesoporos de MnFeSi, quando EB ou AB são usados como substratos (mais tarde observado por MEV-EDX e MET). Muito da atividade catalítica pode ainda estar atribuído à fayalita e à maghemita, e que a lixiviação do metal ou a transformação destas fases é improvável.

No entanto, as atribuições dos materiais à base de carbono em torno de suas frequências (ex.: entre 1200 e 1600 cm^{-1}) não podem ser realizadas devido aos modos sobrepostos de óxidos com vibrações aromáticas de EB e AB ou seus produtos de reação. As análises de MEV sugerem a deposição de carbono nos sólidos para as reações de EB e AB. Ao contrário, a atividade catalítica dos sólidos com o uso de estireno melhorou um pouco devido ao efeito sinérgico entre Fe, Mn e Si, como mostrado posteriormente nos resultados de MET e EPR.

5.3.3 Propriedades texturais dos sólidos

Os dados das propriedades texturais dos sólidos usados na reação de oxidação do estireno foram obtidas através de isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, conforme mostrado na Tabela 4.

Tabela 4 – Áreas de superfície através do método BET, volume e diâmetro das amostras estudadas na reação com estireno. Condições reacionais: razão a H_2O_2 /estireno igual a 1,0, temperatura de 50 °C, pressão de 1 atm e massa de catalisador de 100 mg.

<i>Amostra</i>	Área superficial ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) ^a	Volume de mesoporos ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Diâmetro de poros (Å) ^b
MgFe (1:1, 100mg)	107	0,24	92
CeFe (1:1, 100mg)	10	0,20	132
NiFe (1:1, 100mg)	59	0,14	97
CoFe (1:1, 100mg)	25	0,21	153
MnFe (1:1, 100mg)	91	0,26	85

^aMétodo de BET ^bEstudo a partir da curva de dessorção, quando $P/P_0=0.99$.

Os valores de área superficial determinados pelo método de BET mostram uma variação de 10 a 107 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ neste parâmetro textural, tendo o sólido MgFe maior valor, enquanto que CeFe apresenta o menor valor encontrado. O volume de poros varia de 0,14 a 0,24 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ e o tamanho dos poros está na faixa de 92 e 153 Å.

Os baixos valores obtidos para o volume dos poros e a área superficial podem ser justificadas por desativação do catalisador, provavelmente devido a sinterização (SIBERA, 2009). O tipo de histerese apresentada pelas isotermas de alguns materiais permaneceu o mesmo (tipo IV, característica de materiais mesoporosos).

Os dados obtidos quando se realizou a oxidação do estireno na presença de MnFeSi (Tabela 5), variando os parâmetros, apresentaram redução na área superficial tanto quando se alterou a massa quanto a razão H₂O₂/estireno.

Tabela 5 – Áreas de superfície através do método BET, volume e diâmetro das amostras de MnFeSi estudadas na reação com estireno. Condições reacionais: razão a H₂O₂/estireno variando de 0,5, 1,0 e 2,0, temperatura de 50 °C, pressão de 1 atm. A massa de catalisador foi variada em 50, 100 e 200 mg.

<i>Amostra</i>	Área superficial (m ² .g ⁻¹) ^a	Volume de mesoporos (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro de poros (Å) ^b
MnFeSi (1:1, 100 mg)	105	0,27	103
MnFeSi (1:1, 200 mg)	89	0,17	75
MnFeSi (1:1, 50 mg)	72	0,11	58
MnFeSi (2:1, 100 mg)	81	0,14	63
MnFeSi (1:2, 100 mg)	93	0,20	81

^aMétodo de BET ^bEstudo a partir da curva de dessorção, quando P/P₀=0.99.

Tal decréscimo sugere a perda de fases ativas no sólido por degradação, bem como pela possível deposição de espécies carbonáceas na superfície.

A reação de oxidação do etilbenzeno sobre o catalisador MnFeSi foi também avaliada quanto as propriedades texturais (Tabela 6). Quando se utilizou 50 mg de catalisador, o sólido apresentou uma maior área superficial (28 m².g⁻¹). Os valores baixos de volume de poros justificam-se pela desativação do catalisador durante a reação com o etilbenzeno. Nessa reação, a perda de sítios ativos por sinterização pode ser acompanhada pela deposição de carbonáceos, o qual pode ocluir os poros, promovendo a desativação do catalisador.

Tabela 6 – Áreas de superfície através do método BET, volume e diâmetro das amostras de MnFeSi estudadas na reação com etilbenzeno. Condições reacionais: razão a H₂O₂/etilbenzeno variando de 0,5, 1,0 e 2,0, temperatura de 50 °C, pressão de 1 atm. A massa de catalisador foi variada em 50, 100 e 200 mg.

<i>Amostra</i>	Área superficial (m ² .g ⁻¹) ^a	Volume de mesoporos (cm ³ .g ⁻¹) 1)	Diâmetro de poros (Å) ^b
MnFeSi (1:1, 100 mg)	11	0,26	196
MnFeSi (1:1, 200 mg)	16	0,04	109

MnFeSi (1:1, 50 mg)	28	0,04	57
MnFeSi (2:1, 100 mg)	17	0,04	90
MnFeSi (1:2, 100 mg)	7	0,02	147

^aMétodo de BET ^bEstudo a partir da curva de dessorção, quando P/Po=0.99.

Os dados da reação de oxidação do álcool benzílico, utilizando MnFeSi como catalisador, são mostrados na Tabela 7. Os valores de área superficial e volume de mesoporos são maiores que aqueles da reação com o etilbenzeno; isto se deve a menor deposição de espécies de carbono tanto nos poros como na superfície dos sólidos (BIENIASZ, 2010).

Tabela 7 – Análise química, áreas de superfície através do método BET, volume e diâmetro das amostras estudadas na reação com álcool benzílico. Condições reacionais: razão a H₂O₂/álcool benzílico variando de 0,5, 1,0 e 2,0, temperatura de 50 °C, pressão de 1 atm. A massa de catalisador foi variada em 50, 100 e 200 mg.

<i>Amostra</i>	Área superficial (m ² .g ⁻¹) ^a	Volume de mesoporos (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro de poros (Å) ^b
MnFeSi (1:1, 100 mg)	23	0,17	204
MnFeSi (1:1, 200 mg)	22	0,15	124
MnFeSi (1:1, 50 mg)	33	0,07	108
MnFeSi (2:1, 100 mg)	31	0,12	115
MnFeSi (1:2, 100 mg)	20	0,10	98

^aMétodo de BET ^bEstudo a partir da curva de dessorção, quando P/Po=0.99.

A existência de fases α -MnO₂ e α -Fe₂SiO₄, confirmada por Raman e DRX, devido às suas maiores resistências quanto a sinterização e coqueamento, contribui para maximizar a atividade catalítica dos sólidos, ao passo que fase α -Fe₂O₃ demonstrou atividade reduzida, facilitando o depósito de espécies carbonáceas na superfície do catalisador.

5.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As micrografias de varredura (MEV) dos sólidos usados testados nas reações de oxidação estão ilustradas na Figura 27. A elevada magnificação das imagens (esquerda) exibe que as amostras testadas nas reações de ES e EB mantiveram suas morfologias aglomeradas nanoporosas, sendo os aglomerados compostos de partículas irregulares esféricas. Os espectros EDX em baixa magnificação mostram uma dispersão não homogênea dos elementos Fe, Si e

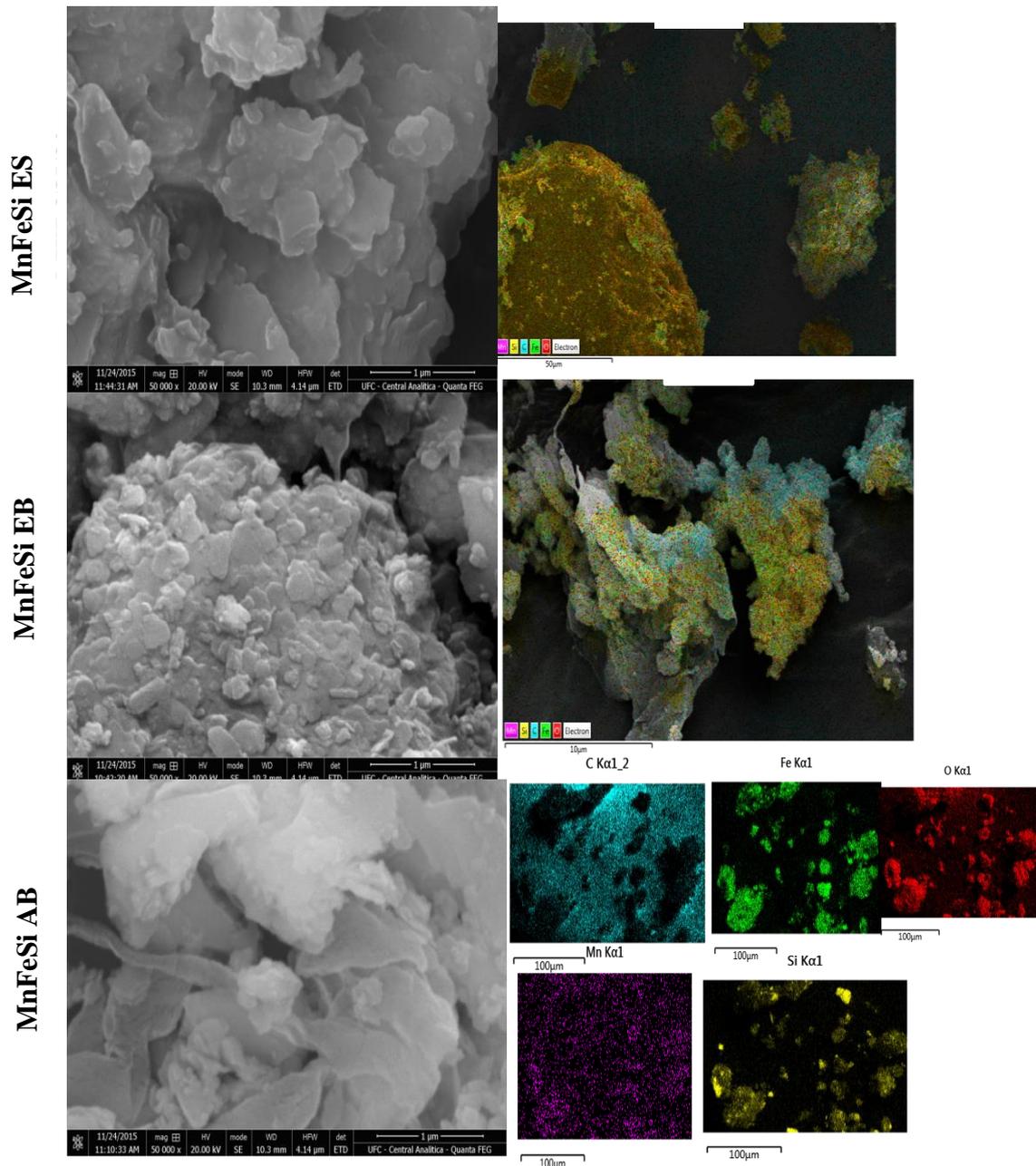
Mn com adicional formação de espécies de carbono na superfície, que é capaz de influenciar no desempenho catalítico, como foi o caso da reação de oxidação de etilbenzeno. No caso da oxidação de estireno, Si se encontra disperso na superfície do sólido entre os elementos Fe e Mn, o que sugere a migração da fayalita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$) para a superfície do sólido durante a reação; isto é útil para manter a exposição dos sítios ativos de Fe disponíveis aos reagentes. Obviamente, a morfologia da amostra testada na reação com AB foi modificada para formação de placas planas juntas a alguns filamentos de carbono. Tal fato deve estar atribuído à interação entre os centros ativos e o álcool benzílico, resultando no depósito de carbono, o qual foi originado de subprodutos formados na superfície do sólido. Adicionalmente, a polimerização ocorreu entre os produtos da reação, conduzindo à baixa capacidade de adsorção e atividade catalítica dos sólidos, como foi discutido nos resultados catalíticos. Também, a quantidade de carbono é comparavelmente alta na superfície, em contraste aos elementos Si, Fe ou Mn, conforme observado no mapeamento.

As micrografias obtidas por MET do MnFeSi testado nas reações de oxidação é mostrado na Figura 28. Portanto, a Figura 28a sugere que após o teste na oxidação do etilbenzeno, o sólido MnFeSi sofre sinterização, com a formação de aglomerações maiores das partículas, em concordância com as medidas de MEV. A área mais escura no centro e as partes das bordas parecem estar associadas à agregação de um óxido isolado, tal como o Fe, cuja estrutura de ordem de curto alcance é envolvida por uma camada (na cor clara), provavelmente de carbono.

A imagem de HRTEM sugere a presença de Fe através da distância interplanar de 0,20 nm, a qual está associada à presença de hematita. Além disso, o outro valor de distância interplanar (0,35 nm) pode estar relacionado à direção cristalográfica de (111) e (120) para $\alpha\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$. Essas estruturas têm tamanho de aproximadamente 20 nm e parecem estar sendo cobertas com uma camada de carbono amorfo, com espessura de 100 nm claramente observada.

A existência da região mais escura, filme espesso de espécies de carbono, é indicativo da deposição de subprodutos da oxidação do etilbenzeno. Em adição, uma camada amorfa de SiO_2 com espessura de 90 nm é indicada na imagem de HRTEM à direita. Isto significa que Si é inadequado para evitar a desativação dos sítios ativos de MnFeSi durante a reação de EB, de acordo com os resultados de MEV.

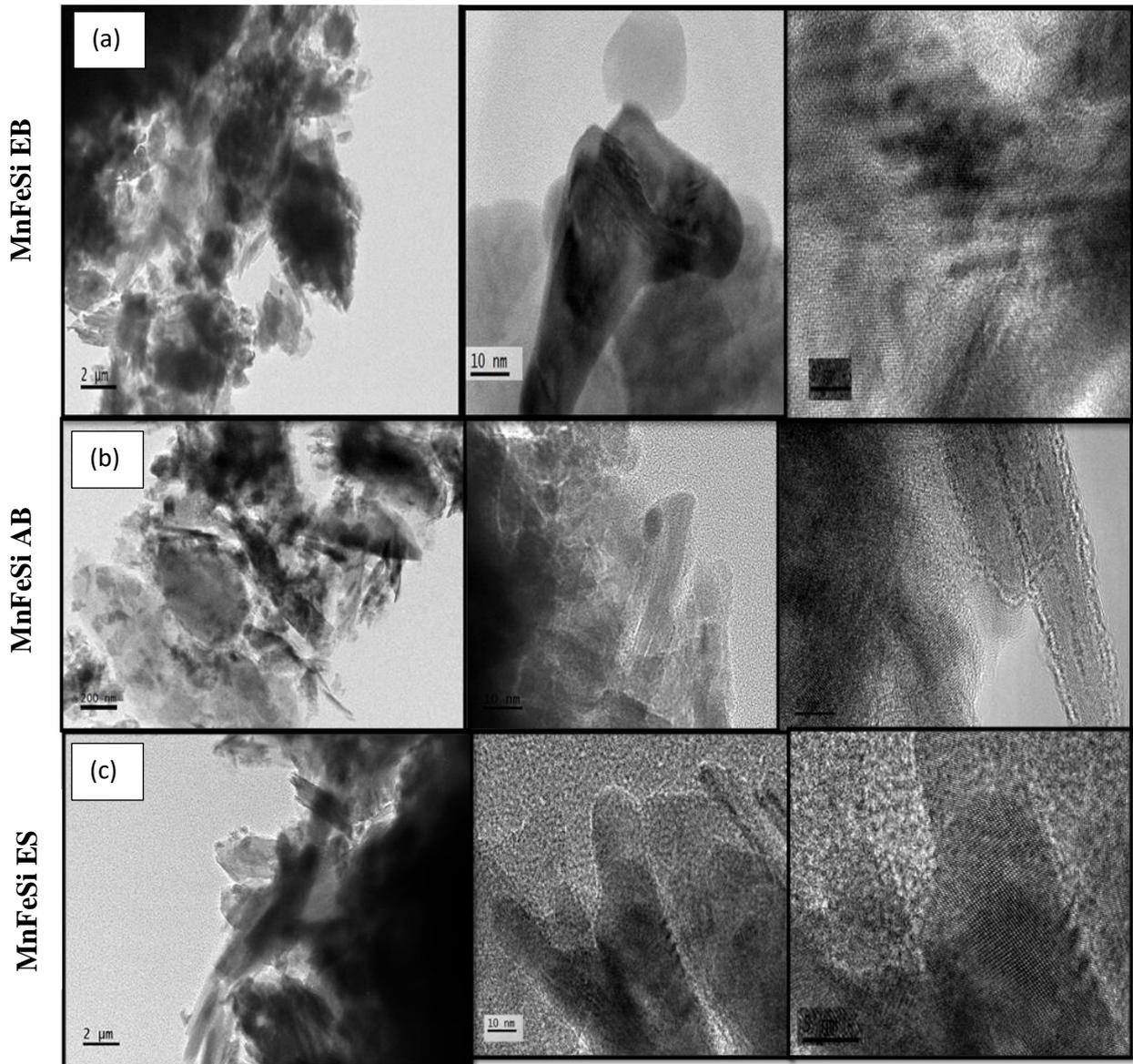
Figura 27 – Imagens de MEV dos catalisadores usados MnFeSi testados na oxidação do estireno (ES), etilbenzeno (EB) e álcool benzílico (AB). À direita está incluso o mapeamento EDX da distribuição dos elementos. Condições de reação: temperatura de 50 °C, massa de catalisador de 100 mg, razão molar H₂O₂/substrato igual a 1 na presença de acetona, durante 6 horas.



Imagens de MET do catalisador testado na oxidação de AB (Figura 28b) tem partículas na forma de agulha nas bordas, com grande aglomeração das agulhas para formação clusters na área escura. Tal mudança morfológica é capaz de danificar a integridade do catalisador e

justificar a baixa atividade do sólido. As grandes partículas possuem diâmetro médio de 20 nm e comprimento de aproximadamente 200 nm, conforme observado na imagem de baixa magnificação.

Figura 28 – Micrografias de MET dos sólidos testados na oxidação do (a) etilbenzeno, (b) álcool benzílico e (c) estireno. Condições de reação: temperatura de 50 °C, massa de catalisador de 100 mg, razão molar H_2O_2 /substrato igual a 1 na presença de acetona, durante 6 horas.



Como esperado, os elementos Si, Fe e Mn não estão distribuídos uniformemente sobre a superfície do sólido, em concordância com as observações feitas por imagens de MEV-EDX. Quando a alta magnificação é usada, a estrutura de agulhas é encontrada formando estruturas que são envolvidas por espécies de carbono. Supõem-se que estes últimos componentes são oriundos da deposição de produtos da oxidação de AB na superfície do sólido. De fato, estas

estruturas são juntadas para criar uma camada de sílica amorfa. O tamanho do cristalito de α - Fe_2O_3 , α - MnO_2 e α - Fe_2SiO_4 é de aproximadamente 65, 42 e 72 nm, respectivamente. Tais resultados estão também consistentes com a informação fornecida pelo Raman e DRX dos sólidos usados. A Figura 28c demonstra que o catalisador usado FeMnSi testado na oxidação de ES tem comportamento similar quando aplicado nas oxidações de AB ou EB. As micrografias mostram a estrutura do tipo agulha das partículas juntas com aglomerado de pontos escuros, os quais podem estar relacionados às partículas de α - Fe_2O_3 , α - MnO_2 e α - Fe_2SiO_4 , mas a camada de SiO_2 não é observada do sólido. Em adição, o tamanho médio da partícula de α - Fe_2SiO_4 está entre 20-32 nm, corroborando com os resultados de DRX. Os cristais continham quase a mesma distribuição heterogênea de Fe, Mn e Si, embora se tornam ligeiramente menores em comparação aos correspondentes das reações de AB e EB. Os tamanhos destas partículas não são uniformes, e seus diâmetros estão na faixa de 20-40 nm.

A oxidação de estireno não gera migração dos átomos de Si, partindo das matrizes até as bordas do sólido. Isso quer dizer que a morfologia do sólido é preservada após a reação, e o sólido também mantém sua área superficial tão grande quanto $32 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

O último fator deve contribuir para melhoraria e impulsionar a atividade catalítica, adicionando partículas de α - Fe_2O_3 , α - MnO_2 e α - Fe_2SiO_4 , as quais deveriam oferecer maior resistência a sinterização e deposição de espécies carbonáceas através dos subprodutos polimerizados.

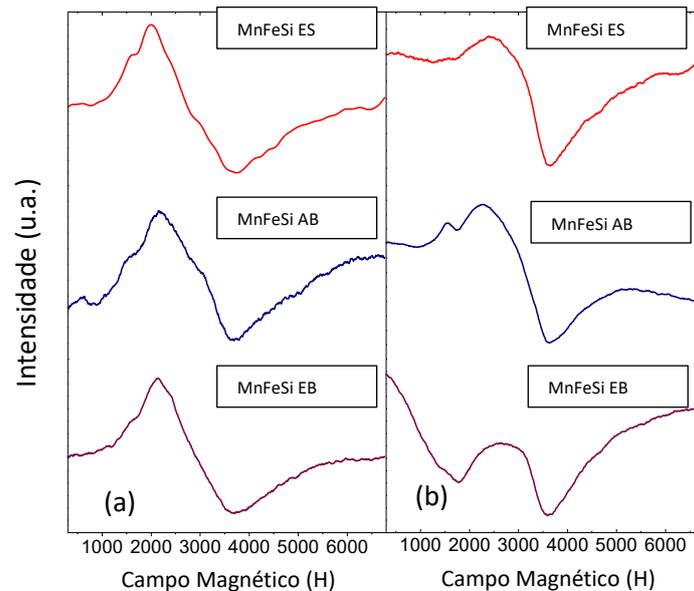
5.3.5. *Ressonância paramagnética de elétrons (EPR)*

A ressonância paramagnética eletrônica (EPR) é uma poderosa ferramenta para proibir a existência de espécies paramagnética nos cristais e sólidos (KREYE, 2004; OLIVEIRA, 2008). Experimentos de EPR são conduzidos para identificar o estado de valência de íons na superfície do sólido.

Os espectros de MnFeSi usados nas reações são caracterizados por uma ampla ressonância ferromagnética, conforme ilustrado na Figura 29. A temperatura ambiente, os espectros de EPR consistem de uma linha anisotrópica forte com dois sinais principais. O sinal de baixo campo está muito pequeno e possui fator g próximo a 4,3, o qual é atribuído a uma ressonância paramagnética de íons Fe^{3+} isolados e situados em estrutura tetraédrica de FeO_4 e/ou estrutura rômica distorcida com octaedros de FeO_6 (RAY, 2006; GUANG-SHE, 2001). O elevado campo de absorção com fator g próximo de 2 é devido à ressonância ferromagnética

dos precipitantes de grão fino de ferro ou domínios simples ferromagnéticos encontrados em precipitados de grão fino, como matrizes de vidros (RAY, 2006). Outros trabalhos indicam que tal comportamento está relacionado à assinatura de dímeros de íons de ferro (ex.: Fe^{2+} e Fe^{3+}) ou clusters nas posições intersticiais (RAY, 2006).

Figura 29 – Espectros de EPR das amostras testadas nas reações de oxidação.



Vale notar que o outro sinal com $g = 6$ é frequentemente observado em sítios distorcidos axialmente de espécies de Fe (GAO, 2016), mas as incertezas nessa afirmação são prováveis devido às características físicas do espectro. Desta forma, os espectros EPR são claramente similares a 293 K, sugerindo distribuições comparáveis como espécies visíveis de Fe^{3+} . Entretanto a forma do espectro a 293 K parece estar mais largo e mais assimétrico, quando comparado com aquele espectro obtido a 77 K (Figura 29b), exceto para a amostra MnFeSi. Para efeitos de comparação, este último sólido apresenta características próximas daqueles testados a 293 K. Portanto, o sinal que caracteriza os íons Fe^{3+} isolados com fator $g = 4,3$, aparece junto com aquele a $g = 2,2$. Portanto, é provável que após o resfriamento das amostras a 77 K, somente espécies Fe^{2+} muito limitadas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ aparecem nas amostras testadas na reação com ácido benzílico, independentemente da temperatura testada. Ao contrário, fayalita surge nas oxidações de ES e AB. Isso pode discernir a morfologia e estrutura do sólido testado na oxidação de AB. Muito provavelmente, os sítios ativos de MnFeSi AB são suportados em SiO_2 com largo tamanho de partículas, os quais sofrem degradação durante a reação, explicando o pobre desempenho do sólido na reação com AB.

Adicionalmente, MnFeSi EB quase não tem sinais de íons Fe^{3+} e o espectro percebe ser inexpressivo, portanto, a baixa atividade de oxidação de EB do sólido atribuído à menor atividade de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-MnO}_2$, permanecendo na amostra. Este caminho contribui para melhorar o desempenho dos sólidos testados na oxidação do estireno, comparado com as demais reações (EB e AB). Deve-se sugerir a presença de outras espécies de ferro, tais como a estrutura extra de óxido de ferro/hidróxido aglomerada dentro dos clusters, conforme observado precocemente para silicatos mesoporosos contendo Fe (OLIVEIRA, 2008). Portanto, a ocorrência de estado de oxidação de Fe^{3+} sugere que o óxido de ferro na forma $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é distribuído na superfície do sólido, enquanto que Fe^{2+} de $\alpha\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ é o suporte hospedeiro para a dispersão de espécies de Fe e Mn durante a reação. Tal fato concorda com as observações de MET.

6 CONCLUSÃO

O desempenho catalítico dos catalisadores à base de ferro utilizados nas reações de oxidação de estireno, etilbenzeno e álcool benzílico foram estudados. Dentre os catalisadores MnFe, CoFe, NiFe, CeFe e MgFe, o primeiro se mostrou sendo o sólido mais ativo na reação de oxidação do estireno, devido a presença de fases de espinélio $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ juntamente com a estabilidade de MnFe_2O_4 . Além dos catalisadores sintetizados a partir do método de coprecipitação, utilizou-se o composto MnFeSi na reação supracitada, e o referido sólido apresentou maior atividade, justificado pelo método de mecanossíntese, que conferiu ao catalisador uma variedade de fases ativas. A partir do resultado obtido, o composto foi utilizado para investigar as condições reacionais tanto na reação com estireno quanto com etilbenzeno e álcool benzílico. Nas reações com etilbenzeno houve deposição de espécies carbonáceas na superfície do sólido, promovendo a oclusão dos poros e diminuindo a quantidade de sítios ativos, acarretando numa redução da atividade catalítica do MnFeSi. Ainda na mesma reação, apenas as fases $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-MnO}_2$ e $\alpha\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ foram detectadas, sendo a ausência das demais fases justificada pelo processo de lixiviação na reação. Quando se reduziu a quantidade de massa do catalisador nas reações, houveram perdas significativas de sítios ativos, obtendo uma rápida desativação do sólido. Na reação com álcool benzílico, a máxima seletividade obtida para o benzaldeído foi de 15,5 %, em comparação a 3,7 % na reação com o etilbenzeno; isso implica que embora a conversão tenha sido menor que 20 %, o uso do catalisador MnFeSi na reação com álcool benzílico se mostrou mais efetivo que com etilbenzeno, utilizando as mesmas condições reacionais.

REFERÊNCIAS

ABAD, A.; CONCEPCIÓN, P.; CORMA, A.; GARCÍA, H. A Collaborative Effect between Gold and a Support Induces the Selective Oxidation of Alcohols, **Angewandte Chemie International Edition**, v.44, p.4066-4069.

AHLAWAT, A.; SATHE, V. G.; REDDY, V. R.; GUPTA A. Mossbauer, Raman and X-ray diffraction studies of superparamagnetic NiFe₂O₄ nanoparticles prepared by sol-gel auto combustion method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 323, p. 2049–2054, 2011.

ALBRECHTS, C. **Ionic Crystals**. Universität zu Kiel, Faculty of Engineering, Germany. Disponível em <http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/kap_2/basics/b2_1_6.html>, Acessado em 14 maio 2015.

ALIBABA.COM – Alibaba Group. **Preços para o monômero de estireno** (Shandong Hao Na Import & Export Co., Ltd.) e benzaldeído (Briture Co., Ltd.) mediante a busca simples de fornecedores. Disponível em <<http://portuguese.alibaba.com/product-gs/styrene-monomer-pruity-99-5--312294066.html>> e <<http://portuguese.alibaba.com/product-gs/industrial-benzaldehyde-benzoic-aldehyde-benzaldehyde-582431035.html>>, Acessado em 23 de dezembro de 2016.

AMROUSSE, R.; TSUTSUMI, A.; BACHAR, A.; LAHCENE, D. N₂O catalytic decomposition over nano-sized particles of Co-substituted Fe₃O₄ substrates. **Applied Catalysis A: General**, v. 450, p.253– 260, 2013.

ANAND, N.; REDDY, K. H. Pr.; SWAPNA, V.; RAO, K. S. R.; BURRI, D. R. Fe(III) complex anchored SBA-15 is a new heterogeneous catalyst for the cleavage of aliphatic C double bond: length as m-dash C bond os styrene and its derivatives. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 143, p. 369-375, 2013.

ARSHADI, M.; GHIACI, M.; RAHMANIAN, A.; GHAZIASKAR, H.; GIL, A. Oxidation of ethylbenzene to acetophenone by a Mn catalyst supported on a modified nanosized SiO₂/Al₂O₃ mixed-oxide in supercritical carbon dioxide, **Applied Catalysis B: Environmental**, v.119–120, p.81-90, 2012.

ASCHENBRENNER, O.; MCGUIRRE, P.; ALMASAQ, S.; WANG, J.; SUPASITMANGKOL, S.; AL-DURI, B.; STYRING, P.; WOOD, J. Adsorption of carbon dioxide on hydrotalcite-like compounds of different compositions. **Chemical Engineering Research and Design**, Elsevier, v. 89, p. 1711-1721, 2011.

AUGUSTINE, R. L. **Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist**, 1st edition, New York: Marcel Dekker, 1995.

BANSAL, V. K.; THANKATCHAN, P. P.; PRASAD, R. Oxidation of benzyl alcohol and styrene using H₂O₂ catalyzed by tetraazamacrocyclic complexes of Cu(II) and Ni(II) encapsulated in zeolite – Y. **Applied Catalysis A: General**, Elsevier, v. 381, p. 8-17, 2010.

BIENIASZ, W.; TREBALA, M.; SOJKA, Z.; KOTARBA, A. Irreversible deactivation of styrene catalyst due to potassium loss-Development of antidote via mechanism pinning. **Catalysis Today**, v. 154, p. 224-228, 2010.

CASTRO, A. J. R.; MARQUES, S. P. D.; SOARES, J. M.; FILHO, J. M.; SARAIVA, G. D.; OLIVEIRA, A. C. Nanosized aluminum derived oxides catalysts prepared with different methods for styrene production. **Chemical Engineering Journal**, v. 209, p. 345-355, 2012.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, Elsevier, v. 11, p. 173-301, 1991.

CHANDRAMOHAN, P.; SRINIVASAN, M. P.; VELMURUGAN, S.; NARASIMHAN, S. V. Cation Distribution and particle size effect on Raman spectrum CoFe₂O₃. **Solid State Chemistry**, Elsevier, v. 184, p. 89-96, 2011.

CHOUHDARY, V. R.; DUMBRE, D. K. Solvent-free selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde by tert-butylhydroperoxide over U_3O_8 -supported nano-gold catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 375, p. 252-257, 2010.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. 1^a ed. São Paulo: Ed. Moderna, 1981.

COELHO, D.; FERREIRA, N. A.; FILHO, J. M.; FERREIRA, O. P.; SOARES, J. M.; OLIVEIRA, A. C. Ni–Fe and Co-Fe binary oxides derived from layered double hydroxides and their catalytic evaluation for hydrogen production. **Catalysis Today**, 2014.

CONDON, J. B. **Surface area and porosity determinations by physisorption: measurements and theory**. Elsevier, First Edition, United Kingdom; 2006.

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

FERREIRA, O. P.; ALVES, O. L.; GOUVEIA, D. X.; FILHO, A. G. S.; PAIVA, J. A. C.; FILHO, J. M. Thermal decomposition and structural reconstruction effect on Mg-Fe based hydrotalcite compounds. **Journal of Solid State Chemistry**, Elsevier, v. 177, p. 3058-3069, 2004.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**, 4^a edição, Rio de Janeiro: LTC, 2009.

GAO, F.; ZHENG, Y.; KUKKADAPU, R. K.; WANG, Y.; WALTER, E. D.; SCHWENZER, B.; SZANYI, J.; PEDEN, C. H. F. Iron Loading Effects in Fe/SSZ-13 NH_3 -SCR Catalysts: Nature of the Fe Ions and Structure–Function Relationships, **ACS Catal**, v.6, p.2939–2954, 2016.

GATES, B. C.; KATZER, J. R.; SCHUIT, G. C. A. **Chemistry of Catalytic Processes**, 1st edition, USA: McGraw-Hill, 1979.

GATES, B. C. **Catalytic Chemistry**, 1st edition, New York: Wiley, 1992.

GUANG-SHE, L.; LI-PING, L.; SMITH JR., R.L.; INOMATA, H. Characterization of the dispersion process for NiFe₂O₄ nanocrystals in a silica matrix with infrared spectroscopy and electron paramagnetic resonance. **Journal of Molecular Structure**, v.560, p.87-93,2001.

GUIN, D.; BARUWATI, B.; MANORAMA, S. V. A simple chemical synthesis of nanocrystalline AFe₂O₃ (A = Fe, Ni, Zn): An efficient catalyst for selective oxidation of styrene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 242, p. 26-31, 2005.

HABER, J.; KLOSOWSKI, M.; POLTOWICZ, J. Co-oxidation of styrene and isobutyraldehyde in the presence of polyaniline-supported metalloporphyrins. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 201, p. 167–178, 2003.

HABIBI, D.; FARAJI, A. R.; ARSHADI, M.; FIERRO, J. L. G. Characterization and catalytic activity of novel Fe nano-catalyst as efficient heterogeneous catalyst for selective oxidation of ethylbenzene, cyclohexene, and benzylalcohol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Elsevier, v. 372, p. 90-99, 2013.

HOSSAIN, M. M.; ATANDA, L.; AL-YASSIR, N.; AL-KHATTAF, S. Kinetics modeling of ethylbenzene over a mesoporous alumina supported iron catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 207-208, p. 308-321, 2012.

HUANG J.; LIU C.; SUN D.; HONG Y.; DU M.; ODOOM-WUBAH et al. Biosynthesized gold nanoparticles supported over TS-1 toward efficient catalyst for epoxidation of styrene. **Chemical Engineering Journal**, v. 235, p. 215-223, 2014.

IRÚN, O.; SADOSCHE, S. -A.; LASOBRAS, J.; SOLER, J.; FRANCÉS, E; HERGUIDO, J.;MENÉNDEZ, M. Catalysts for the production of styrene from ethylbenzene: Redox and deactivation study. **Catalysts Today**, Elsevier, v. 203, p. 53-59, 2013.

JI, M.; ZHANG, X.; WANG, J.; PARK, S. -E. Ethylbenzene dehydrogenation with CO₂ over Fe-doped MgAl₂O₄ spinel catalysts: Synergy effect between Fe²⁺ and Fe³⁺. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 371, p. 36-41, 2013.

KAHLICH, D.; WIECHERN U.; LINDNER J. **Propylene oxide In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**. Weinheim; Germany; Wiley-VCH; 2002.

KREYE, M.; FIGAJ, M.; MACK, D. E.; YOO, H. -I.; BECKER, K. D. Spectroscopic studies of high-temperature processes in solids. **Solid State Ionics**, v.172, p.173–179, 2004.

KOVACEVIC, M.; AGARWAL, S.; MOJET, B. L.; VAN OMMEN, J. G. The effects of morphology of cerium oxide catalysts for dehydrogenation of ethylbenzene to styrene. **Applied Catalysis A: General**, v. 505, p. 354-364, 2015.

KUANG, P. -Y.; LIANG, M. -H.; KONG, W.-Y.; LIU, Z.-Q.; GUO, Y. -P.; WANG, H. -J.; LI, N.; SU, Y. -Z. S. Chen Anion-assisted one-pot synthesis of 1D magnetica- and β-MnO₂ nanostructures for recyclable water treatment application. **New Journal of Chemistry**, v.39, p.2497-2505, 2015.

KUMAR, S. B.; MIRAJKAR, S. P.; PAIS, G. C. G.; KUMAR, P.; KUMAR, R. Epoxidation of styrene over a titanium silicate molecular sieve TS1 using dilute H₂O₂ as oxidizing agent. **Journal of Catalysis**, v.156, p.163–166, 1995.

LAZAREVIC, Z. Ž.; JOVALEKIC, Č.; RECNIK, A.; IVANOVSKI, V. N.; MITRIC, M.; ROMCEVIC, M. J.; PAUNOVIC, N.; CEKIC, B. Đ.; ROMCEVI, N. Ž. Study of manganese ferrite powders prepared by a soft mechanochemical route. **Journal of Alloys Compounds**, v.509, p. 9977– 9985, 2011.

LIU, Z. -G.; JI, L. -T.; LIU, J.; FU, L. -L.; SCHOOL, S. -Z. Influence of heat treatment on catalytic performance of Co–N–C/SiO₂ for selective oxidation of ethylbenzene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.395, p315–321, 2014.

LUBIS, S.; YULIATI, L.; LEE, S. L.; SUMPONON, I.; NUR, H. Improvement of catalytic activity in styrene oxidation of carbon-coated titania by formation of porous carbon layer. **Chemical Engineering Journal**, Elsevier, v. 209, p. 486-493, 2012.

MALLAT, T.; BAIKER, A. Oxidation of alcohols with molecular oxygen on platinum metal catalysts in aqueous solutions, *Catalysis Today*, v.19, p.247-283, 1994.

MARQUES, S. P. D.; PINHEIRO, A. L.; BRAGA, T. P.; VALENTINI, A.; FILHO, J. M.; OLIVEIRA, A. C. Nanocasted oxides for oxidative dehydrogenation of ethylbenzene utilizing CO₂ as soft oxidant. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 348, p. 1-13, 2011.

MONJEZIZ, B. H.; YAZDANI, M. E.; MOKFI, M.; GHIACI, M. Liquid phase oxidation of diphenylmethane to benzophenone with molecular oxygen over nano-sized Co/Mn catalyst supported on calcined cow bone. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 383-384, p. 58-63, 2014.

MORI, K., HARAM T.; MIZUGAKI, T.; EBITANI, K.; KANEDA, K. Hydroxyapatite-Supported Palladium Nanoclusters: A Highly Active Heterogeneous Catalyst for Selective Oxidation of Alcohols by Use of Molecular Oxygen, **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, p. 10657-10666, 2004.

MUZART, J. Palladium-catalysed oxidation of primary and secondary alcohols, **Tetrahedron**, v.59, p.5789-5816, 2003.

NETO, A. B. S.; PINHEIRO, L. G.; FILHO, J. M.; OLIVEIRA, A. C. Studies of styrene selective oxidation over iron-based catalysts: Reaction parameters effects. **Fuel**, Elsevier, v. 150, p. 305-317, 2015.

OLIVEIRA, A. C.; ESSAYEM, N.; TUEL, A.; CLACENS, J. M.; TAARIT, Y. B. Studies on MeAPSO-5: An investigation of physicochemical and acidic properties, **Catalysis Today**, v.133-135, p.56-62, 2008.

OLIVEIRA, A. C.; SILVA, A.N.; JUNIOR, A. L.; FREIRE, P. T.C.; OLIVEIRA, A. C.; FILHO, J. M. Structural changes in nanostructured catalytic oxides monitored by Raman spectroscopy: Effect of the laser heating. **Journal of Physical Chemistry Solids**, v.102, p. 90-98, 2017.

PADERSHI, S. K.; PAWAR, R. Y. SrFe₂O₃ complex oxide on effective and environmentally benign catalyst for selective oxidation of styrene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Elsevier, v. 334, p. 35-43, 2011.

PAILHE, N.; WATTIAUX, A.; GAUDON, M.; DEMOURGUES, A. Correlation between structural features and vis-NIR spectra of α -Fe₂O₄ hematite and AFe₂O₄ spinel oxides (A=Mg, Zn). **Journal of Solid State Chemistry**, v.181, p.1040-1047, 2008.

PATEL, A.; PATEL, K. Tetranuclear Mn(II) substituted sandwich complex as a recyclable homogeneous catalyst for selective oxidation of styrene to benzaldehyde: Effect of reaction parameters and kinetics. **Inorganica Chimica Acta**, v. 419, p. 130-134, 2014.

RAY, C. S.; REIS, S. T.; PONTUSCHK, W. M.; YANG, J. B.; SENE, F. F.; GIEHL, J. M.; KIM, C. W.; SEM, S. Mossbauer and EPR spectra for glasses and glass-ceramics prepared from simulated compositions of Lunar and Martian soils, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.352, p.3677-3684, 2006.

RAYATI, S.; KOLIAEI M.; ASHOURI, F.; MOHEBBI, S.; WOJTCZAK, A.; KOZAKIEWICZ A. Oxovanadium(IV) Schiff base complexes derived from 2,2'-dimethylpropanediamine: A homogeneous catalyst for cyclooctene and styrene oxidation. **Applied Catalysis A: General**, Elsevier, v.346, p. 65-71, 2008.

SALOMÃO, R.; MILENA, L. M.; WAKAMATSU, M. H.; VICTOR, C. P. Hydrotalcite synthesis via co-precipitation reactants using MgO and Al(OH)₃ precursors. **Ceramics International**; Elsevier; v. 37, 3063-3070, 2011.

SAUX, C.; PIERELLA, L. B. Studies on styrene selective oxidation benzaldehyde catalyzed by Cr-ZSM-5: Reaction parameters effects and kinetics. **Applied Catalysis A: General**, Elsevier, v. 400, n. 1-2, p. 117-121, 2011.

SALAVATI-NIASARI, M.; BAZARGANIPOUR, M. Synthesis, characterization and catalytic oxidation properties of multi-wall carbon nanotubes with a covalently attached copper (II) salen complex. **Applied Surface Science**, v.255, n.17, p.7610-7617, 2009

SIBERA, D.; NARKIEWICZ, U.; GUSKOS, N.; ŻOLNIERKIEWICZ, G. The preparation and EPR study of nanocrystalline $ZnFe_2O_4$, **Journal of Physics: Conference Series**, v.146, 2009.

SCHULTZ, M. J.; SIGMAN, M. S. Recent advances in homogeneous transition metal-catalyzed aerobic alcohol oxidations, **Tetrahedron**, v. 62, p.8227-8241, 2006.

TAMSILIAN, Y.; EBRAHIMI, A. N.; RAMAZANI, A. S. A.; ABDOLLAHZADEH, H. Modeling and sensitivity analysis of styrene monomer production process and investigation of catalyst behavior. **Computers and Chemical Engineering**, v. 40, p. 1-11, 2012

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

TYAGI, B.; SHAIK, B.; BAJAJ, H. C. Epoxidation of styrene with molecular O_2 over sulfated Y – ZrO_2 based solid catalysts. **Applied Catalysis A: General**, Elsevier, v. 383, p. 161-168, 2005.

TYPEK, J.; WARDAL, K.; ZOLNIERKIEWICZ, G.; GUSKOS, N.; SIBERA, D.; NARKIEWICZ, U. Magnetic study of 0.20(Fe_2O_3)/0.80(ZnO) nanocomposite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.361, p.12-18, 2014.

UNSALAN, O.; YILMAZ, A.; BOLUKBASI, O.; OZTURK, B.; ESENOGLU, H.H.; ILDIZ, G.O.; ORNEK, C.Y. Micro-Raman, FTIR, SEM-EDX and structural analysis of the Çanakkale meteorite. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v.92, p.250–255, 2012.

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

VANGELISTA, S.; MANTOVAN, R.; COCCO, S.; LA, PERTI, A.; SALICIO, O.; FANCIULLI, M. Chemical vapor deposition growth of Fe₃O₄ thin films and Fe/Fe₃O₄ bi-layers for their integration in magnetic tunnel junctions. **Thin Solid Films** v.520, p. 4617–4621, 2012.

VIEIRA, L.H.S., **Preparação e caracterização de materiais híbridos ferro-carbono e avaliação das suas propriedades catalíticas**, Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Ceara, 2016.

WEST, A. R. **Basic Solid State Chemistry**, Second Edition, John Wiley & Sons, LTD. 1999.

YAMAGUCHI, K.; MIZUNO, N. Supported Ruthenium Catalyst for the Heterogeneous Oxidation of Alcohols with Molecular Oxygen, **Angewandte Chemie International Edition**, v.114, p.4538-4542, 2002.

YANG, L.; CHENG, S.; JI, X.; JIANG, Y.; ZHOU, J.; LIU, M. Investigations into the origin of pseudocapacitive behavior of Mn₃O₄ electrodes using in operando Raman spectroscopy. **Journal of Material Chemistry: A**, v.3, p.7338-7344, 2015.

YANG, L.; SHUANG, C.; WANG, J.; JI, X.; JYIANG, Y.; YAO, M.; WU, P.; WANG, M.; ZHOU, J.; LIU, M. Investigation into the origin of high stability of δ -MnO₂ pseudo-capacitive electrode using operando Raman spectroscopy. **Nano Energy**, Elsevier, v.30, p.293-302, 2016.

YOGISH, K.; SASTRI, N. V. S. A Kinect study of liquid-phase catalytic oxidation of styrene to benzaldehyde with Wilkinson complex. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Elsevier, v.27, p. 909-915, 1988.

ZHANG, Q.; GE, S.; XUE, H.; WANG, X.; SUN, H.; LI, A. Fabrication of a fayalite@C nanocomposite with superior lithium storage for lithium ion battery anodes. **RSC Advanced** v.4, p.58260-58264, 2014.