



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

ANA PAULA SARAIVA DE OLIVEIRA

**INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO E DA ADIÇÃO DE
PROMOTORES EM CATALISADORES DO TIPO FeCo APLICADOS A
OXIDAÇÃO DO ESTIRENO**

FORTALEZA

2018

ANA PAULA SARAIVA DE OLIVEIRA

INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO E DA ADIÇÃO DE PROMOTORES EM
CATALISADORES DO TIPO $FeCo$ APLICADOS A OXIDAÇÃO DO ESTIRENO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.
Área de concentração: Físico-Química
Orientador: Prof. Dra. Alcineia Conceição Oliveira.

Co-orientador: Prof. Dr. Francisco Ferreira de Sousa.

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

O45i Oliveira, Ana Paula Saraiva de.

Influência do método de preparação e da adição de promotores em catalisadores do tipo FeCo aplicados a oxidação do estireno / Ana Paula Saraiva de Oliveira. – 2018.
70 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2018.

Orientação: Prof. Dr. Alcineia Conceição Oliveira.

Coorientação: Prof. Dr. Francisco Ferreira de Sousa.

1. oxidação do estireno. 2. óxidos ternários. 3. método de preparação. 4. catalisador FeCo. I. Título.
CDD 540

ANA PAULA SARAIVA DE OLIVEIRA

INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO E DA ADIÇÃO DE PROMOTORES EM
CATALISADORES DO TIPO $FeCo$ APLICADOS A OXIDAÇÃO DO ESTIRENO

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

Orientador: Prof. Dra. Alcineia Conceição Oliveira.

Co-orientador: Prof. Dr. Francisco Ferreira de Sousa.

Aprovado em ___/___/___

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Alcineia Conceição Oliveira (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dra. Márcia Gabriely Alves da Cruz
Faculdade de Ciências e Tecnologia do Maranhão (FACEMA)

Prof. Dr. Francisco Ferreira de Sousa
Universidade Federal do Pará (UFPA)

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa concedida e apoio no desenvolvimento do projeto.

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

Ao programa de pós-graduação em física pelas medidas de espectroscopia Raman e difração de raios-X.

Ao CETENE pelas medidas de adsorção e dessorção de nitrogênio.

Ao professor Samuel Tehuacanero-Cuapa UNAM (México) pelas medidas de microscopia eletrônica de transmissão.

À UERN e em especial ao professor João Maria Soares pelas medidas de ressonância paramagnética de elétrons.

Ao programa de pós-graduação em química da UFC e em especial ao departamento de química analítica e físico-química e aos secretários da pós-graduação em química por toda a assistência.

A Deus pelo seu cuidado e oportunidades de crescimento profissional e pessoal que tive durante o período de mestrado.

À minha família, meu pai Salomão e minha mãe Laurileia, meus irmãos, Jefferson, Rafael e Eduardo, por todo amor e incentivo. Aos meus avós, Maria Vimis e Manoel, por serem um exemplo de integridade e pelo apoio incondicional.

À minha orientadora Dra. Alcineia Conceição Oliveira pelo seu compromisso com a minha formação, por todo suporte e ensinamentos que vão além da vida acadêmica. Fica registrada minha admiração pela excelente pessoa e profissional.

Ao professor Dr. Francisco Ferreira de Sousa por todo o incentivo e suporte que me deu para que eu seguisse a carreira acadêmica, por toda atenção, ajuda e paciência.

À Evelin Enny pela amizade e parceria durante todo esse período. As minhas amigas Eloisa, Daniela, Tainara e Ellen e ao meu amigo Daniel por terem sido todo o tempo presentes.

Ao casal Valdenir e Naciane que me receberam com toda cordialidade e prestatividade quando cheguei em Fortaleza.

Aos meus colegas e também amigos do Physical-Chemical Laboratory, André, Santiago, Igor, Vitor, Vivi e Davi, pela convivência e amizade.

Seus feitos são seus monumentos.

- Inscrição em uma tumba egípcia

RESUMO

Sólidos à base de FeCo foram preparados através dos métodos de co-precipitação assistida de co-polímero, sol-gel, nanomoldagem e modificação química. A adição de promotores (cobre, estanho e molibdênio) na matriz FeCo também foi investigada. Os sólidos foram caracterizados por difração de raios-X, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de transmissão, ressonância paramagnética de elétrons e microscopia eletrônica de varredura, e seu desempenho catalítico foi avaliado na reação de oxidação do estireno, na presença de peróxido de hidrogênio como oxidante. A influência do método de síntese foi observada principalmente na morfologia e propriedades texturais dos sólidos. Dentre os sólidos sintetizados, aqueles preparados por modificação química e nanomoldagem permitiram a incorporação parcial do estanho na matriz FeCo, formando uma fase ativa chamada liga de Heusler. A formação dessa liga foi atribuída a alta dispersão do estanho como promotor na matriz de FeCo, formando partículas de FeCoSn dispersas na superfície do catalisador. No caso da incorporação de Mo e Cu ao catalisador FeCo, uma baixa estabilidade em relação a lixiviação foi observada, quando operando nas mesmas condições reacionais. O cobre foi pouco ativo em comparação ao molibdênio e estanho, produzindo principalmente acetofenona, 2-fenil acetaldeído, etilbenzeno, 2-fenil-etanol, 2-fenil-ácido acético e 2-fenil-acetaldeído. Os melhores resultados catalíticos sob condições otimizadas à 50 °C e razão de estireno/H₂O₂ de 1 foram encontrados com os sólidos do tipo FeCoSn, atingindo uma conversão de aproximadamente 70 % e seletividade para aldeídos de 27 % e para produtos de condensação de 29 %.

Palavras-chave: oxidação do estireno. óxidos ternários. método de preparação. catalisador FeCo.

ABSTRACT

Nanosized FeCo-based solids were prepared by co-polymer assisted co-precipitation (CP), sol-gel (SG), nanocasting (NC) and chemical modification (CM) procedures. The effects of the addition of promoters in FeCo such as Sn, Mo or Cu was also investigated. The catalysts were characterized with XRD, Raman spectroscopy, TEM, chemical analyses, EPR and SEM-EDS and their catalytic performances for styrene oxidation in the presence of hydrogen peroxide were evaluated. Among of these solids prepared by four different methods, the catalyst prepared by the NC and CM procedures allowed to achieve a partial incorporation of the Sn into the FeCo matrix forming a very active phase, namely Heusler alloy. This was ascribed to the high initial dispersion of Sn as promoter into the FeCo matrix, which led to available FeCoSn particles well dispersed and stable on the catalyst surface. In the case of incorporating Mo or Cu to the nanosized FeCo catalyst, a poor stability towards leaching was observed, when operating under the same reaction conditions. Cu was much less active than both Sn and Mo, mainly leading to acetophenone, ethylbenzene, 2-phenyl ethanol, 2-phenyl acetic acid and 2-phenyl acetaldehyde products. The best catalytic results under the optimized reaction conditions, especially at 50°C and styrene/H₂O₂ ratio of 1 were achieved with nanosized FeCoSn reaching a conversion of ca. 70% and selectivity for aldehydes of ca.27% and the selectivity for the condensation products was 29%.

Keywords: Styrene oxidation. Ternary oxides. Preparation method. FeCo. catalyst.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da reação de oxidação do estireno, utilizando peróxido de hidrogênio como agente oxidante na presença de catalisadores à base de FeCo.....	15
Figura 2 – Reação entre íons férricos e peróxido de hidrogênio no processo de Fenton.....	17
Figura 3 – Representação esquemática do método sol-gel.....	22
Figura 4 – Representação do método de co-precipitação.....	24
Figura 5 – Representação esquemática do método nanomoldagem.....	26
Figura 6 – Representação da síntese dos sólidos através do método nanomoldagem.....	29
Figura 7 – Representação da síntese dos sólidos através do método de modificação química.....	29
Figura 8 – Representação da síntese dos sólidos através da co-precipitação assistida de co-polímero.....	30
Figura 9 – Representação da síntese dos sólidos pelo método sol-gel.....	31
Figura 10 – Aparato experimental usado na oxidação do estireno com peróxido de hidrogênio como agente oxidante e acetona como solvente.....	34
Figura 11 – Micrografia dos sólidos FCS: (a) FCS MQ, (b) FCS SG, (c) FCS CP e (d) FCS NC.....	36
Figura 12 – Micrografia dos sólidos FCC: (a) FCC MQ, (b) FCC SG, (c) FCC CP e (d) FCC NC.....	37
Figura 13 – Micrografia dos sólidos FCM: (a) FCM NC, (b) FCM SG, (c) FCM CP e (d) FCM MQ.....	39
Figura 14 – Imagens de MET das amostras: (a) FCS MQ, (b) FCS MQ, (c) FCC SG e (d) FCC SG.....	40
Figura 15 – Imagens de MET das amostras (a) FCM NC e (b) FCM NC (c) FCM CP....	41
Figura 16 – Mapa de EDS de composição da superfície dos sólidos: (a) FCC NC, (b) FCS NC, (c) FCM NC e (d) FCM SG.....	42

Figura 17 – Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio e distribuição de poros da série FCS.....	44
Figura 18 – Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio e distribuição de poros da série FCC.....	45
Figura 19 – Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio e distribuição de poros da série FCM.....	45
Figura 20 – Padrão de difração de raios-X das amostras (a) FCS, (b) FCC e (c) FCM...	48
Figura 21 – Espectro Raman das amostras da série FCS: (a) em região de baixo número de onda (b) em região de alto número de onda.....	50
Figura 22 – Espectro Raman das amostras da série FCC: (a) em região de baixo número de onda de 200 a 800 cm^{-1} e (b) em região alto número de onda de 800 a 2000 cm^{-1}	52
Figura 23 – Espectro Raman das amostras da série FCM: (a) em regiões de baixo número de onda de 100 a 800 cm^{-1} e (b) em regiões alto número de onda de 800 a 1800 cm^{-1}	53
Figura 24 – Espectros de EPR das amostras: (a) FCC NC (b) FCS SG (c) FCS CP (d) FCM MQ. As Figuras incluídas referem-se a uma dada região específica do espectros.....	56
Figura 25 – Conversão do estireno sobre os catalisadores da série (a) FCS, (b) FCM e (c) FCC. Condições reacionais: razão estireno/peróxido de hidrogênio de 1:1, utilizando 20 ml de acetona como solvente a 50 °C por 6 horas.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Tabela 1- Composição química dos sólidos obtida por análise de ICP-OES.....	43
Tabela 2	– Propriedades texturais dos sólidos obtidos por diferentes métodos de síntese.....	46
Tabela 3	– Atribuições dos modos Raman das amostras FCS.....	51
Tabela 4	– Atribuições dos modos Raman das amostras FCC.....	53
Tabela 5	– Atribuições dos modos Raman das amostras FCM.....	54
Tabela 6	– Desempenho catalítico dos sólidos na oxidação do estireno utilizando peróxido hidrogênio como oxidante. Condições reacionais: Razão molar estireno e H ₂ O ₂ igual a 1, 100 mg de catalisador, temperatura de 50°C e 6 h de reação.....	60

LISTA DE SÍMBOLOS

Fe_3O_4	Magnetita
SnO_2	Óxido de estanho
NaOH	Hidróxido de sódio
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Hematita
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Maghemita
SnCl_2	Cloreto de estanho
Na_2CO_3	Carbonato de sódio
Co_3O_4	Cobaltita
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	Nitrato de ferro
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	Nitrato de cobalto (II)
CuSO_4	Sulfato de cobre
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$	Molibdato de amônio
$\alpha\text{-MoO}_3$	Óxido de molibdênio
N_2	Nitrogênio

LISTA DE ABREVIATURAS

MQ	Modificação química
NC	Nanomolgem (em inglês, <i>Nanocasting</i>)
CP	Co-precipitação
SG	Sol-gel
FCC	FeCoCu
FCS	FeCoSn
FCM	FeCoMo
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
DRX	Difração de raios-X
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
EPR	Ressonância paramagnética de elétrons
PVP	Polivinilpirrolidona
P123	Pluronic 123

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	15
2.1	Reação de oxidação do estireno	15
2.2	Características dos óxidos de ferro aplicados na catálise de reações de oxidação.....	17
2.3	Uso de promotores em catalisadores à base de metais de ferro.....	18
2.3.1	<i>Propriedades catalíticas do óxido de estanho (SnO₂).....</i>	18
2.3.2	<i>Propriedades catalíticas do óxido de cobre (CuO).....</i>	19
2.3.3	<i>Propriedades catalíticas do óxido de molibdênio (α-MoO₃).....</i>	20
2.3.4	<i>Propriedades catalíticas da cobaltita (Co₃O₄).....</i>	20
2.4	Métodos de preparação.....	21
2.4.1	<i>Método sol-gel.....</i>	21
2.4.2	<i>Método de co-precipitação.....</i>	24
2.4.3	<i>Nanomoldagem (Nanocasting).....</i>	25
2.4.4	<i>Modificação química de íons metálicos.....</i>	26
3	OBJETIVOS.....	27
3.1	Objetivo Geral.....	27
3.2	Objetivos Específicos.....	27
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	28
4.1	Preparação dos sólidos.....	28
4.1.1	<i>Método de nanomoldagem.....</i>	28
4.1.2	<i>Método de modificação química de íons metálicos.....</i>	29
4.1.3	<i>Método de co-precipitação assistida de copolímero.....</i>	30
4.1.4	<i>Método sol-gel.....</i>	31
4.2	Caracterização físico-química dos catalisadores.....	32
4.3	Teste catalítico na oxidação do estireno.....	33
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
5.2	Análise morfológica e química dos sólidos sintetizados.....	35
5.2.1	<i>Análise de MEV e MET.....</i>	35
5.3	Análise química por ICP-OES e EDS.....	41
5.4	Propriedades texturais.....	47

5.5	Análise estrutural através da espectroscopia Raman e difração de raios-X.....	47
5.5.1	<i>Difração de raios-X</i>.....	47
5.5.2	<i>Espectroscopia Raman</i>.....	49
5.5	Medidas de ressonância paramagnética de elétrons (EPR).....	55
5.6	Desempenho catalítico dos sólidos na oxidação do estireno.....	56
6	CONCLUSÃO.....	63
	REFERÊNCIAS.....	64

1 INTRODUÇÃO

A reação de oxidação do estireno fornece importantes produtos para a indústria química tais como benzaldeído e epóxido de estireno, os quais possuem aplicações na indústria de surfactantes, resinas, cosméticos e perfumes. Os desafios relacionados à catálise dessa reação são principalmente a grande quantidade de co-produtos, que diminuem a seletividade aos produtos de maior interesse, e a desativação do catalisador por meio da redução e lixiviação dos sítios ativos. Os catalisadores à base de metais de transição mostram-se promissores na conversão do estireno, entretanto, a desativação e a baixa seletividade ainda permanecem um desafio. A adição de promotores e a utilização de um método de síntese adequado são importantes fatores a serem estudados, com o objetivo de aprimorar as propriedades físico-químicas do catalisador, fornecendo estabilidade.

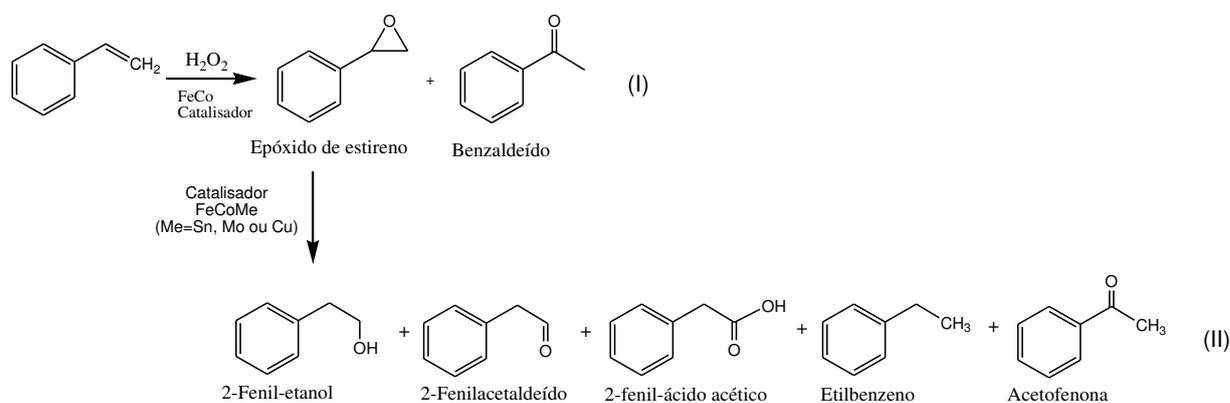
Visando investigar a influência dos métodos de preparação, assim como, a adição de promotores no desempenho de catalisadores à base de ferro na oxidação do estireno, foram sintetizadas três séries de sólidos ternários através de quatro métodos distintos de síntese. Os promotores empregados neste trabalho foram adicionados com o intuito de melhorar a estabilidade do catalisador e prevenir a redução das fases por meio da utilização de cobalto como promotor eletrônico e de um terceiro metal (Cu, Sn, Mo) como promotor estrutural. Os métodos de síntese escolhidos foram: modificação química, sol-gel, co-precipitação e nanomoldagem. Todos os sólidos foram caracterizados por difração de raios-X, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de transmissão, análise química, ressonância paramagnética de elétrons e microscopia eletrônica de varredura. O desempenho catalítico dos sólidos foi avaliado na oxidação do estireno na presença de peróxido de hidrogênio como agente oxidante. Todos os métodos de síntese utilizados geraram sólidos semi-cristalinos, contendo fases segregadas de óxidos de ferro (Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), cobalto (Co_3O_4), molibdênio ($\alpha\text{-MoO}_3$), estanho (SnO_2) e cobre (CuO). As propriedades mais afetadas pelo método de síntese foram morfológicas e texturais. Os melhores resultados foram obtidos com os sólidos da série contendo estanho e molibdênio como promotor, principalmente aqueles sintetizados pelo método de nanomoldagem.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Reação de oxidação do estireno

A oxidação de olefinas tem recebido a atenção da comunidade acadêmica devido a possibilidade da transformação de hidrocarbonetos relativamente baratos em produtos oxigenados de alto valor agregado. A aplicação dessas reações químicas em escala industrial envolve desafios relacionados a eficiência do processo e a uma menor produção de resíduos tóxicos. Dentre essas reações, a reação de oxidação do estireno, em particular, produz importantes intermediários químicos para a indústria de surfactantes, cosméticos, produtos farmacêuticos, resinas etc. (BENTO et al., 2015; LI et al., 2014; TONG et al., 2016). A reação consiste em converter o estireno em benzaldeído e epóxido de estireno através do uso de catalisadores ativos e de condições reacionais adequadas, de acordo com a Figura 1, reação 1 (BRITO et al., 2015; ZHANG et al., 2017). O benzaldeído é o segundo composto aromático mais utilizado na indústria cosmética e de flavorizantes, além de possuir aplicação na indústria de corantes e agroquímicos (TONG et al., 2016; VALAND; PAREKH; FRIEDRICH, 2013). O epóxido de estireno tem sido utilizado na produção de resinas de epóxido, polímeros e surfactantes (ASKARINEJAD; BAGHERZADEH; MORSALI, 2010; LI et al., 2014). O benzaldeído e epóxido de estireno são os produtos da oxidação do estireno mais visados e investigados na literatura; entretanto, etapas adicionais de rearranjo e oxidação também possibilitam a síntese de compostos com uma vasta aplicação na indústria sintética, como o etilbenzeno, acetofenona, 2-fenil etanol, fenilacetaldeído e 2-fenil ácido acético, conforme ilustrado na Figura 1, reação 2. (COSTA et al., 2010; FU et al., 2016; QIAO et al., 2014).

Figura 1- Representação da reação de oxidação do estireno, utilizando peróxido de hidrogênio como agente oxidante na presença de catalisadores à base de FeCo.

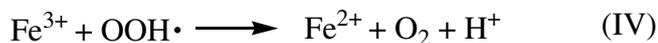
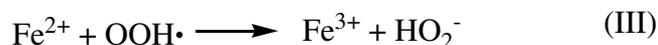
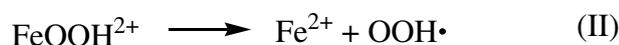


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A oxidação do estireno produz uma variedade de co-produtos que são resultantes da sua oxidação excessiva ou incompleta e também de reações paralelas de polimerização (BRITO et al., 2015; LI et al., 2015). Tanto a temperatura, como a adição de solvente, uso de agente oxidante, bem como o catalisador e tempo de reação influenciam na distribuição dos produtos formados (ZHANG et al., 2017). De acordo com a literatura, os solventes apróticos, com uma constante dielétrica relativamente alta, conduzem a reação de oxidação do estireno à uma maior conversão e seletividade aos produtos de maior interesse (ZHANG et al, 2017). A constante dielétrica está relacionada a capacidade que um solvente tem de separar íons entre si, o que resulta em uma melhor dispersão do substrato e decomposição do agente oxidante, que facilitam a interação com os sítios ativos do catalisador (LI et al., 2014, 2015; PARDESHI; PAWAR, 2010).

Em relação ao agente oxidante, os estudos na literatura mostram a utilização de oxidantes fortes como $K_2Cr_2O_7$, CrO_3^{2-} e HNO_3 em reações de oxidação, porém, a produção de resíduos tóxicos causada pela decomposição desses oxidantes acarretam problemas ambientais. Tendo em vista a aplicação de agentes oxidantes de baixo custo e benignos ao meio ambiente, oxigênio molecular e peróxidos como o terc-butil hidroperóxido (TBHP) e peróxido de hidrogênio têm sido utilizados (MAZUNGA et al, 2018; ZHANG et al, 2017). O oxigênio molecular é um oxidante fraco em condições ambiente enquanto que o peróxido de hidrogênio e o TBHP têm apresentado bons resultados de conversão e seletividade na oxidação do estireno. Uma vantagem adicional do peróxido de hidrogênio sobre o TBHP, é que este tem como produto de sua decomposição apenas água e oxigênio, o que o torna um agente oxidante ideal do ponto de vista ambiental. A ação do peróxido de hidrogênio em reações de oxidação pode ocorrer por meio da formação de radicais altamente reativos, $HOO\bullet$ e $HO\bullet$, na presença de metais de transição como o ferro, por meio da reação de Fenton de acordo a com reação apresentada na Figura 2 (NOGUEIRA et al, 2007; LI et al, 2018). A formação desses radicais pode ocorrer a partir da interação do peróxido com os metais na superfície do catalisador, formando ligações metal-peróxido que posteriormente resultam na formação de radicais eficientes na clivagem de ligações C=C e formação de compostos oxigenados (LI et al., 2014; PAN et al., 2015).

Figura 2- Reação entre íons férricos e peróxido de hidrogênio no processo de Fenton.



Fonte: Adaptado de NOGUEIRA, R.F.P. et al, 2007.

2.2 Características dos óxidos de ferro aplicados na catálise de reações de oxidação

Os catalisadores utilizados na reação de oxidação do estireno também desempenham papel fundamental na distribuição dos produtos e conversão do substrato. Os sólidos à base de metais de transição são os mais aplicados, principalmente aqueles contendo os óxidos dos metais Fe, Co, Cu, Au e Mn (CHOUDHARY; JHA; JANA, 2008; TANGLUMLERT et al., 2009; VALAND; PAREKH; FRIEDRICH, 2013). No entanto, os problemas relacionados a seletividade, redução dos metais e lixiviação dos sítios ativos ainda persistem. Dentre os metais utilizados, pode-se destacar os óxidos de ferro que são conhecidos como fases ativas em reações de oxidação de hidrocarbonetos, inclusive na oxidação do estireno, devido a eficácia das fases de ferro na clivagem de ligações C=C (OLIVEIRA et al., 2017; RAK; LERRO; MOORES, 2014).

Os óxidos de ferro têm sido aplicados como catalisadores em uma vasta gama de reações orgânicas, principalmente quando associados a outros metais ou como suporte. As vantagens que envolvem a utilização dos óxidos de ferro como catalisador vão desde o baixo custo desse metal até as suas propriedades estruturais (AKBARI et al, 2018). As fases de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e magnetita (Fe_3O_4) são as fases de ferro mais aplicadas em reações catalíticas. A magnetita (Fe_3O_4) é um óxido com estados de oxidação mistos, o qual pode ser melhor descrito como ($\text{Fe}^{3+} \text{Fe}^{3+} \text{Fe}^{2+}\text{O}_4$), com os íons Fe^{3+} ocupando sítios tetraédricos e os íons Fe^{2+} , juntamente com o Fe^{3+} , ocupando sítios octaédricos em um estrutura do tipo espinélio invertido. A presença dos íons em diferentes estados de oxidação garantem a transferência de carga entre o par redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ sem afetar a estrutura do material, o que é vantajoso na catálise de reações redox (LI et al, 2018). A maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) apresenta uma estrutura de espinélio invertido semelhante à magnetita, entretanto, a primeira tem apenas íons Fe^{3+} em sua estrutura, apresentando vacâncias nos sítios octaédricos

que garantem a neutralidade da estrutura (SUPPIAH, & ABD HAMID, 2016). O tratamento térmico da maghemita ou magnetita em altas temperaturas resulta na transformação dessas fases em hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), a qual constitui-se uma fase mais estável do ferro. A fase hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) apresenta uma estrutura romboédrica do tipo corundum, sendo um material que tem eficiência comprovada na decomposição do peróxido de hidrogênio em radicais para a degradação de poluentes orgânicos (WANG, 2017; BABAY; MHIRI; TOUMI, 2015). Isto a torna interessante quando aplicada a oxidação de hidrocarbonetos.

Embora os óxidos de ferro apresentem uma vasta gama de propriedades úteis na catálise, esses materiais raramente são utilizados no seu estado puro, principalmente porque as suas partículas possuem uma alta energia de superfície, e tendem a se aglomerar, diminuindo a sua atividade catalítica por sinterização. Por este motivo, os catalisadores à base de ferro, são geralmente utilizados com o auxílio de promotores, dispersos em um suporte ou encapsulados (AKBARI et al, 2018; SHAMAILA; BANO; SAJJAD, 2017). Com objetivo de prevenir a aglomeração dos óxidos de ferro e melhorar suas propriedades físico-químicas, a adição de promotores constitui-se uma excelente alternativa.

2.3 Uso de promotores em catalisadores à base de metais de ferro

2.3.1 Propriedades catalíticas do óxido de estanho (SnO_2)

Existem várias formas não-estequiométricas do óxido de estanho como Sn_2O_4 , Sn_3O_4 e Sn_5O_x , porém, essas formas não são estáveis em condições ambiente e por isso são pouco estudadas. A forma mais estável do óxido de estanho é o SnO_2 , $\text{O}=\text{Sn}=\text{O}$, com o estanho no estado de oxidação +IV, adotando uma estrutura tetragonal rutilo de grupo espacial $P4_2/mnm$. A estrutura rutilo é do tipo AX_2 , em que o cátion A é coordenado com seis átomos de X formando um octaedro; os ânions se coordenam na estrutura com três átomos de A, formando um tetraedro (SOUMEN DAS; V. JAYARAMAN, 2014; TOLEDO-ANTONIO, 2003).

O óxido de estanho é um material que, embora apresente uma baixa área superficial, possui excelentes resultados quando aplicado na adsorção de gases, compostos orgânicos e íons, o que torna esse material atrativo na decomposição de compostos orgânicos, em fotocatálise, e sensores de gás (DAS; JAYARAMAN, 2014). As boas propriedades de adsorção do SnO_2 , em parte, estão relacionadas as vacâncias de oxigênio presentes na sua estrutura, que não somente facilitam o transporte de carga como também facilitam a formação

de sítios catalíticamente ativos na superfície. Tais vacâncias são resultado da saída de grupos OH da superfície do SnO₂ durante o tratamento térmico de síntese, dando origem a uma grande quantidade de espaços vazios (vacâncias) na estrutura (KUMAR et al, 2016; WANG et al, 2016).

No que diz respeito a sua aplicação como catalisador, o SnO₂ puro possui aplicação limitada devido a sua baixa área superficial, apresentando baixa atividade em reações de oxidação (MANJUNATHAN, 2018). Por outro lado, a adição de SnO₂ a catalisadores de óxidos metálicos promove a estabilização da estrutura desses óxidos. Wang e colaboradores (2017) observaram que a adição de SnO₂ a nanocubos de hematita (α -Fe₂O₃) preveniu o colapso da estrutura do material durante o tratamento térmico de preparação; além disso, a adição do óxido de estanho melhorou o desempenho da fase α -Fe₂O₃ na decomposição do peróxido de hidrogênio através da reação de Fenton. De fato, a interação entre as fases Fe₂O₃ e SnO₂ tem sido vista como benéfica no que diz respeito a melhora das propriedades desse material quando aplicado a fotocatalise e catalíticas em geral (WANG et al, 2017; ZHAI et al, 2011).

2.3.2 Propriedades catalíticas do óxido de cobre (CuO)

O óxido de cobre (CuO) tem aplicações na área de catálise, fotocatalise, sensores, células voltaicas, dentre outras. Na área da catálise, o CuO destaca-se em reações de oxidação devido a suas propriedades eletrônicas e a sua capacidade de armazenamento reversível de oxigênio. Diferentemente dos sólidos de estrutura sal-gema comum, o óxido de cobre possui estrutura monoclinica, com quatro moléculas por célula unitária e grupo espacial *C2/c* (ZHANG et al, 2014). O CuO é conhecido por ter suas propriedades influenciadas pelas condições de síntese; nanopartículas de CuO podem assumir diferentes morfologias a depender do método de síntese. O CuO geralmente é utilizado como catalisador associado a outros metais ou disperso em um suporte, devido a aglomeração das suas partículas e instabilidade da fase (AKBARI et al, 2018). Li e colaboradores (2015) constataram que quando o catalisador de CuO é aplicado na oxidação do estireno, sem um suporte ou promotor, uma baixa conversão é obtida. Por outro lado, quando suportado e na presença de cobaltita, o desempenho do CuO melhora significativamente. De fato, o CuO é melhor aproveitado como catalisador em reações de oxidação suportado ou como promotor, o que também se deve ao fato de que o CuO acelera a decomposição do peróxido de hidrogênio, o que é desfavorável a reação (CHOUDARY et al, 2007).

2.3.3 Propriedades catalíticas do óxido de molibdênio (α - MoO_3)

O trióxido de molibdênio possui duas fases estruturais: α - MoO_3 e β - MoO_3 (SILVEIRA et al, 2018). A fase β - MoO_3 é uma fase metaestável, com estrutura monoclinica. A fase mais estável é o α - MoO_3 , com estrutura ortorrômbica. O α - MoO_3 é formado por octaedros de MoO_6 que se interconectam por meio de ligações entre as vértices do octaedro e formam duas camadas em um plano (010), tais camadas formam pilhas que se interconectam por interações de Van der Waals (SILVEIRA et al, 2018). Essas interações tornam o α - MoO_3 um material anisotrópico, ou seja, um material que tem suas propriedades afetadas por suas orientações cristalográficas. Por esse motivo, o α - MoO_3 é conhecido como um catalisador sensível à estrutura na oxidação de olefinas, uma vez que diferentes orientações cristalográficas levam a diferentes mecanismos de reação (FERNANDES et al, 2015; SCHUH et al, 2015). Tal característica abre uma janela para a investigação da influência dos planos cristalográficos do α - MoO_3 em reações de oxidação. Além disso, o α - MoO_3 apresenta uma boa interação com o Co e Fe em reações de oxidação, apresentando melhor desempenho no rompimento de ligações C=C do que utilizando os óxidos puros (ZHONG et al, 2018; FERNANDES et al, 2015; NOVOTNÝ et al, 2018). O efeito sinérgico entre o óxido de molibdênio, cobalto e ferro pode ser promissor na oxidação do estireno em catalisadores ternários, devido a provável transferência de elétrons entre os óxidos e a estabilidade do sólido.

2.3.4 Propriedades catalíticas da cobaltita (Co_3O_4)

A cobaltita (Co_3O_4) é um dos óxidos de cobalto mais aplicados em reações catalíticas. A fase Co_3O_4 possui uma estrutura do tipo espinélio e pode ser melhor representada como $\text{Co}^{\text{II}}[\text{Co}_2^{\text{III}}]\text{O}_4^{2-}$, em que o íon Co^{3+} ocupa sítios octaédricos e Co^{2+} sítios tetraédricos, coordenados com o oxigênio. Uma característica importante na estrutura da cobaltita para a química redox é a fácil interconversão do par redox $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ na superfície do sólido (WEERAKKODY, 2018; TANG; WANG; TIEN; WANG; CHIEN, 2008). O espinélio Co_3O_4 é conhecido por se ligar ao oxigênio e alquil peróxidos para produzir radicais peroxo e superoxo, que são altamente ativos na adição oxidativa à ligação C=C (LI et al, 2014; ZHONG et al, 2018; ZHAN). Um mecanismo conhecido para essa interação envolve o par $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, no qual o Co^{2+} se liga a um alquil peróxido (por exemplo, HOOR) formando uma

espécie Co^{3+} -O-O-R; em uma etapa posterior o cobalto libera um radical alquil peroxo, R-O-O•, e se converte em Co^{2+} , formando assim um ciclo redox (LI et al, 2014; ZHONG et al, 2018; ZHAN; LIU; MA, 2015). Essa interconversão das espécies de cobalto o torna bastante promissor na função de promotor do ferro na oxidação do estireno. Além disso, o cobalto mostra uma boa interação com catalisadores à base de óxido de cobre e molibdênio (LI et al, 2015; ZHONG, 2018).

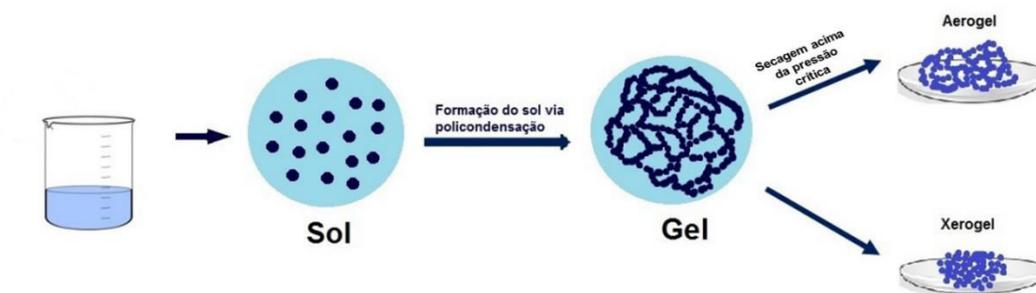
2.4 Métodos de preparação

Os sólidos à base de ferro relatados na literatura são sintetizados por mais variados métodos de síntese tais como precipitação, sol-gel, método solvotérmico e sonificação. Os métodos como sol-gel e precipitação são consolidados na síntese de sólidos multicomponentes com alta área superficial e estabilidade; além disso, tais métodos permitem a adição de direcionadores de estrutura que possibilitam a obtenção de sólidos com porosidade e morfologia definidas e resistentes a sinterização. Dentre os métodos que permitem de maneira mais direta a manipulação das propriedades texturais e morfológicas dos sólidos, a fim de adequá-las a sua finalidade, estão os métodos de nanomoldagem (do inglês, *nanocasting*) e de modificação química de íons metálicos (CRUZ et al., 2017; KOCZKUR et al., 2015; MARQUES et al., 2011). A seguir, são apresentadas algumas considerações fundamentais sobre esses métodos de preparação.

2.4.1 Método sol-gel

O método sol-gel é um método amplamente descrito na literatura baseado na preparação de materiais aplicados à catálise (CRUZ et al., 2017; SCHWARZ; CONTESCU; CONTESCU, 1995). A química que envolve o processo sol-gel permite o controle do tamanho e morfologia das partículas do sólido, possibilitando a obtenção de materiais semi-cristalinos ou amorfos (aerogel e xerogel) (Figura 3) (SCHWARZ; CONTESCU; CONTESCU, 1995; DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016).

Figura 3- Representação esquemática do método sol-gel.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

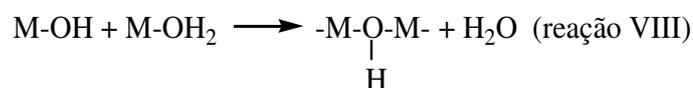
O processo de síntese sol-gel consiste, basicamente, na transformação de um líquido precursor em um *sol* que, posteriormente, converte-se em uma estrutura chamada *gel*. O *sol* formado pode ser definido como uma suspensão coloidal formada por partículas ou moléculas dispersas, com dimensão que varia de 1nm a 1 μ m. A formação do gel ocorre a partir da policondensação das partículas ou moléculas formando uma rede interconectada volumosa (DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016; SCHWARZ; CONTESCU; CONTESCU, 1995).

O processo sol-gel clássico pode ser resumido em etapas-chaves, conforme demonstram as reações VI, VII e VIII seguidas das etapas c-e, como descritas abaixo:

- a) Síntese do *sol* a partir da hidrólise e condensação parcial de alcóxidos metálicos;



- b) Formação do gel via policondensação para formar ligações metal-oxo-metal (reação VII) ou metal-hidroxi-metal (reação VIII):

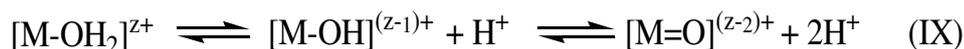


- c) Envelhecimento;
 d) Secagem;
 e) Remoção dos grupos M-OH através da calcinação.

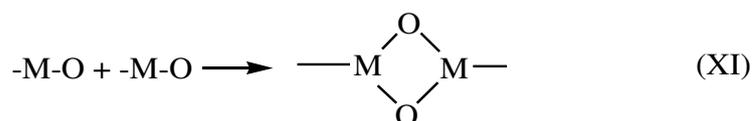
As etapas acima descrevem o método sol-gel clássico, que tem como principais precursores os alcóxidos metálicos, entretanto, a instabilidade dos alcóxidos de alguns metais em solução podem limitar o método. Tendo em vista a obtenção de uma maior variedade de sólidos, diversas adaptações das etapas de formação do *sol* e do gel envolvendo a utilização

de sais metálicos em solução aquosa têm sido descritas na literatura (DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016). A química sol-gel de sais metálicos envolvem processos de hidrólise e policondensação, com a formação de pontes oxo e hidroxilo, como descrito na representação geral a seguir (reações IX, X, XI).

Hidrólise dos metais por meio da coordenação entre moléculas de água e íons metálicos (reação IX).



Policondensação por oxolação (reação X), decorrente de uma adição nucleofílica, e oxolação (reação XI), que ocorre via substituição nucleofílica.



As reações de hidrólise e policondensação acima descritas, se não controladas, podem levar a formação de grandes cristais agregados após evaporação do solvente, o que é indesejável para um sólido sintetizado pelo método sol-gel. Com o objetivo de estabilizar os complexos formados pelos íons em solução, adicionam-se agentes quelantes fortes durante a síntese, como o ácido cítrico. A metodologia que utiliza o ácido cítrico como agente quelante também é conhecida como método citrato sol-gel. Ainda na vertente de modificação do método sol-gel, a literatura também descreve a utilização de aditivos orgânicos como estabilizantes dos complexos quelante-metal e direcionadores de estrutura. Um direcionador de estrutura comumente utilizado no controle da morfologia, prevenção da sinterização das partículas, limitação do crescimento de partículas e porosidade é a polivinilpirrolidona ($(C_6H_9NO)_n$, PVP) (SCHMIT et al., 2017; THIRUGNANAM, 2013).

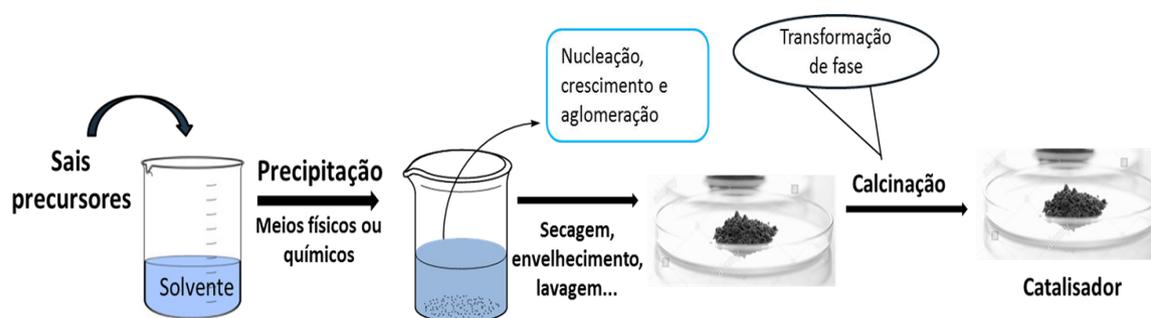
A utilização do método sol-gel na síntese de catalisadores tem sido descrita há muito tempo, desde o método clássico até as suas adaptações. As vantagens no que diz respeito aos catalisadores está relacionada a obtenção de sólidos multimetálicos, amorfos ou cristalinos, que apresentam-se intimamente misturados e com estrutura mesoporosa regular (DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016).

2.4.2 Método de co-precipitação

O método de precipitação consiste na obtenção de um sólido a partir da formação de um precipitado em um meio homogêneo, provocado por transformações químicas. Tradicionalmente, algumas bases como hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de amônio (NH₄OH) são utilizadas como agentes precipitantes. As operações unitárias que envolvem o processos de síntese, assim como as condições de supersaturação de cada sólido e composição dos precursores são fatores essenciais a serem considerados no processo de precipitação (SCHWARZ; CONTESCU; CONTESCU, 1995).

O processo de formação do sólido durante a precipitação envolve duas etapas que podem ser simultâneas ou sequenciais, são elas: nucleação e crescimento. O processo de nucleação envolve a formação de partículas da nova fase, enquanto a segunda etapa consiste no crescimento ou aglomeração das partículas dessa mesma fase. O modo como esses dois processos essenciais ocorrem é determinante para a morfologia, propriedades de superfície, composição de fase e cristalinidade do sólido final (SCHWARZ; CONTESCU; CONTESCU, 1995). O método de precipitação também é utilizado na síntese de materiais multicomponentes como óxidos multimetálicos. Quando utilizado na síntese de sólidos multicomponentes, o método é então chamado de co-precipitação. Os processos utilizados após a precipitação tais como tratamentos térmicos, impregnação, envelhecimento, secagem e entre outros, poderão afetar profundamente as propriedades do sólido, como descrito na literatura e ilustrado na Figura 4 (SCHWARZ; CONTESCU; CONTESCU, 1995).

Figura 4- Representação do método de co-precipitação.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

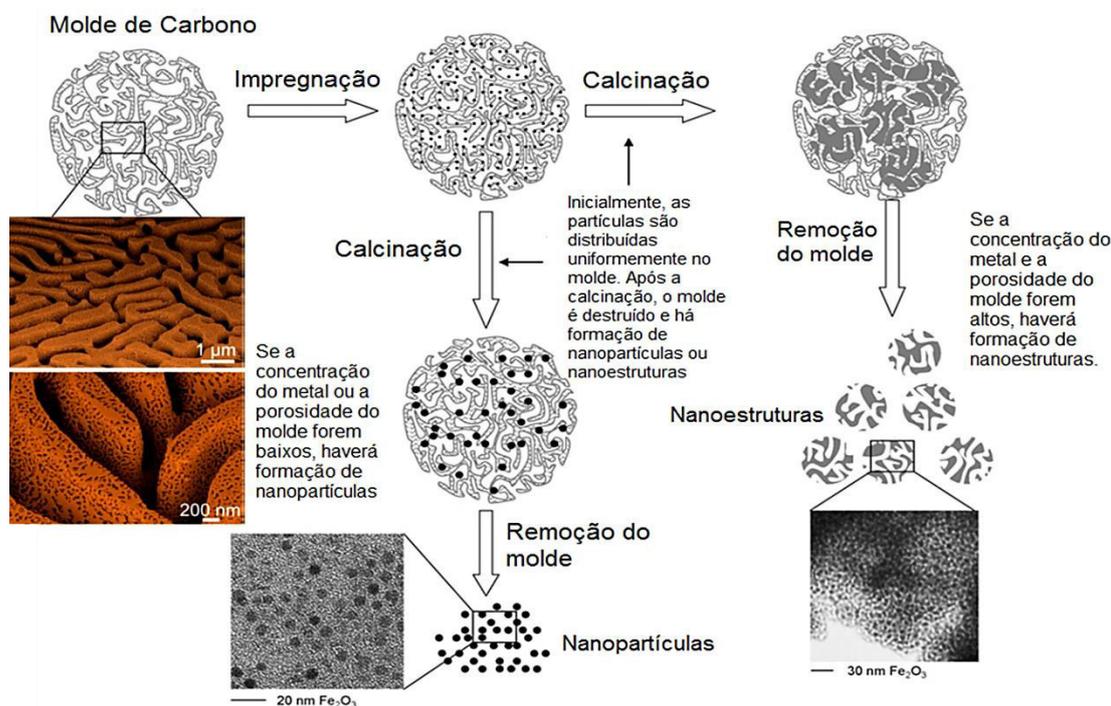
A adição de direcionadores de estrutura, assim como no método sol-gel, possibilita controlar o crescimento das partículas, morfologia e porosidade. Dentre os polímeros

adicionados com essa finalidade, destaca-se o Pluronic 123 (poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno), poli(óxido de etileno)(EO₂₀PO₇₀EO₂₀), P123) como um excelente direcionador, agente formador de poros e protetor contra a agregação das partículas. O P123 é um surfactante com cadeias externas hidrofílicas e cadeias internas hidrofóbicas, tal característica permite que o polímero forme uma cadeia em torno das partículas, promovendo a formação de sólidos com morfologia única e alta porosidade (SCHMIT et al., 2015; YANG et al., 2016).

2.4.3 Nanomoldagem

O método de nanomoldagem permite o direcionamento das propriedades físico-químicas de catalisadores através da replicação de um molde, possibilitando a obtenção de sólidos com uma alta área superficial e porosidade ordenada (VALDÉS-SOLÍS; FUERTES, 2006). A síntese de materiais via nanomoldagem consiste, basicamente, em três etapas: 1) infiltração da solução contendo precursores do composto inorgânico nos poros do molde; 2) tratamento térmico controlado para conversão dos precursores no composto desejado; e 3) remoção do molde (Figura 5). A remoção do molde pode ser realizada por dissolução ácida, no caso do molde de sílica, e por oxidação em altas temperaturas, quando utilizado molde de carbono (LUC; JIAO, 2016; VALDÉS-SOLÍS; FUERTES, 2006). Por meio desse método, espera-se obter uma réplica negativa do molde, que reproduza suas propriedades texturais e morfológicas, gerando sólidos mesoporosos com uma elevada área superficial. Devido as suas propriedades texturais e estabilidade, os catalisadores sintetizados por nanomoldagem têm apresentado excelentes propriedades catalíticas, em comparação aos catalisadores sintetizados por métodos tradicionais em reações de reforma do metano e hidrogenação do etilbenzeno (FRANKEN; MANI; PALKOVITS, 2016; MARQUES et al., 2011; VALDÉS-SOLÍS; FUERTES, 2006).

Figura 5- Representação esquemática do método nanomoldagem.



Fonte: Adaptado de VALDE'S-SOLÍS (2006) e LUC e JIAO (2006).

2.4.4 Modificação química de íons metálicos

O método de modificação química envolve a introdução de precursores metálicos em uma matriz carbonácea e posterior transformação desses precursores durante a queima dos hidrocarbonetos da matriz, gerando nanopartículas de óxidos metálicos (CRUZ et al., 2017). A introdução dos metais é realizada durante a preparação do carbono monolítico vítreo, através do método de Hucke (VERGUNST; KAPTEIJN; MOULIJN, 2002).

O método de Hucke envolve a formação de carbono vítreo através da mistura de quatro compostos: um ligante que forneça resíduos carbonáceos quando removido; um líquido formador de poros que promova a produção de uma rede de poros largos; um agente dispersante que auxilia uniformidade dos poros; e por fim, um agente consolidador que catalisa a polimerização do ligante. Esse método permite mudanças na porosidade e área superficial do sólido a partir da formulação dos componentes básicos e condições de síntese (BENGOA et al., 2007). A utilização de partículas de óxidos de ferro produzidas a partir desse método aplicada a oxidação de hidrocarbonetos não é relatada na literatura, tendo sido somente relatada a aplicação desses sólidos como catalisadores apenas na síntese de Fischer-Tropsch (BENGOA et al., 2007; CRUZ et al., 2017).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

- Investigar a influência do método de síntese e da adição de promotores no desempenho catalítico de sólidos à base de ferro e cobalto aplicados a oxidação do estireno.

3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar catalisadores à base de ferro e cobalto utilizando-se cobre, estanho e molibdênio como promotores;
- Investigar a influência do método de síntese sobre propriedades físico-químicas dos catalisadores;
- Caracterizar os sólidos por espectroscopia Raman, difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), ressonância paramagnética de elétrons (EPR, em inglês) e medidas de adsorção-dessorção de nitrogênio;
- Avaliar o desempenho dos catalisadores sintetizados na reação de oxidação do estireno utilizando-se peróxido de hidrogênio como agente oxidante.

4 MATERIAL E MÉTODOS

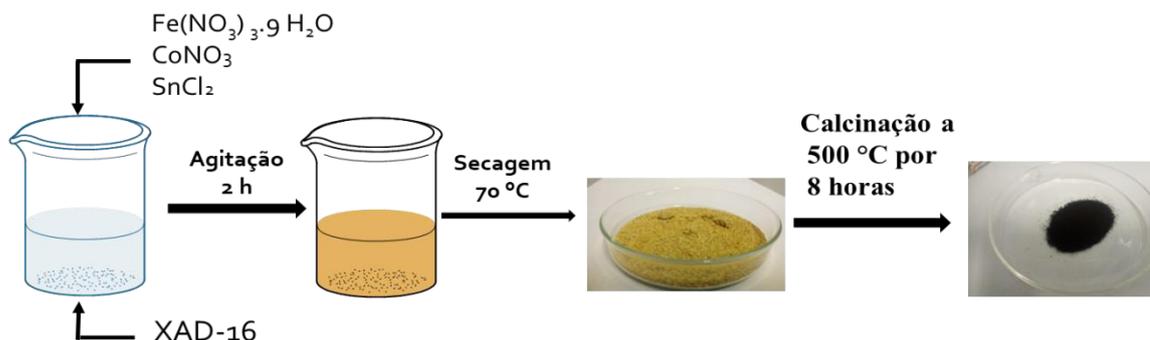
4.1 Preparação dos sólidos

Os sólidos sintetizados neste trabalho foram obtidos por quatro diferentes métodos, co-precipitação assistida de copolímero (CP), sol-gel (SG), nanomoldagem (NC) e modificação química de íons metálicos (MQ). Desta forma, três séries de catalisadores à base de FeCo foram obtidos, os quais se diferem pela adição do terceiro metal à estrutura Fe (Cu, Sn, Mo). A proporção teórica em mols dos metais empregados foi de 1:0,5:0,5 para os metais ferro, cobalto e estanho/cobre/molibdênio, respectivamente. Os sólidos foram nomeados, de acordo com o método de síntese e o terceiro metal adicionado. Portanto, denota-se a série de sólidos contendo cobre como terceiro metal (FCC) e molibdênio (FCM), e ilustra-se os sólidos contendo estanho como FCS.

4.1.1 Método de nanomoldagem

A rota sintética de nanomoldagem baseou-se no trabalho de Marques e colaboradores (2011) utilizando a resina XAD-16 poliestireno (Aldrich) como molde (MARQUES et al, 2011). Inicialmente, 10,0 g da resina XAD-16 foi dispersa em 40 mL de água destilada e submetida à agitação durante 10 min. O procedimento foi repetido até a solução contendo a resina atingir pH 7, sendo o sólido, sequencialmente, seco a 50°C durante 24 h. Em concomitância, foram preparadas soluções aquosas de nitrato de ferro III (13 mmol de $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$, Vetec), 6,5 mmol de cloreto de estanho ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Isofar) e 6,5 mmol de nitrato de cobalto II ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Vetec). As soluções foram adicionadas a cerca de 2 g de resina XAD-16, sob agitação por 2 h. O material resultante foi seco a 70°C, durante 24 h. O sólido resultante foi calcinado a 500 °C, durante 8 h, sendo nomeado de FCS NC. O mesmo procedimento, de acordo com a representação na Figura 5, foi realizado para os sólidos contendo molibdênio (FCM NC) e cobre (FCC NC), utilizando como fonte dos metais o sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e molibdato de amônio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Isofar), respectivamente. Os sólidos obtidos tinham coloração preta em ambas as séries.

Figura 6- Representação da síntese dos sólidos através do método nanomoldagem.

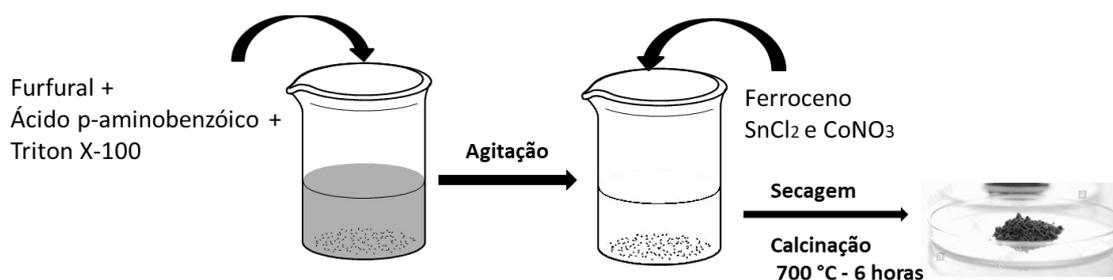


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.1.2 Método de modificação química de íons metálicos

O procedimento de síntese dos sólidos pelo método de modificação química foi realizado de acordo com a metodologia utilizada por Cruz e colaboradores (2017), conforme ilustrado na Figura 7. Inicialmente, 0,12 mol de ácido p-aminobenzóico foi disperso em 15 mL de Triton X-100 (4-(1,1,3,3-tetrametilbutilfenil-polietileno glicol), Aldrich), sob agitação. Em seguida, 30 mL de furfural foi adicionado a mistura anterior, sob agitação vigorosa até a mistura adquirir aspecto uniforme. Logo após, adicionou-se a mistura cerca de 47,6 mmol de ácido cítrico seguido da adição de 13 mmol de ferroceno (Sigma-Aldrich), 6,5 mmol de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 6,5 mmol de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A mistura reacional foi mantida, sob agitação mecânica, por 30 min. Após secagem a 50 °C durante 72 h, obteve-se um sólido preto. Posteriormente, o sólido foi calcinado a 700 °C ($5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) por 6 h, obtendo-se o sólido preto que foi nomeado de FCS MQ. O mesmo procedimento foi realizado utilizando-se sulfato de cobre e molibdato de amônio. Diferente dos sólidos FCC MQ e FCS MQ, o sólido FCM MQ apresentou coloração marrom, após a calcinação.

Figura 7- Representação da síntese dos sólidos através do método de modificação química.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.1.3 Método de co-precipitação assistida de copolímero

O método de co-precipitação assistida de copolímero (CP) foi realizado seguindo a metodologia de trabalhos previamente publicados (CRUZ et al., 2017; MA et al., 2014), de acordo com a representação na Figura 8. A síntese dos sólidos consistiu na dissolução de 0,36 mmol do agente direcionador de estrutura Pluronic P-123 (Sigma-Aldrich) em 60 mL de uma solução aquosa contendo 1% de ácido clorídrico, para que houvesse a despolimerização do reagente. Em seguida, adicionou-se à solução prévia cerca de 6,5 mmol de cloreto de estanho e 6,5 mmol de nitrato de cobalto, concomitantemente, com 30 mL de solução 1,0 mol.L⁻¹ de carbonato de sódio, o pH dessa mistura foi 8. Posteriormente, adicionou-se 13 mmol de ferroceno e 19,9 mmol de ácido cítrico a mistura anterior, sendo o pH da mistura de 3. Adicionaram-se, posteriormente, à solução gotas de solução de hidróxido de sódio 3 mol.L⁻¹, de modo que o pH final da solução foi de 7. A suspensão obtida foi agitada por 5 h, a temperatura ambiente e, sequencialmente, a suspensão foi transferida para um copo de teflon inserido em uma autoclave de aço inoxidável e tratada hidrotérmicamente a 50°C, durante 5 dias. Após tratamento hidrotérmico, o sólido resultante foi lavado várias vezes com água destilada, com o objetivo de remover os íons presentes na solução sobrenadante. Após o referido procedimento, o precipitado formado foi seco a 70°C, obtendo-se um sólido de coloração amarelada, o qual foi calcinado por 2 h a 700°C, sob fluxo de ar, resultando em um sólido nomeado como FCS CP. As amostras contendo o sal de cobre (FCC CP) e molibdênio (FCM) foram obtidas através dos mesmos procedimentos acima descritos.

Figura 8- Representação da síntese dos sólidos através da co-precipitação assistida de co-polímero.

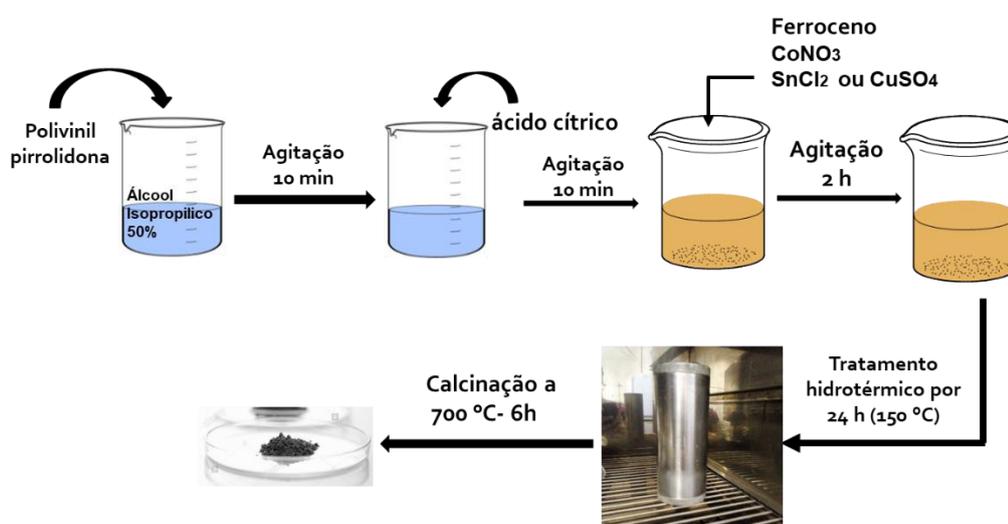


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.1.4 Método sol-gel

A obtenção dos sólidos através do método sol-gel consistiu na formação inicial do *sol* com o auxílio de um agente quelante e de um direcionador de estrutura. Para desempenhar a função de agente quelante na formação do sol, utilizou-se o ácido cítrico e como direcionador de estrutura a polivinilpirrolidona (PVP). O procedimento de síntese sol-gel foi adaptado do trabalho de Huo, Song e Chen (2004), conforme representado na Figura 9. O método sol-gel (SG) consistiu em empregar cerca de 0,18 mmol de PVP (Sigma-Aldrich) dissolvida em uma solução de álcool isopropílico (50% (v/v)), sob agitação durante 10 min. Subsequentemente, à mistura anterior, adicionaram-se 15,6 mmol de ácido cítrico. Em seguida, foram adicionados, 13 mmol de ferroceno, 6,5 mmol de nitrato de cobalto (Vetec) e 10 mmol de cloreto de estanho em solução aquosa (Isofar), mantendo-se a agitação por 2 h adicionais. Durante a agitação foi observada a formação de um gel de cor amarelo escuro, e o valor de pH da mistura durante todo o processo foi de 3. Por fim, a mistura foi submetida ao tratamento hidrotérmico a 150°C durante 24 h, sendo o sólido seco e calcinado em ar a 700°C. O material obtido foi denominado de FCS SG. Os sólidos FCS SG e FCC SG apresentaram coloração preta, após o tratamento hidrotérmico e calcinação, enquanto o sólido FCM SG apresentou coloração acobreada. Os sais utilizados como fonte de cobre e molibdênio foram o sulfato de cobre e molibdato de amônio.

Figura 9- Representação da síntese do sólidos pelo método sol-gel.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.2 Caracterização físico-química dos catalisadores

As medidas de difração de raios-X (DRX) das amostras foram realizadas no Laboratório de espectroscopia Raman da UFC, em um equipamento da marca Bruker D8 advance. Os dados foram coletados em ângulos de dispersão, variando entre 5 e 80°, com passo de 0.05° em 10 s a 40 kV e 40 mA. O padrão de raios-X das amostras foi comparado com os padrões das fichas JCPDS (*Joint Committee of Powder Diffraction Standards*). O tamanho de partícula foi calculado a partir da equação de Scherrer (equação 1).

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas em um espectrômetro Jobin-Yvon T64000 e um sistema detector CCD (*Charge-Coupled Device*) resfriado a nitrogênio líquido. A linha do laser utilizada foi de 785 nm. A região espectral medida foi de 100-2000 cm^{-1} .

As análises morfológicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas na Central Analítica da UFC, em um microscópio Quanta 450 FEG – FEI, acoplado a espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Os sólidos foram previamente dispersos em um *stub* de alumínio, revestido com uma fita de carbono e, em seguida, metalizados com banho de ouro para realização das análises.

As medidas de espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) foram realizadas com um espectrômetro Perkin Elmer na Universidade Federal da Bahia. Previamente, as amostras foram digeridas em solução de ácido clorídrico e ácido nítrico e aquecidas em um banho de areia a 200 °C. Após a evaporação do solvente, ácido cítrico (1 % em massa) e água foram adicionados ao precipitado resultante para determinação dos metais.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram obtidas em um microscópio eletrônico JEOL JEM 2010F 200 kV. Inicialmente, as amostras foram dispersas em etanol, utilizando um ultrassom, gotejadas e secas sobre uma grade. Algumas imagens foram obtidas em um microscópio eletrônico FEI Tecnai 20 G2 200 kV.

As propriedades texturais dos sólidos foram obtidas através da adsorção-dessorção de nitrogênio a -195 °C, em um equipamento ASAP 2420, no Centro de Tecnologias

Estratégicas do Nordeste (CETENE). As amostras foram previamente degaseificadas, a vácuo, a 150 °C, por 10 h, para remoção da umidade. A área superficial dos sólidos foi obtida pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller), enquanto o diâmetro e volume dos poros foram obtidos pelo método BJH (Barrett-Joyner-Halenda).

As análises de Ressonância Paramagnética de Elétrons (EPR) foram realizadas na Universidade Estadual do Rio Grande do Norte (UERN). Os espectros obtidos foram registrados para algumas amostras selecionadas, a fim de se determinar o estado de valência dos íons Fe e Co. As amostras foram previamente colocadas em um tubo de quartzo a 25°C, sob atmosfera de hélio. As medidas foram conduzidas em um espectrômetro Bruker na faixa de operação da banda X de frequência em micro-ondas com valores próximos a 9,5 GHz. O aparato experimental operou a 100 kHz. O fator *g* (energia livre de elétron) foi medido através de determinação simultânea da frequência do campo magnético e micro-ondas.

4.3 Teste catalítico na oxidação do estireno

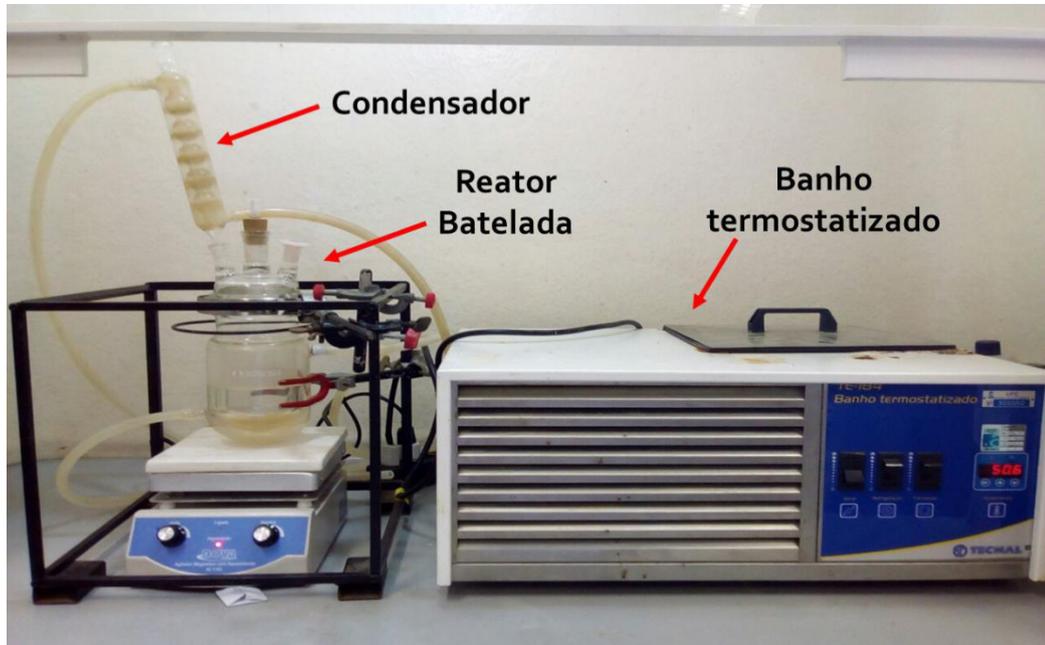
A reação de oxidação do estireno foi conduzida utilizando-se peróxido de hidrogênio como agente oxidante e acetona como solvente, de modo que os reagentes foram inseridos em reator batelada de vidro, acoplado a um termopar e um condensador de refluxo. Durante os experimentos, utilizaram-se 0,1 g de catalisador, 20 mL de acetona (Synth), 10 mmol de estireno (Sigma-Aldrich) e 10 mmol de peróxido de hidrogênio (Sigma-Aldrich). A mistura reacional foi mantida, sob agitação, a 50 °C, durante 6 h. Realizaram-se sequencialmente, injeções da mistura reacional a cada uma hora, em um cromatógrafo gasoso (CG) da marca Intecrom geração 8000, acoplado a um detector de ionização em chama (FID). O desempenho dos catalisadores foi calculado com base na conversão do estireno (equação 2), eficiência de peróxido de hidrogênio (equação 3) e seletividade para os produtos (equação 4).

$$\text{Conversão do estireno (\%)} = \frac{C_{\text{inicial-estireno}} - C_{\text{final-estireno}}}{C_{\text{inicial-estireno}}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Seletividade ao produto } x \text{ (\%)} = \frac{\text{Quantidade de } x \text{ produzido}}{\text{Quantidade total de produtos}} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{Eficiência de H}_2\text{O}_2 \text{ (\%)} = \frac{\text{Quantidade de H}_2\text{O}_2 \text{ usado para oxidação}}{\text{Quantidade de H}_2\text{O}_2 \text{ transformado}} \times 100 \quad (4)$$

Figura 10- Aparato experimental usado no oxidação do estireno com peróxido de hidrogênio como agente oxidante e acetona como solvente.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise morfológica e química dos sólidos sintetizados

5.1.1 Análise de MEV e MET

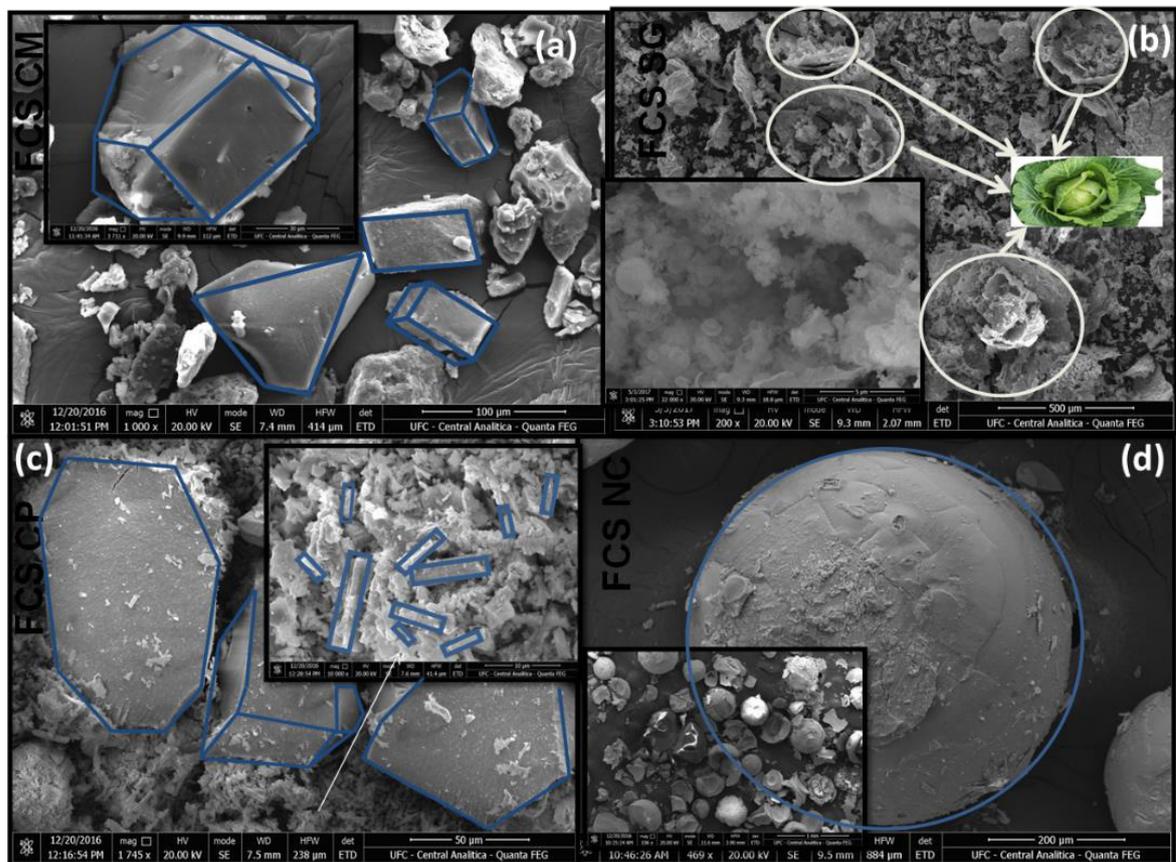
As análises morfológicas bem como a composição química dos sólidos obtidos foram investigadas por MEV e MET. As imagens de MEV dos sólidos da série FCS são apresentadas na Figura 11. O procedimento de modificação química, MQ, promoveu a formação de partículas que possuem forma de prismas, trapézios, paralelogramos e rombicuboctaedros. Tais partículas encontram-se também na forma de aglomerados, possuindo uma superfície irregular (Figura 11a). Adicionalmente, o tamanho das partículas do sólido FCS MQ é relativamente uniforme, com uma média de tamanho do cristal de 80-500 μm . A imagem de alta magnificação do paralelogramo (Figura 11a, incluída) mostra facetas presentes no cristal denso, as quais são resultado da decomposição do ácido aminobenzóico, furfural ou do iso-octil-fenoxi-poli-etoxi etanol (Triton X-100). Os hidrocarbonetos precursores podem estar quimicamente ligados ao ferroceno e aos sais de estanho e cobalto (WANG et al., 2017). Portanto, os precursores orgânicos desempenham o papel de ligante e fornecem a estabilidade à fase sólida. Conforme descrito em um estudo anterior (CRUZ, et al, 2017), o tratamento térmico das amostras em ar a 700 °C por um método similar propicia a ocorrência de reações no estado sólido entre espécies Fe-O e C-O assim como para Sn-O e Co-O; conseqüentemente, isto resulta na cristalização do sólido FCS MQ.

É interessante notar que as partículas do sólido FCS SG apresentam uma forma que se assemelha a de folhas de repolho, algumas possuindo forma agregada de folhas e lascas (Figura 11b). A rede porosa é formada pela nanopartículas agregadas e o tamanho das partículas encontram-se na faixa de 20 a 40 μm .

As micrografias da amostra FCS CP (Figura 10c) mostram que as partículas desse sólido possuem forma semelhante a de bastões e varas, com diâmetro de placas no intervalo de 3 a 10 μm e comprimento de 1-4 μm . Observa-se também a presença de partículas, na forma de placas hexagonais planas, juntamente com formas prismáticas e cuboctaédricas, além de partículas agregadas de forma não definida. Esta morfologia peculiar do sólido pode ter sido ocasionada pelo método de co-precipitação, uma variante do método sol-gel, ter proporcionado uma interação entre o copolímero P123 despolimerizado, ácido clorídrico, ácido cítrico e precursores metálicos. O que pode fornecer uma agregação anisotrópica de

espécies termodinamicamente instáveis de metal-oxo-metal ou metal-hidroxi-metal. Todas essas espécies formam um espaço vazio nas micelas automontadas, como para compostos à base de ferro descrito por Park et al. (2016). Destaca-se que as reações sol-gel envolvidas ocorrem simultaneamente durante a etapa de envelhecimento (PARK; JUNG; LEE; CHO, 2016; MARQUES et al, 2016). Adicionalmente, as etapas de tratamento hidrotérmico e calcinação podem resultar na formação de nanoestruturas cristalinas, formando morfologias particulares, a depender do precursor empregado.

Figura 11- Micrografia dos sólidos FCS: (a) FCS MQ, (b) FCS SG, (c) FCS CP e (d) FCS NC.



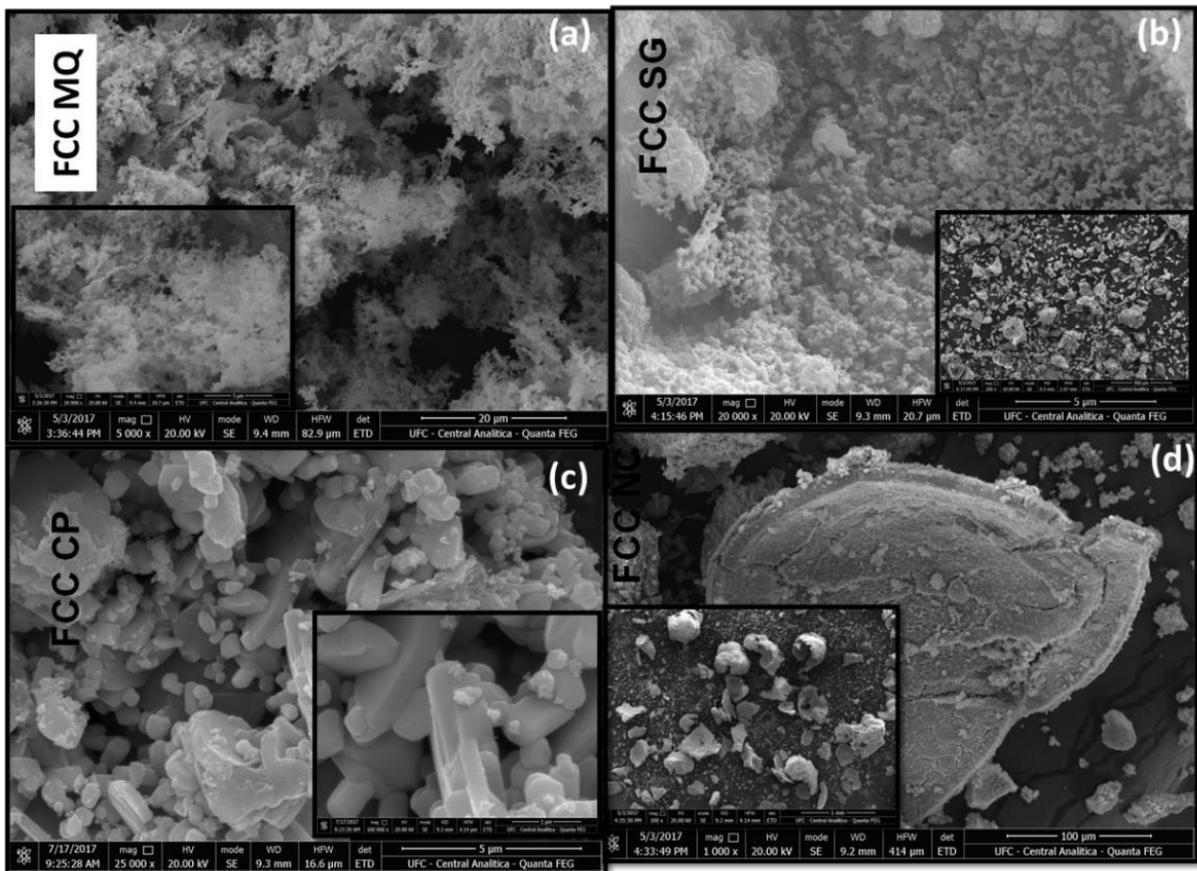
Fonte: Dados da pesquisa.

A micrografia do sólido FCS NC mostra esferas rígidas e, em alguns casos, partículas de formato oval. Esse tipo de arquitetura é um reflexo da morfologia do molde XAD-16, que possui a forma de uma esfera oca (PARK; JUNG; LEE; CHO, 2016; MARQUES et al, 2016). A ocorrência de intercrescimento de outras partículas na superfície das esferas também foi observada (Figura 11d). Devido ao formato de algumas esferas, sugere-se que os precursores metálicos foram infiltrados com sucesso dentro do molde,

enquanto que outras esferas estão quebradas em virtude da queima do molde no processo de calcinação (Figura 11d). Registra-se também que o diâmetro das partículas varia entre 5 e 10 μm .

No caso da série FCC, o tipo de morfologia é inerente ao método de preparação. Por exemplo, a amostra FCC MQ apresenta partículas com aspecto de flocos de algodão com geometria globular (Figura 12a, incluída). Contrariamente ao esperado, o sólido FCC NC possui a forma de esferas distorcidas, em sua maioria craqueadas, conforme mostra a Figura 12d. Esse resultado é indicativo da baixa qualidade do ordenamento das esferas com a adição de cobre, provavelmente ocasionado pelo tratamento térmico. O sólido FCC CP é composto por partículas densas, com forma poliédrica, com comprimento em torno de 60 μm . Muitas dessas partículas formam blocos sólidos de placas com uma superfície não uniforme, a qual bastões e nanopartículas cobrem tais placas (Figura 12c, incluído). As imagens de MEV mostram que as partículas do FCC SG possuem formato esférico, sendo os aglomerados, em alguns casos, formados pela agregação de partículas esféricas (Figura 12b, incluído).

Figura 12- Micrografia dos sólidos FCC: (a) FCC MQ, (b) FCC SG, (c) FCC CP e (d) FCC NC.

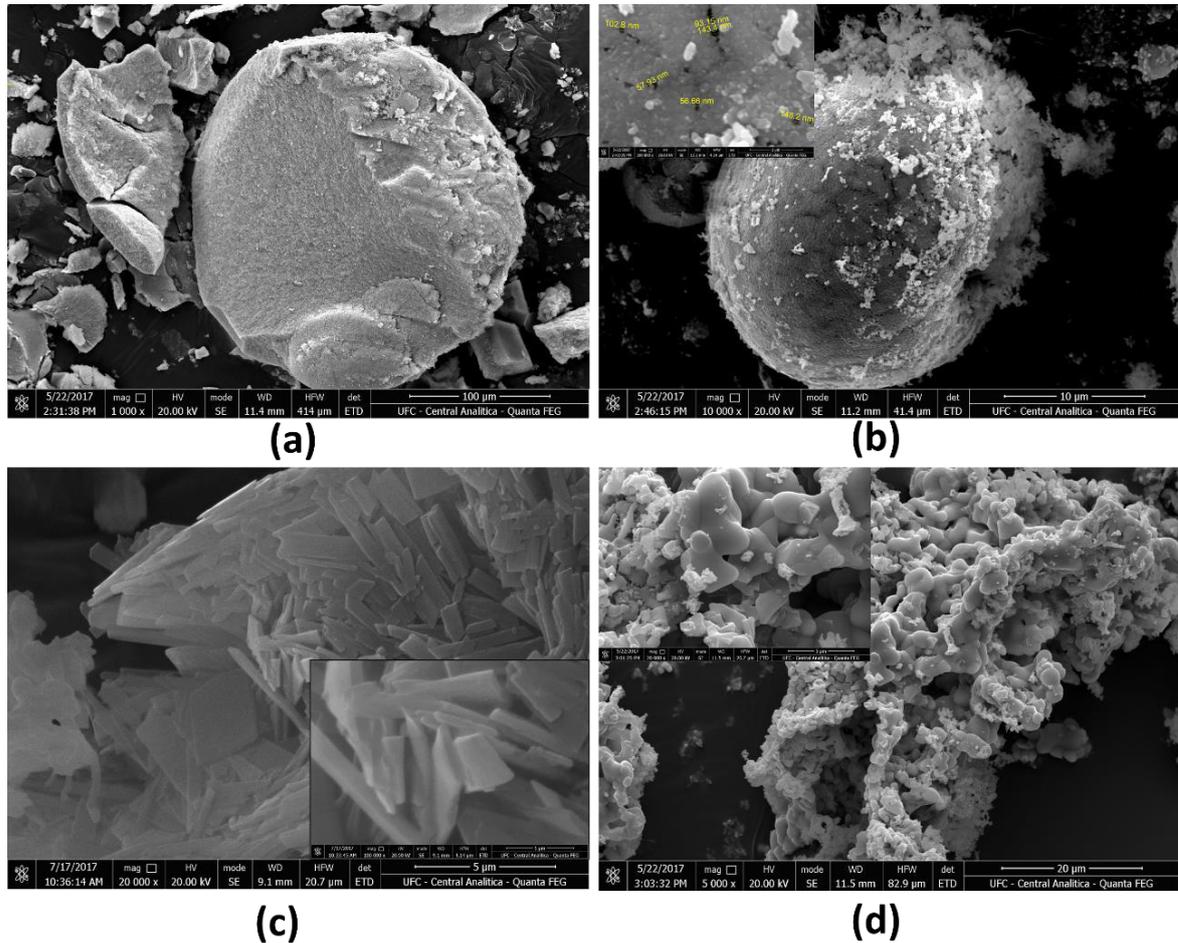


Fonte: Dados da pesquisa.

A adição de molibdênio aos sólidos resultou em distintas morfologias a série FCM, a depender do método de síntese utilizado. Na micrografia do sólido FCM MQ, é possível observar que as partículas com um formato oval distorcido se agregaram, formando partículas maiores com uma morfologia semelhante a de uma trança (Figura 13b, incluído). Nota-se que o sólido sintetizado por nanomoldagem, FCM NC, possui morfologia similar ao FCC NC (Figura 13a). De fato, observa-se que as esferas apresentam-se craqueadas; entretanto, diferente do sólido FCC NC, as esferas mostram um núcleo permeado, confirmando que os precursores foram infiltrados com sucesso no molde, e que o craqueamento das esferas é resultado do processo térmico a que o sólido foi submetido (MARQUES et al, 2016).

Observa-se através da imagem de MEV do sólido FCM CP inúmeras varas emaranhadas, as quais formam uma placa. As referidas varas têm diâmetro médio em torno de 40 nm, como observado na Figura 13c. A média do comprimento encontrado para as varas foi de 120 nm. É possível notar a formação de partículas de formato esférico na micrografia da amostra FCM SG (Figura 13b). Alguns espaços são observados na superfície dessas esferas, muitos desses vazios possuem o tamanho de meso e macroporosos de aproximadamente 56-143 nm (Figura 3a, incluída). Tal observação foi posteriormente confirmada pelas medidas de MET e medidas de fisissorção de nitrogênio. Adicionalmente, nota-se que a adição de Mo e Cu não causam mudanças significativas na morfologia das amostras sintetizadas pelo método sol-gel (SG), sendo que os sólidos FCM e FCC SG mantêm sua forma primariamente esférica, como demonstrada nas imagens de MEV. Pode-se justificar esse resultado com base em que a tensão superficial do líquido desencadeou a formação de nanopartículas com uma morfologia esférica e com os vazios acima mencionados na superfície dos sólidos obtidos pelo processo sol-gel (CASTRO et al, 2012). A morfologia indica que o polímero polivinilpirrolidona (PVP) e o álcool isopropílico, juntamente com o ácido cítrico e os metais, promoveram a formação de ligações de hidrogênio entre os grupos carbonila amida do polímero e os metais, como descrito para compostos híbridos de sílica (CASTRO et al, 2012). Consequentemente, os precursores metálicos, incluindo ferroceno, cobalto e os demais precursores metálicos, penetraram nos poros das partículas poliméricas, o que promoveu a formação nanopartículas porosas, conforme foi observado no sólido FCM SG (Figura 13b).

Figura 13- Micrografia dos sólidos FCM: (a) FCM NC, (b) FCM SG, (c) FCM CP e (d) FCM MQ.



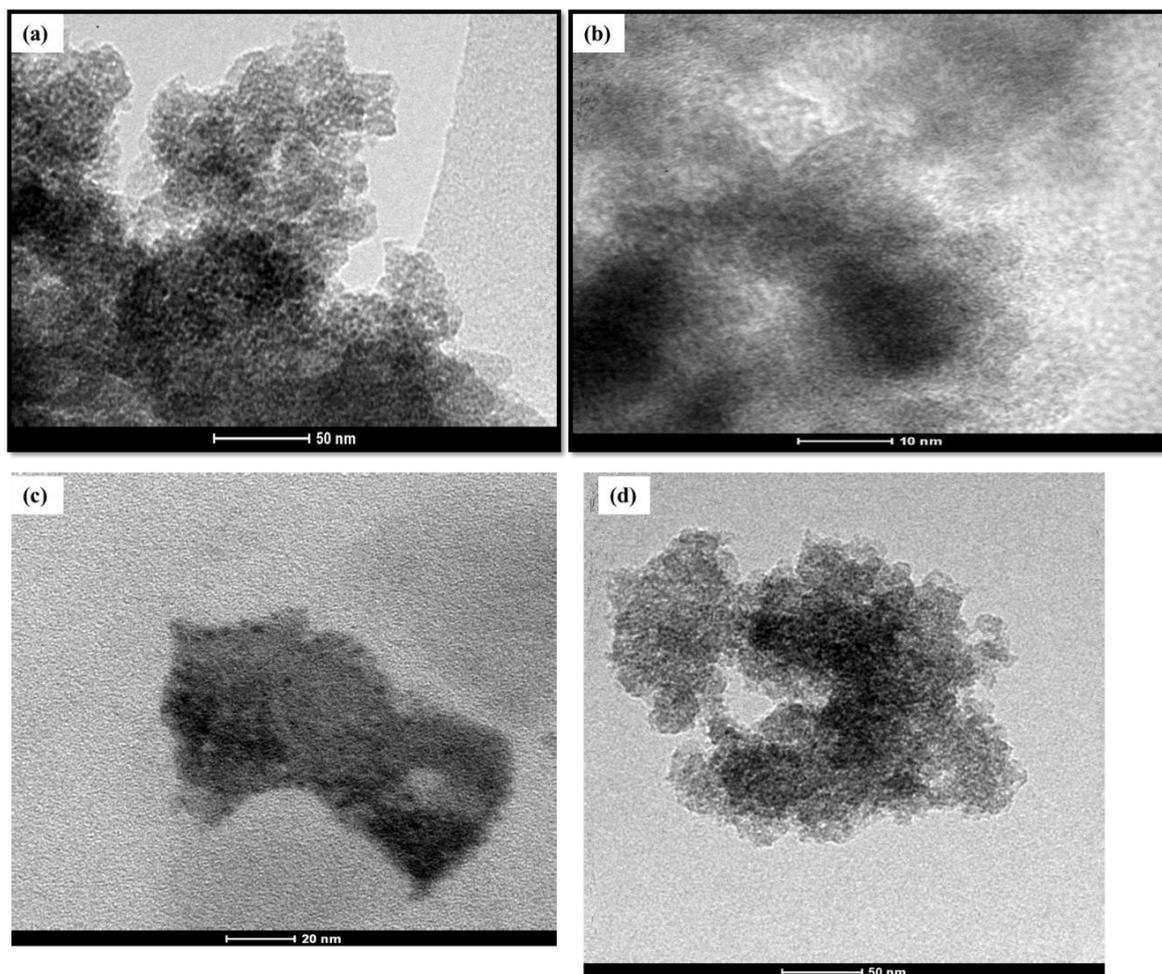
Fonte: Dados da pesquisa.

As medidas de MET foram realizadas a fim de ter uma investigação mais detalhada. A Figura 14 mostra as imagens de baixa resolução de amostras selecionadas bem como as suas micrografias de alta resolução. A imagem de MET da amostra FCS MQ mostra que o sólido contém um grande número de partículas, de formato irregular, e sem forma definida. A Figura 14b de alta magnificação mostra a presença de pequenos cristallitos em grandes aglomerados, além da presença de nanopartículas sobre esses aglomerados. Tanto os cristallitos aglomerados pequenos, quanto os cristallitos grandes podem ser associados as fases à base de nanopartículas de ferro e cobalto.

A micrografia do FCC SG (Figura 14c e d) mostra a aglomeração de partículas, representando uma nanoestrutura com algumas nanopartículas confinadas em um núcleo de aglomerados. Adicionalmente, o diâmetro das nanopartículas é de cerca 10 nm, indicando que tais nanopartículas, que têm diâmetro em torno de 1 nm, estão embebidas na nanoestrutura de ferro. Além disso, alguns espaços vazios são gerados na nanoestrutura, o que foi atribuído a

formação de poros. O tamanho médio das nanopartículas observadas por MET é de 4 nm. Tais partículas podem ser associadas às espécies de cobalto.

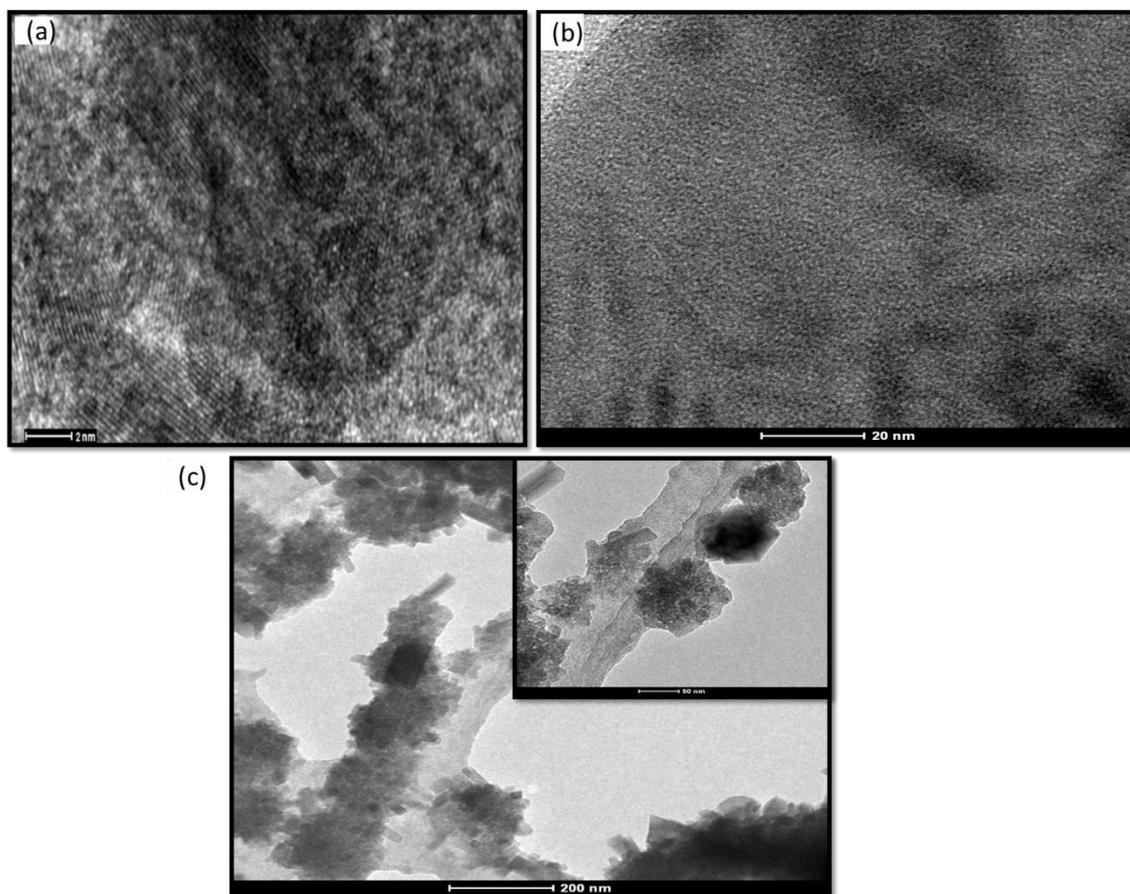
Figura 14- Imagens de MET das amostras: (a) FCS MQ, (b) FCS MQ, (c) FCC SG e (d) FCC SG.



Fonte: Dados da pesquisa.

A formação de muitas nanovaras e cristais cúbicos com comprimentos de 3 a 18 nm também pode ser observado sobre o sólido FCM CP (Figura 15c). Isso revela que a formação desses nanocristais são resultado da cristalização dos precursores de ferro acompanhada da carbonização do co-polímero e hidrocarbonetos sobre a superfície do metal, formando uma morfologia peculiar (CRUZ et al, 2017). É importante ressaltar que o MET da amostra FCM NC (Figura 15a e Figura b) mostra a agregação de pequenas partículas, as quais estão empilhadas paralelamente na superfície de esferas rígidas. Isto é essencialmente característico da deposição de metais e crescimento de partículas em superfícies sólidas (CASTRO et al, 2012).

Figura 15- Imagens de MET das amostras (a) FCM NC e (b) FCM NC (c) FCM CP.

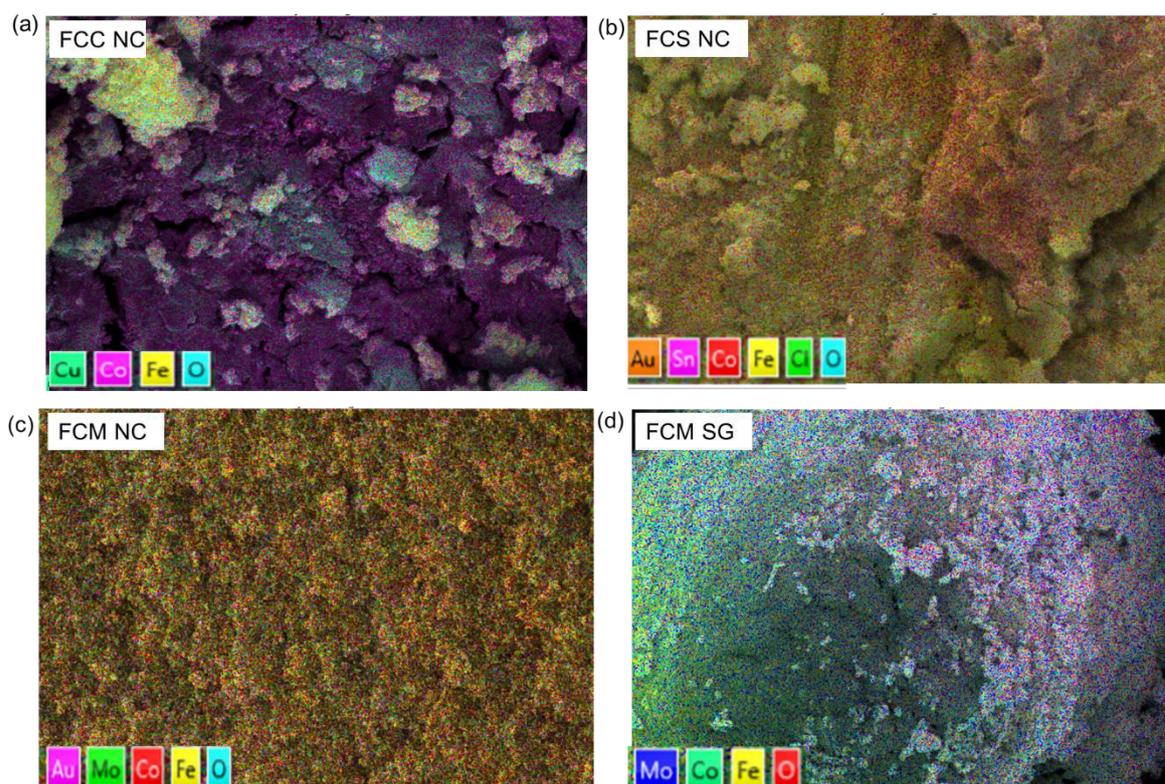


Fonte: Dados da pesquisa.

5.1.2 Análise química por ICP-OES e EDS

As análises químicas de ICP-OES foram realizadas com a finalidade de estabelecer a quantidade de metais presente nas amostras. Adicionalmente, as análises de EDS também foram feitas com o objetivo de melhor entender a composição na superfície dos sólidos. Observa-se, nas imagens de EDS de algumas amostras que os metais apresentam-se bem dispersos na superfície dos sólidos (Figura 16).

Figura 16- Mapa de EDS de composição da superfície dos sólidos: (a) FCC NC, (b) FCS NC, (c) FCM NC e (d) FCM SG.



Fonte: Dados da pesquisa.

Nota-se que a composição de metais Fe, Co e Sn é de 61,0, 19,5, 19,5 %, respectivamente, para todas as amostras FCS, independente do método de preparação. Estes resultados sugerem que a quantidade teórica de Fe é próxima daquela obtida em cada síntese, com a incorporação de aproximadamente 65 % da quantidade pretendida de ferro (Tabela 1). Esses resultados comprovam que a adição do terceiro metal na mistura de Fe e Co foi bem sucedida. Entretanto, a razão Fe/Me é menor em todos os sólidos CP, o que é resultante da lixiviação dos metais durante o processo de síntese desses sólidos.

Tabela 1- Composição química dos sólidos obtida por análise de ICP-OES.

		ICP-OES							
	Séries	Fe	Co	Sn	Cu	Mo	Fe/Cu	Fe/Sn	Fe/Mo
FCS	NC	61,0	19,5	19,5	-	-	-	1,9	-
	SG	60,2	19,8	20,0	-	-	-	1,7	-
	MQ	61,0	19,4	19,6	-	-	-	1,8	-
	CP	62,3	18,8	18,9	-	-	-	1,5	-
FCC	NC	64,0	18,0	-	17,0	-	1,8	-	-
	SG	63,8	17,4	-	18,8	-	1,8	-	-
	MQ	65,1	17,6	-	17,3	-	1,7	-	-
	CP	64,7	16,8	-	18,5	-	1,3	-	-
FCM	NC	63,5	18,5	-	-	18,0	-	-	1,6
	SG	63,2	18,0	-	-	18,8	-	-	1,7
	MQ	63,7	18,2	-	-	18,1	-	-	1,8
	CP	64,9	17,4	-	-	17,7	-	-	1,3

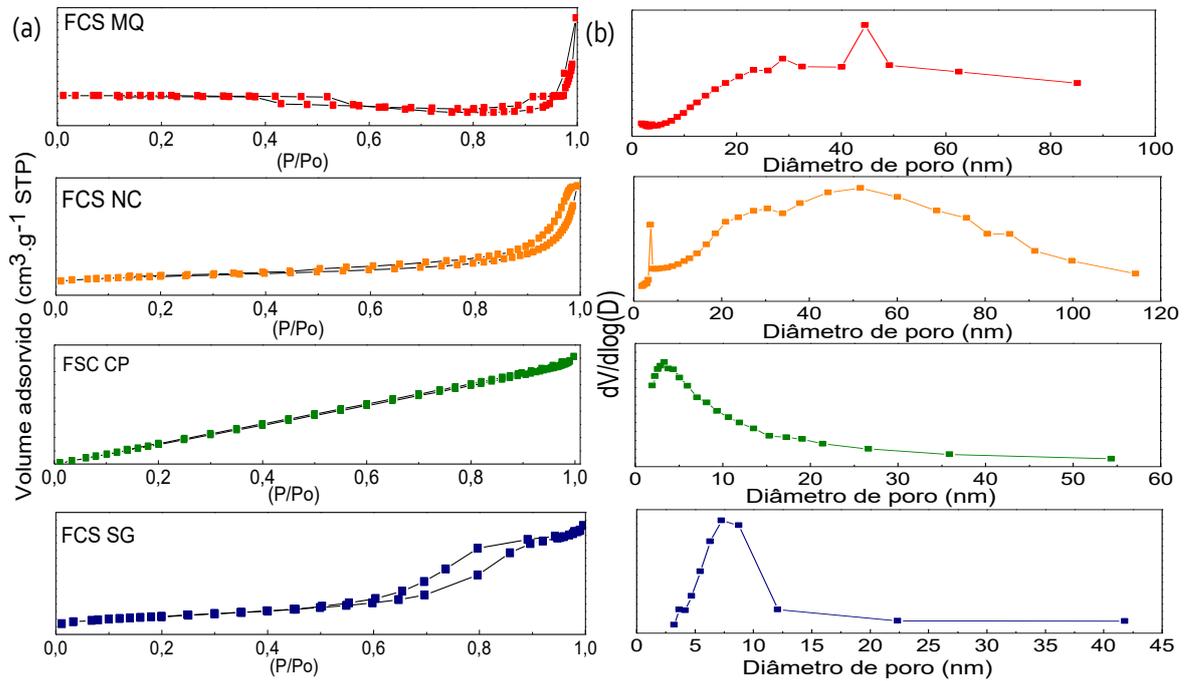
Fonte: Dados da pesquisa.

5.2 Propriedades texturais

As propriedades texturais dos sólidos destacando-se a área superficial, volume e tamanho de poros foram investigadas através das isotermas de fisissorção e curvas de distribuição de poros (Figuras 17,18 e 19).

A série FCS possui isotermas de adsorção distintas (Figura 17). Nota-se através da análise das curvas, que o sólido FCS MQ apresenta uma isoterma do tipo IV com histerese H_1 e dessorção ocorrendo em P/P_0 0,70, enquanto a histerese H_2 foi observada nos sólidos FCS NC e FCS CP. Em contraste com os demais sólidos da série FCS, a amostra FCS CP exibe características de uma isoterma linear, devido a presença de detritos da síntese de modo que não há nenhum *loop* de histerese. As curvas de distribuição de poros (Figura 17) mostram uma larga distribuição de poros para os sólidos FCS NC e FCS SG, enquanto que os demais sólidos possuem uma curva de distribuição de poros mais estreita. Todos esses resultados confirmam a presença de uma estrutura mesoporosa com poros cilíndricos (CRUZ et al., 2017; MARQUES et al., 2011). Essa afirmação pode ser um indício de que o método de preparação produziu nanopartículas com diâmetro uniforme e superfície regular, conforme descrito na literatura para amostras resultantes do método sol-gel (CASTRO et al., 2012).

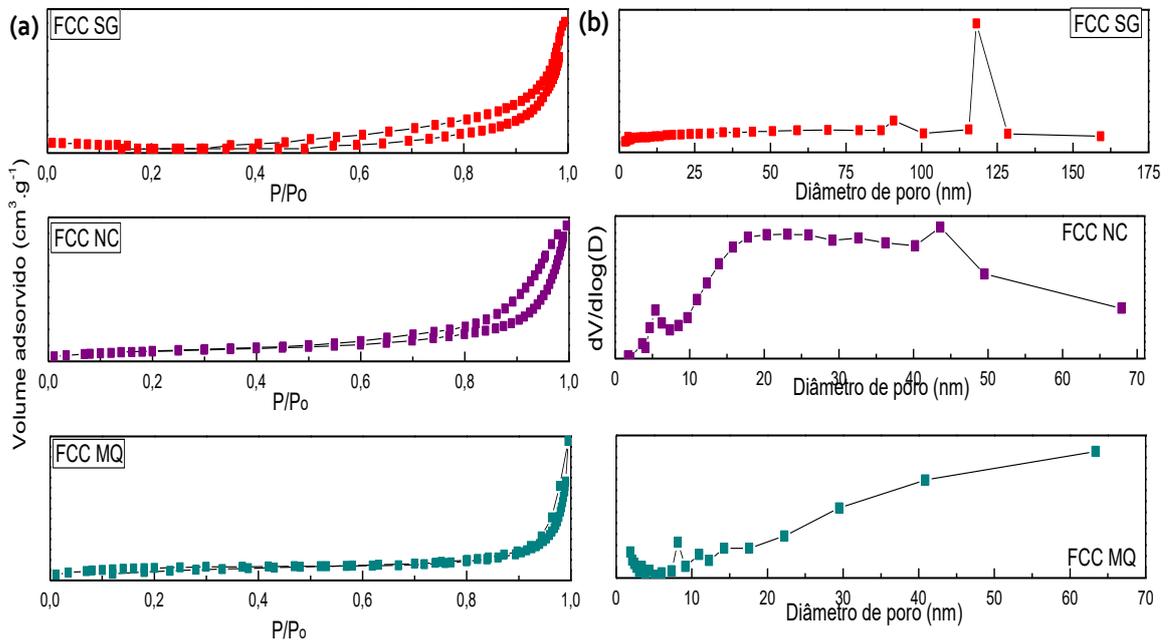
Figura 17- Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio e distribuição de poros da série FCS.



Fonte: Dados da pesquisa.

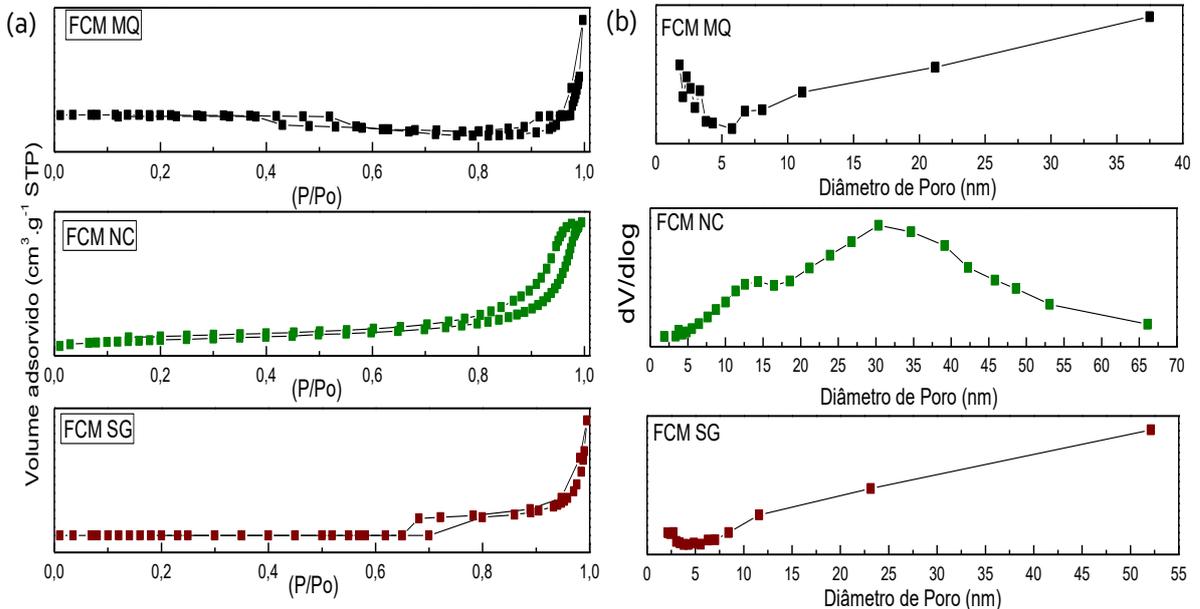
As características da série FCS são similares às aquelas encontradas para a série FCC e FCM (Figura 18 e 19). Em outras palavras, isotermas do tipo IV com histerese H_1 são claramente observadas para as amostras da série FCC. Uma característica importante na amostra FCC SG é que esta não possui isoterma do tipo IV bem definida, o que é um comportamento característico da presença de meso e macroporos (CRUZ et al., 2017; PARK et al., 2016), conforme sugerido através resultados de MEV. Além disso, o *loop* de histerese do sólido FCC SG não é definido, o que pode ter sido causado pelos espaços vazios entre as partículas, decorrentes da eliminação de gases, durante o tratamento térmico.

Figura 18- Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio e distribuição de poros da série FCC.



Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 19- Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio e distribuição de poros da série FCM.



Fonte: Dados da pesquisa.

Na Tabela 2 encontram-se os dados de propriedades texturais dos sólidos. A área superficial específica da série FCS varia de 21 a 45 m²·g⁻¹, com uma variação do volume de poros no intervalo de 0,01 a 0,18 cm³·g⁻¹. Os valores da área de microporos (t-plot) são

negligenciáveis, indicando que essas amostras são majoritariamente mesoporosas. A distribuição de poros desses materiais é típica de materiais mesoporosos com geometria de poro cilíndrica e distribuição de poros em torno de 6-15 nm (Figura 14), como descrito na literatura (WANG et al., 2017). A formação de cristais de óxidos metálicos na superfície do sólido podem causar um declínio substancial na área superficial e volume de poros, de acordo com as imagens de MEV da amostra FCS CP.

Tabela 2- Propriedades texturais dos sólidos obtidos por diferentes métodos de síntese.

Amostra	Área superficial (m ² .g ⁻¹)		Volume de poros (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro de poro (nm)
	BET	Área de microporos t-plot		
FCS	NC	45	0,3	15,6
	SG	34	-	15,4
	CM	24	-	6,1
	CP	22	0,7	7,6
FCC	NC	25	5	24,8
	SG	12	-	16,2
	CM	11	0,4	16,9
FCM	NC	175	39	18,7
	SG	38	-	10,8
	CM	9	7	2,5

Fonte: Dados da pesquisa.

Os parâmetros texturais da série FCC são baixos, quando comparados com a série FCS e FCM. A distribuição do tamanho de poros das amostras, calculado pelo método BJH, sugere que os sólidos possuem uma distribuição de poros próximas de 0,7 a 24 nm. Os resultados da curva de distribuição são consistentes com a área superficial t-plot que indicam que as amostras não possuem microporos. Também é possível observar um aumento da superfície BET para o sólido preparado por nanomoldagem, FCC NC.

Nota-se que os valores máximos de área superficial BET e volume de poro são observados para o sólido FCM NC. Tal fato pode estar relacionado à sua baixa cristalinidade como resultado deste ser um material nanoestruturado aliado ao método de nanomoldagem, em concordância com os resultados de MEV e MET. A larga curva de distribuição de poros do sólido sugere a presença de mesoporosos com uma média de diâmetro de poros centrada em 18,7 nm (Tabela 2).

5.3 Análise estrutural através da espectroscopia Raman e difração de raios-X

5.3.1 Difração de raios-X (DRX)

O padrão de difração dos sólidos sintetizados é apresentado na Figura 20. Os difratogramas da série FCS possuem características de materiais semi-cristalinos, com exceção da amostra preparada por modificação química (FCS MQ). Nenhum pico de difração foi identificado no padrão de difração do sólido NC, o que é uma característica de um material amorfo. Isso indica que a dispersão das espécies na superfície dos poros foi favorecida (MA et al., 2014; MARQUES et al., 2011). No entanto, uma inspeção detalhada da imagem sugere algumas reflexões de óxidos (γ -Fe₂O₃, α -Fe₂O₃, SnO₂).

Os picos de difração da maghemita (γ -Fe₂O₃) e magnetita (Fe₃O₄) aparecem sobrepostos no padrão de difração, o que torna difícil a distinção entre as duas fases (CRUZ et al., 2016). Os picos característicos da hematita, α -Fe₂O₃, aparecem em valores de 2θ iguais a 21,2 (012), 38,5 (110), 40,4 (013) e 51,7° (024), especialmente para FCS CP, FCS CM e FCS SG. O padrão de difração das amostras também sugere picos referentes a fase tetragonal rutilo do SnO₂ (JCPDS 41-1445) em 25,3 (110), 34,0 (101), 38,7 (200), 51,6 (211) e 53,5° (220). Um fato interessante observado nos difratogramas foi a presença da liga de Heusler, em concordância com relatos da literatura, que descrevem a formação da liga em decorrência de defeitos térmicos nas vacâncias de Fe e Co, especialmente em materiais a base de FeCoSn e FeCoCu (MALAMAN; CAER; COSTA, 2016; YIN; HASIER; NASH, 2016). Este tipo de liga é um composto intermetálico do tipo X₂YZ, que possui uma estrutura do tipo CsCl. A liga de Heusler possui uma estrutura FeCo cúbica, em que o terceiro metal, no caso o Sn, é incorporado na estrutura FeCo (MALAMAN; CAER; COSTA, 2016). A presença da liga de Heusler confirma a formação de uma matriz FeCo nos sólidos.

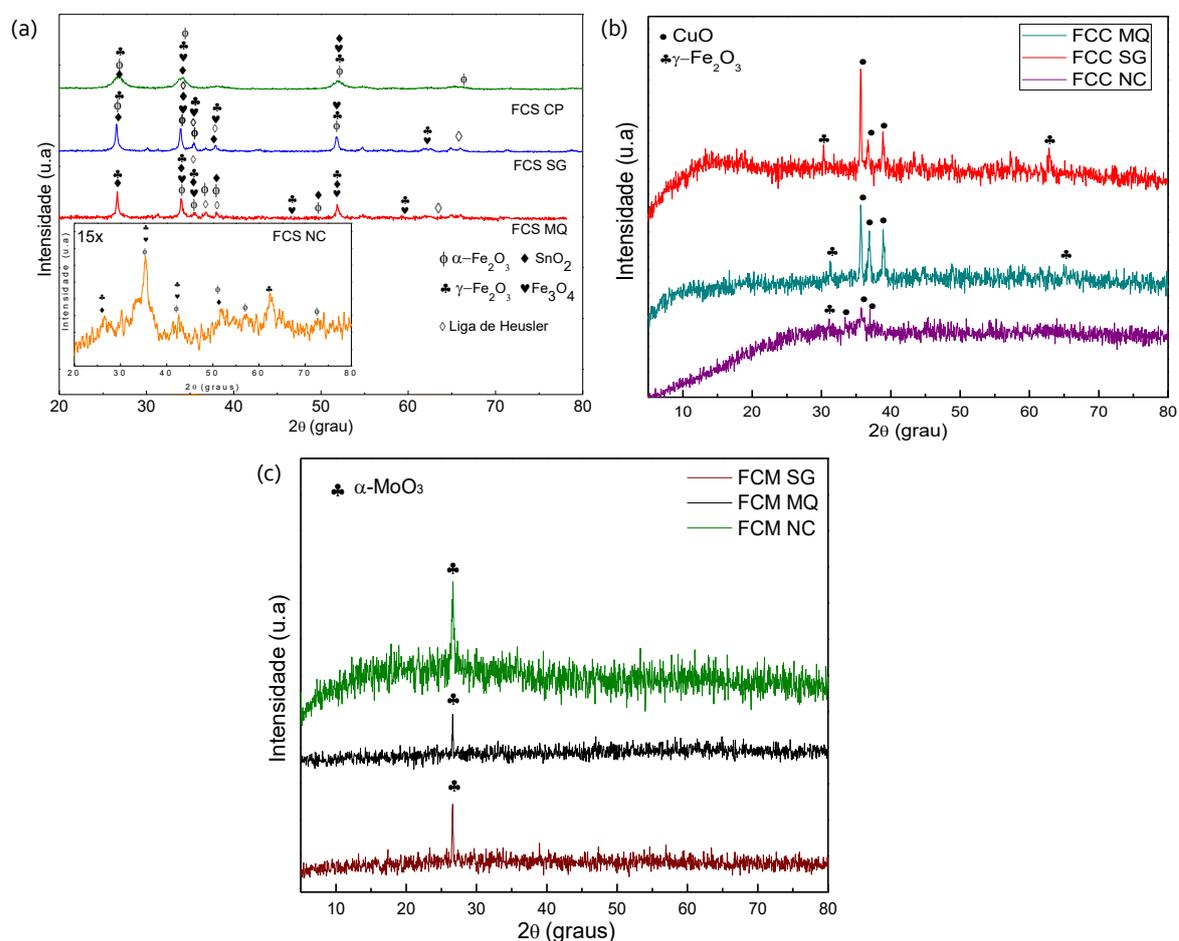
A ausência da fase Co₃O₄, em todos os sólidos é interpretada como resultante da dispersão de Co na estrutura nanométrica como uma matriz FeCo ou do lixiviamento da fase durante a síntese.

O padrão de raios-X da série FCC revela poucos picos de difração devido à baixa cristalinidade das amostras, como pode ser visto na Figura 20. Os picos que aparecem em valores de 2θ igual a 33,2 (110), 35,7 (002) e 39° (111) são atribuídos a estrutura monoclinica do CuO (JCPDS 48-1548).

No padrão da série FCM é observado apenas um pico em $2\theta=25,4^\circ$, que pode ser indexado ao plano (040) como pertencente à fase ortorrômbica $\alpha\text{-MoO}_3$ (JCPDS 05-0508).

Os largos picos no padrão de DRX das amostras obtidas pelo método sol-gel (SG) e co-precipitação (CP) evidenciam a baixa cristalinidade das amostras. O tamanho de partícula para os sólidos preparados pela rota MQ foi determinado utilizando a equação de Scherrer a partir do pico de difração em $2\theta= 42^\circ$ (400), característicos da fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Para o FCS MQ, os aglomerados de nanopartículas têm tamanho maior, em torno de 27 nm; no caso de FCC MQ, o tamanho foi calculado como próximo a 12 nm, devido a formação de algumas nanopartículas.

Figura 20- Padrão de difração de raios-X das amostras (a) FCS, (b) FCC e (c) FCM



Fonte: Dados da pesquisa.

De modo sucinto, a calcinação dos sólidos em ar resulta na queima de parte dos hidrocarbonetos durante o processo de carbonização; portanto, o carbono desempenha o papel de agente redutor de Fe e Co para a formação de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magnetita (Fe_3O_4) e

CO₂. Por outro lado, isso não previne a oxidação do ferro em ar, assim preservando a fase da hematita (α -Fe₂O₃). Esta observação é consistente com a formação das fases acima descritas, independentemente do método de síntese. Por outro lado, a morfologia e propriedades texturais mostram-se sensíveis ao método de síntese, conforme constatado nas análises de MEV.

No que diz respeito a modificação química, a decomposição do ferroceno, sais de cobalto e estanho/cobre/molibdênio, na presença de hidrocarbonetos e solventes resultam na formação de uma pasta violeta. Durante esta etapa, ocorre a formação de hidrocarbonetos oxidados lábeis, que podem converter os sais metálicos em suas correspondentes fases isoladas, na forma de partículas relativamente agregadas e/ou ligas quando o sólido é submetido a tratamento térmico a 700 °C. Adicionalmente, os precursores usados durante o processo sol-gel desempenham a função de confinar as espécies de Fe, Co e Me (Sn, Cu, Mo) dentro da matriz FeCo, resultando na formação de cristais nanométricos (CASULA et al., 2003; CRUZ et al., 2017). Adicionalmente, a oxidação do ferro presente no ferroceno ocorre em altas temperaturas, entre 450-700 °C. À medida que a temperatura aumenta, as camadas de carbono que envolvem o ferro tornam-se mais finas, permitindo que o ferro seja oxidado a hematita, magnetita e maghemita (BRANDT; BALDUCCI, 2013). Essa proteção fornecida pelos anéis de ciclopentadieno do ferroceno também tem a função de estabilizar as fases formadas.

Por meio da calcinação ou do tratamento hidrotérmico foram formados sólidos semicristalinos. Em alguns casos, as altas temperaturas de calcinação causaram a segregação das espécies de CuO e α -MoO₃ como fases isoladas e finamente dispersas na matriz de FeCo. Esses resultados demonstram que a adição de Cu e Mo não alteram significativamente a cristalinidade das amostras com as fases de Fe acima. Ressalta-se que a presença de fases segregadas de SnO₂ e fases contendo Fe, como por exemplo, as ligas de Heusler são rotineiramente encontradas em estudos de sistemas ternários FeCoMe (Me=Cu, Al, Sn, Zn, Bi, Sb ou B) (MALAMAN; CAER; COSTA, 2016). Essa segregação de fases também pode ser explicada pela temperatura de calcinação relativamente alta dos sólidos.

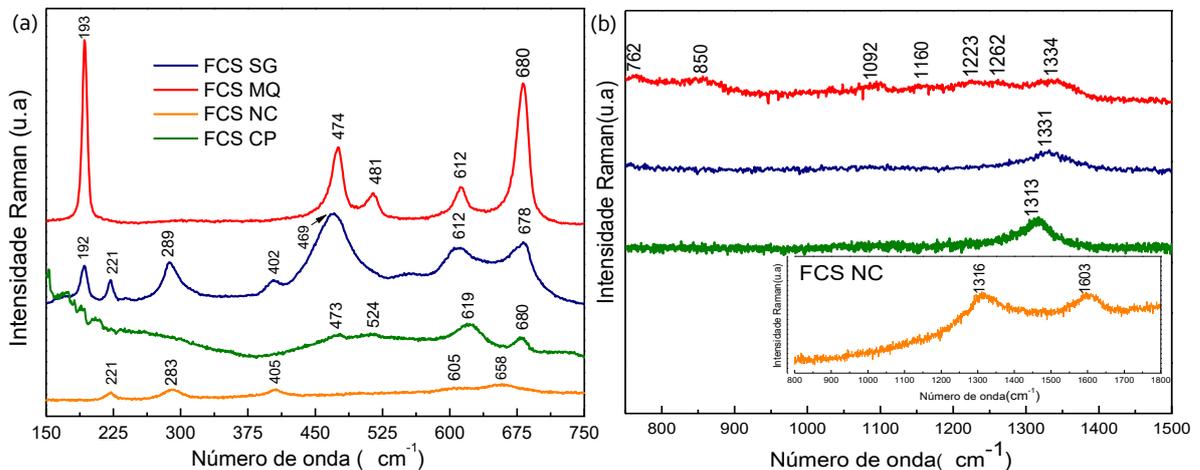
5.3.2 Espectroscopia Raman

A formação das fases observadas no DRX são confirmadas através medidas de espectroscopia Raman. Nos espectros da série FCS (Figura 21), os modos Raman observados

correspondem aos modos do óxido de estanho (SnO_2), cobaltita (Co_3O_4), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Na região de baixa frequência foram identificados os modos A_{1g} e E_g da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), por exemplo na amostra FCS SG, o modo A_{1g} é associado à banda em 221 cm^{-1} , enquanto que modos E_g em 289 , 402 e 612 cm^{-1} estão relacionados a vibração do tipo *stretching* da estrutura romboédrica da fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($R\text{-}3c$ (D_{3d}^6)) (CRUZ et al., 2016; MARQUES et al., 2011). Adicionalmente, os modos em 192 e 678 cm^{-1} aparecem em posição próxima a simetria tetraédrica distorcida do Fe (III), evidenciado que os íons Fe(III)/Fe(II) estão em uma simetria octaédrica similar a maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, com grupo espacial $P4_334$, em concomitância com a hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (CASTRO et al., 2012). Somente no espectro das amostras FCS MQ e CP foram observados modos correspondentes à cobaltita (Co_3O_4), a qual está finamente dispersa em todas as amostras. Modos similares aos acima mencionados são identificados para os demais sólidos. A descrição dos modos pode ser melhor visualizada na tabela 3.

Figura 21- Espectro Raman das amostras da série FCS: (a) em região de baixo número de onda (b) em região de alto número de onda.



Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 3- Atribuições dos modos Raman das amostras FCS.

Modos Raman (cm ⁻¹)				
FCS MQ	FCS CP	FCS SG	FCS NC	Designação dos modos Raman
193	-	192	-	T _{2g} (γ-Fe ₂ O ₃) ¹
-	-	221	221	A _g (α-Fe ₂ O ₃) ¹
-	-	283	289	E _g (α-Fe ₂ O ₃) ¹
-	-	402	405	E _g (α-Fe ₂ O ₃) ^{1, 2}
474	473	469	-	E _g (SnO ₂) ³ ;
481	-	-	-	E _g (Co ₃ O ₄) ⁴
-	524	-	-	F _{2g} (Co ₃ O ₄) ⁴
612	-	612	-	E _g (α-Fe ₂ O ₃) ¹
-	619	-	-	F _{2g} (Co ₃ O ₄) ⁴
-	-	-	658	A _{1g} (γ-Fe ₂ O ₃) ^{5,1}
680	680	678	-	A _{1g} (γ-Fe ₂ O ₃) ^{5,1} ;
762	-	-	-	B _{2g} (SnO ₂) ³
850	-	-	-	Ferroceno ⁷
1092	-	-	-	Ferroceno ⁷
-	-	-	1316	Banda D do carbono ⁶
-	1313	-	-	α-Fe ₂ O ₃ ⁶
1334	-	1331	-	α-Fe ₂ O ₃ ⁶
-	-	-	1603	Banda G do carbono ⁶

Fonte: Dados da pesquisa. Referências: ¹LI et al, 2012; ²FARIA; SILVA; OLIVEIRA, 1997; ³GAO et al, 2017; ⁴TANG et al, 2008; ⁵SUPPIAH & ABD HAMID, 2016; ⁶CRUZ et al, 2017; ⁷HAGER; PAGNI; COMPTON, 2004.

A literatura relata que o espectro Raman da maghemita (γ-Fe₂O₃) e magnetita (Fe₃O₄) possuem características estruturais similares, por possuírem o mesmo tipo de estrutura espinélio invertido, com modos vibracionais de fônon muito próximos; esse fato causa sobreposição entre alguns modos vibracionais (OLIVEIRA et al., 2017).

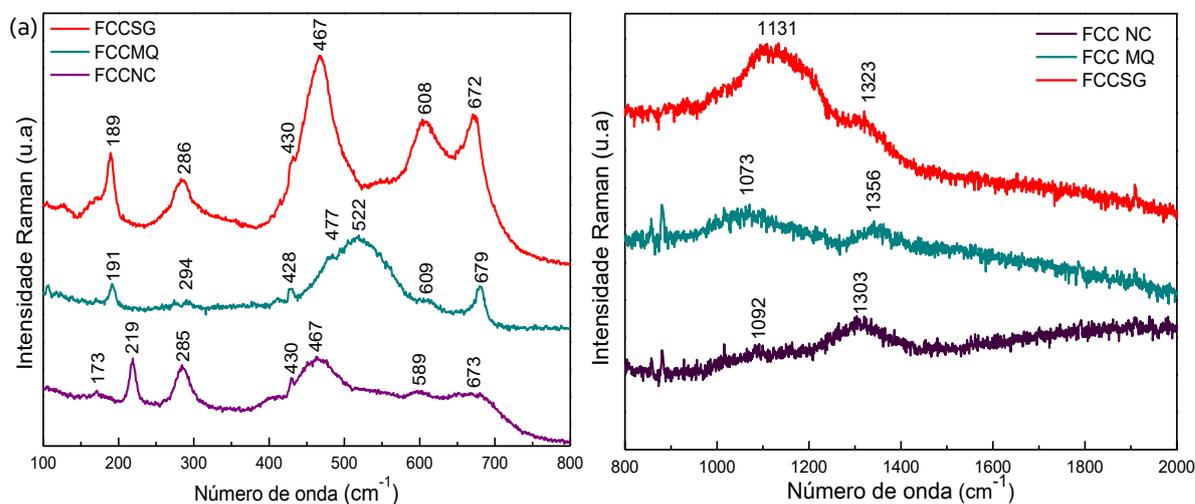
Os modos associados ao SnO₂ foram identificados somente no espectro do sólido FCS MQ. A vibração em 474 cm⁻¹ é associada ao modo E_g, em virtude da vibração do oxigênio no plano, enquanto que o modo em 762 cm⁻¹ (B_{2g}) é decorrente da expansão e contração induzida da ligação Sn-O na estrutura tetragonal rutilo. Esses resultados estão de acordo com as características ópticas da estrutura SnO₂ pertencente ao grupo espacial D_{4h}¹⁴ (GAO et al., 2017).

Na região de alta frequência (Figura 21), todas as bandas são largas e as vibrações são associadas à presença de hematita e carbono, provenientes de detritos da síntese. As bandas de baixa intensidade em 850 e 1092 cm⁻¹ sugerem a presença de detritos de ferroceno oriundos da síntese ou de defeitos vacantes de oxigênio da amostra FCS MQ (CRUZ et al., 2017). Adicionalmente, as bandas em 1316 e 1603 cm⁻¹ no espectro do FCS NC são respectivamente atribuídas a banda D e G do carbono. Os depósitos de carbono originam-se

de detritos do molde que não foram eliminados (CASTRO et al., 2012). As bandas em 1313, 1334 e 1331 cm^{-1} no espectro dos sólidos CP, MQ e SG, respectivamente, foram atribuídas à hematita (FARIAS et al, 1997).

Embora o espectro Raman da série FCC (Figura 22) apresente bandas mais largas que aquelas da série FCS, os modos encontrados para a última série estão em posição similar aos modos associados à hematita e maghemita. Destaca-se que a baixa cristalinidade das amostras FCC é refletida através da largura das bandas Raman. Em adição, os modos em 285 cm^{-1} (A_g) e 609 cm^{-1} (B_g) são compatíveis com os modos Raman opticamente ativos da estrutura monoclinica do CuO, pertencente ao grupo espacial C_{2h}^6 , de acordo com dados previamente publicados (ZHANG et al., 2014; KAUR et al, 2017). Esses modos que aparecem em concomitância com os modos da maghemita e da hematita evidenciam que a adição de Cu tem impacto sobre a diminuição da cristalinidade das amostras. Na região de alta frequência, a presença de hematita é confirmada pelas bandas entre 1300 e 1323 cm^{-1} . A descrição dos modos pode ser melhor visualizada na Tabela 4.

Figura 22- Espectro Raman das amostras da série FCC: (a) em região de baixo número de onda de 200 a 800 cm^{-1} e (b) em região alto número de onda de 800 a 2000 cm^{-1} .



Fonte: Dados da pesquisa.

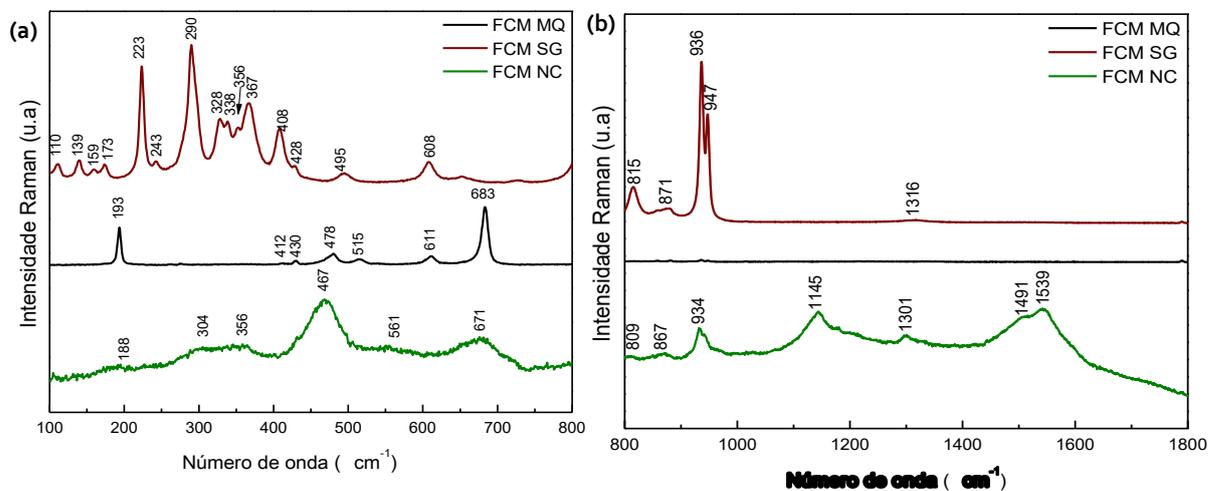
Tabela 4- Atribuições dos modos Raman das amostras FCC.

Modos Raman (cm^{-1})			
FCC MQ	FCC SG	FCC NC	Designação dos modos Raman
191	183	173	$T_{2g}(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)^1$
-	-	219	$A_g(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)^1$
294	286	285	$A_g(\text{CuO})^5$
428	430	430	-
477	467	467	$E_g(\text{Co}_3\text{O}_4)^3$
522	-	-	$F_{2g}(\text{Co}_3\text{O}_4)^3$
609	608	589	$E_g(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)^1$; $B_g(\text{CuO})^5$
679	672	673	$A_{1g}(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)^{4,1}$;
1073	-	1092	-
-	1131	-	Ferroceno ⁷
-	-	1303	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3^6$
-	1323	-	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3^6$
1356	-	-	Banda D do carbono ⁶

Fonte: Dados da pesquisa. Referências: ¹LI et al, 2012; ²ZHANG et al,2014; ³TANG et al, 2008; ⁴SUPPIAH & ABD HAMID, 2016; ⁵KAUR et al, 2017; ⁶CRUZ et al, 2017;⁷ HAGER; PAGNI; COMPTON, 2004.

Não foram observadas similaridades entre os espectros Raman da série FCM com aqueles das demais séries de sólidos (Figura 23). Os modos em baixa frequência são associados aos modos Raman típicos do $\alpha\text{-MoO}_3$ (grupo espacial D_{2h}^{16} , $Pbnm$). Os modos localizados em 291 e 328, 367 cm^{-1} são associados aos modos *wagging* da ligação O=Mo=O e *scissoring* da ligação O-Mo-O, respectivamente (HUANG et al., 2008; SHARMA; REDDY, 2014; SILVEIRA et al, 2018). A descrição dos modos pode ser melhor visualizada na tabela 5.

Figura 23- Espectro Raman das amostras da série FCM: (a) em regiões de baixo número de onda de 100 a 800 cm^{-1} e (b) em regiões alto número de onda de 800 a 1800 cm^{-1} .



Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 5- Atribuições dos modos Raman das amostras FCM.

Modos Raman (cm ⁻¹)			
FCM MQ	FCM SG	FCM NC	Designação dos modos Raman
-	111	-	B _{2g} (α-MoO ₃) ¹
-	139	-	T _{2g} (Fe ₃ O ₄) ²
-	159	-	A _g /B _{1g} (α-MoO ₃) ¹
-	173	-	Ag/B _{1g} (α-MoO ₃) ¹
193	-	188	B _{2g} (MoO ₃) ¹
-	223	-	A _g (α-Fe ₂ O ₃) ²
-	243	-	B _{3g} (α-MoO ₃) ¹
-	291	-	B _{3g} (α-MoO ₃) ¹ ; E _g (α-Fe ₂ O ₃) ²
-	-	304	E _g (Fe ₃ O ₄) ²
-	338,328	-	A _g (α-MoO ₃) ³
-	351	356	Mo-O-Co ³
-	367	-	A _{1g} (α-MoO ₃) ¹
412	408	-	E _g (α-Fe ₂ O ₃) ⁴
429	428	-	-
-	-	464	(A _g , δO-M-O) ⁶
478	-	-	E _g (Co ₃ O ₄) ⁵
-	495	-	A _{1g} (α-Fe ₂ O ₃) ⁴
515	-	-	F _{2g} (Co ₃ O ₄) ⁵
-	-	561	-
611	608	617	E _g (α-Fe ₂ O ₃) ²
683	-	-	A _{1g} (Co ₃ O ₄) ⁴
-	815	809	A _g (α-MoO ₃) ^{1,3}
-	871	999, 867	Stretching (Mo-O ^{δ-} ...Co ^{δ+}) ³
-	936	934	-
-	947	-	A _g (α-MoO ₃) ⁷
-	-	1145	-
-	-	1301	Banda D do carbono ⁷
-	1316	-	α-Fe ₂ O ₃ ⁷
-	-	1491, 1539	Banda G do carbono ⁷

Fonte: Dados da pesquisa. Referências: ¹DIETERLE, G; WEINBERG, 2002; ²LI et al, 2012; G. MESTL, 2002; ³ZHONG et al, 2018; ⁴FARIA; SILVA; OLIVEIRA, 1997; ⁵TANG et al, 2008; ⁶SILVEIRA et al, 2018; ⁷CRUZ et al, 2017.

Especificamente para o FCM SG, uma banda intensa em 947 cm⁻¹ aparece devido a uma vibração *stretching* de uma ligação curta Mo-O juntamente com uma banda de fraca e média intensidade em 871 e 815 cm⁻¹, ambas atribuídas as vibrações das ligações Mo=O e Mo-O-Mo, respectivamente (SHARMA; REDDY, 2014). O modo em 867 cm⁻¹ também é associado à interação entre os octaedros de MoO₆ e as espécies de cobalto (ZHONG et al, 2018). De acordo com os resultados, os modos oriundos do Co₃O₄ aparecem em 478 (E_g), 515 cm⁻¹ (F_{2g}) e 683(A_{1g}) no espectro do FCM MQ (OLIVEIRA et al., 2017). A ausência de fases de Co no espectro das demais amostras indica que o cobalto poderia coexistir com as fases de

Mo e Fe identificadas, sendo a intensidade das fases de cobalto muito baixas para serem mensuradas, em concordância com os resultados de DRX.

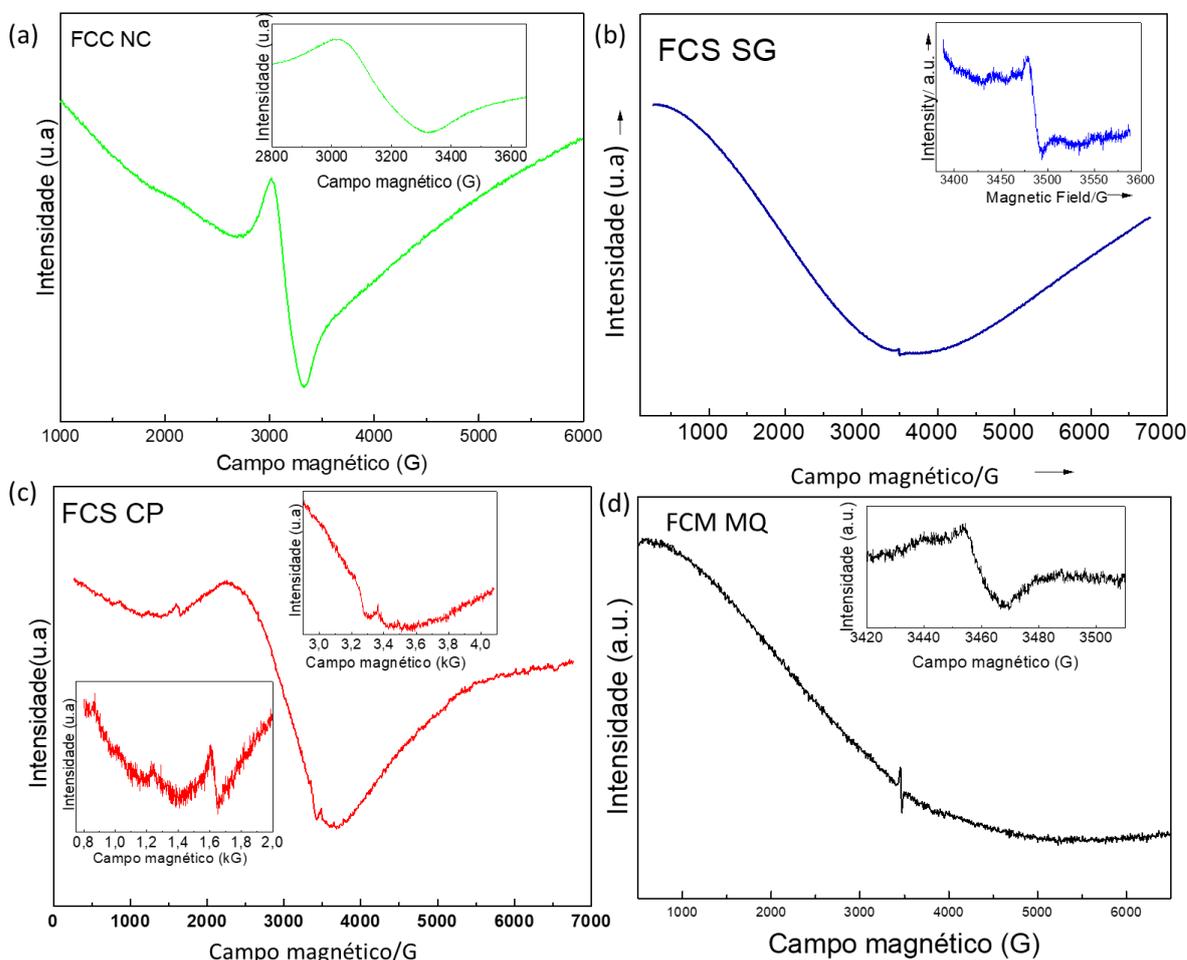
5.4 Medidas de ressonância paramagnética de elétrons (EPR)

As medidas de EPR fornecem informações adicionais a respeito da composição de algumas amostras selecionadas, especialmente a localização e estado de oxidação. O espectro de EPR das amostras FCS SG e FCC NC (Figura 24) mostram um sinal de ressonância, com linhas largas entre 3,0 e 3,8 kG. Em todo os casos, os valores de energia livre de elétrons, g , é igual de 2,1. De acordo com os resultados, o sinal em $g=2,0$ pode ser atribuído a coordenação octaédrica do ferro (BRITO et al., 2015; JNANESHWARA et al., 2013). O deslocamento observado com o valor g de 0,1 pode ser atribuído a aglomeração de nanopartículas resultante de fortes interações dipolares, conforme observado para compostos magnéticos de FeCo (JNANESHWARA et al., 2013). Além disso, a coordenação tetraédrica do Fe com uma distorção rômbrica ou estrutural aparece em $g= 4,3$, o que corresponde a presença de Fe (III) na estrutura (BRITO et al., 2015).

Os sinais de $g=2,1$, com uma linha de ressonância ferromagnética larga no espectro pode sobrepor aos sinais do Sn^{4+} (SnO_2) e Cu^{2+} (CuO) e Mo^{6+} ($\alpha\text{-MoO}_3$) com estrutura hiperfina de g em torno 1,9-2,1 para o campo magnético 3,0-3,8 kG, é sugerido pela curva obtida e concorda com dados da literatura (AGARWAL et al., 2014; LANGHAMMER et al., 2015; SILVA; ANDRADE; MANGRICH, 2007).

Através dos resultados obtidos de EPR pode-se constatar que as amostras possuem a mesma natureza em termos de estado de oxidação com a formação predominante de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ na superfície da matriz de FeCo. Os íons Sn^{4+} e Cu^{2+} , a depender do método, não foram observados por esta técnica.

Figura 24- Espectros de EPR das amostras: (a) FCC NC (b) FCS SG (c) FCS CP (d) FCM MQ. As Figuras incluídas referem-se a uma dada região específica do espectros.



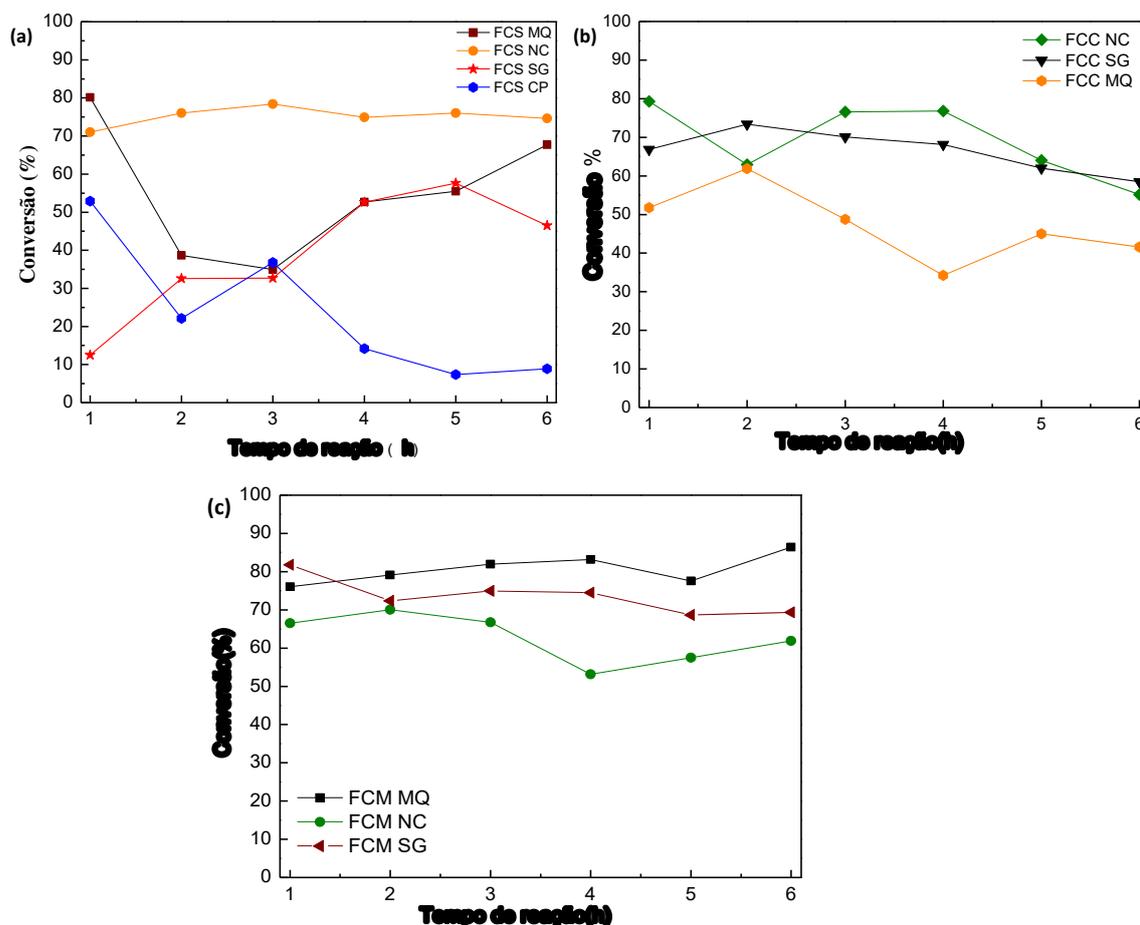
Fonte: Dados da pesquisa.

5.5 Desempenho catalítico dos sólidos na oxidação do estireno

O desempenho catalítico dos sólidos foi investigado na reação de oxidação do estireno com o peróxido de hidrogênio como agente oxidante e acetona como solvente, a 50 °C. Essas foram as condições ótimas para a oxidação do estireno com catalisadores à base de ferro estudadas por Brito e colaboradores (2015). Os dados da série FCS, FCC e FCM estão dispostos na Figura 25. Nota-se que todos os catalisadores são ativos na reação, sob as mesmas condições, com exceção do FCS CP. Isso demonstra que os monóxidos α -Fe₂O₃ e γ -Fe₂O₃ presentes nos sólidos promovem a oxidação do estireno, conforme descrito na literatura (BRITO et al., 2015; CHENG et al., 2016; ZHANG et al., 2008). A fase de cobalto (Co₃O₄) presente na matriz de FeCo contribuiu para a atividade de todas as amostras. Além disso, os

resultados comprovam a promoção do cobalto, desde o início da reação, devido a sua habilidade de oxidação mais alta que a do ferro.

Figura 25 - Conversão do estireno sobre os catalisadores da série (a) FCS, (b) FCM e (c) FCC. Condições reacionais: razão estireno/peróxido de hidrogênio de 1:1, utilizando 20 ml de acetona como solvente a 50 °C por 6 horas.



Fonte: Dados da pesquisa.

As reações conduzidas sem catalisadores, corridas em branco, têm cerca de 3% de conversão, de acordo com estudos prévios. Em relação aos catalisadores de FeCo utilizados na oxidação do estireno, estudos prévios têm mostrado que catalisadores de FeCo têm cerca de 17,8 % de conversão (BRITO et al., 2015). A utilização da cobaltita (Co_3O_4) como catalisador conduz a uma conversão menor do que 50 %, segundo relatos da literatura (LI et al, 2015; MASUNGA et al, 2018). Portanto, poderia haver uma contribuição de um terceiro metal e/ou do método de preparação na obtenção de uma melhor desempenho catalítico.

A conversão do estireno diminui rapidamente ao longo do tempo de reação sobre os catalisadores FCS CP e FCS MQ, enquanto o FCS SG tem comportamento contrário ao

descrito, devido a estabilidade das fases formadas. No caso de FCS NC, a conversão permanece estável, devido as suas elevadas propriedades texturais e estabilidade, decorrentes do método de síntese. Após 3 h de reação, a conversão do estireno aumenta para o sólido FCS MQ, o que sugere a mesma tendência para o FCS SG. Neste estágio, a alta porosidade do FCS SG poderia compensar a desativação do catalisador. Adicionalmente, os dados de DRX e Raman mostram que o FCS MQ possui elevada cristalinidade, resultando em um bom desempenho catalítico ao final da reação, devido ao efeito sinérgico dos sítios de Sn^{4+} dispersos sobre a matriz FeCo associada à porosidade do sólido. A boa dispersão das espécies Sn^{4+} na superfície do sólido facilita a exposição dos reagentes aos sítios ativos, o que induz a uma melhora na performance catalítica. Além disso, o SnO_2 fornece estabilidade a estrutura das espécies de ferro, evitando o colapso da estrutura e transformações de fase durante o processo catalítico (WANG et al, 2018).

O catalisador mais ativo da série FCS é o sólido FCS NC, que apresentou uma conversão maior que 70 %, permanecendo ativo durante as 6 horas de reação. Além do efeito sinérgico da matriz FeCo, o sólido FCS NC tem uma vantagem adicional de ser produzido pelo método de nanomoldagem. De acordo com a literatura, esse método produz catalisadores estáveis (MARQUES et al., 2011). A elevada área superficial do FCS NC conduz a uma maior exposição do SnO_2 aos reagentes, o que tem um efeito positivo na reação de oxidação, devido as excelentes propriedades de adsorção dessa fase (WANG et al., 2016).

No caso da série FCC (Figura 25), a conversão do estireno diminui à medida que se aumenta o tempo de reação, de modo que os sólidos atingem, inicialmente, uma conversão de 55 %, apresentando um declínio da conversão em cerca de 8 % dos valores iniciais da reação.

Os fatores associados à elevada área superficial de alguns sólidos proporciona uma maior exposição dos sítios ativos e a baixa cristalinidade favorecem a atividade catalítica dos sólidos FCC NC e FCC SG, de modo que esses sólidos têm cerca de 60 % de conversão de estireno em 6 horas de reação. Consequentemente, as características físico-químicas dos sólidos FCC determinam as conversões do estireno (morfologia, fases e tamanho de cristal). Adicionalmente, a rápida adsorção dos reagentes na superfície das nanopartículas produzidas pelo método SG (FCC SG) bem como a difusão dos reagentes na nanoestrutura do sólido NC (FCC NC) contribuem para a atividade deste via catálise.

Em relação à influência do terceiro metal, a presença de CuO não possibilitou o aumento da conversão, comparado com o SnO_2 na série FCS. As amostras nanocristalinas possuem Fe^{3+} , $\text{Co}^{3+/2+}$ e Sn^{4+} dispersos na sua superfície de modo a aumentar, efetivamente, a

habilidade redox dos catalisadores, quando comparado com a combinação Fe^{3+} , $\text{Co}^{3+/2+}$ e Cu^{2+} na superfície dos catalisadores. O CuO não possui efeito promotor devido a estabilidade estrutural do referido óxido.

A conversão do estireno alcançou valores superiores a 60 % sobre os sólidos FCM SG, FCM NC e FCM MQ. A partir dos resultados de caracterização obtidos, nota-se que os métodos SG e NC produziram materiais porosos com fases nanocristalinas e estrutura geométrica, que são aspectos importantes na relatada performance catalítica. O sólido FCM MQ apresentou melhor atividade catalítica que o FCM SG e FCM NC, devido as espécies de $\alpha\text{-MoO}_3$, formando pares redox com o Fe ou Co, aumentando a conversão do estireno. Ademais, a interação do molibdênio com espécies de ferro e cobalto é conhecida por ser benéfica em reações de oxidação (NOVOTNÝ et al, 2018). Sugere-se que quando associado ao cobalto, o molibdênio pode contribuir de forma significativa na seletividade e conversão de olefinas em reações de oxidação. Tal fato é atribuído a interação do cobalto em um estado de oxidação baixo que pode adsorver-se sobre o substrato; enquanto o molibdênio em um alto estado de oxidação pode formar complexos estáveis alquilperóxidos, ativando o agente oxidante (ZHONG et al, 2018).

Os catalisadores FCM NC, FCS MQ, FCC NC, FCC SG e FCM MQ apresentaram elevadas conversões (>55 %), confirmando, no caso do método NC, que a rota de nanomoldagem produziu catalisadores altamente ativos. Isso foi consequência da replicação efetiva das propriedades do molde utilizado, gerando catalisadores com sítios ativos altamente expostos. No que se refere a rota de modificação química, a introdução de estanho e cobalto na matriz de FeCo pôde suprimir a desativação do Fe^{3+} , por meio da proximidade imediata dos metais promotores com a rede de uma dada fase de Fe cataliticamente ativa, melhorando a conversão. Para a série FCC, a combinação das características de um sólido sintetizado pelo método sol-gel com a introdução de Cu no sólido possibilitou um bom desempenho do catalisador na reação.

A Tabela 6 reúne os dados de conversão do estireno, eficiência de peróxido de hidrogênio e seletividade para os produtos obtidos nas 6 horas de reação.

Tabela 6- Desempenho catalítico dos sólidos na oxidação do estireno utilizando peróxido hidrogênio como oxidante. Condições reacionais: Razão molar estireno e H₂O₂ igual a 1, 100 mg de catalisador, temperatura de 50°C e 6 h de reação.

Amostra	Conversão (%)	Eficiência de H ₂ O ₂ (%)	Seletividade (%)							
			Benz	Acet	EB	FEt	FAc	FAcet	Outros	
FCS	NC	74,6	24,3	27,7	5,4	13,3	21,5	29,3	2,8	-
	SG	46,5	21,8	23,8	4,2	14,5	31,9	24,2	1,4	-
	CM	67,7	16,9	25,4	3,1	11,7	26,5	33,3	0,9	-
	CP	8,9	2,4	9,6	-	28,8	11,5	-	0,1	50,6
FCC	NC	55,2	13,7	12,0	5,9	10,6	30,7	29,2	1,5	10,1
	SG	58,4	12,1	13,7	1,5	15,1	26,6	26,2	0,4	16,5
	CM	41,2	9,3	14,2	8,5	15,3	27,3	25,9	4,0	15,8
FCM	NC	69,3	23,0	15,4	7,0	12,7	24,1	25,6	0,5	14,2
	SG	62,0	20,5	16,6	5,5	13,2	20,8	22,9	0,2	12,5
	CM	86,2	21,7	17,0	5,0	15,5	22,4	25,6	0,3	13,8

Fonte: Dados da pesquisa. Benz:benzaldeído, EB:etilbenzeno, Acet:acetofenona, FEt: feniletanol, FAc:fenil ácido acético, FAcet: fenilacetaldeído, outros: Polímeros de estireno.

Analisando os resultados de conversão, pode-se inferir que os catalisadores preparados por NC e MQ são os mais ativos para a reação de oxidação do estireno com o H₂O₂ como agente oxidante. A atividade dos catalisadores é justificada pela maior exposição dos sítios ativos aos reagentes durante a reação catalítica. Adicionalmente, a elevada dispersão das espécies de Mo⁶⁺, Cu²⁺ e Sn⁴⁺ na matriz FeCo é mais eficaz na oxidação do estireno. Outro fator a se destacar seria a influência do terceiro metal, afetando a valência dos promotores, portanto a atividade catalítica pode ser estabelecida, como se segue: Mo⁶⁺ > Sn⁴⁺ > Cu²⁺. Esse aumento preferencial pode ser devido as valências variáveis do ferro e cobalto, que favorecem a clivagem da ligação dupla do estireno nas superfícies de Fe³⁺/Fe²⁺ e Co³⁺/Co²⁺ de Co₃O₄.

A eficiência do peróxido de hidrogênio tem influência no desempenho catalítico na oxidação do estireno; isto se deve a coordenação de H₂O₂ com os sítios metálicos, como uma etapa de iniciação da reação (OLIVEIRA et al., 2017; ZHANG et al., 2008). Todos os sólidos mostram uma eficiência superior a 10 %, o que significa que o H₂O₂ age como oxidante para promover a oxidação dos produtos (Tabela 6). Os baixos valores da eficiência de H₂O₂ são encontrados para o sólido preparado por co-precipitação (CP), com base na sua baixa superfície exposta, como demonstrado na tabela de propriedades texturais (Tabela 2). Um outro aspecto importante é que a superfície dos catalisadores contendo Sn e Mo é capaz

de decompor o H_2O_2 , o que é atribuído a seu alto estado de valência comparado àqueles contendo cobre. Provavelmente, as espécies na superfície tais como $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), Fe^{3+} ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ (Co_3O_4), Mo^{6+} ($\alpha\text{-MoO}_6$) e Sn^{4+} (SnO_2) desempenham um importante papel na ligação com o H_2O_2 catalisando a reação.

Como pode ser observado Tabela 6, o benzaldeído, 2-fenil-etanol, 2-fenil-ácido acético e etilbenzeno são os produtos majoritários obtidos, de modo que o 2-fenil-acetaldeído e acetofenona são encontrados em pequenas quantidades. Estes produtos são valiosos intermediários usados na perfumaria e também possuem atividade bacteriostática (COSTA et al., 2010; QIAO et al., 2014). Com base no mecanismo de oxidação do estireno, o epóxido de estireno e o benzaldeído são os produtos esperados (MILLER; MAYO, 1956; PERANDONES; GODARD; CASTILLÓN, 2013). Isto sugere que o epóxido de estireno é formado, porém este último reage produzindo 2-fenil-etanol, 2-fenil-ácido acético e 2-fenil-etanol. A clivagem da ligação C-C, preferencialmente, produz benzaldeído e etilbenzeno como produto de uma reação de eliminação (POMOGAILO et al, 1999).

Quando o FCS NC é usado como catalisador, observa-se uma conversão de 74,6 % com 27,7 % de seletividade para benzaldeído; o somatório da produção de 2-fenil-ácido acético e 2-fenil-etanol é cerca de 51%. De maneira análoga, as outras amostras da série FCS seguiram essa tendência de seletividade, exceto o sólido FCS MQ. Para esta última amostra, obteve-se um total de 50 % de produtos da polimerização do estireno, o que se mostra uma tendência para os sólidos MQ. Apesar da baixa conversão, a amostra CP exhibe uma elevada seletividade aos produtos de polimerização do estireno em detrimento de outros produtos. Deste modo, os resultados sugerem que a adição do terceiro metal e o método de preparação têm efeitos relevantes sobre o desempenho catalítico dos sólidos na oxidação do estireno. Os centros de Fe têm um papel secundário, em contraste com resultados descritos na literatura (OLIVEIRA et al., 2017).

Com a adição do Cu como terceiro metal na matriz FeCo, produziu-se na série FCC, o benzaldeído, acetofenona, etilbenzeno, 2-fenil-etanol, fenil-ácido acético, 2-fenil-acetaldeído e produtos de polimerização do estireno (Figura 1). Tal fato foi independente do método de preparação utilizado. Dentre os produtos, a formação do 2-fenil-etanol e 2-fenil-ácido acético foi significativamente alta (>50%), como resultado de reações paralelas do epóxido de estireno. Os complexos de baixa valência que contêm ligantes de Cu (II) são descritos como sítios cataliticamente ativos na epoxidação de olefinas, especialmente os produtos de polimerização (MAURYA; KUMAR, 2015). Isso mostra que o Cu presente no catalisador FeCo promove a formação das reações de oxidação e polimerização do estireno,

mesmo que o Fe atue como um metal de transição promissor na produção de benzaldeído e epóxido (MAURYA; KUMAR, 2015; PERANDONES; GODARD; CASTILLÓN, 2013).

Uma tendência similar a série FCC é observada na série FCM no que diz respeito a seletividade aos produtos, com um valor máximo em torno de 50% para o 2-fenil-etanol e 2-fenil-acetaldeído, além dos produtos da polimerização do estireno. Assim, considerando-se a participação do Mo como promotor na matriz de FeCo, as espécies de Mo^{6+} parecem estar disponíveis na superfície do sólido e reagem prontamente para oxidar o estireno de forma similar ao Cu^{2+} . De acordo com esses resultados, os complexos de Mo têm sido descritos na literatura como catalisadores efetivos para produção seletiva dos produtos da oxidação do estireno (MAURYA; KUMAR, 2015).

Apesar das amostras MQ mostrarem baixa seletividade aos principais produtos da reação em relação aos sólidos SG e NC, o sólido MQ produziu seletivamente os produtos de polimerização do estireno.

Devido a estrutura semi-cristalina, porosidade e disponibilidade dos sítios ativos nos sólidos, o método de nanomoldagem permite a correlação estrutura/atividade com os produtos do mecanismo de oxidação. Para melhor explicar esse fenômeno, a superfície das esferas e da parede das esferas quebradas possuem propriedades redox do Mo^{6+} ou Sn^{4+} que podem converter facilmente o estireno nos compostos observados, proporcionando uma elevada seletividade a produtos valiosos.

6 CONCLUSÃO

A atividade catalítica dos catalisadores à base de FeCo foi avaliada na reação de oxidação do estireno a benzaldeído, acetofenona, etilbenzeno, 2-fenil etanol, 2-fenil ácido acético, 2-fenil-acetaldeído e produtos de polimerização do estireno. A composição de fase dos sólidos mostrou ser independente do método de síntese, sendo observada a presença de fases isoladas de ferro (γ -Fe₂O₃, α -Fe₂O₃, Fe₃O₄) cobalto (Co₃O₄) e estanho (SnO₂)/cobre (CuO)/molibdênio (α -MoO₆). Somente na série contendo estanho como promotor foi constatada a formação da liga Heusler, que é composta pelos três metais da série (FeCoSn).

Em todos os sólidos foi observada a presença de espécies metálicas em um alto estado de oxidação na superfície, o que facilitou a interação dos reagentes com os sítios ativos do catalisador. A morfologia dos sólidos foi influenciada pelo método de síntese, quando comparadas as séries FCC, FCM e FCS. Tal observação sugere que os direcionadores de estrutura utilizados influenciaram a morfologia dos sólidos, independentemente do terceiro metal utilizado. As propriedades texturais demonstraram-se sensíveis ao método e adição do terceiro metal. Dentre os vários métodos de síntese utilizados, o método de nanomoldagem e modificação química produziram catalisadores com uma estrutura semi-cristalina e porosidade definida, os quais levaram a formação de produtos desejados. Os demais sólidos geraram sólidos com baixa seletividade aos produtos desejados. Uma influência considerável do terceiro metal foi observada na seletividade e conversão da reação, sendo o sólido FCS NC, que contém nanopartículas de estanho dispersas na matriz de FeCo, o sólido com melhores propriedades catalíticas na conversão do estireno com 70 % de conversão e 50 % de seletividade aos produtos desejados.

REFERÊNCIAS

- AGARWAL, A. et al. Effect of MoO₃ on electron paramagnetic resonance spectra, optical spectra and dc conductivity of vanadyl ion doped alkali molybdo-borate glasses. **Journal of Molecular Structure**, v. 1060, p. 182–190, 2014.
- AKBARI, A. et al. Transition metal oxide nanoparticles as efficient catalysts in oxidation reactions. **Nano-Structures & Nano-Objects**, v. 14, p. 19-48, 2018.
- ASKARINEJAD, A.; BAGHERZADEH, M.; MORSALI, A. Catalytic performance of Mn₃O₄ and Co₃O₄ nanocrystals prepared by sonochemical method in epoxidation of styrene and cyclooctene. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 22, p. 6678–6682, 2010.
- BABAY, S.; MHIRI, T.; TOUMI, M. Synthesis, structural and spectroscopic characterizations of maghemite γ -Fe₂O₃ prepared by one-step coprecipitation route. **Journal of Molecular Structure**, v. 1085, p. 286-293, 2015.
- BENGOA, J. F. et al. Influence of intermediate iron reduced species in Fischer-Tropsch synthesis using Fe/C catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 325, n. 1, p. 68–75, 2007.
- BENTO, A. et al. MoO₂ nanoparticles as highly efficient olefin epoxidation catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 504, p. 399–407, 2015.
- BRANDT, A. BALDUCCI, A. Ferrocene as precursor for carbon-coated α -Fe₂O₃ nanoparticles for rechargeable lithium batteries. **Journal of Power Sources**, v. 230, p. 44e49, 2013.
- BRITO, S. N. et al. Studies on styrene selective oxidation over iron-based catalysts: Reaction parameters effects. **Fuel**, v. 150, p. 305–317, 2015.
- CASTRO, A. J. R. et al. Nanosized aluminum derived oxides catalysts prepared with different methods for styrene production. **Chemical Engineering Journal**, v. 209, p. 345–355, 2012.
- CHENG, K. et al. The role of carbon pre-coating for the synthesis of highly efficient cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. **Journal of Catalysis**, v. 337, p. 260–271, 2016.
- CHOUHDARY, V. et al. Supported copper oxide as a highly active/selective catalyst for the epoxidation of styrene by TBHP to styrene oxide. **Catalysis Communications**, v. 8, n. 10, p. 1556-1560, 2007.
- CHOUHDARY, V. R.; JHA, R.; JANA, P. Selective epoxidation of styrene to styrene oxide by TBHP using simple transition metal oxides (NiO, CoO or MoO₃) as highly active environmentally-friendly catalyst. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 2, p. 205–207, 2008.
- COSTA, V. V et al. General Isomerization of styrene oxide to phenylacetaldehyde over supported phosphotungstic heteropoly acid. **Applied Catalysis A: General**, v. 383, p. 217–220, 2010.

CRUZ, M. G. A. et al. Effect of the calcination temperatures of the Fe-based catalysts supported on polystyrene mesoporous carbon for FTS Synthesis. **Catalysis Today**, p. 1–11, 2016.

CRUZ, M. G. A. et al. Fe-containing carbon obtained from ferrocene: Influence of the preparation procedure on the catalytic performance in FTS reaction. **Chemical Engineering Journal**, v. 317, p. 143–156, 2017.

DANKS, A. E.; HALL, S. R.; SCHNEPP, Z The evolution of ‘sol–gel’ chemistry as a technique for materials synthesis. **Materials Horizons**, v. 3, p. 91–112, 2016.

DAS, S.; JAYARAMAN, V. SnO₂: A comprehensive review on structures and gas sensors. **Progress in Materials Science**, v. 66, p. 112-255, 2014.

DE FARIA, D.; VENÂNCIO SILVA, S.; DE OLIVEIRA, M. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 28, n. 11, p. 873-878, 1997.

DIETERLE, G; WEINBERG ; G. MESTL. Raman spectroscopy of molybdenum oxides: Part I. Structural characterization of oxygen defects in MoO_{3-x} by DR UV/VIS, Raman spectroscopy and X-ray diffraction. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 4, p. 812–821, 2002.

FERNANDES, C. et al. Highly selective and recyclable MoO₃ nanoparticles in epoxidation catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 504, p. 344-350, 2015.

FRANKEN, T.; MANI, C. M.; PALKOVITS, R. Crystalline ordered mesoporous Cu_{0.25}Co_{2.75}O₄ prepared with selected mesoporous silica templates and their performances as DeN₂O catalysts. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 221, p. 91–100, 2016.

FU, Y. et al. Tunable catalytic properties of multi-metal – organic frameworks for aerobic styrene oxidation. **Chemical Engineering Journal**, v. 299, p. 135–141, 2016.

GAO, F. et al. Facile synthesis of flower-like hierarchical architecture of SnO₂ nanoarrays. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 703, p. 354–360, 2017.

HAGER et al. Raman under nitrogen. The high-resolution Raman spectroscopy of crystalline uranocene, thorocene, and ferrocene. **J. Chem. Phys.** v. 120, p 2708, 2004.

HUANG, Z. et al. The modification of MoO₃ nanoparticles supported on mesoporous SBA-15 : characterization using X-ray scattering , N₂ physisorption , transmission electron microscopy , high-angle annular darkfield technique , Raman and XAFS spectroscopy. **J Mater Sci**, n. 43, p. 244–253, 2008.

HUO, J.; SONG H.; CHEN, X. Preparation of carbon-encapsulated iron nanoparticles by co carbonization of aromatic heavy oil and ferrocene. **Carbon**, v. 42, p.3177–3182, 2004.

JNANESHWARA, D. M. et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials Electron paramagnetic resonance , magnetic and electrical properties of CoFe_2O_4 nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 339, p. 40–45, 2013.

KAUR, G. et al. Room temperature growth and field emission characteristics of CuO nanostructures. **Vacuum**, v. 139, p. 136-142, 2017.

KOCZKUR, K. M. et al. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis. **Journal of Nanomaterials** p. 17883–17905, 2015.

KUMAR, K. et al. SnO_2 nanoparticles as effective adsorbents for the removal of cadmium and lead from aqueous solution: Adsorption mechanism and kinetic studies. **Journal of Water Process Engineering**, v. 13, p. 44-52, 2016.

LANGHAMMER, H. T. et al. Defect properties of cobalt-doped hexagonal barium titanate ceramics. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 27, 2015.

LI, B. et al. Epoxidation of styrene using carbon nanotubes-supported cobalt catalysts. **Inorganica Chimica Acta**, v. 419, p. 66–72, 2014.

LI, B. et al. Immobilization of Cu(II) in KIT-6 supported Co_3O_4 and catalytic performance for epoxidation of styrene. **Applied Surface Science**, v. 359, p. 609-620, 2015.

LI, W. et al. Magnetic porous Fe_3O_4 /carbon octahedra derived from iron-based metal-organic framework as heterogeneous Fenton-like catalyst. **Applied Surface Science**, v. 436, p. 252-262, 2018.

LIVAGE, J.; HENRY, M.; SANCHEZ, A. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. **Solid State Chemistry**, v. 18, p. 259–341, 1989.

LUC, W.; JIAO, F. Synthesis of Nanoporous Metals, Oxides, Carbides, and Sulfides : Beyond Nanocasting. **Acc. Chem. Res.**, n.49, p. 1351-1358, 2016.

MA, Y. et al. One-pot synthesis of Fe_3O_4 /C nanocomposites by PEG-assisted co-precipitation as anode materials for high-rate lithium-ion batteries. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 16, n. 10, 2014.

MALAMAN, B.; CAER, G. L.; COSTA, B. F. O. B2 long-range order in mechanically alloyed. **J. Mater. Sci**, p. 5775–5790, 2016.

MANJUNATHAN, P. et al. Mesoporous tin oxide: An efficient catalyst with versatile applications in acid and oxidation catalysis. **Catalysis Today**, v. 309, p. 61-76, 2018.

MARQUES, S. P. D. et al. Nanocasted oxides for oxidative dehydrogenation of ethylbenzene utilizing CO_2 as soft oxidant. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 348, n. 1–2, p. 1–13, 2011.

MAURYA, M. R.; KUMAR, N. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical Sodium bicarbonate assisted oxidation, by H_2O_2 , of styrene and cyclohexene using polymer grafted

dioxidomolybdenum (VI) complex as a catalyst. **Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical**, v. 406, p. 204–212, 2015.

MILLER, A.; MAYO, F. Oxidation of unsaturated Compounds I The Oxidation of Styrene. v. 78, n. 8, 1956.

NOVOTNÝ, P. et al. Oxidative dehydrogenation of ethane using MoO₃/Fe₂O₃ catalysts in a cyclic redox mode. **Catalysis Today**, 2018.

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

PAN, D. et al. RSC Advances cobalt – alumina catalysts and their application in. **RSC Advances**, v. 5, p. 98377–98390, 2015.

PARDESHI, S. K.; PAWAR, R. Y. Optimization of reaction conditions in selective oxidation of styrene over fine crystallite spinel-type CaFe₂O₄ complex oxide catalyst. **Materials Research Bulletin**, v. 45, n. 5, p. 609–615, 2010.

PARK, C. et al. Synthesis of Mesoporous α -Fe₂O₃ Nanoparticles by Non-ionic Soft Template and Their Applications to Heavy Oil Upgrading. **Nature Publishing Group**, p. 1–9, 2016.

PERANDONES, B. F.; GODARD, C.; CASTILLÓN, S. Fe-Catalyzed Olefin Epoxidation with Tridentate Non-Heme Ligands and Hydrogen Peroxide as the Oxidant. **Chem. Cat. Chem**, p. 1092–1095, 2013.

QIAO, Q. et al. Microporous and Mesoporous Materials Catalytic performance of boron and aluminium incorporated ZSM-5 zeolites for isomerization of styrene oxide to phenylacetaldehyde. **Microporous And Mesoporous Materials**, v. 195, p. 250–257, 2014.

RAK, M. J.; LERRO, M.; MOORES, A. Hollow iron oxide nanoshells are active and selective catalysts for the partial oxidation of styrene with molecular oxygen. **Chemical Communications**, v. 50, n. 514, p. 12482–12485, 2014.

SCHMIT, F. et al. Synthesis of manganese oxide supported on mesoporous titanium oxide: Influence of the block copolymer. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 221, p. 291–301, 2015.

SCHMIT, F. et al. Porous microspheres of manganese-cerium mixed oxides by a polyvinylpyrrolidone assisted solvothermal method. **Journal of Physical and Chemistry of Solids**, v. 103, p. 22–32, 2017.

SCHUH, K. et al. Systematic study on the influence of the morphology of α -MoO₃ in the selective oxidation of propylene. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 228, p. 42–52, 2015.

SCHWARZ, J. A.; CONTESCU, C.; CONTESCU, A. Methods for Preparation of Catalytic Materials. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 477–510, 1995.

SHAMAILA, S.; BANO, T.; SAJJAD, A. Efficient visible light magnetic modified iron oxide photocatalysts. **Ceramics International**, v. 43, n. 17, p. 14672–14677, 2017.

- SHARMA, R.; REDDY, G. Synthesis and characterization of α - MoO_3 microspheres packed with nanoflakes. **Journal of Physics D: Applied Physics**, n. 47, 2014.
- SILVA, L. A.; ANDRADE, J. B. DE; MANGRICH, A. S. Use of Cu^{2+} as a Metal Ion Probe for the EPR Study of Metal Complexation Sites in the Double Sulfite Cu. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 18, n. 3, p. 607–610, 2007.
- SILVEIRA, J.V et al. Pressure-induced phase transition and fracture in α - MoO_3 nanoribbons. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 193, p. 47–53, 2018.
- SOUMEN DAS, S.; JAYARAMAN, V. SnO_2 : A comprehensive review on structures and gas sensors. **Progress in Materials Science**, v. 66, p. 112–255, 2014.
- SUPPIAH, D.; ABD HAMID, S. One step facile synthesis of ferromagnetic magnetite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 414, p. 204–208, 2016.
- TANG, C.; WANG, C.; CHIEN, S. Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS. **Thermochimica Acta**, v. 473, n. 1-2, p. 68–73, 2008.
- TANGLUMLERT, W. et al. Styrene oxidation with H_2O_2 over Fe- and Ti-SBA-1 mesoporous silica. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 7, p. 1070–1073, 2009.
- THIRUGNANAM, T. Effect of Polymers (PEG and PVP) on Sol-Gel Synthesis of Microsized Zinc Oxide. **Journal of Nanomaterials**, v. 2013, 2013.
- TOLEDO-ANTONIO, J.A.; GUTIÉRREZ-BAEZ, R.; SEBASTIAN, P.J.; VÁZQUEZA A. Thermal stability and structural deformation of rutile SnO_2 nanoparticles. **Journal of Solid State Chemistry** v. 174, p. 241–248, 2003.
- TONG, J. et al. Selective oxidation of styrene catalyzed by cerium-doped cobalt ferrite nanocrystals with greatly enhanced catalytic performance. **Journal of Catalysis**, v. 344, p. 474–481, 2016.
- VALAND, J.; PAREKH, H.; FRIEDRICH, H. B. Mixed Cu-Ni-Co nano-metal oxides: A new class of catalysts for styrene oxidation. **Catalysis Communications**, v. 40, n. 3, p. 149–153, 2013.
- VALDÉS-SOLÍS, T.; FUERTES, A. High-surface area inorganic compounds prepared by nanocasting techniques. **Material research Bulletin**, v. 41, p. 2187–2197, 2006.
- VERGUNST, T.; KAPTEIJN, F.; MOULIJN, J. A. Preparation of carbon-coated monolithic supports. **Carbon**, v. 40, p. 1891–1902, 2002.
- WANG, N. et al. Rational design and synthesis of SnO_2 -encapsulated α - Fe_2O_3 nanocubes as a robust and stable photo-Fenton catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 210, p. 23–33, 2017.

WANG, X. et al. Enhanced gas sensing properties of SnO₂: The role of the oxygen defects induced by quenching. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 669, p. 29-37, 2016.

WEERAKKODY, C. et al. Controllable synthesis of mesoporous cobalt oxide for peroxide free catalytic epoxidation of alkenes under aerobic conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 221, p. 681-690, 2018.

YANG, Y. et al. Facile one-pot hydrothermal synthesis and electrochemical properties of carbon nanospheres supported Pt nanocatalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 28, p. 12062-12068, 2016.

YIN, M.; HASIER, J.; NASH, P. A review of phase equilibria in Heusler alloy systems containing Fe, Co or Ni. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 1, p. 50-70, 2016.

ZHAI, D. et al. Esterification and transesterification on Fe₂O₃-doped sulfated tin oxide catalysts. **Catalysis Communications**, v. 12, n. 7, p. 593-596, 2011.

ZHAN, H.; LIU, M.; MA, X. Enhanced Catalytic Performance of Co-Sn Composite Oxide in Styrene Epoxidation with Air. **Kinetics and Catalysis**, v. 56, n. 6, p. 715-720, 2015.

ZHANG, L. et al. Regulation of the products of styrene oxidation. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 120, p. 171-178, 2017.

ZHANG, Q. et al. CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications. **Progress in Materials Science**, v. 60, p. 208-337, 2014.

ZHANG, Y. et al. A magnetically recyclable heterogeneous catalyst : Cobalt nano-oxide supported on hydroxyapatite-encapsulated α -Fe₂O₃ nanocrystallites for highly efficient. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 2, p. 237-242, 2008.

ZHONG, W. et al. Synergistic hollow CoMo oxide dual catalysis for tandem oxygen transfer: Preferred aerobic epoxidation of cyclohexene to 1,2-epoxycyclohexane. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 225, p. 180-196, 2018.

ZIMA, T.; BATAEV, I. Morphology and phase transformations of tin oxide nanostructures synthesized by the hydrothermal method in the presence of dicarboxylic acids. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 243, p. 282-289, 2016.