



**MARCO AURÉLIO DE LIMA SILVA ROSSI**

**SÍNTESE DE CATALISADORES BASEADOS EM ÓXIDO  
DE FERRO POR PROCESSO SOL-GEL E SUA  
APLICAÇÃO EM REAÇÕES DE OXIDAÇÃO SELETIVA  
DE ALCOÓIS**

**LAVRAS – MG**

**2017**

**MARCO AURÉLIO DE LIMA SILVA ROSSI**

**SÍNTESE DE CATALISADORES BASEADOS EM ÓXIDO DE FERRO POR  
PROCESSO SOL-GEL E SUA APLICAÇÃO EM REAÇÕES DE OXIDAÇÃO  
SELETIVA DE ALCOÓIS**

Dissertação apresentada à  
Universidade Federal de Lavras,  
como parte das exigências do  
Programa de Pós-Graduação em  
Química, para a obtenção do título  
de Mestre.

Orientador

Prof. Dr. Mario César Guerreiro

LAVRAS – MG

2017

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca  
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Rossi, Marco Aurélio de Lima Silva.

Síntese de catalisadores baseados em óxido de ferro por processo sol-gel e sua aplicação em reações de oxidação seletiva de alcoóis / Marco Aurélio de Lima Silva Rossi. - 2017.

47 p. : il.

Orientador(a): Mário César Guerreiro.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2017.

Bibliografia.

1. Processo sol-gel. 2. Óxidos de ferro. 3. Oxidação seletiva de alcoóis. I. Guerreiro, Mário César. . II. Título.

**MARCO AURÉLIO DE LIMA SILVA ROSSI**

**SÍNTESE DE CATALISADORES BASEADOS EM ÓXIDO DE FERRO POR  
PROCESSO SOL-GEL E SUA APLICAÇÃO EM REAÇÕES DE OXIDAÇÃO  
SELETIVA DE ALCOÓIS**

**IRON OXIDE CATALYSTS SYNTHESIZED BY SOL-GEL PROCESS AND ITS  
APPLICATION IN ALCOHOLS SELECTIVE OXIDATION REACTIONS**

Dissertação apresentada à  
Universidade Federal de Lavras,  
como parte das exigências do  
Programa de Pós-Graduação em  
Química, para a obtenção do título  
de Mestre.

APROVADA em 13 de fevereiro de 2017.

Dra. Lidiany Mendonça Zacaroni Lima      UFLA

Dra. Priscila Ferreira de Sales              IFMG Campus: Bambuí

Prof. Dr. Mário César Guerreiro

Orientador

**LAVRAS – MG**

**2017**

## AGRADECIMENTOS:

Agradeço, inicialmente, a Deus, pelo dom da vida concedido e pelas inúmeras providências divinas que nos norteiam ao longo da trajetória, por muitas vezes tortuosa e confusa, da vida.

À minha família, em especial meu pai Nelson, minha mãe Hélia, meu irmão Fernando, meus avôs Nelson (*in memoriam*) e Onofre (*in memoriam*) e avós Dinha (*in memoriam*) e Ione. Tentar descrever aqui a importância que têm pra mim seria inútil uma vez que palavras somente nunca poderão expressar minha gratidão pelos ensinamentos e suportes diários; pela crença constante e animadora em mim mesmo nos momentos em que eu mais duvidei e pela paciência e perdão nos momentos em que errei. Devo a vocês minha essência e cada um dos preciosos valores e ideais que carrego comigo.

Ao Professor Mário César Guerreiro, por ter me aceitado não no grupo, mas na “família de pesquisa” da qual tenho imenso orgulho de dizer que um dia fiz parte. Obrigado pela amizade oferecida e fortalecida ao longo dessa caminhada. Serei sempre grato pela confiança em mim depositada e pelas inúmeras oportunidades ao longo desses 2 anos que foram e são extremamente valiosas para meu crescimento profissional. Por fim, obrigado pelo ensinamentos que vieram em todos os dias de convivência sobre praticamente tudo, relacionado à química ou muito além dela. Aos professores Jonas e Iara, pelas imensas contribuições ao meu trabalho e minha formação.

Aos meus irmãos que a vida concedeu durante essa fase: Dr. Will, Wolfgang Amadeus Strauss Mozarte, Mr. Furniga MeLLO MaTTos, Rick Danger, Didi Maneira, Eltones, Kassi (milionária), Kxumba, Aline, Grasi (Massa), Carol, Tetê, Marcela, Amanda, Lara, Jana, Rafael, Leydi, Mayara, Paloma, Sibebe, Júlia. Confesso que quando cheguei ao laboratório não tinha a menor idéia sobre até onde eu iria, mas hoje sei que, independentemente da resposta a essa questão, nunca seria o mesmo sem vocês.

A todos aqueles pelas contribuições diversas nas mais variadas áreas sem as quais esse trabalho não teria sido realizado: Dona Ângela, Joalis, Dedé, Ana, Carol...

Aos Professores Alexandre Cuin (UFJF), Carlos Paiva-Santos (Unesp), e Roseli Balestra (UFSJ) pela receptividade e ajudas imprescindíveis com as caracterizações.

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Química pela oportunidade de realizar minha graduação e mestrado e pela estrutura e suporte oferecidos para a realização deste e outros trabalhos.

À CAPES, CNPQ e FAPEMIG pelo apoio financeiro.

*“Seja a mudança que você quer ver no mundo.”*

*Mahatma Gandhi*

## RESUMO:

Catalisadores baseados em óxidos de ferro foram sintetizados por meio de modificações no processo sol-gel tradicional conhecido como método de Pechini com o objetivo de se utilizar compostos residuais e mais baratos como reagentes e para garantir alto nível de pureza para os materiais resultantes. Os materiais foram caracterizados por difratometria de raios X (o tratamento dos dados se deu por refinamento estrutural por método de Rietveld), por microscopia eletrônica de varredura com detector de energia dispersiva de raios X e espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier. Os catalisadores foram aplicados em reações de oxidação seletiva de alcoóis alifáticos em fase gasosa e o processo foi estudado por métodos quimiométricos incluindo planejamento fatorial completo tipo  $2^3$  e análise por superfície de resposta utilizando-se o modelo linear de interação. As variáveis definidas foram a razão entre ácido cítrico e glicerol na síntese dos catalisadores, a temperatura de aquecimento do forno durante o processo catalítico e o número de carbonos da cadeia alifática dos alcoóis, sendo testados etanol, propanol e butanol. Foram obtidas conversões significativas para todos os alcoóis utilizados sendo que, para o butanol, conversões significativas foram obtidas atingindo valores máximos de cerca e 80% na temperatura de 350°C e, para o etanol, conversões expressivas foram obtidas ao longo de toda a faixa de temperaturas verificada oscilando entre 49 e 66%. Ainda nesse âmbito, seletividades de 100% foram obtidas para a formação dos aldeídos correspondentes em todos os ensaios realizados.

Palavras-Chave: Processo Sol-Gel, Óxidos de Ferro, Catálise heterogênea, Conversão de alcoóis.

## **ABSTRACT:**

Iron oxides based catalysts were synthesized by a sol-gel process based on Pechini's method with some modifications to use cheaper and residual compounds as reagents and to obtain high pure materials. The oxides were characterized by X ray diffractometry (data treatment was made by Rietveld method refinement), scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectroscopy and Fourier transform infrared spectroscopy. The catalysts were applied in gas phase selective oxidation of aliphatic alcohols. The catalytic process was investigated by chemometrics through experimental full factorial design and response surface methodology using the linear interaction model. The defined variables were temperature, ratio between citric acid and glycerol during the synthesis of the catalysts and number of carbons in the alcohols aliphatic chains. Ethanol, propranol and butanol were selected as model compounds for the conversion reactions. Significant conversions were obtained with maximum values near to 80% to butanol at 350°C and expressive values to ethanol in all of the temperatures selected were verified (49% - 66%). Excellent selectivity of 100% for the corresponding aldehydes were achieved in all assays performed.

**Keywords:** Sol-Gel Process, Iron oxides, Heterogeneous catalysis, Alcohol conversion.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO:.....	7
2. OBJETIVOS: .....	8
3. REFERENCIAL TEÓRICO: .....	9
3.1 Catálise heterogênea.....	9
3.2 Catalisadores: .....	9
3.3 Óxidos Metálicos como Catalisadores: .....	12
3.4 Reações de Oxidação Seletivas de Alcoóis: .....	13
3.5 Óxidos de ferro em reações de conversão de alcoóis: .....	14
3.6 O método de Pechini para a síntese de catalisadores heterogêneos: .....	15
3.7 Modificações no método de Pechini tradicional: .....	16
4. SEÇÃO EXPERIMENTAL:.....	18
4.1 Síntese dos Catalisadores: .....	18
4.2 Caracterizações: .....	18
4.2.1 Difratomia de raios X: .....	18
4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e mapeamento dos elementos (EDS): .....	19
4.2.3 Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho: .....	19
4.3 Ensaio Catalítico: .....	19
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	21
5.1 Caracterizações: .....	21
5.1.1 Difratomia de Raios X: .....	21
5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Análise Elementar – EDS: .....	25
5.1.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier: 31	
5.2 Testes Catalíticos:.....	32
6. CONCLUSÕES:.....	42
REFERÊNCIAS.....	43

## 1. INTRODUÇÃO:

A conversão de alcoóis primários e secundários para seus respectivos compostos carbonílicos derivados apresenta grande demanda industrial em virtude tanto da sua ampla disponibilidade (muitas vezes gerados como resíduos em processos industriais) quanto da versátil aplicação dos produtos resultantes de sua oxidação (como aldeídos, cetonas e ésteres) utilizados como precursores ou intermediários na produção de compostos nas áreas de química fina e farmacêutica, como medicamentos, vitaminas e fragrâncias. (Elmaci et al., 2016; Tang et al., 2014; Rajabi et al. 2013; Xu et al. 2015)

Um grande número de trabalhos se dedica à otimização do processo de oxidação dos alcoóis em fase líquida em variados estudos que tratam da influência de solvente, temperatura, espécie oxidante, massa de catalisador, dentre outros. (Rajabi et al., 2013; Jagadeesh et al., 2013; Atashin et al., 2013; Panwar et al., 2016, Wang et al., 2016). No entanto, o prolongado tempo de reação (cerca de 12-24h) e a necessidade de etapas de separação dos produtos finais contam como agravantes do processo. Além disso, por mais que altas taxas de conversão sejam obtidas para alcoóis aromáticos como alcoóis benzílicos substituídos, a conversão de alcoóis alifáticos em meio líquido apresenta conversões consideravelmente baixas, geralmente abaixo de 15%. Assim, a catálise em fase gasosa, na qual o álcool é vaporizado e diluído em um gás de arraste de composição controlada se mostra mais adequada do ponto de vista de eficiência e rendimento. Embora as temperaturas requeridas para o processo sejam superiores às necessárias para fase líquida, o tempo consideravelmente reduzido para as reações (praticamente instantâneas), as altas conversões que podem ser obtidas mesmo para alcoóis de cadeia alifática e a não necessidade de solventes no processo contam como pontos extremamente favoráveis ao processo.

De um modo geral, a maioria dos catalisadores tradicionais utilizados em tais reações envolve metais nobres em sua constituição como ouro, rutênio e paládio (Xia et al., 2015; Wei et al., 2015; Wang et al. 2016). O alto valor de tais materiais e a relativa escassez de alguns deles faz com sejam cada vez mais buscados catalisadores alternativos que sejam constituídos de materiais mais abundantes e baratos e que sejam capazes de gerar conversões satisfatórias. É nesse contexto que catalisadores baseados em metais como cobalto e, sobretudo, ferro ganham cada vez mais importância (Jagadeesh et al., 2013; Atashin et al., 2013; Rajabi et al., 2013).

Os óxidos de ferro se mostram materiais cataliticamente ativos em várias áreas industriais importantes e sua versatilidade é quase tão grande quanto a vasta gama de técnicas de síntese para que tais compostos sejam obtidos (Cushing et al. 2004). Para a maioria delas, como coprecipitação e processos hidrotérmicos e métodos de refluxo, ocorre a geração de grandes quantidades de líquidos residuais em virtude de grandes volumes de solvente requeridos, o que, ambientalmente, se mostra extremamente inadequado. Dessa forma, métodos de síntese como os processos sol-gel seguidos por calcinação se mostram muito interessantes por produzirem materiais finais utilizando-se de volumes expressivamente menores de solvente ou mesmo descartando por completo a sua necessidade.

Ainda nesse aspecto, a utilização de sais precursores como cloretos, carbonatos e sulfatos leva a impurezas nos materiais finais e à necessidade de várias etapas de lavagem, o que gera ainda mais líquidos residuais. Mesmo a calcinação de precursores baseados em nitratos tem suas desvantagens uma vez que óxidos tóxicos e poluentes ( $\text{NO}_x$ ) são gerados durante sua decomposição térmica. Assim, sendo, o desenvolvimento de rota de síntese que diminuam a utilização de precursores que possam levar à impurezas e/ou geração de compostos nocivos é de grande importância para que se incorporem às indústrias processos cada vez mais ambientalmente adequados.

## **2. OBJETIVOS:**

Diante de todo o contexto já exposto o presente trabalho tem como objetivo geral desenvolver catalisadores baseados em óxidos de ferro que apresentem alto grau de pureza e o mínimo de compostos nocivos gerados durante o processo e avaliar sua atividade em reações de oxidação seletiva de alcoóis em fase gasosa.

De modo específico, buscou-se: (I) Sintetizar os compostos através de uma nova metodologia que surja de modificações implementadas na metodologia sol-gel já existente conhecida como método de Pechini. (II) caracterizar os materiais obtidos de modo a obter informações sobre o arranjo estrutural, constituição e proporção elementar e efetividade na remoção da matéria orgânica presente no precursor. (III) aplicar os catalisadores sintetizados e caracterizados em reações de conversão oxidativa de alcoóis em fase gasosa.

### 3. REFERENCIAL TEÓRICO:

#### 3.1 Catálise heterogênea

A catálise pode ser definida como um ramo da ciência físico-química que objetiva o estudo da otimização da velocidade e demanda energética dos processos reacionais visando maior viabilidade econômica e praticidade através de condições reacionais mais brandas, menor tempo de produção e maior seletividade de uma série de produtos de grande valor agregado e interesse à sociedade humana atuando em todos os segmentos industriais como o setor petroquímico e farmacêutico (Schlogl, 2015)

Uma noção clara da importância dos processos catalíticos industriais para a economia mundial se forma a partir do conhecimento de alguns dados como o fato de mais de 90% dos produtos químicos, produzidos globalmente a cada ano, serem obtidos por processos envolvendo catalisadores (Heveling, 2012; Li e Shen, 2014).

O efeito catalítico acima citado é obtido mediante a utilização dos chamados catalisadores, definidos classicamente por Ostwald, como materiais capazes de aumentar a velocidade do processo reacional sem que o equilíbrio termodinâmico entre reagentes e produtos seja alterado (Deutschmann *et al.*, 2011).

#### 3.2 Catalisadores:

De modo mais detalhado, catalisadores podem ser entendidos como substâncias que, ao interagirem com as moléculas de reagentes criem um mecanismo reacional alternativo com energia de ativação inferior à energia da mesma reação não catalisada de modo a aumentar a velocidade do processo sem que seja alterado o equilíbrio termodinâmico entre produtos e reagentes e sem que o catalisador seja, ele próprio, consumido durante o processo reacional (Atkins, De Paula, 2006; Schlogl, 2015). Vale ressaltar que, se mais de um produto é gerado em uma certa reação, o catalisador pode alterar a distribuição desses compostos em relação à proporção estequiométrica não catalisada favorecendo a formação majoritária do produto de maior interesse apresentando aumento na seletividade da reação para tal composto

(Deutschmann *et al.*, 2011). Além disso, por não ser consumido no processo, é possível que grandes quantidades de reagente sejam convertidas por pequenas quantidades de catalisador. (Schlogl, 2015)

Os catalisadores heterogêneos podem ser definidos como compostos em estado físico diferente do que se encontra os reagentes e, justamente por essa característica, há uma vantagem inerente de recuperação facilitada de modo que possam, inclusive, ser reutilizados em ciclos catalíticos posteriores.

Segundo Li e Shen (2014), os catalisadores heterogêneos são o principal recurso tecnológico nas áreas ambiental e de geração de energia envolvendo desde a obtenção de combustíveis e biocombustíveis até seu uso nos processos de descontaminação de efluentes e degradação de poluentes persistentes de um modo geral.

Na sua essência, a catálise heterogênea está relacionada a reações químicas ocorrentes com reagentes em estados fluidos (líquido ou gás) sobre a superfície de um catalisador sólido num processo que segue uma série de etapas iniciando-se com a difusão dos reagentes até a superfície sólida seguida pela adsorção física (fixação desses compostos à superfície do catalisador por meio de interações intermoleculares), geração de intermediários através de ligações químicas entre reagentes e grupos superficiais do catalisador (adsorção química), transformação e mudança das ligações originais e, por fim, a saída das moléculas de produtos da superfície do catalisador voltando ao meio por difusão (dessorção) (Atkins, De Paula, 2006; Li e Shen, 2014).

As dificuldades advindas dos processos difusionais, no entanto, levam a conversões menores dos catalisadores heterogêneos em relação aos homogêneos, muito embora a possibilidade de reuso e maior seletividade dos primeiros seja outro fator a pesar pela escolha dessa classe de materiais.

Para reações em meio líquido ou gasoso, por exemplo, podem ser citados com destaque catalisadores baseados em metais de transição na sua forma metálica, óxidos, sulfetos e carbetos que podem exibir propriedades eletrônicas, ácidas e básicas significativas. (Somorjai, 1996)

A atuação no aumento das velocidades das reações termodinamicamente favoráveis relacionada ao uso de catalisadores heterogêneos ocasiona-se em virtude da química específica envolvendo a superfície de tais materiais.

A superfície de sólidos em geral, apresenta-se altamente heterogênea com distribuição não uniforme de átomos e/ou grupos funcionais além da ocorrência de uma série de defeitos estruturais ao longo dos planos externos (Atkins, De Paula, 2006).

Segundo Somorjai, (1996) ocorre nos materiais sólidos um grau variável de heterogeneidade na energia dos estados eletrônicos na superfície. Essa não uniformidade de energia é advinda de grupamentos e átomos apresentando números de coordenação e valências distintas com capacidade de doar e/ou aceitar elétrons de modo a formar ou quebrar ligações químicas.

Uma vez que tais grupamentos ou átomos estão distribuídos de forma desigual na superfície do catalisador, o processo catalítico de reagentes gasosos, líquidos ou solvatados por catalisadores heterogêneos prevê a interação das moléculas de reagentes com pontos específicos da superfície do sólido que apresentem atividade catalítica para a reação desejada. Tais espaços que concentrem esses grupamentos ou átomos ativos para a reação em questão são denominados sítios ativos de reação e a diferença nos números de coordenação dos átomos e grupamentos superficiais levará a diferenças na reatividade e atividade desses sítios reacionais.

É importante destacar que, como o ambiente ao redor de cada sítio será diferente, mesmo sítios ativos formados pelo mesmo grupamento e com mesmo número de coordenação podem apresentar forças distintas em virtude das interações eletrostáticas dos mesmos com sítios vizinhos distintos, defeitos e vacâncias (Atkins, De Paula, 2006).

Metais, cátions metálicos, ânions, grupamentos ácidos de Lewis e Bronsted, bem como os básicos, complexos, organometálicos, enzimas imobilizadas e grupamentos funcionais orgânicos de um modo geral são alguns exemplos que constituem o conjunto dos possíveis grupos ativos observados, em geral, fornecendo possibilidades de complexação com as moléculas de reagentes.

A superfície de um material sólido pode, ainda, ser representada por planos chamados terraços contendo degraus, quinas, saliências, torções e vacâncias, além dos sítios ativos com diferentes números de coordenação já citados.

O mecanismo de interação entre os sítios ativos e reagentes foi descrito pelo químico Francês Paul Sabatier (1854-1941) no conceito conhecido como Princípio de Sabatier segundo o qual, no processo catalítico, a ligação entre a molécula de reagente e um sítio ativo na superfície do catalisador leva à formação de um composto intermediário que deve apresentar uma estabilidade média, de modo que seja intensa o suficiente para ser formado em

grandes quantidades mas que ainda conserve certa instabilidade que permita que ele seja convertido nos produtos da reação de interesse deixando a superfície do catalisador (Deutschmann *et al.*, 2011).

### 3.3 Óxidos Metálicos como Catalisadores:

De todas as classes de materiais já citados, os óxidos, especialmente os de metais de transição, apresentam-se como um grupo de materiais cataliticamente ativos muito vasto e de grande importância também por sua ampla disponibilidade e propriedades específicas determinadas por sua composição e estrutura, força iônica das ligações, coordenação e estado de oxidação dos átomos superficiais e grupamentos hidroxila bem como grupos carbonila expostos nas terminações de cada face cristalográfica (Deutschmann *et al.*, 2011).

Óxidos metálicos contém cátions metálicos e ânions de oxigênio ligados ionicamente entre si por forte atração eletrostática gerando uma rede estruturada. A ampla variação nos números de oxidação dos cátions metálicos e o arranjo flexível que os ânions de oxigênio têm capacidade de gerar conferem aos óxidos formados estruturas geométricas cristalinas variadas e bem versáteis como espinélio, córidon, rutila, perovskita, wurtizita entre outros. Pode-se, também, definir tais estruturas como arranjos empacotados de ânions de oxigênio com cátions metálicos ocupando sítios octaédricos e/ou tetraédricos nos interstícios da rede cristalina. (Fernández-García e Rodriguez, 2009; Li e Shen, 2014)

Em virtude das diferenças nas estruturas eletrônicas apresentadas por esses materiais, os óxidos podem apresentar caráter, isolante ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ), semicondutor ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{ZnO}$ ), condutor ( $\text{TiO}$ ,  $\text{NbO}$ ) ou mesmo supercondutor ( $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ) e supercondutor a altas temperaturas ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ) (Fernández-García e Rodriguez, 2009).

De acordo com a natureza química dos cátions metálicos e com a mobilidade dos íons de oxigênio nas estruturas cristalinas, os óxidos metálicos podem apresentar propriedades de oxirredução ou ácido-base.

As propriedades que fazem dos óxidos de metais de transição materiais ativos para reações de oxirredução vêm dos cátions metálicos com vários estados de oxidação possíveis e também da mobilidade dos ânions de oxigênio na estrutura que podem ser, inclusive, transferidos a outros compostos durante o curso da reação sendo regenerados na sequência, em geral, por oxigênio molecular.

### 3.4 Reações de Oxidação Seletivas de Alcoóis:

A classe das reações de oxidação seletiva ou parciais de diversos compostos evidencia-se como uma das mais fundamentais e de maior importância nos processos industriais da atualidade.

Em específico, a conversão de alcoóis primários e secundários para seus respectivos compostos carbonílicos derivados apresenta grande demanda em virtude tanto da sua ampla disponibilidade (muitas vezes gerados como resíduos em processos industriais) quanto da versátil aplicação dos produtos resultantes de sua oxidação, como aldeídos, cetonas e ésteres, utilizados como precursores ou intermediários na produção de compostos nas áreas de química fina e farmacêutica, como medicamentos, vitaminas e fragrâncias. (Elmaci et al., 2016; Tang et al., 2014; Rajabi et al. 2013; Xu et al. 2015)

Tradicionalmente, as reações de oxidações seletivas de alcoóis ocorrem por meio de processos catalisados por compostos envolvendo metais nobres que apresentam, de forma inerente, alto custo e baixa disponibilidade quando comparados a uma série de outros metais. Mallat e Baiker (2004) em uma revisão sobre oxidação aeróbica seletiva de alcoóis, reuniram os principais catalisadores utilizados até então em maior escala em tal área e grande ênfase foi conferida a materiais a base de ouro, paládio e rutênio suportados, além de uma série de complexos e compostos organometálicos envolvendo tais elementos.

Atualmente, ainda é muito grande o número de trabalhos empregando tais materiais dada sua grande taxa de conversão e seletividades altas em condições reacionais consideradas brandas. Wei et al. 2015, por exemplo, utilizaram nanopartículas de ouro suportadas em vários óxidos para oxidação de álcool benzílico, Wang et al. 2016, em uma linha similar, desenvolveram um catalisador baseado em nanopartículas de ouro suportadas em zircônia para conversão de octanol em octanoato de octila em fase líquida. Xia et al. 2015, utilizaram um complexo baseado em paládio para esterificação cruzada de álcool benzílico apresentando diferentes substituintes.

Paralela a utilização de metais nobres, o emprego de catalisadores baseados em cromo (VI) e manganês (VII) que apresentam custo ainda elevado e além disso se mostram tóxicos gerando grandes quantidades de resíduos ricos em metais pesados é muito aplicada. (Rajabi et al., 2013).

Diante desse cenário, a busca por desenvolvimento de materiais mais baratos e abundantes, que não apresentem toxicidade elevada e cuja atividade catalítica se mostre considerável é crescente e cada vez mais valorizada.

Uma série de trabalhos envolvendo a utilização de óxidos e complexos de ferro e também de cobalto como os realizados por Shi et al., 2007; Garade et al., 2009; Jagadeesh et al. 2013; Rajabi et al., 2013 e Atashi e Malakooti, 2013; vêm recebendo destaque nos últimos anos

### **3.5 Óxidos de ferro em reações de conversão de alcoóis:**

Em se tratando de materiais alternativos empregados como catalisadores nas reações de oxidação seletivas de alcoóis, óxidos de ferro, particularmente, constituem materiais notórios por se apresentarem como catalisadores ambientalmente apropriados devido a sua baixa toxicidade, abundância e possibilidade de utilização de condições reacionais brandas gerando conversões consideráveis.

Rajabi et al. 2013; Atashin e Malakooti, 2013; Masoudian et al., 2011; utilizaram óxidos de ferro suportados em sílica, por diferentes métodos de síntese, para oxidação de álcool benzílico e alcoóis alifáticos.

Shi et al., 2008; Garade et al., 2009; Kamonsatikul et al., 2012 utilizaram óxidos de ferro puros nas fases hematita e maghemita para o mesmo fim.

Óxidos de ferro são compostos comuns e muito abundantes na natureza sendo facilmente sintetizados. Eles estão presentes em praticamente todas as diferentes esferas do sistema terrestre como litosfera, pedosfera, hidrosfera e atmosfera participando de relações importantes em cada uma delas. Dada sua grande disponibilidade, não há problemas em sua síntese em larga escala (Wu, 2016).

Além disso, apresentam baixa solubilidade em água, são biodegradáveis e têm inerente caráter ambientalmente benigno e grande estabilidade térmica viabilizando seu emprego em aplicações práticas como armazenamento magnético, liberação controlada de fármacos dada sua baixa toxicidade e, principalmente, como catalisadores heterogêneos (Kharisov *et al.*, 2012; Li e Shen, 2014).

Na maior parte dos compostos, o ferro se apresenta em estado de oxidação trivalente, fato potencializado pela alta tendência a oxidação de íons de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  na presença de oxigênio.

Em termos cristalográficos, óxidos de ferro consistem em empacotamentos de ânions  $\text{O}^{2-}$ , geralmente em arranjos hexagonais ou cúbicos, cujos interstícios sejam preenchidos parcialmente por íons divalentes e trivalentes de ferro predominantemente em coordenação octaédrica,  $\text{Fe}(\text{O ou OH})_6$  e podendo ocorrer, embora com menor frequência, em coordenação tetraédrica  $\text{Fe}(\text{O ou OH})_4$ . Vale ressaltar que pequenas quantidades de outros íons como cloretos, sulfatos e carbonatos podem, também, estar presentes na estrutura (Cornell e Schwertmann, 2003).

Óxidos de ferro geralmente existem como cristais de pequenas dimensões encontrados com relativa facilidade em partículas com dimensões nanométricas, o que gera grande área superficial visto que uma porção significativa dos átomos estará localizada na superfície do material em comparação aos localizados no interior da rede estrutural.

As reações ocorrentes na interface óxido de ferro–solução influenciam a cristalização, estabilidade, reologia e interações com espécies diversas.

Na estrutura desses óxidos, os átomos superficiais de ferro apresentam coordenação insaturada apresentando orbitais atômicos não ocupados que atuam como sítios ácidos de Lewis. Moléculas de água, em estado líquido ou presentes na atmosfera, podem ser adsorvidas nesses sítios ácidos e se dissociar resultando em uma superfície de óxido coberta por grupamentos hidroxílicos coordenados aos átomos metálicos. Outras moléculas de água podem interagir, por ligações de hidrogênio com os grupamentos hidroxila coordenados gerando uma camada de hidratação em torno da superfície sólida.

O aquecimento a altas temperaturas pode remover os grupamentos hidroxila que se condensam como vapor d'água e se desolvem deixando a estrutura com grupamentos oxo (Cornel e Schwertmann, 2003).

### **3.6 O método de Pechini para a síntese de catalisadores heterogêneos:**

Catalisadores existem em várias formas e sua síntese envolve diferentes protocolos constituídos por uma série de vários processos complexos. Como consequência, mesmo

pequenas alterações na rota sintética podem resultar em mudanças drásticas nas propriedades finais dos catalisadores (Cushing *et al.* 2004)

Os métodos de síntese para óxidos são muito variados podendo ser citados a coprecipitação clássica dos sais contendo os metais em meio básico, os processos de síntese por combustão, pirólise, síntese eletroquímica, síntese em microemulsões, também denominado síntese em nanoreatores, métodos solvotérmicos e hidrotérmicos, utilização de surfactantes e agentes diretores e processos sol-gel (McFarland e Metiu, 2013; Cushing *et al.*, 2004).

De todos os métodos acima citados, o processo sol-gel conhecido como Método de Pechini mostra-se muito interessante. Nesse processo, um complexo é formado entre um cátion metálico e um agente quelante que mantenha grupos carboxilatos adicionais livres (normalmente ácido cítrico). A partir de então introduz-se um poliálcool que, mediante aquecimento, esterifica-se com os grupos carboxilatos do agente quelante gerando uma rede polimérica na qual os cátions metálicos são mantidos em posições fixas e distribuídas de forma muito homogênea ao longo da estrutura. Macroscopicamente, a rede se mostra como uma resina polimérica sólida homogênea. O tratamento térmico de tal rede polimérica leva à oxidação da porção orgânica gerando óxidos metálicos. (Shi *et al.* 2009)

Dentre as vantagens inerentes que esse método possui, destaca-se o baixo custo e praticidade operacional, reagentes de baixa toxicidade, a geração de um óxido final de fase muito pura (com uma porcentagem bem baixa de outras fases), bem homogênea e de alta pureza (Shaker *et al.*, 2013; Shi *et al.*, 2009; Tao *et al.*, 2013).

### **3.7 Modificações no método de Pechini tradicional:**

Os métodos de síntese, de um modo geral, utilizam-se de sais precursores e demais compostos reagentes por vezes de alto custo e, em alguns casos, escassos. Além disso, de um modo geral, como pode ser verificado em Cornell e Schwertmann (2003), a utilização de sais inorgânicos como cloretos e sulfatos em métodos de síntese diversos, incluindo métodos onde haja calcinação das amostras, leva a necessidade de exaustivas etapas de lavagem e purificação para retirada das impurezas presentes no óxido final gerado. Muitas vezes, inclusive, grandes volumes de água ou solventes orgânicos se mostram necessários para que se obtenha um material menos impuro ao fim do processo, algo que se mostra contrário aos princípios que regem o manejo de processos ambientalmente corretos na atualidade.

É bem verdade que a utilização de nitratos em métodos nos quais o material seja tratado termicamente dispensa o procedimento de lavagem visto que a decomposição térmica do nitrato de ferro ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ), por exemplo, se completa por volta de cerca de  $150^\circ\text{C}$  conforme estudo realizado por Yuvaraj et al. (2003). No entanto, a liberação de gases como tóxicos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) durante essa etapa traz consigo um agravante a ser considerado e que, caso possível, deva ser eliminado.

Diante disso e uma vez que o método de Pechini se vale da fase inicial de complexação entre cátion metálico e um agente quelante, torna-se muito interessante a possibilidade de utilização de metais em sua forma reduzida como precursores diretos para a síntese do complexo uma vez que, para a maioria dos metais de transição, ambientes ácidos levam a oxidação da espécie para seu respectivo cátion com a liberação de gás hidrogênio em uma reação de oxirredução (Lee, 1999). Assim, a introdução de quantidade estequiométrica de ácido cítrico e ferro metálico em meio aquoso leva, após à reação de oxirredução, à formação de um complexo entre o ânion citrato e os cátions metálicos de ferro presentes em uma solução que não apresenta ânions inorgânicos como cloretos, sulfatos, carbonatos, nitratos, entre outros que se encaixa muito bem nos pilares de sustentabilidade norteadores da chamada “química verde”.

Ainda sobre o método de Pechini, é possível que o etilenoglicol seja substituído por um poliálcool distinto, já que a mesma reação de esterificação ocorrerá entre esse novo composto e os carboxilatos livres do complexo entre ferro e citrato. Nesse sentido, foi escolhido como poliálcool o glicerol.

Na atualidade ocorre desenvolvimento e demanda crescente dos biocombustíveis, como o biodiesel, em virtude dos problemas ambientais relacionados ao emprego dos combustíveis fósseis como fonte principal de energia e que causam consideráveis contribuições à potencialização dos efeitos do aquecimento global. O biodiesel, especificamente, é comumente produzido por transesterificação de triglicerídeos como óleos vegetais e gorduras animais com metanol, reação, na qual, há a produção de glicerol como subproduto em quantidades superiores à atual demanda industrial desse composto, o que, inevitavelmente, acarreta em geração de expressivas quantidades de glicerol residual. Desse modo, formas de utilização de glicerol em processos industriais diversos são cada vez mais buscadas (Konaka et al., 2013).

## **4. SEÇÃO EXPERIMENTAL:**

### **4.1 Síntese dos Catalisadores:**

Os materiais foram sintetizados por método sol-gel baseado no método de Pechini. Para tal, 1,5g de ferro metálico e 5,16g de ácido cítrico (razão molar 1:1) foram dissolvidos em 40mL de água deionizada e colocados em agitação por 24h. Após esse tempo, uma solução de coloração marrom escura indicativa da presença de um complexo entre os cátions de ferro e ácido cítrico foi obtida e filtrada de modo a garantir que qualquer particulado ou ferro metálico residual fossem retidos no filtro.

À solução filtrada, foi então adicionado glicerol de forma que a razão ácido cítrico/glicerol fosse 3:1 (proporção estequiométrica) para a síntese do primeiro material (chamado de material 1) e 2:1 (excesso de glicerol) para a síntese do segundo material (chamado de material 2).

A solução foi então aquecida a 100°C para causar evaporação da água levando à formação de um gel viscoso e, em seguida, a temperatura foi aumentada para 130°C e bolhas foram observadas, constituídas da água liberada durante a reação de esterificação para gerar a rede polimérica. O aquecimento foi mantido até que não se pudesse mais observar a formação de bolhas e o gel obtido, mais escuro e viscoso que o anterior, foi calcinado em forno sob atmosfera oxidante de ar sintético por duas horas a 300°C.

Após o término dessa etapa, o filme de óxido obtido foi macerado e passado por uma peneira de granulometria correspondente a 200 mesh com o objetivo de garantir maior homogeneidade para o tamanho de grãos.

### **4.2 Caracterizações:**

#### **4.2.1 Difratometria de raios X:**

Os catalisadores foram caracterizados por DRX, utilizando-se um difratômetro de Raios-X- Bruker DaVinci D8 Advance, munido de tubo de cobre e monocromador de grafite.

As análises foram obtidas à temperatura ambiente, utilizando radiação  $K\alpha$  do Cu ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ), corrente de 30 mA e tensão de 45 kV. A velocidade de varredura utilizada foi de  $1^\circ \text{ min}^{-1}$ , usando a contagem de tempo de cinco segundos por incremento e empregando-se uma variação angular de  $10^\circ$  a  $80^\circ$ .

Os refinamentos dos difratogramas foram realizados utilizando-se o software Topas Academic (Bruker).

#### **4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e mapeamento dos elementos (EDS):**

A distribuição e quantificação dos elementos químicos presentes nos materiais foram analisados por microscopia eletrônica de varredura em um microscópio eletrônico LEO EVO 40XVP, utilizando-se uma tensão de 15 kV. As amostras foram colocadas sobre a superfície do suporte de alumínio sob uma fita de carbono dupla face. A análise de espectrometria por energia dispersiva de raios-X se deu por um equipamento Quantax 70/Bruker.

#### **4.2.3 Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho:**

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um equipamento de reflectância total atenuada(ATR), Piker Technologies modelo GladiATR, com faixa espectral de  $400$  a  $4000 \text{ cm}^{-1}$  e resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . As amostras, em forma de pó foram submetidas sem nenhum pré-tratamento às análises.

#### **4.3 Ensaios Catalíticos:**

Os ensaios foram realizados em um reator tubular de quartzo aquecido por forno utilizando-se válvulas controladoras de fluxo contínuo para garantir a vaporização do álcool e sua mistura com o gás de arraste (He) nas proporções desejadas. Detalhadamente, 30mg de catalisador foram pesados e colocados no centro do tubo de quartzo envoltos, pelas duas pontas, por barreiras formadas por lã de quartzo de modo a evitar o arraste do material ao longo do tubo em virtude do fluxo de gás. Para os testes de conversão, o álcool foi injetado no sistema reacional por um fluxo de  $1 \text{ \mu L/min}$  enquanto o gás hélio de arraste foi introduzido

em um fluxo de 10mL/min e, durante esse processo, ocorreu a vaporização do alcole sua mistura ao hélio. A mistura gasosa então, passou pelo tubo de quartzo contendo o catalisador aquecido a temperaturas definidas (200°, 275° e 350°C) conforme o planejamento fatorial quimiométrico detalhado a frente. As análises de conversão e seletividade foram realizadas em um cromatógrafo gasoso com detector de massas Shimadzu modelo GCMS-QP2010 Plus para identificação dos compostos e em cromatógrafo gasoso com detector por ionização em chama Shimadzu modelo GC-2010 para quantificação do álcool residual e produtos formados.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterizações:

#### 5.1.1 Difratomia de Raios X:

Com o objetivo de se obter informações com alto grau de exatidão sobre a estrutura cristalina dos materiais sintetizados, foi realizada a análise quantitativa de fases dos mesmos através do tratamento teórico por refinamento dos difratogramas obtidos utilizando o método de Rietveld.

Segundo Araújo et al. (2007), o objetivo principal do Método de Rietveld é o refinamento de estruturas cristalinas com os dados da difração de pó por meio de modelos teóricos usando o método dos mínimos quadrados.

Em termos bem simplificados e gerais, é possível se calcular a intensidade teórica esperada em cada ponto do difratograma conhecendo-se a constituição mais provável da amostra a ser analisada e certos parâmetros instrumentais por meio da equação 5.1 dada abaixo:

$$Y_{ci} = \varphi_{RSi} S J_h L p_h \{F_h\}^2 G_{hi} a_{hi} P_h + y_{bi} \quad (5.1)$$

Na qual  $\varphi_{RSi}$  é a correção da rugosidade superficial no ponto  $i$ ,  $S$  é o fator de escala,  $J_h$  é a multiplicidade da reflexão  $h$ ,  $L p_h$  é o fator de Lorentz e de polarização,  $F_h$  é o fator de estrutura,  $G_{hi}$  e  $a_{hi}$  são respectivamente os valores da função de perfil e da função de assimetria no  $i_o$  ponto,  $P_h$  é a função para corrigir a orientação preferencial, e  $y_{bi}$  é a intensidade da radiação de fundo no  $i_o$  ponto.

Após o cálculo, a intensidade teórica calculada é comparada à intensidade experimental observada em cada um dos pontos do difratograma.

De acordo com Paiva-Santos (2001), como alterações nos parâmetros presentes na equação acima podem causar modificações na forma e intensidade dos picos, o método de Rietveld se utiliza da variação planejada e controlada desses parâmetros de forma que a soma do quadrado da diferença entre a intensidade observada e calculada atinja um valor mínimo, o

que é matematicamente expresso pela chamada função de minimização evidenciada na equação (5.2) abaixo:

$$M = \sum_j w_j (y_{oi} - y_i)^2 \quad (5.2)$$

O refinamento se finaliza (converge) quando a variação nos parâmetros faz com que a função de minimização atinja seu valor mínimo possível, ou seja, quando o ajuste entre a intensidade observada e calculada em cada ponto do difratograma não possa mais ser melhorado (Paiva-Santos, 2001).

A qualidade do refinamento pode ser acompanhada pelo chamado índice S, mais popularmente conhecido como “goodness of fit”, calculado através da razão entre o chamado índice de discrepância (Rwp) e o índice estatisticamente esperado para a discrepância Rexp, conforme mostrado na equação (5.3) abaixo:

$$S = \frac{Rwp}{Rexp} \quad (5.3)$$

Rwp é obtido pela equação (5.4) a seguir:

$$Rw = \sqrt{\left\{ \frac{\sum w_i (y_i^{exp} - y_i^{cal})^2}{\sum w_i (y_i^{exp})^2} \right\}} \quad (5.4)$$

sendo  $w_i = (\text{variancia } y_{exp})^{-1}$ .

Vale ressaltar que o numerador da equação para o cálculo de Rwp é a própria função de minimização mencionada anteriormente.

E Rexp dado pela equação (5.5) abaixo:

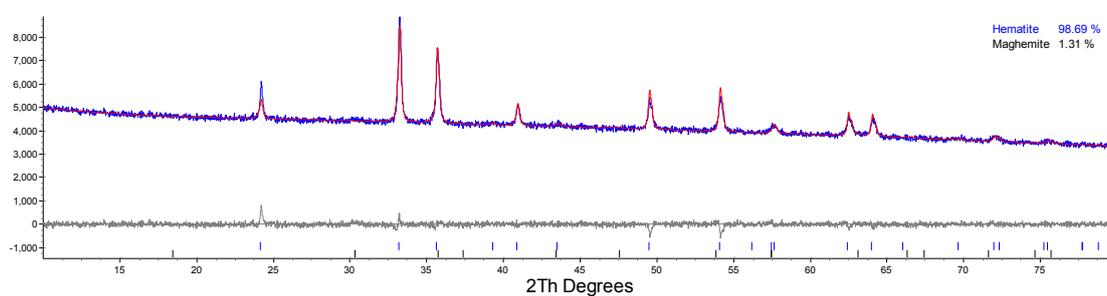
$$R_{exp} = \sqrt{\frac{(N-P)}{\sum w_i (y_i^{exp})^2}} \quad (5.5)$$

Sendo N o número de pontos efetivamente utilizados no refinamento e P o número de parâmetros refinados.

Quanto mais próximo de 1 for o valor de S, maior o ajuste entre as intensidades observadas e as calculadas e, portanto, melhor o refinamento realizado.

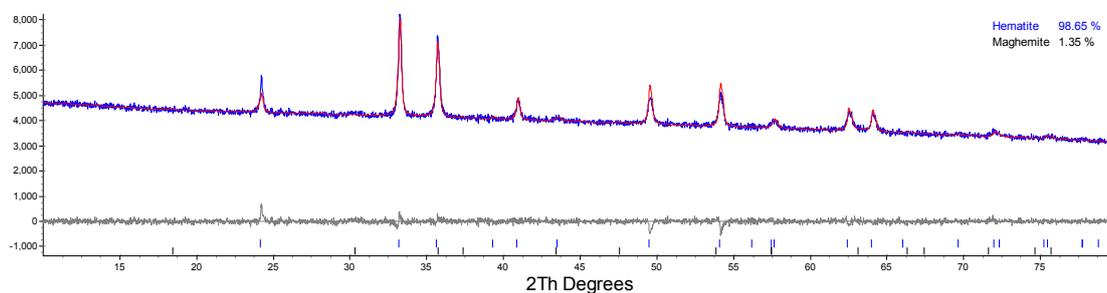
Os resultados dos difratogramas refinados para ambos os materiais sintetizados encontram-se nas figuras 5.1 e 5.2 abaixo:

Figura 5.1: Difratograma do material 1 tratado pelo método de Rietveld



Legenda: O traço azul se refere às intensidades experimentais obtidas pela análise de raios X, enquanto o traço vermelho se refere ao difratograma teórico ajustado ao experimental obtido pelas intensidades calculadas pelo método. A diferença de ajuste é mostrada no traço cinza.

Figura 5.2: Difratoograma do material 2 tratado pelo método de Rietveld



Legenda: O traço azul se refere às intensidades experimentais obtidas pela análise de raios X, enquanto o traço vermelho se refere ao difratograma teórico ajustado ao experimental obtido pelas intensidades calculadas pelo método. A diferença de ajuste é mostrada no traço cinza.

Os valores do índice S obtidos para os materiais 1 e 2 foram, respectivamente, 1,20024 e 1,2282 evidenciando que o ajuste entre os valores observados experimentalmente e os teóricos calculados foi satisfatório.

Através da análise quantitativa de fases foi possível observar que os materiais apresentaram alto grau de similaridade o que levou a inferir que a quantidade de glicerol utilizada na síntese dos catalisadores não ocasionou alterações relevantes, ao menos quanto à composição cristalina de tais compostos. A hematita se revelou a estrutura dominante em ambos os materiais representando 98,69% da constituição o material 1 e 98,65% do material 2. Além disso, em ambos os catalisadores encontrou-se uma porcentagem baixa de maghemita.

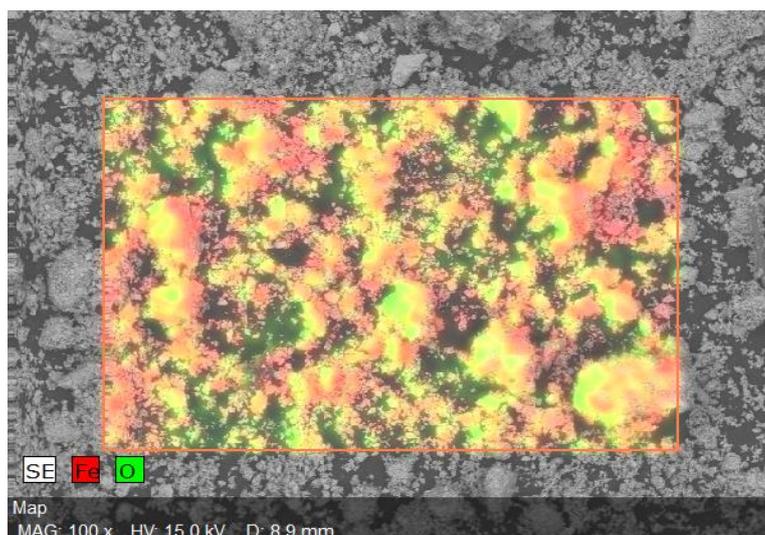
É bem consolidado que métodos que envolvam a calcinação de materiais precursores constituídos de complexos de ferro a temperaturas próximas de 300°C leva à formação da fase maghemita, algo detalhadamente descrito e comprovado nos trabalhos de Hyeon et al. (2001) e Zhang et al. (2008) que, inclusive, enfatizam que óxidos de ferro obtidos de precursores envolvendo estruturas orgânicas complexadas ao metal em questão sempre se cristalizam como maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) em temperaturas relativamente baixas e que a conversão para hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ocorre entre 350-600°C, podendo essa faixa ser ampliada para temperaturas inferiores dependendo da densidade de defeitos estruturais, cristalinidade, tamanho de partícula, área superficial e método de preparo.

Dessa forma, considerando os trabalhos prévios citados e baseando-se nas evidências experimentais decorrentes da análise dos difratogramas de raios X refinados, acredita-se que o mecanismo de formação do óxido de ferro no presente estudo, se deu, inicialmente, pela conversão da rede polimérica contendo os cátions de ferro em maghemita em temperaturas inferiores a 300°C e que, devido às condições de síntese e de estrutura do material formado, a elevação da temperatura até esse valor máximo foi suficiente para a conversão para a fase hematita de modo quase completo durante as duas horas de tratamento térmico em atmosfera oxidante, restando apenas uma pequena porcentagem residual de maghemita dispersa sobre a estrutura, responsável pelo caráter magnético dos materiais.

### 5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Análise Elementar – EDS:

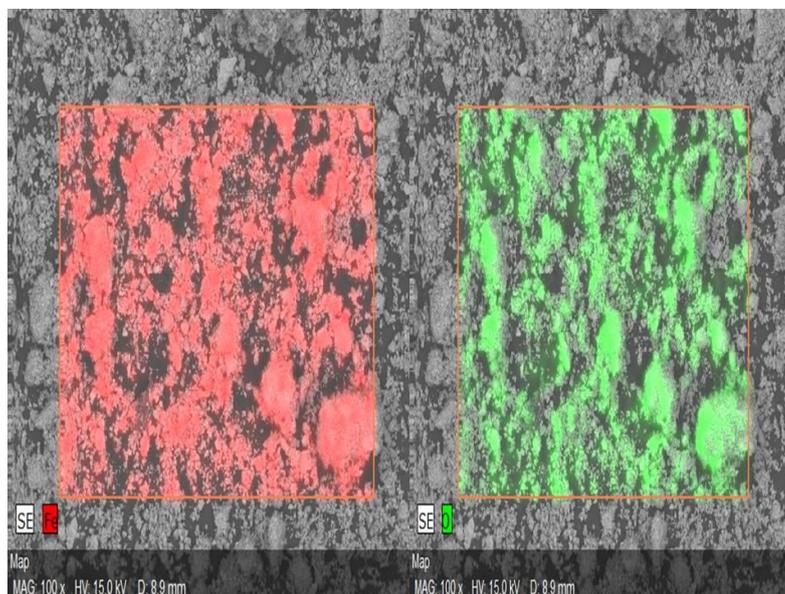
Os materiais foram submetidos à análise de microscopia eletrônica de varredura e análise elementar – EDS com o objetivo de se obter informações acerca da constituição elementar dos óxidos e sua dispersão. As micrografias para o material 1 são mostradas nas figuras 5.3 e 5.4 e para o material 2 são mostradas nas figuras 5.5 e 5.6 abaixo:

Figura 5.3: Micrografia da amostra do material 1 com mapeamento de todos os elementos identificados



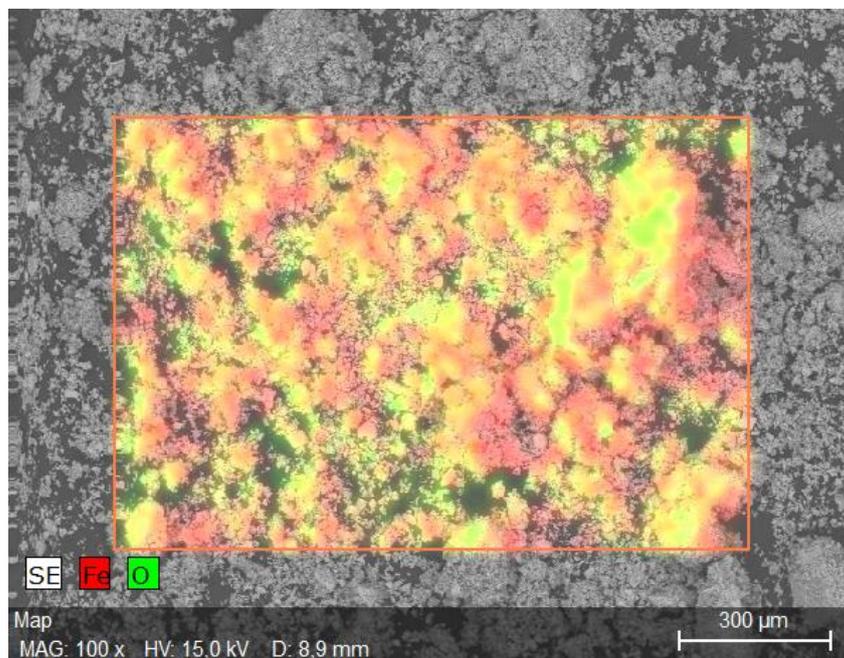
Legenda: Nessa imagem, os átomos de ferro são mostrados em vermelho enquanto os átomos de oxigênio são evidenciados em verde.

Figura 5.4: Micrografias de mapeamento individual do elemento ferro elemento oxigênio presentes na amostra de material 1



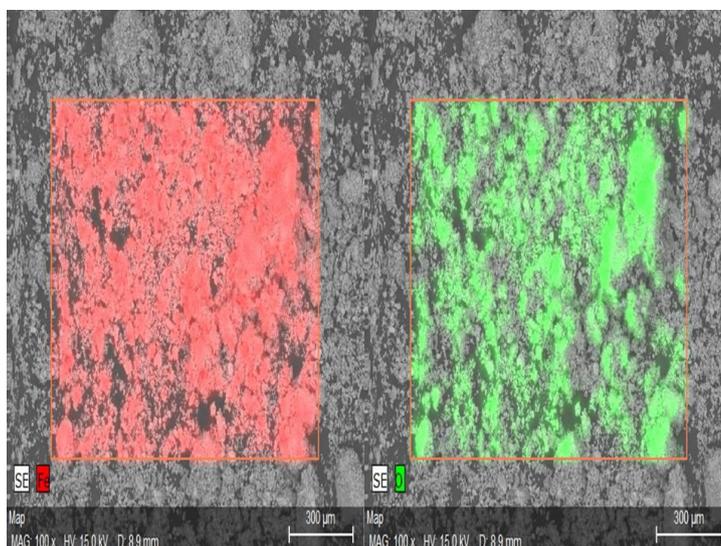
Legenda: Os átomos de ferro são mostrados em vermelho enquanto os átomos de oxigênio são evidenciados em verde.

Figura 5.5: Micrografia da amostra do material 2 com mapeamento de todos os elementos identificados



Legenda: Nessa imagem, os átomos de ferro são mostrados em vermelho enquanto os átomos de oxigênio são evidenciados em verde.

Figura 5.6: Micrografias de mapeamento individual do elemento ferro elemento oxigênio presentes na amostra de material 2



Legenda: Os átomos de ferro são mostrados em vermelho enquanto os átomos de oxigênio são evidenciados em verde.

Dentre as conclusões possíveis da análise elementar, a mais importante se relaciona ao alto grau de pureza esperado pelo método de síntese e confirmado pelas análises elementares que só apresentaram ferro e oxigênio como constituintes dos óxidos formados sem a presença de contaminantes ou impurezas como cloretos, sulfatos, carbonatos, entre outros. Dessa forma e conforme tratado no referencial teórico deste trabalho, as etapas de purificação e lavagem empregando água ou outros solventes não se fazem necessárias o que, do ponto de vista ambiental se mostra consideravelmente promissor. Além disso, uma melhor avaliação pode ser realizada da atividade catalítica uma vez que a ausência de impurezas descarta a possibilidade de atividade catalítica por espécies estranhas ao constituinte principal do material, no caso, o óxido de ferro.

A análise da micrografia permite também afirmar que o material em análise apresenta boa dispersão não estando organizado em aglomerados de grande porte.

A análise elementar permitiu, ainda, obter informações a respeito da proporção entre ferro e oxigênio presentes na estrutura através de composição percentual em mol. Os resultados se encontram evidenciados na tabela 5.1 a seguir:

Tabela 5.1: Constituição elementar percentual para os materiais 1 e 2 quantificada por EDS

<b>Material:</b>	<b>% mol Fe</b>	<b>% mol O</b>
<b>1</b>	45.62	54.38
<b>2</b>	42.89	57.11

Tanto hematita como maghemita apresentam mesma fórmula de célula unitária, ou seja, as proporções molares entre ferro e oxigênio são as mesmas sendo as diferenças entre essas fases explicadas apenas pelo diferente empacotamento entre os átomos. Dessa forma, como ambos os materiais sintetizados apresentam apenas essas duas fases como porções cristalinas é possível estipular que, para um cristal ideal, haveria, portanto, 1,5 átomos de oxigênio para cada átomo de ferro.

No entanto, o cálculo das proporções entre oxigênio e ferro para cada catalisador mostrados na tabela 5.2 abaixo para leva a um valor um pouco menor que o esperado para os cristais perfeitos.

Tabela 5.2: Razão molar entre ferro e oxigênio esperada para o cristal teórico e razões obtidas para os cristais contituíntes dos materiais 1 e 2

<b>Cristal</b>	<b>Razão Molar O/Fe</b>
<b>Teórico</b>	1.5
<b>Material 1</b>	1.19
<b>Material 2</b>	1.33

A leitura dos capítulos 1 e 20 do livro “Química: Um curso universitário” de Mahan e Myers (1995) e do capítulo 3 do livro “Understanding Solids” de Richard Tilley (2013)

permite explicar tais variações observadas nas composições das fases cristalinas obtidas nos materiais sintetizados em relação ao cristal teórico perfeito esperado.

Segundo os autores, óxidos, bem como sulfetos, pertencem a uma classe de materiais definida como compostos não estequiométricos.

Em compostos moleculares mantidos por ligações covalentes como o NO, mesmo a variação de um único átomo leva à formação de NO<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>O, compostos com características químicas bem distintas do primeiro, assim, uma quantidade fixa e definida de cada um dos elementos constituintes é necessária para que se obtenha um certo composto com certas propriedades químicas bem estabelecidas e próprias (NO, NO<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>O).

Diferentemente desse primeiro grupo, os compostos iônicos ou não estequiométricos não apresentam moléculas de composição discreta, mas são organizados em cristais mantidos coesos por forças de interação de longo alcance entre os íons de modo que cada um deles interaja com todos os demais íons da rede em um processo governado por interações eletrostáticas (coulombicas) em que há estabilização por interação atrativa entre íons de carga oposta e repulsiva entre íons de mesma carga. Nesses compostos, é possível observar, experimentalmente, uma nítida variação nas proporções relativas entre os átomos constituintes sem que as propriedades químicas sejam afetadas. Como exemplo, o dióxido de titânio II (TiO), que, teoricamente, existe na razão 1:1, é encontrado na natureza em razões que vão desde 0.75:1 a 1.44:1 sem que haja alteração no arranjo espacial dos íons de modo que as propriedades química são mantidas, muito embora propriedades elétricas e ópticas como condução e cor mostrem alterações consideráveis (Mahan e Myers, 1995)

. Essa variação de proporção entre os elementos constituintes é ocasionada pela existência dos chamados defeitos estruturais ocorrentes em todo sólido experimentalmente estudado. Tais defeitos podem ocorrer de modos muito variados sendo classificados como defeitos de ponto, linhas ou planos.

Os defeitos de pontos podem ser causados pelo deslocamento de íons de suas posições na rede cristalina ou mesmo por íons que, efetivamente, deixam a rede formada. Há, por exemplo, os chamados defeitos de Frenkel, nos quais um íon se move de sua posição esperada na rede para um local comumente vazio no cristal gerando uma vacância posicional. Há, também, os chamados defeitos de Schotky em que a saída de um íon da rede acaba por gerar a saída de um íon próximo de carga oposta de modo a se preservar a neutralidade do cristal (Tilley, 2013).

Já a geração de defeitos de linha ou plano, quando toda uma subrede ou mesmo um plano sofre deslocamento em relação à superfície majoritária, leva à imperfeições superficiais chamadas terraços e quinas (Tilley, 2013). Além desses, a possível ocorrência de vacâncias de átomos de oxigênio da rede estrutural mantendo os átomos de ferro vizinhos é um dos processos mais influentes nos processos catalíticos.

Conforme já destacado no referencial teórico deste trabalho, a ocorrência de defeitos na superfície é um fenômeno muito buscado durante a síntese de catalisadores uma vez que tais imperfeições podem atuar aumentando a reatividade de sítios ativos já existentes ou mesmo favorecendo os processos de adsorção (fase inicial dos processos catalíticos heterogêneos) através de dispersão mais eficiente da energia cinética das moléculas em colisões com os limites de terraços e quinas na forma de calor (Atkins e de Paula, 2006). Assim, a evidência da estequiometria variada entre ferro e oxigênio nos materiais sintetizados em relação aos cristais teóricos perfeitos é um indício de um possível efeito positivo no rendimento dos processos catalíticos em virtude das imperfeições.

### 5.1.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier:

Os espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier obtidos para ambos os materiais 1 e 2 se encontram nas figuras 5.7e 5.8 abaixo, respectivamente.

Figura 5.7: Espectro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier para o material 1.

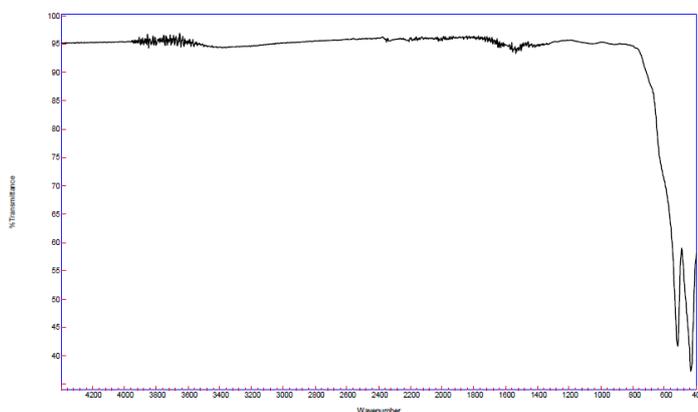
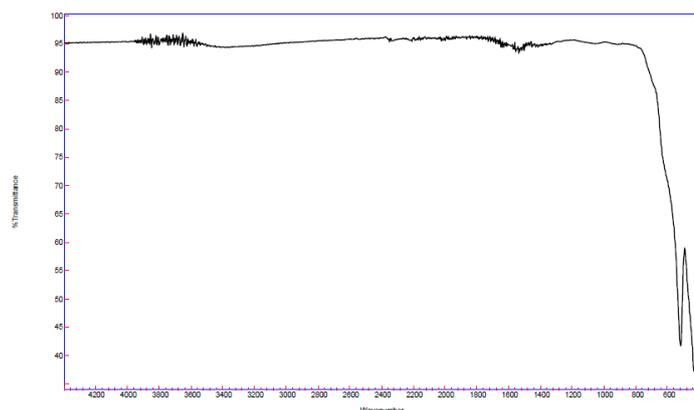


Figura 5.8: Espectro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier para o material 2.



Os espectros obtidos para ambos os materiais apresentaram alta similaridade conforme ocorreu para os difratogramas, o que evidencia que a alteração na razão entre ácido cítrico e glicerol praticamente não levou a alterações estruturais e de grupamentos superficiais presentes nos óxidos.

Em ambos os espectros, houve a observação de apenas duas bandas preponderantes entre 600 e 400  $\text{cm}^{-1}$ . De acordo com Cornell e Schwertmann (2003), essas bandas são relacionadas ao estiramento da ligação entre Fe-O, confirmando a natureza de óxido já evidenciada pelas análises anteriores. Isso também evidencia a eficácia do processo na remoção da matéria orgânica presente no gel polimérico precursor, uma vez que as bandas características de compostos orgânicos não foram observadas.

Em geral, há a presença de bandas intensas em torno de 3000  $\text{cm}^{-1}$  referentes à presença de grupos hidroxilas superficiais na estrutura dos óxidos, essas bandas surgem, em geral, pela interação dos óxidos com moléculas de água seja da atmosfera ou mesmo do solvente quando processos aquosos são utilizados.

Nos óxidos sintetizados, não foram observadas tais bandas, o que pode ser explicado pelo processo de calcinação que regenera os oxigênios superficiais conforme bem estabelecido na literatura.

## 5.2 Testes Catalíticos:

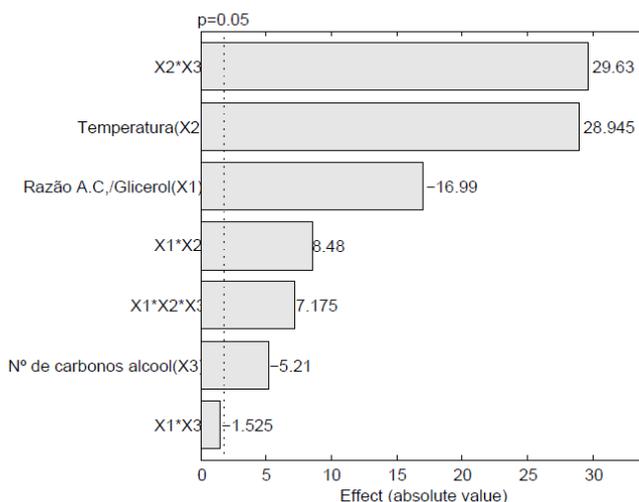
Os resultados referentes às conversões para as condições experimentais definidas pelo planejamento fatorial  $2^3$  encontram-se na tabela 5.3 abaixo:

Tabela 5.3: Planejamento Experimental tipo Fatorial Completo para os ensaios catalíticos e resposta em conversão e seletividade dos alcoóis para o respectivo aldeído.

<b>Nº do Ensaio</b>	<b>Razão A. C. / Glicerol</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Nº Carbonos da Cadeia</b>	<b>Conversão (%)</b>	<b>Seletividade (%)</b>
<b>1</b>	2	200	2	66.04	100
<b>2</b>	2	200	4	39.9	100
<b>3</b>	2	350	2	64.05	100
<b>4</b>	2	350	4	82.82	100
<b>5</b>	3	200	2	49.27	100
<b>6</b>	3	200	4	5.73	100
<b>7</b>	3	350	2	49.89	100
<b>8</b>	3	350	4	79.96	100
<b>9</b>	2.5	275	3	50.05	100
<b>10</b>	2.5	275	3	51	100
<b>11</b>	2.5	275	3	49.96	100

Uma análise dos efeitos das variáveis foi realizada utilizando-se a carta de Paretos e os resultados se encontram na figura 5.9 a seguir:

Figura 5.9: Carta de Paretos para teste de significância dos efeitos principais e de interação das variáveis estudadas no processo



Legenda: Carta de Paretos realizada para análise dos efeitos principais e de interação dos ensaios realizados correspondentes ao planejamento fatorial  $2^3$  mostrado anteriormente. As análises estatísticas foram realizadas com um nível de confiança de 95%.

Os resultados da carta de Paretos não só permitem identificar quais das variáveis do processo apresentam influência significativa nas conversões de alcoóis realizadas como também quais variáveis se mostram relacionadas umas às outras por efeitos de interação. Os efeitos positivos significam que o aumento da variável é benéfica ao processo enquanto os efeitos negativos significam que a diminuição no valor da variável traria conversões maiores.

Pela análise dos dados foi possível estabelecer que o efeito mais influente sobre os resultados das conversões vem da interação entre a temperatura e o número de carbonos na cadeia alifática de cada álcool convertido, ou seja, a variação do álcool a ser convertido altera o ponto ótimo da temperatura que garante o melhor rendimento e vice-versa, essas variáveis encontram-se relacionadas. Essa constatação exemplifica muito bem as vantagens do uso de uma otimização de processos por metodologias quimiométricas em substituição ao modelo tradicional de estudo em que se fixa um dos parâmetros enquanto se varia o outro para encontrar seu ponto ótimo. No caso do exemplo deste trabalho, por exemplo, não seria

possível fixar um dos alcoóis para se encontrara temperatura ótima e depois usá-la para os demais alcoóis porque a escolha da temperatura ótima sofre alterações para cada álcool testado conforme a carta de Paretos nos revela e a alteração dessas variáveis é o que causa maior variação no percentual de conversão dos alcoóis, ou seja, a variação de temperatura e álcool tem maior influencia sobre a obtenção de altas conversões do que a variação da razão entre ácido cítrico e glicerol durante a síntese do catalisador que se mostrou o terceiro parâmetro mais importante, embora essa variável também se mostre significativa e, portanto, deva ser considerada.

De um modo geral, foi possível estabelecer que, em média, maiores conversões ao longo da faixa analisada estão associadas a condições experimentais que envolvam temperaturas maiores, alcoóis de cadeia carbônica mais curta e a utilização do catalisador de menor razão entre ácido cítrico e glicerol.

Vale ressaltar que a carta de Paretos estabelece como melhor condição aquela que apresenta a melhor média de resultados ao longo da faixa analisada. É importante que isso esteja claro porque, ao se analisar os valores de conversão obtidos experimentalmente para o planejamento fatorial, é inegável que as maiores conversões foram obtidas para o butanol em temperaturas elevadas, no entanto, em temperaturas baixas, houve grande queda do percentual de conversão, o que não aconteceu para o etanol, por exemplo. Assim, por mais que o maior rendimento tenha sido obtido em um ponto que envolve o álcool de maior cadeia, a conversão média ao longo de todas as temperaturas do álcool de menor cadeia se mostrou superior e por isso o efeito associado ao número de carbonos da cadeia alifática do álcool se mostrou negativo. Como qualquer questão em quimiometria, fica a cargo do analista do processo determinar se é mais relevante que se obtenha uma grande conversão em temperaturas maiores ou uma média menor porém mais constante de conversões ao longo de toda a faixa de temperaturas.

Para se obter o ponto de otimização específico para cada condição e não somente a tendência geral relacionada à faixa de valores analisados os ensaios foram otimizados através da aplicação da metodologia de superfície de resposta.

Entre todos os modelos testados, o modelo linear de interação foi o que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais com  $R^2 = 0.9666$ . O alto valor de F (19.3227) paralelo a baixo valor de p (0.0064) indicam que a maior parte da variação na resposta foi bem explicada pelo modelo linear de interação utilizado.

De fato, o ajuste foi suficiente para explicar 96.66% das variações na resposta ao longo da superfície em análise, valor bem próximo do máximo explicável para o planejamento correspondente a 99.98%.

A partir do ajuste, foi então possível criar a equação de regressão (5.6), apresentada abaixo, que permite o cálculo teórico de cada percentual de conversão presente na superfície de resposta advindo de uma combinação qualquer das variáveis contanto que os valores escolhidos estejam na faixa em análise, isto é, entre o nível mínimo e máximo estipulados para cada parâmetro em análise (razão ácido cítrico glicerol, temperatura e número de carbonos nas cadeias de cada álcool).

$$Y = 280.0005 - 43.5085X_1 - 0.6823X_2 - 53.1142X_3 + 0.1131X_1X_2 + 0.1975X_2X_3 \quad (5.6)$$

Os resultados dos testes de significância para cada um dos coeficientes da equação de regressão se encontram na tabela 5.4 abaixo:

Tabela 5.4: Coeficientes dos efeitos e testes estatísticos de significância

Efeitos	Coeficientes	erro	T	P	Significância
<b>B<sub>0</sub></b>	280.0005	5.5054	50.8589	3.8638 X 10 <sup>-4</sup>	Sim
<b>X<sub>1</sub></b>	-43.5083	1.9729	-22.0535	0.0020	Sim
<b>X<sub>2</sub></b>	-0.6823	0.0161	-42.4577	5.5427 X 10 <sup>-4</sup>	Sim
<b>X<sub>3</sub></b>	-53.1142	1.2795	-41.5118	5.7980 X10 <sup>-4</sup>	Sim
<b>X<sub>1</sub>X<sub>2</sub></b>	0.1131	0.0054	20.8123	0.0023	Sim
<b>X<sub>1</sub>X<sub>3</sub></b>	-1.5250	0.4075	-3.7428	0.0646	Não
<b>X<sub>2</sub>X<sub>3</sub></b>	0.1975	0.0027	72.7203	1.8905 X 10 <sup>-4</sup>	Sim

As superfícies de resposta para cada dupla de variáveis ao longo da faixa em análise se encontram nas figuras abaixo:

Figura 5.10: Superfície de resposta para Temperatura x Razão Ácido Cítrico/ Glicerol

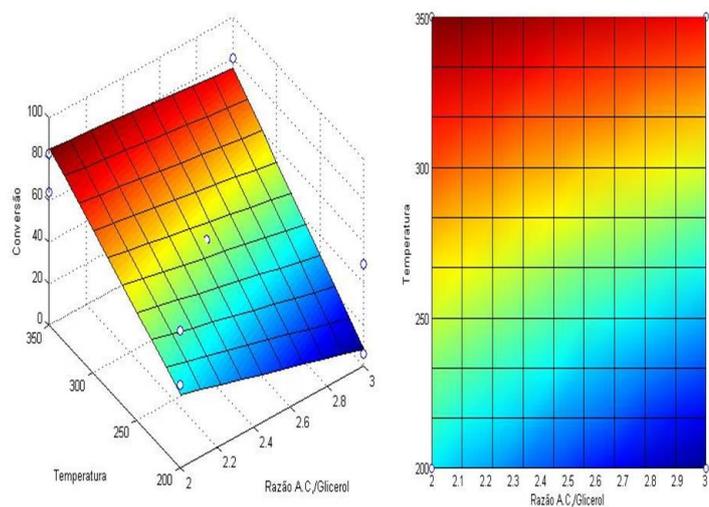


Figura 5.11: Superfície de Resposta em modo Contorno para Temperatura x Razão Ácido Cítrico/ Glicerol

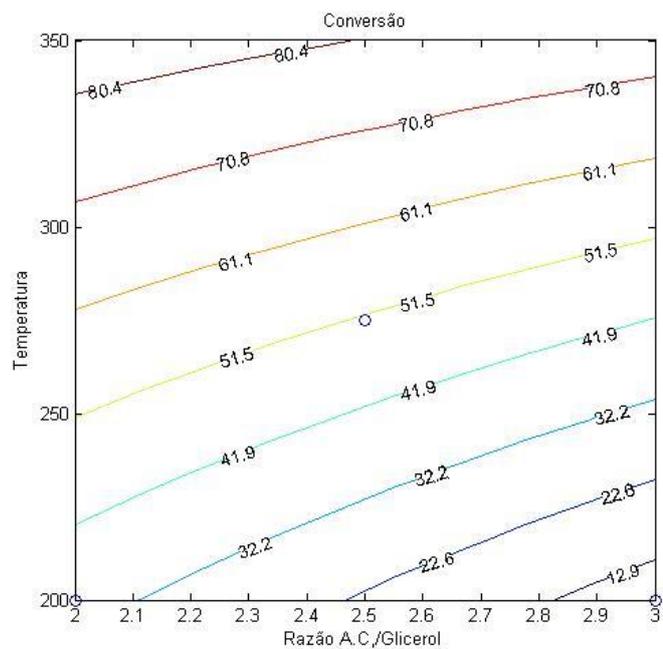


Figura 5.12: Superfície de resposta para Número de Carbonos da Cadeia Alifática x Razão Ácido Cítrico/ Glicerol

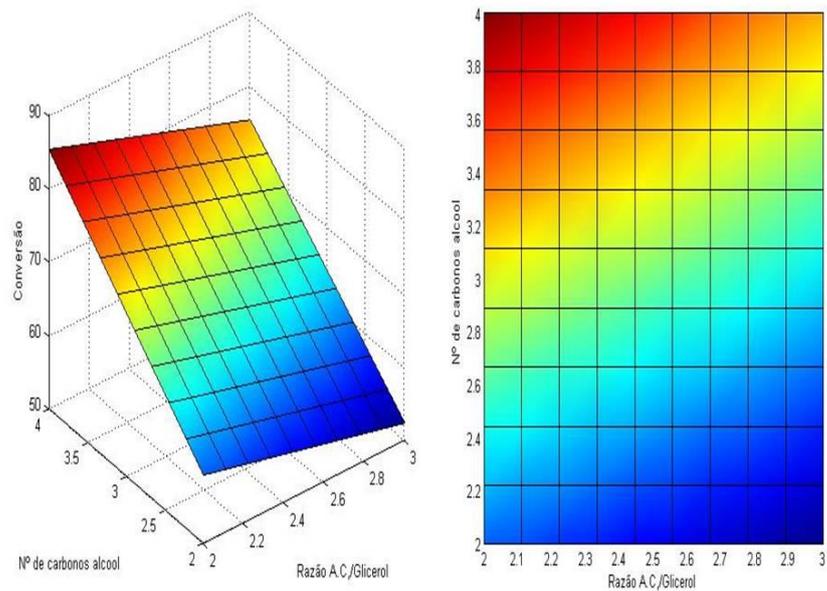


Figura 5.13: Superfície de resposta em modo contorno para Número de Carbonos da Cadeia Alifática x Razão Ácido Cítrico/ Glicerol

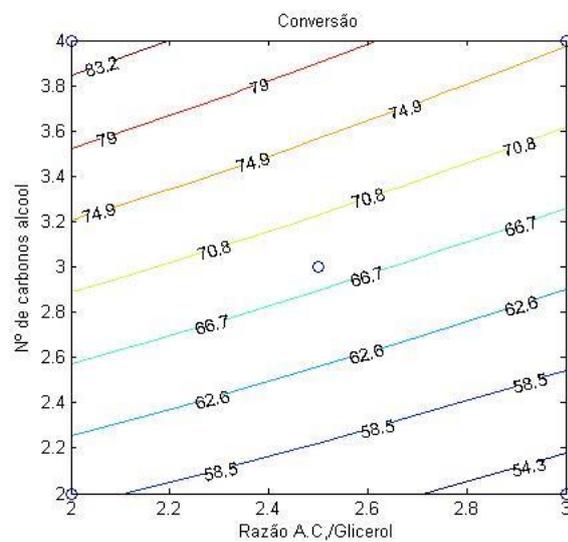


Figura 5.14: Superfície de resposta para Número de Carbonos da Cadeia Alifática x Temperatura

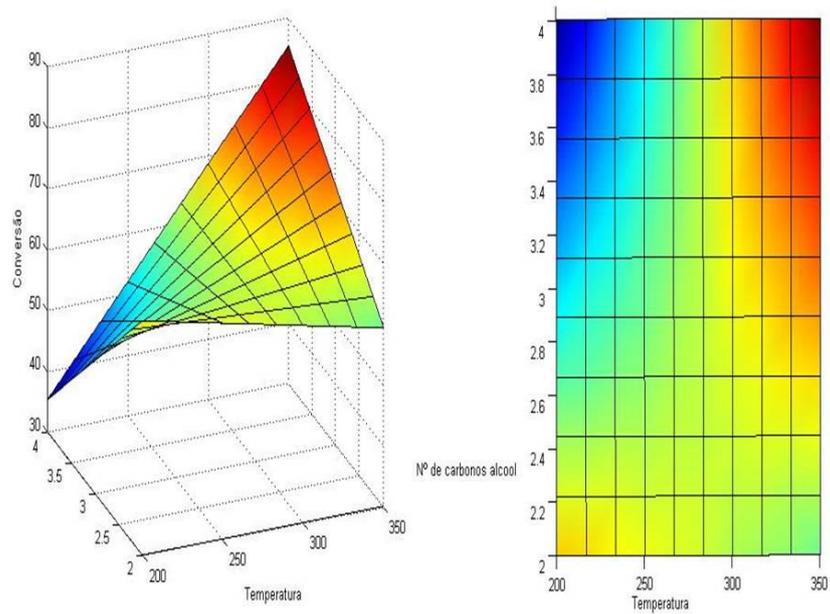
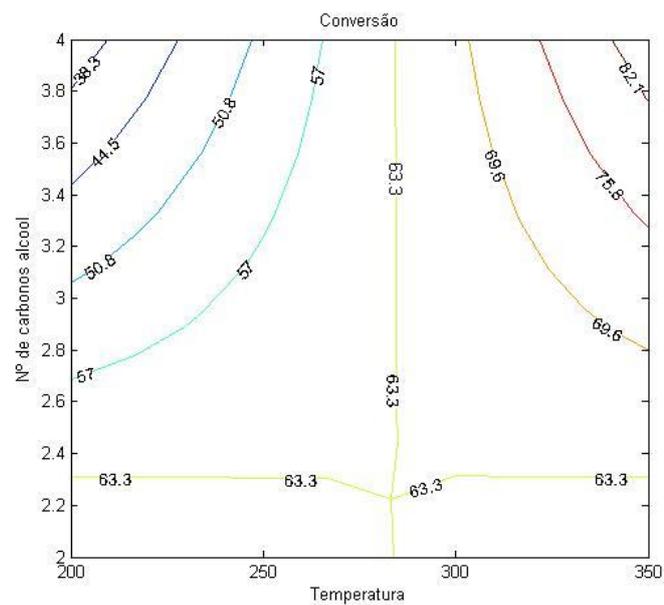
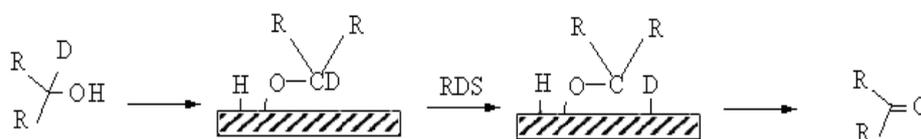


Figura 5.15: Superfície de resposta em modo contorno para Número de Carbonos da Cadeia Alifática x Temperatura



De acordo com van den Tillaart e Kuster (1994) o mecanismo para a desidrogenação de alcoóis formando aldeídos sobre catalisadores metálicos ou óxidos metálicos envolve uma série de etapas iniciando-se pela ligação coordenada entre o oxigênio da hidroxila do álcool e o centro metálico no catalisador em um processo de adsorção química gerando um alcóxido metálico. Após essa etapa, o hidrogênio ligado ao oxigênio do álcool rompe sua ligação homoliticamente e se adsorve quimicamente sobre um centro ativo vizinho (podendo ser um outro átomo de metal ou um átomo de oxigênio). Na terceira etapa, um hidrogênio do carbono, anteriormente ligado à hidroxila do álcool tem sua ligação rompida e também se adsorve quimicamente em um centro ativo vizinho. Por fim, ocorre a dessorção química do alcóxido com a formação da ligação dupla entre carbono e oxigênio gerando o aldeído ou cetona caso o álcool seja primário ou secundário, respectivamente. O esquema gráfico do mecanismo descrito se encontra na figura 5.16 a seguir:

Figura 5.16: Mecanismo para a desidrogenação de alcoóis por catalisadores heterogêneos



Pela análise das superfícies de resposta acima é possível perceber que, conforme foi predito pela carta de Paretos, o aumento da temperatura leva a aumentos na conversão obtida. Contudo, o aumento observado com a elevação da temperatura de 200° para 350°C apresentou um aumento mínimo na conversão do etanol, enquanto que para o butanol, tal conversão se mostrou muito mais expressiva. O possível motivo para tal comportamento pode residir no fato de que a energia necessária para a desidrogenação do butanol é maior que a do etanol. Assim, mesmo em 200°C, a quase totalidade das moléculas de etanol se encontraria em um ambiente com energia suficiente para sua desidrogenação, de modo que o aumento de temperatura não causaria grandes modificações em um processo saturado. Já para o butanol, 200°C parece permitir que apenas uma pequena fração das moléculas com energia superior à média de acordo com a distribuição de Boltzmann, adquira energia suficiente para garantir

sua desidrogenação. Dessa forma, o aumento da temperatura leva ao aumento da fração molar de compostos desidrogenados.

Para todas as análises, o material 2 se mostrou mais eficiente nas conversões obtidas, o que pode ser explicado, inicialmente, pelo seu maior teor de átomos de oxigênio estruturais conforme evidenciado pela quantificação elementar realizada por EDS anteriormente apresentada. Assim, o maior número de oxigênios superficiais é benéfico ao processo de desidratação ocorrente durante a oxidação do álcool a aldeído. Um segundo fator que surge, embora mais como uma suposição, envolve uma possível maior área superficial em virtude da utilização de uma quantidade de glicerol acima da estequiométrica que permita a formação de uma rede polimérica com complexos metálicos mais distantes entre si pelo maior número de estruturas polimerizantes. Uma análise de área superficial pela equação BET pode facilmente confirmar essa suposição.

Vale ressaltar que a ausência de grupamentos superficiais hidroxilas na superfície dos óxidos conforme confirmado pelas análises de infravermelho pode ter sido um fator decisivo para os bons resultados de conversão uma vez que o mecanismo geral para o processo de desidrogenação envolve a adsorção de hidrogênios em centros metálicos ou mesmo em oxigênios estruturais. Dessa forma, o fato dos oxigênios superficiais estarem “livres” de ligações com hidrogênio pode favorecer a desidrogenação uma vez que os sítios de adsorção química se mostram mais disponíveis para o processo.

## 6. CONCLUSÕES:

A síntese pelo método sol-gel modificado se mostrou muito eficiente na geração de materiais com alto grau de pureza conforme evidenciado pelas análises de EDS e com geração de menores quantidades de gases nocivos quando comparada a outros métodos térmicos.

A estrutura cristalina dominante em ambos os materiais foi a hematita e o processo de calcinação removeu eficientemente o conteúdo de matéria orgânica presente no precursor polimérico do óxido gerado.

Ambos os materiais apresentaram acentuada atividade catalítica na oxidação seletiva dos alcoóis testados com conversões consideráveis e seletividades muito altas o que credencia os catalisadores deste estudo a serem considerados alternativas promissoras aos demais catalisadores já consolidados nos processos industriais empregando metais nobres.

**REFERÊNCIAS**

ARAÚJO, J. C.; SENA, L.; BASTOS, I. N.; SOARES, G. D. A. Síntese da Hidroxiapatita e Refinamento Estrutural por Difração de Raios –X. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1853-1859, 2007. ISSN 1678-7064.

ATASHIN, H.; MALAKOOTI, R. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles Embedded in SBA-15 Silica Wall as a Green and recoverable Catalyst for the Oxidation of Alcohols and Sulfides. **Journal of Saudi Chemical Society**, v.17, n. 4, p.345-352 , 2013. ISSN 1319-6103.

ATKINS, P., DE PAULA, J. Physical Chemistry. **Oxford University Press**. 8ª Ed., 2006. ISBN 0198700725.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. **Wiley-VCH Verlag GmbH and Co**, 2ª Ed, 2003. ISBN 3-527-30274-3

DEUTSCHMANN, O. et al. Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts, 2. Development and Types of Solid Catalysts. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 7ª ed., 2012. ISBN: 978-3527306732.

ELMACI, G.; OZER, D.; ZUMREOGLU-KARAN, B. Liquid Phase Aerobic Oxidation of Benzyl Alcohol by Using Manganese Ferrite Supported-Manganese Oxide nanocomposite Catalyst. **Catalysis Communications**, v.89, p. 56-59, 2017. ISSN 1566-7367.

FERNÁNDEZ-GARCÍA, M.; RODRIGUEZ, J. Metal oxide nanoparticles. **Encyclopedia of inorganic chemistry**, v. 14, p. 1-19, 2009. ISBN: 978-0470860786.

GARADE, A. C.; BHARADWAJ, M.; BHAGWAT, S. V.; ATHAWALE, A. A.; RODE, C. V. An Efficient  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for Liquid Phase Air Oxidation of p-Hydroxybenzyl alcohol Under Mild Conditions. **Catalysis Communications**, v.10, p. 485-489, 2009. ISSN 1566-7367.

HEVELING, J. Heterogeneous Catalytic Chemistry by Example of Industrial Applications. **Journal of Chemical Education**, v. 89, n. 12, p. 1530 - 1536, 2012. ISSN 0021-9584.

HYEON, T.; LEE, S. S.; PARK, J., CHUNG, Y.; NA, H. B. Synthesis of Highly Crystalline and Monodisperse Maghemite Nanocrystallites without a Size-Selection Process. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, p. 12798-12801, 2001 ISSN 0002 7863.

JAGADEESH, R. V.; JUNGE, H.; POHL, M.; RADNIK, J.; BRUCKNER, A.; BELLER, M. Selective Oxidation of Alcohols to Esters Using Heterogeneous  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-N@C}$  Catalysts Under Mild Conditions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 29, p.10.776-10.782, 2013. ISSN 0002-7863.

KAMONSATIKUL, C.; KHAMNAEN, T.; PHIRIYAWIRUT, P.; CHAROENCHAIDET, S.; SOMSOOK, E. Synergistic Activities of Magnetic Iron-Oxide nanoparticles and Stabilizing Ligands Containing Ferrocene Moieties in Selective oxidation of Benzyl Alcohol. **Catalysis Communications**, v. 26, p. 1-5, 2012. ISSN 1566-7367.

KHARISOV, B. I. et al. Iron-containing nanomaterials: synthesis, properties, and environmental applications. **RSC Advances**, v. 2, n. 25, p. 9325 - 9358, 2012. ISSN 2046-2069.

KONAKA, A.; TAGO, T.; YOSHIKAWA, T.; SHITARA, H.; NAKASAKA, Y.; MASUDA, T. Conversion of Biodiesel-Derived Crude Glycerol into Useful Chemicals over a Zirconia-Iron Oxide Catalyst. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Special Issue: Nascre 3, 2013. ISSN 0888-5885.

LEE, J. D. Química Inorgânica Não Tão Concisa, tradução da 5ª edição inglesa. **Ed. Blucher**, 1999. ISBN: 9788521201762.

LI, Y.; SHEN, W. Morphology-dependent nanocatalysts: rod-shaped oxides. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 5, p. 1543-74, Mar 7 2014. ISSN 1460-4744.

MAHAN, B.; MYERS, R. University Chemistry . **The Benjamin/Cummings Publishing Company Inc.**, 4<sup>th</sup> Ed. 1987. ISBN 978-85-212-0036-9.

MALLAT, T.; BAIKER, A. Oxidation of Alcohols with Molecular Oxygen on Solid Catalysts. **Chemical Reviews**, v. 104, p.3037-3058, 2004. ISSN 0009-2665.

MASOUDIAN, S.; MONFARED, H. H.; AGHAEI, A. Silica Aerogel-Iron Oxide Nanocomposites: Recoverable catalysts for the Oxidation of Alcohols with Hydrogen Peroxide. **Transition Metal Chemistry**, v. 36, p. 521-530, 2011. ISSN 0340-4285.

MCFARLAND, E. W.; METIU, H. Catalysis by doped oxides. **Chemical Reviews**, v. 113, n. 6, p. 4391-427, Jun 12 2013. ISSN 1520-6890.

PAIVA-SANTOS, C. O.; CAVALHEIRO, A. A.; ZHAGETE, M. A.; CILENSE, M.; VARELA, J. A.; GIOTTO, M.T.; MASCARENHAS, Y. P. An XRD Study of the Structure and Microstructure of the Laboratory Synthesized Crystals of  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  (MN)  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PMN). **Advances in x-Ray Analysis**, v. 44, p. 38-43, 2001. ISSN 0376-0308.

SCHLOGL, R. Heterogeneous catalysis. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 54, n. 11, p. 3465-520, 2015. ISSN 1521-3773.

SHAKER, S.; ZAFARIAN, S.; CHAKRA, C. S.; RAO, K. V. Preparation and Characterization of Magnetite Nanoparticles by Sol-Gel Method for Water Treatment. **International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology**, v. 2, p. 2969-2973, 2013. ISSN 2319-8753.

SHI, F.; TSE, M. K.; POHL, M.; BRUCKNER, A.; ZHANG, S.; BELLER, M. Tuning Catalytic Activity between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis: Improved Activity and Selectivity of Free Nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in Selective Oxidations. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, p.8866-8868, 2007. ISSN 1521-3773.

SHI, M.; XU, Y.; LIU, A.; WANG, C.; MAJEWSKI, P.; ALDINGER, F. Synthesis and Characterization of Sr- and Mg-Doped Lanthanum Gallate Electrolyte Materials Prepared Via

the Pechini Method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 114, p. 43-46, 2009. ISSN 0254-0584.

SOMORJAI, G. Modern Surface Science and Surface Technologies: An Introduction. **Chemical Reviews**, v. 96, p.1223-1235, Abr 03 1996. ISSN 1520-6890.

TANG, X.; FANG, L.; HUAN, F. Recent Advance in Green catalytic oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones with Hydrogen Peroxide as Oxidant. **Advanced Materials Research**, v.1049-1050, p. 158-166, 2014. ISSN 1662-8985.

TAO, X.; CHEN, X.; XIA, Y.; HUANG, H.; GAN, Y.; WU, R.; CHEN, F.; ZHANG, W. Highly Mesoporous Carbon Foams Synthesized by a Facile, Cost-Effective and Template Free Pechini Method for Advanced Lithium-Sulfur Batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, p. 3295-3301, 2013. ISSN 2050-7488.

TILLEY, R. J. D. Understanding Solids. **John Wiley and Sons Inc.**, 2<sup>a</sup> Ed, 2013. ISBN 978-1-118-42346-2.

VAN DEN TILLAART, J. A. A.; KUSTER, B. F. M. Oxidative dehydrogenation of aqueous ethanol on a carbon supported platinum catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v.120, n. 1, p. 127-145, 1994. ISSN 1873-3875.

WANG, F.; XIAO, Q.; HAN, P.; SARINA, S.; ZHU, H. Highly Efficient Self-Esterification of Aliphatic Alcohols Using Supported Gold nanoparticles Under Mild Conditions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 423, p. 61-69, 2016. ISSN 1381-1169.

WEI, H.; LI, J.; YU, J.; ZHENG, J.; SU, H.; WANG, X. Gold Nanoparticles Supported on Metal Oxides as Catalysts for the Direct Oxidative Esterification of Alcohols Under Mild Conditions. **Inorganica Chimica Acta**, v. 427, p. 33-40, 2015. ISSN 0020-1693.

WU, H. Orbital physics in transition-metal oxides from first-principles. **Computational Materials Science**, v. 112, p. 459-466, 2016. ISSN 09270256.

XIA, J.; SHAO, A.; TANG, S.; GAO, X.; GAO, M.; LEI, A. Palladium-Catalysed Oxidative Cross-Esterification Between Two Alcohols. **Organic and Biomolecular Chemistry**, v. 13, p. 4367-4373. ISSN 1477-0520.

XU, C.; ZHANG, C.; LI, H.; ZHAO, X.; SONG, L.; LI, X. Na Overview of Selective Oxidation of Alcohols: Catalysts, Oxidants and Reaction Mechanism. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 20, n. 1, p. 13-22, 2016. ISSN 1571-1013.

YUVARAJ, S.; FAN-YUAN, L.; TSONG-HUEI, C.; CHUIN-TIH, Y. Thermal Decomposition of Metal Nitrates in Air and Hydrogen Environments. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 1044-1047, 2003. ISSN 1520-6106.

ZHANG, Y.; TANG, Y.; HU, X. Controllable Synthesis and Magnetic Properties of Pure Hematite and Maghemite Nanocrystals from a Molecular Precursor. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 462, p. 24-28, 2008. ISSN 0925-8388.