

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Himad Ahmed Alcamand

**PREPARO, CARACTERIZAÇÃO E USO DE PEROVSKITA MESOPOROSA
LaMnO₃ COMO CATALISADOR NA PRODUÇÃO SUSTENTÁVEL DE IMINA EM
REATOR DE FLUXO CONTÍNUO**

Belo Horizonte

2022

Himad Ahmed Alcamand

**PREPARO, CARACTERIZAÇÃO E USO DE PEROVSKITA MESOPOROSA
LaMnO₃ COMO CATALISADOR NA PRODUÇÃO SUSTENTÁVEL DE IMINA EM
REATOR DE FLUXO CONTÍNUO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Henrique Martins Nunes

Belo Horizonte
2022

A347p

Alcamand, Himad Ahmed.

Preparo, caracterização e uso da perovskita mesoporosa LaMnO_3 como catalisador na produção sustentável de imina em reator de fluxo contínuo [recurso eletrônico] / Himad Ahmed Alcamand. – 2022.

1 recurso online (95 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Eduardo Henrique Martins Nunes.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 70-95.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia Metalúrgica - Teses. 2. Ciência dos Materiais – Teses. 4. Processo sol-gel - Teses. 5. Iminas – Teses. I. Nunes, Eduardo Henrique Martins. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 669(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas



A tese intitulada "**Preparo, Caracterização e Uso de Perovskita Mesoporosa LaMnO_3 como Catalisador na Produção Sustentável de Imina em Reator de Fluxo Contínuo**", área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais, apresentada pelo candidato **Himad Ahmed Alcamand**, para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, foi aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

Dr. Eduardo Henrique Martins Nunes
Orientador (UFMG)

Dr. Witor Wolf
(UFMG)

Dr. Henrique dos Santos Oliveira
(UFMG)

Dr. Pedro Lana Gastelois
(CDTN)

Dr. Marcello Rosa Dumont
(CEFET/MG)

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 04 de novembro de 2022

A ***Himad Ahmed Alcamand*** que noutrora maravilhou-se com o inefável e sonhou e desejou e sem conhecer as origens da vossa motivação, iniciou a travessia ainda criança e cresceu e lutou e perdeu e sofreu, mas nunca desistiu, pois o que queima em vosso ser é feito da mesma matéria do todo que repousa e brilha no imenso vazio sem fim. Seu corpo envelheceu, mas a criança determinada não. As cicatrizes indicam que lutaste batalhas que somente guerreiros suportam, mas o sorriso da criança revela o resplendor da vitória alcançada por ter conquistado a plenitude ***do SER: o SABER.***

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao **Criador**, o Senhor da vida, por ter me feito com suas próprias mãos a sua imagem e semelhança. Obrigado Deus por me permitir conhecer a tua grandiosidade e teu poder por meio da ciência.

À Cecília Vieira Alcamand (Ceci fofinha), minha querida filha, fonte da minha esperança e do meu amor. Filha, você será melhor do que eu e fará coisas fantásticas, porque você é a Ceci. Esse título é seu Ceci, pois você nasceu e me acompanhou nesses longos anos de estudos e experimentos. ***Papai e Ceci são Doutores.***

Ao Professor Henrique dos Santos Oliveira, meu amigo de longa jornada de busca pelo conhecimento, cujo início se deu na graduação ao doutorado. Agradeço pela orientação e apoio. Compartilhamos dos mesmos ideais e conseguimos.

Ao Professor Eduardo Henrique pela amizade, confiança e oportunidade única de poder realizar esta tese. Suas palavras motivadoras e seu tratamento humanizado foram fundamentais para que eu persistisse e alcançasse a vitória.

Ao Professor Manoel Houmard pelo apoio, ideias, sugestões e por me acolher em seu laboratório e fornecendo meios para que esta tese fosse elaborada.

Ao Professor Luiz Carlos que abriu as portas do seu laboratório de química e me permitiu ter acesso aos equipamentos e experimentos para a realização desta tese.

Ao Professor Pedro Lana (CDTN) que contribuiu consideravelmente com seus conhecimentos para elucidar questões importantes deste trabalho e por disponibilizar seu laboratório para análises.

Aos caros colegas e químicos do DQ/UFMG José Gabriel Balena e Carlos Bruziquesi que me auxiliaram nessa jornada com conversas, ideias, análises e experimentos, contribuindo para o sucesso aqui alcançado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo apoio financeiro concedido para a realização desta pesquisa.

RESUMO

Os óxidos do tipo perovskitas são considerados materiais promissores para substituírem os catalisadores de metais nobres, devido ao seu baixo custo, estabilidade térmica e química e fácil ajuste de propriedades. A perovskita LaMnO_3 vem demonstrando excelente atividade catalítica devido à coexistência do par $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Entretanto, esses óxidos têm suas aplicações industriais limitadas devido à reduzida área superficial específica e ao baixo volume de poros provocados pelos métodos de sínteses que limitam a exposição dos sítios ativos e reduz o desempenho catalítico. Utilizamos o método *nanocasting* para preparar e caracterizar perovskitas mesoporosas LaMnO_3 com elevada área superficial específica, maiores volumes de poros e menores tamanhos de partículas. Para isso, sintetizamos e utilizamos como moldes dois tipos de sílica com diferentes estruturas de poros ordenadas, sendo KIT-6 (3D-cúbica) e SBA-15 (2D-hexagonal). Resultados revelaram que as perovskitas possuem estrutura cristalina $\text{LaMnO}_{3.15}$ e grupo espacial $R-3c$. Embora os materiais resultantes não sejam réplicas exatas dos moldes, foram obtidos valores elevados para áreas de superficiais específicas, maiores volumes de poros, menores tamanhos de partículas e de cristalitos em relação à perovskita obtida pelo método citrato, os quais foram, respectivamente: (i) $87 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, $0,78 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, $8,3 \text{ nm}$ e $8,0 \text{ nm}$ para LM-S, (ii) $95 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, $0,80 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, $13,5 \text{ nm}$ e $11,7 \text{ nm}$ para LM-K e (iii) $11 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, $0,10 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, $89,7 \text{ nm}$ e $58,6 \text{ nm}$ para LM-S. Análises por XPS revelaram que as superfícies dos óxidos mesoporosos possuem elevados teores relativos do par $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ e das espécies altamente oxidantes de $\text{O}_2^{2-}/\text{O}^-$ em relação aquele preparado pelo método citrato. O desempenho catalítico foi avaliado por acoplamento oxidativo de álcool benzílico à anilina para a formação de imina em sistema de fluxo contínuo. O efeito sinérgico entre $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, $\text{O}_2^{2-}/\text{O}^-$, temperatura de reação e fluxo de O_2 , influenciam no desempenho catalítico que exibiu a seguinte ordem para a produção estável de imina: LM-S (98 %) > LM-K (85 %) > LM-C (16 %). Os catalisadores foram recuperados, reciclados e reutilizados em cinco ciclos catalíticos, apresentando a seguinte ordem para o desempenho catalítico: LM-S (96 %) > LM-K (80 %) > LM-C (10 %), mantendo a estrutura cristalina.

Palavras-Chave: Perovskitas. Sol-gel. Nanocasting. Imina. Fluxo contínuo.

ABSTRACT

Perovskite-type oxides are considered promising materials to substitute noble metal catalysts, due to their low cost, thermal and chemical stability, and easy adjustment of properties. The perovskite LaMnO_3 has shown excellent catalytic activity due to the coexistence of the $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ pair. However, these oxides have limited industrial applications due to the reduced specific surface area and low pore volume caused by the synthesis methods that limit the exposure of the active sites and reduce the catalytic performance. We used the nanocasting method to prepare and characterize mesoporous LaMnO_3 perovskites with high specific surface area, larger pore volumes, and smaller particle sizes. For this, we synthesized and used as templates two types of silica with different ordered pore structures, KIT-6 (3D-cubic) and SBA-15 (2D-hexagonal). Results revealed that the perovskites have $\text{LaMnO}_{3.15}$ crystal structure and R-3c space group. However, the resulting materials are not accurate replicas of the templates, but high values were obtained for specific surface areas, larger pore volumes, smaller particle and crystallite sizes compared to the perovskite obtained by the citrate method, which were, respectively: (i) $87 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, $0.78 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, 8.3 nm and 8.0 nm for LM-S, (ii) $95 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, $0.80 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, 13.5 nm and 11.7 nm for LM-K and (iii) $11 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, $0.10 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, 89.7 nm and 58.6 nm for LM-S. XPS analyses revealed that the surfaces of the mesoporous oxides have high relative contents of the $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ pair and the highly oxidizing $\text{O}_2^{2-}/\text{O}^-$ species compared to that prepared by the citrate method. The catalytic performance was evaluated by oxidative coupling of benzyl alcohol to aniline for imine formation in continuous flow system. The synergistic effect between $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ pair, $\text{O}_2^{2-}/\text{O}^-$, reaction temperature and O_2 flow rate, influence the catalytic performance which exhibited the following order for stable imine production: LM-S (98 %) > LM-K (85 %) > LM-C (16 %). The catalysts were recovered, recycled and reused in five catalytic cycles, exhibiting the following order for catalytic performance: LM-S (96 %) > LM-K (80 %) > LM-C (10 %), maintaining the crystalline structure.

Keywords: Perovskites. Sol-gel. Nanocasting. Imine. Continuous flow.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1: Etapas envolvidas na catálise heterogênea: A e B são os reagentes e P é o produto.	21
Figura 3.2: Estrutura de perovskita ABX_3 : (a) octaedro de compartilhamento de borda (BX_6) com íon no sítio A coordenado por 12 íons do sítio X; (b) cátion no sítio B no centro da célula.	23
Figura 3.3: Representação da estrutura de óxidos do tipo perovskita (não está em escala): (a) Perovskita inorgânica com íon Ca^{2+} ocupando o sítio A e (b) perovskita híbrida com cátion da molécula metilamônio (MA) ocupando o sítio A.	24
Figura 3.4: Representação esquemática das etapas envolvidas na síntese de material com estrutura de poros ordenada mediante uso de sílica SBA-15 como molde rígido.	32
Figura 3.5: Representação esquemática das etapas envolvidas na síntese de material com estrutura de poros ordenada mediante uso de sílica KIT-6 como molde rígido.	33
Figura 3.6: Desenho esquemático das técnicas de impregnação úmida e molhamento incipiente para a infiltração de espécies precursoras em matrizes de estruturas porosas	33
Figura 3.7: Mecanismo de reação para a formação de imina por meio do acoplamento oxidativo de álcoois e aminas: (a) Reação de formação do benzaldeído e (b) reação de condensação....	37
Figura 4.1: Fluxograma resumido das etapas de síntese de $LaMnO_3$ e testes catalíticos.....	42
Figura 4.2: Procedimento que será adotado na síntese do molde rígido bidimensional SBA-15.	45
Figura 4.3: Procedimentos adotados para a síntese dos óxidos do tipo perovskitas pelo método nanocasting.	49
Figura 4.4: Montagem real dos instrumentos e equipamentos utilizados na síntese de imina.	53

Figura 5.1: Padrão de DRX de baixo ângulo para (a) SBA-15 e (d) KIT-6. Isotermas de sorção de N ₂ e distribuição de tamanhos de poros de (b) SBA-15 e (e) KIT-6. Micrografias obtidas por MET para (c) SBA-15 e (f) KIT-6.....	57
Figura 5.2: Padrões de DRX de alto ângulo (a) e baixo ângulo (b) obtidos para as perovskitas LaMnO ₃	58
Figura 5.3: Isotermas de sorção de N ₂ e distribuições de tamanhos de poros de (a) LM-C, (b) LM-S e (c) LM-K.	59
Figura 5.4: Micrografias MET de (a-c) LM-C, (f-h) LM-S e (k-m) LM-K. Distribuições de tamanho de partícula de (d) LM-C, (i) LM-S e (n) LM-K. Espectros EDS de (e) LM-C, (j) LM-S e (o) LM-K.	60
Figura 5.5: Imagens MET de alta resolução de (a) LM-C, (c) LM-S e (e) LM-K. Padrões SAED de perovskitas (b) LM-C, (d) LM-S e (f) LM-K.....	61
Figura 5.6: (a) Atividade catalítica de LM-C, LM-S e LM-K em sucessivos ciclos. (b) Padrões de XRD coletados para esses catalisadores após serem reciclados e reutilizados por cinco vezes.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Métodos usuais de síntese de perovskitas e suas principais características.	30
Tabela 4.1: Reagentes utilizados nas sínteses das estruturas KIT-6 e SBA-15.	43
Tabela 4.2: Reagentes utilizados na síntese de óxidos mistos do tipo perovskita	46
Tabela 5.1: Propriedades texturais dos moldes de sílica e das perovskita sintetizadas.	57
Tabela 5.2: Parâmetros Mn 2p e O 1s XPS de LM-C, LM-S e LM-K.*	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANL	Anilina
ASE	Área superficial específica
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
BzD	Benzaldeído
BzOH	Álcool Benílico
DRX	Difração de raios X
EDS	Espectroscopia dispersiva de energia de raios X
IMI	Imina
KIT	Korean Advanced Institute of Science and Technology
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
SBA	Santa Barbara Amorphous
TEOS	Tetraetoxissilano

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	OBJETIVOS.....	18
2.1	Objetivo geral.....	18
2.2	Objetivos específicos	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1	Catálise heterogênea	19
3.2	Perovskitas.....	22
3.2.1	Classificação das perovskitas.....	23
3.2.2	Formação e estabilidade estrutural de óxidos do tipo perovskita	24
3.2.3	Elementos do sítio A e as propriedades das perovskitas.....	26
3.2.4	Elementos do sítio B e as propriedades das perovskitas	27
3.3	Métodos de síntese de perovskitas	29
3.4	Síntese de óxidos metálicos mesoporosos ordenados	31
3.4.1	Sílica mesoporosa com estrutura de poros ordenada	31
3.4.2	Método nanocasting para síntese de materiais mesoporosos	32
3.4.3	Síntese de óxidos mesoporosos ordenados pelo método nanocasting.....	33
3.5	Perovskitas sintetizadas pelo método nanocasting.....	34
3.6	Síntese de iminas a partir de álcoois e aminas.....	36
3.7	Síntese de iminas utilizando catalisadores a base de manganês.....	37
4	MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1	Síntese e caracterização das sílicas KIT-6 e SBA-15	43
4.1.1	Reagentes	43
4.1.2	Síntese das sílicas SBA-15 e KIT-6.....	43
4.2	Preparo e caracterização de perovskitas	46
4.2.1	Reagentes	46
4.2.2	Preparo de LaMnO_3 pelos métodos nanocasting e sol gel	46

4.3	Técnicas de caracterização	50
4.3.1	Difração de raios x (drx)	50
4.3.2	Sorção de nitrogênio (N ₂)	50
4.3.3	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	51
4.3.4	Espectroscopia de fotoelétrons de raios-x (XPS).....	51
4.4	Testes catalíticos.....	51
4.4.1	Reagentes	51
4.4.2	Síntese de imina	51
4.4.3	Análise dos produtos.....	54
4.4.4	Reciclagem, reutilização e estabilidade química de LaMnO ₃	54
5	RESULTADOS E DISCURSSÃO	56
5.1	Moldes de sílica sba-15 e kit-6	56
5.2	Perovskitas LaMnO₃.....	57
5.3	Testes catalíticos.....	63
5.3.1	Otimização das condições de reação	63
5.3.2	Atividade e desempenho catalítico das perovskitas.....	65
5.3.3	Reusabilidade e estabilidade química	67
6	CONCLUSÃO	68
7	REFERÊNCIAS.....	70

1 INTRODUÇÃO

Óxidos metálicos têm sido objeto de intensas pesquisas e são reconhecidos como catalisadores ativos em uma variedade de processos^[1]. Dentre esses materiais, destacam-se óxidos do tipo perovskita, os quais têm recebido considerável atenção nas últimas décadas devido à sua estabilidade térmica e flexibilidade de composição, permitindo a incorporação de diferentes cátions ativos em sua estrutura. Além disso, esses materiais apresentam baixo custo de produção quando comparados a catalisadores que contêm metais nobres^[2].

Perovskitas são óxidos mistos com fórmula geral ABO_3 , onde A é geralmente um íon lantanídeo e B é um íon de metal de transição. Tanto o íon A quanto o B podem ser parcialmente substituídos, levando a uma variedade de óxidos mistos com fórmula geral $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_{3\pm\delta}$ ^[3], onde índice δ representa a deficiência ou o excesso de oxigênio (O^{2-}) em decorrência de defeitos estruturais e eletrônicos devido à sua não estequiometria. O cátion B é considerado o responsável pela atividade catalítica do material, enquanto que o cátion A, especialmente quando parcialmente substituído por um cátion A' de valência diferente, governa a formação de lacunas em sua estrutura e pode estabilizar estados de oxidação incomuns para o cátion B, levando a diferentes desempenhos catalíticos. A atividade catalítica das perovskitas tem sido atribuída à sua condutividade iônica, redutibilidade e propriedades de sorção de oxigênio^[4], sendo amplamente utilizadas na catálise heterogênea para degradação de contaminantes orgânicos^[5] e compostos orgânicos voláteis^[6], na oxidação de metanol^[7], na oxidação de monóxido de carbono^[8], na combustão catalítica do metano^[2,9] e do tolueno^[10] e na reforma do metano para a produção de gás hidrogênio^[4].

Dentre as perovskitas, $LaMnO_3$ é um material promissor para a catálise heterogênea devido à coexistência em sua estrutura do par Mn^{3+}/Mn^{4+} e a mobilidade de oxigênio adsorvido e de rede^[11-13], sendo aplicada em processos de oxidação catalítica da 3,3',5,5'-tetrametilbenzidina^[14], do cloreto de vinilo^[15], de alquilarenos a cetonas, bem como para a dimerização oxidativa de 2-naftol a 1,1-binaftil-2,2-diol^[16], do tolueno^[17], de NO e de resistência a SO_2 ^[18], do metanol^[7], na combustão catalítica de propano^[19] e metano^[20], na conversão de N_2O em N_2 ^[21], na ozonização catalítica do 2-clorofenol^[22], na redução do oxigênio e na reação de evolução do oxigênio em meios alcalinos^[23] e na fabricação de supercapacitores^[24].

No entanto, esses materiais apresentam a desvantagem de possuírem baixa área superficial específica (ASE), tipicamente abaixo de $10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ^[25–27]. Esse cenário faz com que esses óxidos apresentem desempenho catalítico abaixo do esperado e limitando suas aplicações, pois os métodos de síntese utilizados geralmente ocorrem em elevadas temperaturas (acima de 800 °C), promovendo dessa forma a sinterização parcial do material e produzindo partículas com tamanhos acima da escala nanométrica. O colapso da estrutura porosa pode ser evitado ao realizar a síntese desses óxidos em temperaturas mais baixas, mas permitiria obter fases mistas de perovskita e outros óxidos.

O método *nanocasting* tem se mostrado como uma estratégia eficaz para sintetizar materiais mesoporosos, possibilitando a obtenção de óxidos metálicos com ASE superior a $150 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ^[22,28,29]. Esse método consiste em utilizar um sólido com estrutura de poros bidimensional ou tridimensional como molde (*template*), cujos poros são preenchidos por uma ou mais espécies precursoras que, após tratamento térmico, reagem *in situ* para formar o material desejado. Posteriormente, o molde é removido, produzindo um material que é a réplica negativa da estrutura inicial. Verifica-se que sílicas mesoporosas dos tipos SBA-15 (*Santa Barbara Amorphous* - 15) e KIT-6 (*Korea Advanced Institute of Science and Technology* - 6) são frequentemente utilizadas como moldes nesse processo^[30].

A catálise possui importante papel tanto no desenvolvimento da indústria química quanto para o meio ambiente, já que cerca de 90 % de todos os processos químicos industriais incluem ao menos uma etapa catalítica. É estimado que a catálise é responsável por 20 % a 30 % do produto interno bruto (PIB) mundial, representado somente para os Estados Unidos uma receita de vendas de US\$ 34,5 bilhões de dólares no ano de 2021 e uma perspectiva de vendas de US\$ 49,3 bilhões de dólares para 2027^[31].

Dessa forma, catalisadores devem apresentar elevada atividade catalítica, seletividade para formação de produtos específicos e longa vida catalítica, apresentando ainda baixo custo e possibilidade de trabalharem sob condições reacionais moderadas tais como baixa temperatura e atmosfera constituída de ar^[32]. Diante disso, verifica-se que setores industriais utilizam em suas linhas de produção uma variedade de precursores ou materiais intermediários destinados à produção final de produtos químicos, como fármacos e polímeros. Dentre os materiais intermediários empregados, vale destacar as iminas.

Iminas (IMI) representam uma classe importante de intermediários contendo ligações C=N que são amplamente utilizados na transformação orgânica de redução, adição, ciclização, bem como na indústria agrícola, farmacêutica e química fina^[33–35]. O método tradicional de síntese empregado nesses setores se baseia em reações de condensação de aldeídos ou cetonas com aminas na presença de catalisadores ácidos. Assim, uma solução viável para a produção de iminas pode ser obtida por meio da utilização de catalisadores à base de óxidos metálicos, os quais possuem elevada atividade catalítica, estabilidade térmica, reciclabilidade e baixo custo^[36].

Neste trabalho, foram preparados e caracterizados óxidos mesoporosos do tipo perovskita LaMnO_3 por meio do método *nanocasting*, utilizando os moldes rígidos de sílica com diferentes estruturas ordenadas de poros, as quais foram: *Santa Barbara Amorphous-15* (SBA-15) com poros em 2D-hexagonal e simetria $p6mm$ e *Korean Advanced Institute of Science and Technology-6* (KIT-6) com estrutura de poros 3D-cúbica e simetria $Ia3d$. Para efeito comparativo, utilizou-se o método citrato para preparar LaMnO_3 . Foi investigado a influência das estruturas de poros dos moldes de sílica na área superficial específica, no tamanho e na distribuição de partículas, no volume de poros e na dispersão do par $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, da concentração das espécies $\text{O}_2^{2-}/\text{O}^-$ adsorvidas e na criação de vacâncias de oxigênio na superfície dos catalisadores mesoporosos LaMnO_3 . Estas características texturais influenciam na atividade e desempenho catalítico dos óxidos. Assim, a atividade e o desempenho catalítico destes óxidos foram avaliados na síntese direta de imina por meio de reações de acoplamento oxidativo de álcool benzílico à anilina em um reator de fluxo contínuo, bem como a reciclagem e reutilização dos catalisadores^[37–40].

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho consiste em preparar e caracterizar o óxido do tipo perovskita LaMnO_3 por meio do método *nanocasting*, utilizando dois moldes rígidos de sílica com estruturas de poros tridimensional (KIT-6) e bidimensional (SBA-15).

2.2 Objetivos específicos

- Investigar a influência das estruturas de poros proporcionadas pelos moldes de sílica (SBA-15 e KIT-6) no tamanho de partículas, na área superficial específica e no volume de poros do catalisador mesoporoso LaMnO_3 .
- Verificar o desempenho catalítico desse óxido submetido ao sistema de fluxo contínuo de reagentes sem a utilização de solventes, relacionado à conversão e à seletividade na síntese de imina.
- Avaliar o efeito da temperatura e o fluxo de oxigênio de operação sobre o desempenho catalítico do óxido na síntese de imina.
- Avaliar a reciclagem e reusabilidade do catalisador para a síntese de imina.
- Avaliar a simetria ou estabilidade estrutural do óxido do tipo perovskita LaMnO_3 após os testes catalíticos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Catálise heterogênea

O termo catálise foi introduzido pelo químico Jacob Berzelius em 1835 para descrever substâncias que aceleram reações químicas sem serem consumidas durante sua ocorrência^[41,42]. Posteriormente, o físico-químico Friedrich Wilhelm Ostwald definiu a catálise como um processo em que uma substância altera a cinética de uma reação química sem ser alterada ou consumida. Essa substância é denominada catalisador e é responsável pelo aumento da taxa de uma reação a partir da redução da sua energia de ativação^[41]. De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada - IUPAC, um catalisador é uma substância que, estando presente em pequenas proporções, aumenta a taxa de obtenção do equilíbrio químico^[43].

Dependendo das fases formadas pelo catalisador e reagentes, a catálise pode ser classificada como homogênea, heterogênea e biocatálise. Na catálise homogênea^[44] catalisadores e reagentes estão na mesma fase, sendo geralmente aplicada em reações nas fases líquida ou gasosa. A catálise heterogênea^[32,41,42,44-46] inclui fenômenos de fotocatálise, e eletrocatalise, onde catalisador e reagentes estão em diferentes fases como líquido/sólido, gás/sólido, gás/líquido ou substâncias imiscíveis. Nesse caso a reação ocorre na interface catalisador/reagentes. Na catálise heterogênea os catalisadores podem estar presentes na forma de particulados, pastilhas ou extrudados de modo a permitir que o fluxo de reagentes atravesse todo o leito do reator. Para a biocatálise ou catálise enzimática^[32], os catalisadores são substâncias naturais como enzimas ou células e as reações possuem etapas e mecanismos complexos.

As principais características que os catalisadores devem possuir são: atividade, seletividade e tempo de vida (estabilidade). A atividade^[46] está ligada à capacidade de converter reagentes em produtos, impactando a taxa de reação e relacionando-se ao uso de energia e tempo de processamento. Essa propriedade reduz a energia total necessária para ocorrência da reação de interesse. A seletividade^[46,47] é a capacidade em se obter os produtos desejados sem a formação de subprodutos, dispensando o uso de processos de separação/purificação. Assim, a seletividade está associada à capacidade de acelerar somente reações específicas e desejadas, estando relacionada ao desenvolvimento de novos processos baseados na redução de geração de

subprodutos (prevenção de resíduos), na transformação efetiva de fluxos de resíduos indesejados (limpeza e reciclagem) e no uso eficiente e flexível de matérias-primas. O tempo de vida ou estabilidade^[42] se refere à capacidade do catalisador em manter a seletividade e atividade durante longos períodos uso, evitando ou reduzindo sua desativação^[46]. Esse processo geralmente ocorre devido à densificação ou contaminação do material, sendo necessário a substituição por um novo catalisador ou reativação quando possível por um método apropriado às suas características.

A catálise heterogênea é um fenômeno de superfície^[47], sendo composta por etapas de reações químicas e físicas, nas quais a superfície do catalisador possui importante papel na acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos^[45]. Para que o fenômeno catalítico ocorra, as espécies a serem convertidas devem inicialmente ser transportadas até o catalisador^[32]. Assim, além da reação química, fenômenos de difusão, adsorção e dessorção são importantes para o progresso da reação. Na Figura 3.1 são apresentadas etapas importantes que ocorrem na catálise heterogênea e que são fundamentais para determinar a taxa global da reação catalítica, tal que a variação na cinética de qualquer uma dessas etapas leva a uma mudança na velocidade da reação geral^[47].

A difusão se refere ao transporte de reagentes devido a movimentos das moléculas de um fluido (líquido ou gás)^[47]. Esse mecanismo está associado a dois tipos de movimento: difusão externa e difusão interna. A difusão de reagentes para a superfície externa dos catalisadores é denominada difusão externa ou difusão de filme^[48]. Já a difusão por meio da superfície externa para os locais ativos na superfície interna dos poros é designada difusão interna, difusão intrapartícula ou difusão de poros. As etapas de difusão interna e transformação química ocorrem simultaneamente, sendo que a reação química que ocorre dentro do catalisador poroso depende das dimensões do poro e do grau de restrição da difusão intrapartícula^[48,49].

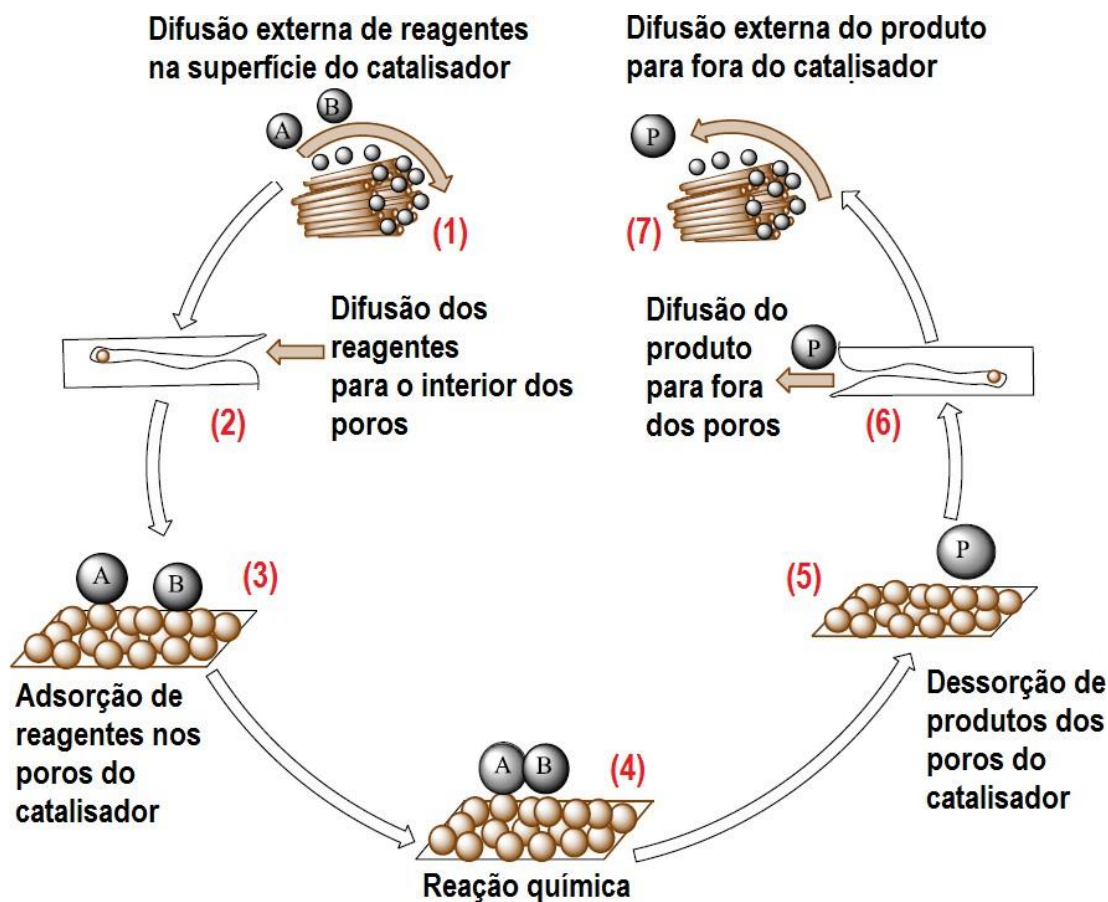


Figura 3.1: Etapas envolvidas na catálise heterogênea: A e B são os reagentes e P é o produto.
Fonte: Adaptado de Unnikrishnan & Srinivas (2016) [47].

Fenômenos de adsorção e dessorção também exercem influência sobre reações catalíticas heterogêneas. A adsorção é um fenômeno físico-químico no qual uma substância se concentra na interface de duas fases (líquido-sólido, líquido-gás ou sólido-gás)^[50]. As moléculas situadas nessa interface poderão sofrer atrações desiguais das moléculas das duas fases e, em caso de condições termodinâmicas e cinéticas favoráveis, adsorver-se na superfície da fase mais atrativa, denominada adsorvente. A substância adsorvida é designada adsorvato. A dessorção envolve a remoção de espécies previamente adsorvidas (reagentes e/ou produtos) na superfície, tornando-a disponível para adsorção de novas moléculas reagentes^[46,47].

Existem dois tipos de adsorção: física e química. Quando as forças entre adsorvato e adsorvente são do tipo de van der Waals (forças fracas), a adsorção é física^[45]. Nesse caso as moléculas são fracamente adsorvidas e o calor envolvido é baixo e da ordem da entalpia de vaporização do adsorvato entre 20 kJ.mol⁻¹ a 40 kJ.mol⁻¹. Um aumento de temperatura diminui consideravelmente a ocorrência de adsorção física, embora forneça maior energia cinética para

as moléculas e aumente a taxa de colisões efetivas nas reações. Quando as moléculas adsorvidas reagem quimicamente com o adsorvente, a adsorção é química^[45]. Neste tipo de adsorção o calor envolvido é da mesma ordem que as entalpias de reação química entre 40 kJ.mol⁻¹ a 400 kJ.mol⁻¹. A adsorção depende da temperatura da reação, da concentração do adsorvato, do estado de agregação do adsorvente e do grau de interação entre essas espécies. A relação entre a quantidade de substância adsorvida por um adsorvente e a pressão do gás ou a concentração da substância em solução no equilíbrio em uma dada temperatura é denominada isoterma de adsorção, sendo que existem modelos de isotermas, tais como Langmuir, Freundlich e Brunauer-Emmett-Teller (BET)^[51].

3.2 Perovskitas

O mineralogista alemão Gustav Rose descobriu na Rússia em 1839 nos Montes Urais o mineral CaTiO₃ (titanato de cálcio), sendo esse mineral denominado Perovskita^[52] em homenagem ao mineralogista russo Count Lev Alexevich von Perovski. Assim, o termo perovskita é utilizado para representar uma classe de materiais de fórmula química geral ABX₃^[53], onde cátions com maior raio iônico ocupam os sítios A e são coordenados por 12 ânions. Os cátions com menor raio iônico ocupam os sítios B e são coordenados por 6 ânions. Os sítios X, por sua vez, são preenchidos por ânions^[54]. Os cátions que ocupam os sítios A são geralmente metais alcalinos^[5], alcalinos terrosos^[26] ou terras raras^[55], enquanto que os sítios B são ocupados por cátions de metais de transição (3d, 4d ou 5d)^[5,26,56]. Os sítios X são ocupados, principalmente, por ânions de oxigênio (O²⁻)^[57] ou de halogênios (F⁻, Cl⁻, Br⁻ e I⁻)^[58-60]. Na Figura 3.2 é apresentada estrutura de perovskita ABX₃.

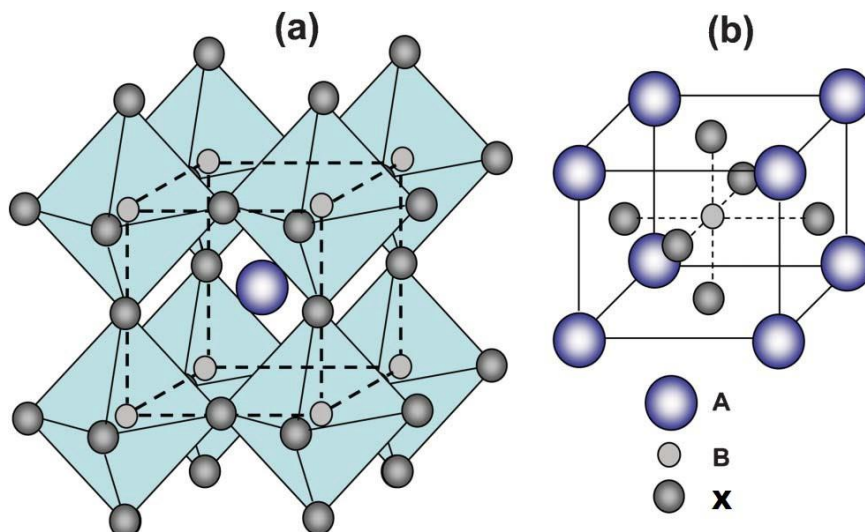


Figura 3.2: Estrutura de perovskita ABX_3 : (a) octaedro de compartilhamento de borda (BX_6) com íon no sítio A coordenado por 12 íons do sítio X; (b) cátion no sítio B no centro da célula.

Fonte: Adaptado de Zhang Kun *et al.* (2011) [61].

Verifica-se que óxidos de fase perovskita (ABO_3) são amplamente estudados devido à sua flexibilidade de composição, o que permite obter propriedades distintas como: condutividade iônica^[62], propriedades ópticas^[63], propriedades magnéticas^[64], sensibilidade eletroquímica^[65], propriedades catalíticas como a oxidação^[66] e reações de fotocatalise^[67]. Devido essas propriedades, esses materiais têm sido explorados para várias aplicações como supercondutores de alta temperatura^[68], dispositivos termoelétricos^[69], resistores de filme espesso^[70], interruptores ópticos^[71], ressonadores dielétricos^[72], termistores^[73], moduladores eletro-ópticos^[71], eletrodos refratários^[74], capacitores multicamadas^[75], transdutores piezoelétricos^[76], oxidação catalítica^[77] e sistema de exaustão de veículos^[78].

3.2.1 Classificação das perovskitas

As perovskitas podem ser divididas em dois grupos: perovskitas inorgânicas e perovskitas híbridas ou de haletos orgânicos-inorgânicos. As perovskitas inorgânicas são compostos puramente inorgânicos^[79] e são representadas pelas seguintes classes: óxidos ($NaTaO_3$, $FeTiO_3$, $LaLuO_3$ e $CeTmO_3$)^[80,81], haletos ($KCuF_3$, $KCaCl_3$, $CsHgBr_3$ e $RbSnI_3$)^[82], oxinitretos ($SrNbO_2N$ e $SrTaO_2N$)^[83], sulfetos ($Ca_3Zr_2S_7$ e $Ba_3Zr_2S_7$)^[84] e oxi-halogenetos (K_2NbO_3F e Sr_2CoO_3F)^[85]. As perovskitas híbridas^[86-89] são compostos que possuem uma molécula orgânica monovalente como o metilamônio ($[CH_3NH_3]^+$) e ou etilamônio ($[(CH_3CH_2)NH_3]^+$) que ocupa o sítio A, sendo o sítio B ocupado por uma espécie metálica bivalente como estanho

(Sn^{2+}) ou chumbo (Pb^{2+}). O sítio X é geralmente ocupado por ânions de halogênios (F^- , Cl^- , Br^- e I^-). Na Figura 3.3 (a figura não está em escala) são apresentadas as estruturas das perovskitas inorgânica e híbrida.

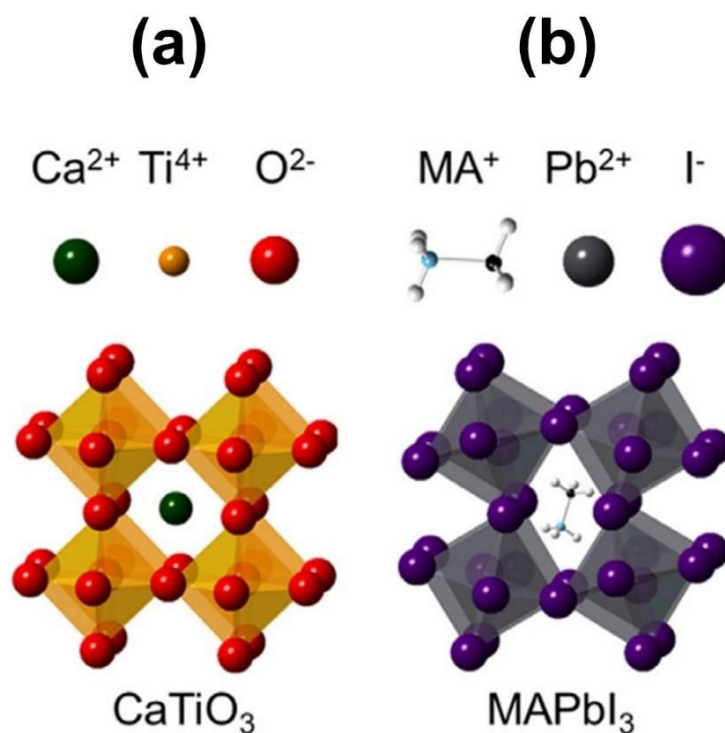


Figura 3.3: Representação da estrutura de óxidos do tipo perovskita (não está em escala): (a) Perovskita inorgânica com íon Ca^{2+} ocupando o sítio A e (b) perovskita híbrida com cátion da molécula metilamônio (MA) ocupando o sítio A.

Fonte: Adaptado de Kielisch *et al.* (2015) [86].

3.2.2 Formação e estabilidade estrutural de óxidos do tipo perovskita

A transição da estrutura cristalina é um fator importante que pode afetar a estabilidade das perovskitas. Esses materiais podem apresentar diferentes estruturas^[90], dependendo do tamanho e tipo de cátions e ânions presentes em sua estrutura^[91]. A formação das perovskitas está relacionada à estabilidade da sua estrutura cristalina que é dependente dos raios iônicos das espécies químicas precursoras^[92].

Dessa forma, sua formação depende da relação entre os raios iônicos dos cátions que ocupam os sítios A e B e do ânion que ocupa o sítio X^[92,93]. Um índice empírico denominado fator de tolerância de Goldschmidt (t) é utilizado para prever qual estrutura é preferencialmente

formada^[92–94]. Esse parâmetro é calculado a partir dos raios iônicos das espécies químicas presentes na perovskita, conforme descrito na Equação 3.1:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} , \quad (3.1)$$

onde r_A e r_B representam os raios iônicos dos cátions presentes nos sítios A e B, respectivamente. O raio do ânion observado no sítio X é designado por r_X . Em um caso ideal quando a estrutura é cúbica, t deve ser igual a 1. Para $t < 1$ são observados sistemas com pequenos cátions no sítio A ou grandes cátions no sítio B, dando origem a estruturas ortorrômbicas ou romboédricas. Estruturas tetragonal ou hexagonal são preferencialmente formadas quando $t > 1$ ^[90].

O fator t é um parâmetro importante, porém não é suficiente para prever a formação da estrutura da perovskita. Assim, um fator adicional é utilizado, sendo designado fator octaédrico (μ)^[53,95]. Ele está relacionado à estabilidade do octaedro BX_6 que é a unidade estrutural básica das perovskitas. O fator μ é dado pela relação entre os raios dos íons que ocupam os sítios B e X, conforme descrito na Equação 3.2.

$$\mu = \frac{r_B}{r_X} . \quad (3.2)$$

Diante disso, mapas estruturais foram produzidos em função dos raios iônicos (r_A versus r_B) e do fator de tolerância versus o fator octaédrico para um conjunto de óxidos binários ($AO-BO_2$, $A_2O-B_2O_5$ e $A_2O_3-B_2O_3$) a fim de verificar uma possível relação entre esses parâmetros na formação de estruturas do tipo perovskita^[40]. Constatou-se a existência de uma relação entre o fator de tolerância (t) e o fator octaédrico (μ) para prever a formação de perovskitas, sendo que a ocorrência desse tipo de estrutura acontece quando os valores para esses dois parâmetros satisfazem simultaneamente os seguintes intervalos: $0,8 \leq t \leq 1,1$ e $0,414 \leq \mu \leq 0,732$ ^[82].

3.2.3 Elementos do sítio A e as propriedades das perovskitas

As perovskitas podem acomodar uma ampla gama de cátions com diferentes valências e raios iônicos nos sítios A e B. Além disso, os cátions A e B podem ser parcialmente substituídos por outros dopantes, sendo possível obter materiais com estruturas do tipo $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_{3\pm\delta}$. A substituição de múltiplos cátions nos sítios A e B pode alterar a simetria da estrutura e, consequentemente, suas propriedades físico-químicas e catalíticas^[3]. Os elementos que ocupam o sítio A tem como função principal manter a estrutura da perovskita em decorrência da estabilidade do número de oxidação desses elementos^[96]. No entanto, se o cátion A for totalmente ou parcialmente substituído por outro íon metálico, tem-se que o estado de oxidação do cátion no sítio B, a concentração de lacunas de oxigênio e a densidade de defeitos catiônicos podem ser alterados, o que pode afetar a estrutura cristalina^[97] e as propriedades do material^[98,99].

É relatada na literatura a síntese de uma série de catalisadores com fórmula química $La_{1-x}A_xCrO_{3-\delta}$, onde $A = Na^+, K^+, Rb^+$ ou Li^+ e $x = 0,1$. Os resultados obtidos demonstram que a substituição parcial de íons La^{3+} por cátions de metais alcalinos pode melhorar significativamente o desempenho dos catalisadores, sendo que a sequência de atividade catalítica observada foi: $Li^+ \gg Rb^+ > Na^+ \approx K^+$ ^[100]. Os autores sugeriram que tal efeito se deve ao fato de que substituições no sítio A resultam na formação de lacunas de oxigênio para manutenção da eletroneutralidade da estrutura, o que possui importante efeito sobre a atividade catalítica do material. A dopagem do sítio A pode diminuir a temperatura de redução do catalisador e aumentar a mobilidade do oxigênio na estrutura do óxido. Isso foi observado para série de catalisadores $La_{1,8}M_{0,2}NiO_4$ ($M = Na^+, Sr^{2+}, Ce^{3+}$) aplicados na redução de espécies NOx. A atividade catalítica observada pelos autores para esses materiais em ordem decrescente foi: $La_{1,8}Na_{0,2}NiO_4 > La_{1,8}Ce_{0,2}NiO_4 > La_{1,8}Sr_{0,2}NiO_4 > La_2NiO_4$ ^[101].

Catalisadores à base de manganês do tipo $La_{1-x}A_xMnO_{3-\delta}$ com $A = Ba^{2+}, Sr^{2+}$ e Ca^{2+} e $x \leq 3$ foram desenvolvidos e aplicados na oxidação catalítica do metano (CH_4). Foi verificado que a substituição parcial do La^{3+} por Ba^{2+}, Sr^{2+} ou Ca^{2+} resultou na modificação das propriedades superficiais dos óxidos preparados, o que aumentou significativamente sua estabilidade térmica e atividade catalítica. A perovskita $La_{1-x}Ba_xMnO_{3-\delta}$ demonstrou ser termicamente mais estável e ativa para a oxidação total do metano do que os óxidos $LaMnO_3$, $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ e $La_{1-x}Ca_xMnO_{3-\delta}$ ^[102].

Catalisadores dos tipos $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0,1$) obtidos pela substituição parcial de La^{3+} por Sr^{2+} apresentaram maiores taxas de conversão catalítica de NO para NO_2 do que materiais baseados em platina (Pt)^[103]. Outro estudo constatou que $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CoO}_{3-\delta}$, apresentou melhor desempenho na oxidação do tolueno para a série $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0,0, 0,25$ e $0,50$), devido à diminuição da temperatura de redução do catalisador^[97]. Da mesma maneira, uma série de catalisadores óxidos $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$ ($0,3 \leq x \leq 0,4$ e $0 \leq y \leq 0,2$) foram preparados e empregados na combustão de espécies liberadas a partir motores de combustão interna a diesel. Verificou-se que quando íons La^{3+} são parcialmente substituídos por K^+ , as propriedades redox dos catalisadores são melhoradas devido à ocorrência de uma leve distorção na rede da perovskita^[104].

Estudos sobre a aplicação do $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ para reforma química de metano (CH_4) demonstraram que a substituição parcial de Sr^{2+} ($0,3 \leq \text{Sr}^{2+} < 0,5$) por La^{3+} gera um desequilíbrio eletrônico da estrutura da perovskita e, como consequência, um aumento da concentração de lacunas de oxigênio e do estado de oxidação do Fe^{3+} para Fe^{4+} e Fe^{5+} . Esse cenário dá origem a materiais com elevada estabilidade catalítica durante os sucessivos processos redox e uma máxima taxa de conversão de CH_4 em H_2 ^[4]. Ainda, verificou-se que o óxido $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ utilizado na reforma química do metano e na separação de CO_2 , apresentou máxima eficiência quando a fração de Sr^{2+} em sua estrutura era inferior a 0,3, sendo que esse aumento do desempenho redox pode ser atribuído à fácil redução do Fe^{4+} para Fe^{3+} nas perovskitas dopadas, as quais preservam sua estabilidade estrutural após oxidação no ar^[105].

3.2.4 Elementos do sítio B e as propriedades das perovskitas

A dopagem de perovskitas induz a formação de defeitos estruturais aniônicos e catiônicos no sítio B que podem, portanto, ser fundamentais para a atividade catalítica do material. É sabido que a presença de pares redox de cátions é determinante para essa propriedade^[106]. Diante disso, perovskitas com composições diversas têm sido investigadas, demonstrando atividade catalítica promissora para a oxidação de CO e hidrocarbonetos. Perovskitas que apresentam o sítio B preenchido por espécies como Co, Cr, V, Mn, Ni e Al têm sido preparadas para esse fim. Foi verificado que a presença desses cátions promove a deformação do sítio de coordenação octaédrica. Além disso, os catalisadores mais ativos são capazes de adsorção extensiva de oxigênio, propriedade importante em reações de oxidação^[107].

A dopagem do sítio B consiste em uma maneira promissora de melhorar a atividade catalítica das perovskitas. Assim, observou-se que a substituição parcial de Co por Cu no sítio B, por exemplo, influencia consideravelmente a redutibilidade e a atividade catalítica do material^[108]. Além disso, a dopagem pode aumentar a densidade de lacunas de oxigênio e afetar o estado de oxidação de outros cátions presentes no sítio B, podendo ser eficaz no aumento da reatividade do óxido formado^[109–111]. Contudo, outras propriedades das perovskitas podem afetar sua atividade catalítica, como a ASE^[112].

Diante disso, óxidos de metais de transição do tipo LaBO_3 ($B = \text{Mn, Fe, Cu, Ni e Co}$) foram testados como catalisadores para a oxidação de fenol. Foi examinada a atividade catalítica de perovskitas contendo Fe^{3+} e Cu^{2+} . O LaCuO_3 foi mais ativo do que o LaFeO_3 devido à ocorrência de transições redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$ e $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Além disso, foi constatado que esses metais não foram lixiviados para a solução durante o processo, o que também contribui para o melhor desempenho desses materiais^[113].

A atividade catalítica de uma série de perovskitas $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, ($x = 0, 0,1, 0,3, 0,5$) dopadas com cobre foi avaliada em sistema de exaustão de veículos automotores. Verificou-se que um maior teor de cobre ($x = 0,5 - \text{LaCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_3$) provoca a diminuição da temperatura de redução de Co^{3+} para Co^{2+} e de Co^{2+} para Co^0 , além de promover a segregação de La sob a forma de óxido e hidróxido, contribuindo para oxidação do CO e para a redução do NO ^[106]. Já para o catalisador do tipo $\text{LaMn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ ($B = \text{Co, Fe e Cu, com } x = 0,3$), a substituição parcial do cátion Mn^{3+} no sítio B aumenta a atividade catalítica e reduz a temperatura de combustão do benzeno na seguinte ordem: $\text{Co} > \text{Cu} > \text{Fe}$ ^[114].

Da mesma forma, a atividade catalítica de perovskitas LaBO_3 ($B = \text{Fe, Zn, Mn e Ni}$) foram avaliadas na ativação de um oxidante forte, o peroximonossulfato, para geração de radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$, com o objetivo de degradar a ofloxacina (antibiótico tóxico com baixa biodegradabilidade). Verificou-se que a eficiência desses óxidos na ativação do peroximonossulfato está diretamente relacionada à concentração de lacunas de oxigênio, sendo a seguinte ordem decrescente de atividade: $\text{LaNiO}_3 > \text{LaMnO}_3 > \text{LaZnO}_3 > \text{LaFeO}_3$ ^[115]. Em outro estudo avaliou-se as perovskitas LaMO_3 ($M = \text{Co, Cu, Fe e Ni}$) na ativação do peroximonossulfato, a fim de degradar o corante rodamina B pelo radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$. Foi observada a seguinte sequência de atividade catalítica: $\text{LaCoO}_3 > \text{LaNiO}_3 > \text{LaCuO}_3 > \text{LaFeO}_3$. Esse comportamento foi atribuído ao par redox de cada espécie dos íons metálicos^[116].

3.3 Métodos de síntese de perovskitas

Os métodos de síntese empregados na produção de perovskitas possuem importante efeito sobre a morfologia e a distribuição de tamanho de partículas e de poros nesses materiais^[27,117]. Esses parâmetros exercem considerável influência, por sua vez, sobre a ASE e a atividade catalítica dos óxidos obtidos. É relatado na literatura que a taxa de reação é de maneira geral proporcional à ASE de um catalisador devido à acessibilidade das moléculas reagentes aos sítios ativos do material^[117]. Dessa forma, a seleção do método de síntese possui fundamental relevância sobre o desempenho dos catalisadores produzidos. Portanto, as propriedades estruturais e o grau de pureza das perovskitas dependem dos métodos de síntese utilizado^[118,119].

Perovskitas preparadas por métodos convencionais como reação de estado sólido, co-precipitação e sol-gel geralmente apresentam baixas áreas superficiais específicas, tipicamente abaixo de $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ^[118,120–122]. Nesses processos é realizado tratamento térmico para obtenção de amostras cristalinas, o que promove a redução da porosidade dos materiais obtidos. Na Tabela 3.1 são apresentados os métodos de síntese comumente utilizados na preparação dos óxidos tipo perovskitas e suas características. Verifica-se nessa tabela que os métodos utilizados para a síntese desses óxidos dão origem a materiais com baixa ASE. O processo de moagem reativa é uma exceção a essa regra.

Outros métodos de síntese também têm sido empregados na obtenção de perovskitas, valendo citar: combustão^[123], microemulsão^[124], síntese assistida por microondas^[125], *spray* e *freeze drying*^[126–128]. Todavia, esses processos requerem frações significativas de solventes orgânicos e procedimentos complexos de preparação em numerosas etapas, sendo que alguns exigem equipamentos sofisticados e dão origem a materiais com ASE abaixo de $40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Diante disso, uma rota promissora para preparação de perovskitas é o método *nanocasting*, o qual vem demonstrando ser eficaz na síntese de materiais mesoporosos com expressivas ASE, tipicamente acima de $150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Tabela 3.1: Métodos usuais de síntese de perovskitas e suas principais características.

Adaptado de Kandimalla (2017) [118], Assirey (2019) [121], Carrier et al. (2018) [120] e Athayde et al. (2016) [122].

Método de síntese	Condições	Características dos materiais	Referências
Reação de estado sólido	Óxido, hidróxidos e sais inorgânicos ou outros precursores inorgânicos são misturados e triturados mecanicamente com o uso de solvente orgânico (isopropanol). A cristalização é realizada em temperaturas entre 1100 e 1600 °C.	1) ASE $\leq 5 \text{ m}^2/\text{g}$. 2) Tamanho de partícula incontrolável, apresentando grandes grãos de cristais e material denso ($> 1000 \text{ nm}$). 3) Não oferece vantagens aos processos catalíticos.	[129–132]
Sol-gel (Método Pichini)	Precursores inorgânicos em solução aquosa (nitratos) são misturados com ácido cítrico para produzir um gel. Decomposição térmica dos precursores orgânicos (200 a 450 °C) com posterior tratamento térmico (700 - 1000 °C) para cristalização da fase perovskita. Permite boa homogeneidade e dispersão dos precursores e o controle da composição final do material.	1) ASE entre 5 e 20 m^2/g . 2) Tamanho de partícula entre 10 e 30 nm, dependendo da temperatura de calcinação. 3) Utilizado principalmente em estudos catalíticos.	[133–136]
Co-precipitação	Solução aquosa de precursores como hidróxidos, sais inorgânicos, sais orgânicos ou alcóxidos, seguido por precipitação utilizando amoníaco, oxalato de amônio, ureia ou carbonato de amônio. Necessário o controle da temperatura, concentração, pH e homogeneidade da solução. Tratamento térmico ($\geq 800^\circ\text{C}$)	1) ASE inferior a 10 m^2/g . 2) Tamanho de partícula superior a 10 nm. 3) Deficiência de cátions específicos devido às etapas de lavagem para a remoção dos agentes precipitantes.	[137–140]
Hidrotermal e Solvotermal	Precursores: hidróxidos e sais em solução. Hidrotermal: síntese realizada em solução aquosa. Solvotermal: síntese realizada com soluções não aquosas. Longos períodos de reação em reatores com elevadas pressão e temperatura (100 - 200 °C).	1) ASE inferior a 50 m^2/g . 2) Tamanhos de domínio de cristal abaixo de 5 nm.	[141–146]
Moagem reativa	Partindo de precursores de óxido simples microcristalinos, a perovskita é formada sob moagem de alta energia (sem tratamento térmico). Para gerar ASE significativas, um segundo passo de moagem é aplicado na presença de aditivos como NH_4Cl , ZnO e NaCl .	1) ASE inferior a 100 m^2/g . 2) Partículas com tamanhos de cerca de 20 nm. 3) Pequenas contaminações com ferro podem ocorrer em função do equipamento utilizado.	[147–152]

3.4 Síntese de óxidos metálicos mesoporosos ordenados

3.4.1 Sílica mesoporosa com estrutura de poros ordenada

A descoberta da sílica mesoporosa M41S em 1992^[153] por pesquisadores da *Mobil Company* permitiu a preparação de materiais com estrutura de poros controlável. Esses materiais possuem propriedades físico-químicas únicas como elevada ASE, estrutura de poros controlável e alta estabilidade térmica, razão pela qual possuem potencial aplicação em diversas áreas^[154–156]. Pesquisas envolvendo mudanças nas condições de síntese, incluindo a fonte de sílica, temperatura de tratamento hidrotermal, natureza dos surfactantes, co-surfactantes, solventes, aditivos, pH do meio reacional e a composição global da mistura de síntese, permitiram ajustar a simetria, distribuição de tamanho e espessura de parede dos poros, dando origem a diferentes famílias de estruturas mesoporosas de sílica representadas principalmente pelas seguintes séries: SBA (*Santa Barbara Amorphous*), KIT (*Korean Advanced Institute of Science and Technology*), MCM (*Mobil Composition of Matter*), FDU (*Fudan University*) e MSU (*Michigan State University*)^[157,158].

Dentre as famílias de sílica mesoporosa, vale destacar a KIT-6 e a SBA-15. Esses materiais têm sido amplamente utilizados como moldes para obtenção de materiais (óxidos metálicos) mesoporosos ordenados devido à sua elevada porosidade, o que possibilita um melhor preenchimento de seus poros por materiais precursores^[155–160]. É relatado que o SBA-15 possui as seguintes características: ASE entre 600 m².g⁻¹ a 1000 m².g⁻¹, estrutura de poros bidimensional com simetria hexagonal *P6mm*, poros cilíndricos uniformemente distribuídos entre 5 nm a 10 nm e com espessura de parede entre 3 nm a 6 nm, além de elevada estabilidade hidrotérmica^[161].

O copolímero poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno), sigla PEO-PPO-PEO e nome comercial *Pluronic* P123, é empregado como agente direcionador de estrutura na síntese do SBA-15, sendo um material de baixo custo, biodegradável e não tóxico^[162,163]. Já a síntese do molde rígido KIT-6 utiliza, além do *Pluronic* P123, o butanol como agente direcionador que auxilia na obtenção da estrutura cúbica, originando um material com ASE entre 450 m².g⁻¹ a 950 m².g⁻¹, estrutura tridimensional com simetria cúbica *Ia3d* e diâmetro médio de poros variando entre 4 nm a 12 nm^[164–168].

3.4.2 Método nanocasting para síntese de materiais mesoporosos

No método *nanocasting*, um sólido poroso é empregado como matriz (molde) bidimensional ou tridimensional. Seus poros são então preenchidos com uma ou mais espécies precursoras que, após tratamento térmico, reagem *in situ* para formar o material desejado. Posteriormente, a matriz é removida, produzindo um material que é a réplica negativa da estrutura inicial. Nas Figuras 3.4 e 3.5 são apresentados, respectivamente, esse procedimento quando os moldes rígidos SBA-15 e KIT-6 são utilizados.

O processo *nanocasting* é ocasionalmente denominado fundição (*casting*) ou moldagem (*molding*), com a matriz atuando como um molde de fundição (*casting mold*)^[153,159,160]. O método *nanocasting* possui como vantagem o fácil ajuste da composição na síntese de óxidos mistos, uma vez que o teor de metal no produto final pode ser controlado a partir da seleção das frações de precursores correspondentes. Esse fato permite que certos parâmetros estruturais sejam reproduzíveis para diferentes amostras devido à utilização de moldes rígidos^[169,170].

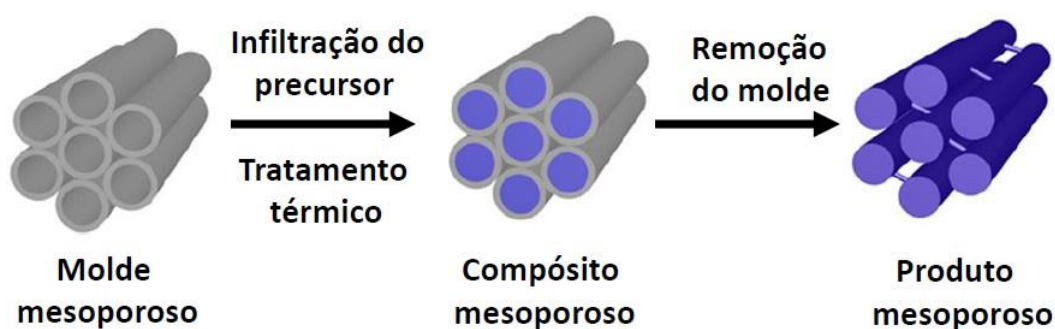


Figura 3.4: Representação esquemática das etapas envolvidas na síntese de material com estrutura de poros ordenada mediante uso de sílica SBA-15 como molde rígido.

Fonte: Adaptado de Deng *et al.* (2017) [159].

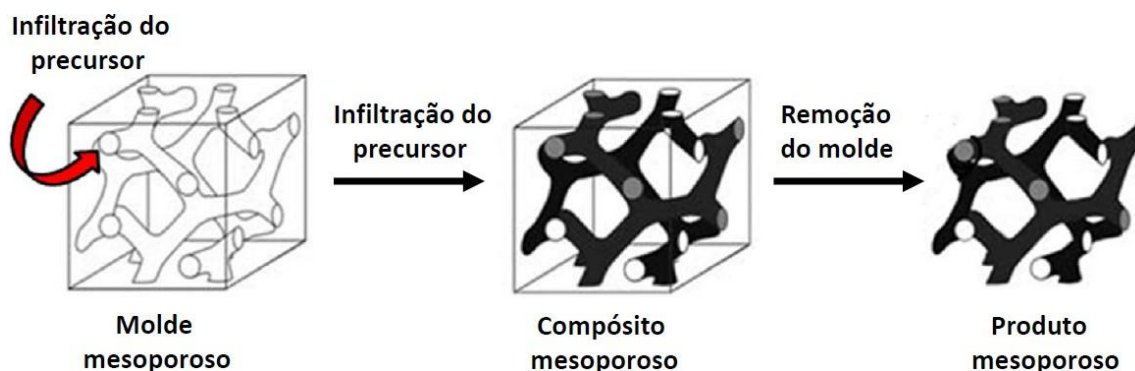


Figura 3.5: Representação esquemática das etapas envolvidas na síntese de material com estrutura de poros ordenada mediante uso de sílica KIT-6 como molde rígido.

Fonte: Adaptado de Nair *et al.* (2014) [154].

3.4.3 Síntese de óxidos mesoporosos ordenados pelo método nanocasting

A obtenção de óxidos mesoporosos ordenados utilizando matrizes rígidas baseia-se na impregnação dos poros por uma solução precursora. Esse processo pode ser realizado a partir de duas técnicas^[140, 145, 157]: (i) impregnação úmida ou (ii) impregnação a seco, conhecida por técnica de molhamento incipiente. Na impregnação úmida, a matriz porosa é dispersa na solução dos precursores. As espécies precursoras dissolvidas se difundem e são adsorvidas nas paredes dos poros. Já na impregnação a seco é utilizada uma solução precursora saturada, sendo o volume da solução restringido ao volume total de poros da matriz a ser preenchida. Para a técnica de impregnação úmida, realiza-se o procedimento de impregnação duas vezes para que haja uma carga satisfatória de precursores óxidos nos poros da matriz. As técnicas de impregnação úmida e a seco são esquematizadas na Figura 3.6.

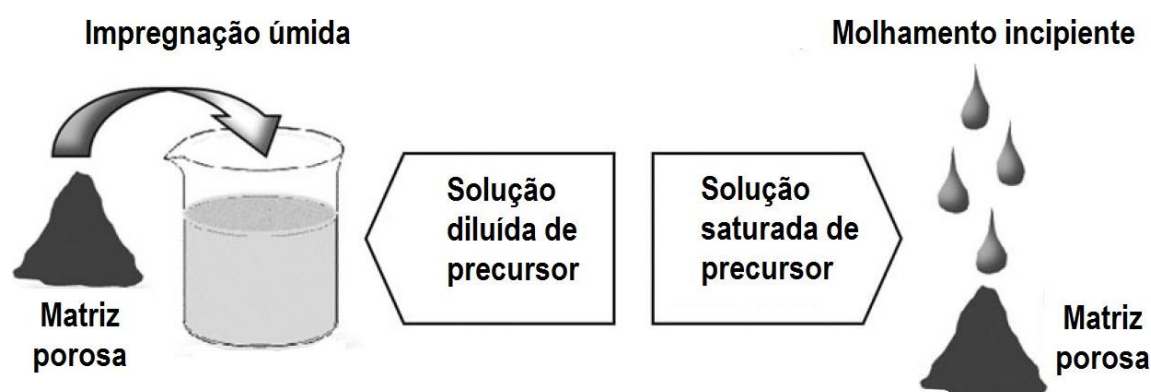


Figura 3.6: Desenho esquemático das técnicas de impregnação úmida e molhamento incipiente para a infiltração de espécies precursoras em matrizes de estruturas porosas.

Fonte: Adaptado de Tiemann (2018) [171].

A síntese de perovskitas mesoporosas pelo método *nanocasting* é geralmente realizada por meio da técnica de impregnação úmida, devido à utilização de agentes quelantes (complexantes) como o ácido cítrico. Esses aditivos permitem obter uma distribuição homogênea dos precursores, o que leva à preparação de materiais compósitos com estruturas uniformes.

Tipicamente, as espécies precursoras (nitratos dos íons metálicos) e o ácido cítrico (relação molar de íons metálicos para ácido cítrico igual a 1:1) são dissolvidos em uma mistura de 15 mL de etanol e 5 mL de água destilada. A mistura é agitada à temperatura ambiente até se obter uma solução homogênea. Em seguida, adiciona-se 1 g do molde rígido mesoporoso à solução e a mistura é agitada a temperaturas entre 35 °C a 40 °C até tornar-se viscosa, depois seca entre 80 °C a 95 °C durante 24 horas. Por fim, o material é calcinado a 500 °C durante 3 horas para promover a decomposição do ânion nitrato e eliminar a porção orgânica (ácido cítrico).

Para atingir concentrações mais elevadas de precursores nos poros dos moldes rígidos, repete-se a impregnação seguindo as mesmas condições, reduzindo pela metade a quantidade dos precursores em solução. Após isso, o material resultante é tratado na temperatura desejada para formação da perovskita, controlando-se a taxa de aquecimento e o tempo. Depois disso, o molde de sílica é removido por meio da lavagem do compósito por 3 vezes com solução de NaOH (2 mol.L⁻¹) à temperatura ambiente. Após centrifugação, lavagem com água e etanol e secagem entre 80 °C a 95 °C, obtém-se o óxido mesoporoso do tipo perovskita^[8, 14–16, 145, 158–160].

3.5 Perovskitas sintetizadas pelo método *nanocasting*

Verifica-se na literatura que existem poucos estudos que comparam a preparação de óxidos do tipo perovskita produzidas pelo método *nanocasting* com amostras obtidas por meio de métodos tradicionais de síntese. Observa-se que perovskitas mesoporosas LaMnO₃ e LaFeO₃ sintetizadas pela técnica de *nanocasting* usando SBA-15 como molde exibiram maiores áreas superficiais específicas (LaMnO₃ = 120 m².g⁻¹ e LaFeO₃ = 92 m².g⁻¹) e dimensões de poros do que as perovskitas obtidas pelo método citrato (LaMnO₃ = 15 m².g⁻¹ e LaFeO₃ = 9 m².g⁻¹).

Além disso, esses materiais apresentaram desempenho catalítico superior na ozonização do 2-clorofenol, facilitando o acesso dos reagentes aos sítios ativos. Ainda, o composto LaMnO₃ exibiu reação de ozonização com atividade catalítica superior à do LaFeO₃^[22]. Da mesma maneira, o LaNiO₃ sintetizado com a utilização do SBA-15 como molde rígido exibiu ASE de

98 m².g⁻¹, enquanto que uma amostra similar preparada pelo método citrato apresentou 11 m².g⁻¹. Além disso, o óxido mesoporoso apresentou melhor desempenho catalítico na oxidação do metano e menor deposição de carbono do que aquele obtido pela rota citrato^[9].

Outros estudos que tratam da oxidação total do benzeno utilizando a perovskita LaCoO₃ demonstraram que o óxido mesoporoso LaCoO₃/molde SBA-15 foi mais eficiente no processo oxidativo do que amostras sintetizadas pelo método sol-gel, o que foi atribuído a uma maior ASE exibida pelo material derivado do método *nanocasting* de 177 m².g⁻¹ quando comparado àquele produzido por processo sol-gel de 17 m².g⁻¹^[175].

A sílica mesoporosa ordenada designada por SBA-15 foi usada como molde rígido para a síntese de LaMnO₃. Verificou-se que as áreas superficiais das perovskitas obtidas por esse método variaram entre 80 m².g⁻¹ a 190 m².g⁻¹ em função da temperatura de tratamento do molde SBA-15. Catalisadores LaMnO₃ apresentam elevada eficiência para a oxidação total do metanol, propriedade proporcional à área superficial do catalisador^[7].

Ainda, os catalisadores mesoporosos LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O₃ (155 m².g⁻¹) e LaFe_{0.7}Cu_{0.3}O₃ (207 m².g⁻¹), sintetizados com o molde KIT-6, exibiram desempenho catalítico superior na síntese de álcoois do que aqueles obtidos pelo método citrato (LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O₃ = 9,1 m².g⁻¹ e LaFe_{0.7}Cu_{0.3}O₃ = 10,0 m².g⁻¹). Esse resultado pode ser atribuído a uma eficiente dispersão de sítios ativos devido à elevada área superficial específica proporcionada pela mesoporosidade da estrutura das perovskitas^[172].

Uma série de catalisadores La₂NiO₄ foi sintetizada utilizando KIT-6 e SBA-15 como suportes, obtendo ASE de 114 m².g⁻¹ e 119 m².g⁻¹, respectivamente. Verificou-se que o La₂NiO₄/KIT-6 apresentou uma maior atividade e estabilidade catalítica em temperaturas entre 700 °C e 850 °C para a reforma de CO₂, observando-se que o La₂NiO₄/KIT-6 reteve a estrutura mesoporosa e alta ASE, o que favorece a difusão ou adsorção de moléculas reagentes^[176].

Uma série de óxidos mistos de perovskita com fórmula geral LaBO₃ (B = Mn, Co e Fe) foi sintetizada com o uso do KIT-6 como molde rígido e aplicados à oxidação do metanol. Foram obtidos materiais com as seguintes ASE: LaMnO₃ = 155 m².g⁻¹, LaCoO₃ = 125 m².g⁻¹ e LaFeO₃ = 110 m².g⁻¹. A ordem decrescente da atividade catalítica observada foi: LaMnO₃ > LaCoO₃ > LaFeO₃. Esse comportamento foi atribuído à natureza do par redox dos

metais e à ASE dos materiais preparados. Além disso, a perovskita mesoporosa LaMnO_3 exibiu maior atividade catalítica do que materiais similares sintetizados pelos métodos citrato ($\text{LaMnO}_3 = 15 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) e moagem reativa ($\text{LaMnO}_3 = 40 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$)^[177]. Do mesmo modo, óxidos mesoporosos de LaCoO_3 do tipo perovskita com elevada ASE ($270 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) foram sintetizados usando a sílica mesoporosa KIT-6 como molde rígido. Constatou-se que os óxidos de LaCoO_3 mesoporosos foram eficientes na oxidação completa de CO e de NO, cujo expressivo desempenho catalítico foi atribuído à estrutura mesoporosa desses óxidos, à sua maior ASE e concentração de lacunas de oxigênio em comparação com óxidos de LaCoO_3 preparados pelo método citrato^[29].

3.6 Síntese de iminas a partir de álcoois e aminas

Iminas representam uma classe importante de intermediários contendo ligação $\text{C}=\text{N}$ e são amplamente utilizados na transformação orgânica de redução, adição, ciclização, bem como na indústria agrícola, farmacêutica e na química fina^[33–35]. A técnica usualmente utilizada para a síntese de iminas se baseia em reações de condensação de aldeídos ou cetonas com aminas na presença de catalisadores ácidos.

Ainda, outras metodologias podem ser empregadas na síntese de iminas como a desidrogenação oxidativa de aminas^[178], hidroaminação de alcinos com aminas^[179], dimerização de aminas primárias^[180] e o acoplamento oxidativo de álcoois e aminas^[1,181]. Dentre os métodos existentes, o acoplamento oxidativo direto de álcoois e aminas demonstra ser uma abordagem promissora, pois a água é o único subproduto dessa reação e álcoois são matérias-primas de baixo custo e disponíveis^[182–184]. Portanto, o desenvolvimento de um catalisador heterogêneo de baixo custo e eficiente que não exige aditivos e trabalhe sob condições de reação moderadas tais como ar e baixa temperatura, é desejável para a produção de iminas. Óxidos metálicos são amplamente aplicados na produção industrial de iminas devido à sua grande atividade, estabilidade, reciclabilidade e baixo custo^[36]. Assim, diversos óxidos metálicos^[1,181,185–188] foram estudados e utilizados na síntese de iminas, valendo citar MgO , Y_2O_3 , Nb_2O_5 , Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , TiO_2 , Cr_2O_3 , CrO_3 , Fe_2O_3 , CuO , ZnO , MoO_3 , WO_3 , MnO_2 e CeO_2 .

Verificou-se que o possível mecanismo de reação é devido ao par redox do íon metálico (por exemplo: $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ e $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$) e o oxigênio, os quais constituem um conjunto formador de um processo cíclico que é responsável pela oxidação inicial do álcool benzílico a

benzaldeído para posterior condensação à fenilamina com produção de iminas e moléculas de água como subproduto. Verifica-se que o CeO_2 tem atraído interesse científico devido ao seu par redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ e propriedades de armazenamento de oxigênio^[189], proporcionando melhor atividade catalítica em temperaturas inferiores do que outros óxidos metálicos.

A Figura 3.7 apresenta um possível mecanismo geral de reação formado representado pelo par redox $\text{M}^{(+X)}/\text{M}^{(+X-1)}$ (M é um íon metálico e X é seu número de oxidação) e o oxigênio no acoplamento oxidativo direto de álcoois e aminas.

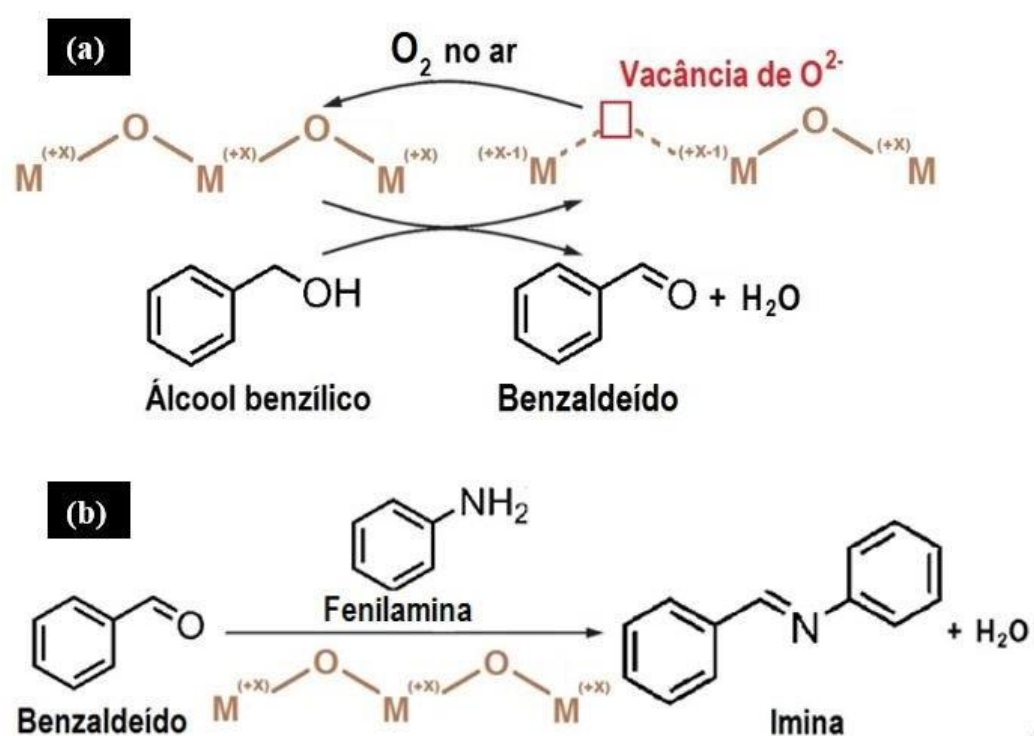


Figura 3.7: Mecanismo de reação para a formação de imina por meio do acoplamento oxidativo de álcoois e aminas: (a) Reação de formação do benzaldeído e (b) reação de condensação.

Fonte: Adaptado de Qin *et al.* [1] e Tamura *et al.* [190].

3.7 Síntese de iminas utilizando catalisadores a base de manganês

Diferentes catalisadores têm sido estudados e utilizados na síntese de iminas por acoplamento oxidativo de álcool benzílico à anilina, destacando-se os catalisadores baseados em Mn devido ao estado de oxidação $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ coexistente que contribui para a transferência de elétrons para reações redox, geração de espécies reativas de oxigênio na superfície do catalisador, sendo um elemento químico abundante e de baixo custo. Chen *et al.*^[191] relataram a síntese de iminas a partir de álcoois benzílicos e aminas. Os testes catalíticos utilizaram 2,0 mg de

$\text{Pd}_{1,6}\text{Au}_{1,0}@\text{Mn(II)-MOF}$ como catalisador, 2 ml de tolueno, 50 mL de ar, e uma temperatura de 110 °C. O primeiro grupo de testes catalíticos avaliou a formação de N-Benzilidenebenzilamina a partir de 0,52 mg de álcool benzílico, 0,62 mmol de benzilaminas e 24 h de reação, obtendo rendimentos de 48 % a 99 %. O segundo grupo de reações avaliou a formação de N-Benzilideneanilina de 0,52 mg de álcool benzílico, 0,62 mmol de Fenilaminas, 0,05 mmol de KOH e 30 h de reação, obtendo rendimentos de 49 % a 99 %. Estes resultados foram atribuídos à coexistência das espécies $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ do catalisador $\text{Pd}_{1,6}\text{Au}_{1,0}@\text{Mn(II)-MOF}$.

Chutimasakul *et al.*^[192] investigaram o desempenho catalítico do óxido amorfo Ce-Mn ($\text{MnO}_x/\text{CeO}_2$ com relação molar Ce/Mn=0,08) na síntese de iminas. Em todas as reações, foram utilizados 25 mg do óxido Ce-Mn e obtiveram rendimentos de: (i) 24 % a 97 % para a formação de N-benzil-1-fenilmetanimina a partir da reação de auto-acoplamento de derivados de benzilamina (0,5 mmol), utilizando 2 mL CH_3CN (solvente), 80 °C e tempos de reação de 2 h a 24 h; (ii) 20 % a 59% para a reação de acoplamento cruzado entre derivados de benzilamina (0,5 mmol) e derivados de anilina (1. 5 mmol), 2 mL CH_3CN , 80 °C e 48 h e (iii) 22 % a 99 % para a reação de acoplamento cruzado entre derivados de álcool benzílico (0,5 mmol) e aminas (0,5 mmol), tolueno (2 mL), 100 °C e 2 h. O desempenho catalítico do óxido misto Ce-Mn foi atribuído à coexistência de espécies $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ e $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ que podem induzir a formação de vagas de oxigênio, levando a um aumento da capacidade de armazenamento de espécies reativas de oxigênio.

Qin *et al.*^[193] avaliaram a síntese de imina por acoplamento oxidativo de álcool benzílico e anilina utilizando $\text{Fe}_5\text{Mn}_5\text{-100}$ (catalisador Mn_3O_4 modificado de Fe_2O_3 amorfo). Após 12 horas de reação a 60 °C, obtiveram uma seletividade para a formação de imina de 99 % utilizando álcool benzílico (10,0 mmol), anilina (10,0 mmol), catalisador de 500 mg, solvente de tolueno de 30 mL e ar. Este desempenho catalítico foi atribuído ao efeito sinérgico entre o $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ e $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ e a vacância de oxigênio na superfície do catalisador $\text{Fe}_5\text{Mn}_5\text{-100}$, permitindo uma maior quantidade de oxigênio quimicamente adsorvido e uma maior capacidade de converter o O_2 molecular fisicamente adsorvido na superfície do catalisador numa espécie de oxigênio quimicamente adsorvida para o consumo da reação.

Bu *et al.*^[186] avaliaram a atividade catalítica das três diferentes estruturas de MnO₂ (α -, β - e γ -) na síntese de imina pelo acoplamento oxidativo do álcool benzílico (1,0 mmol) à anilina (2,0 mmol) em 1,3,5-trimetilbenzeno (1,6 mL), com 50 mg de catalisador e ar. Após 12 h de reação a 60 °C, os rendimentos encontrados para a formação de iminas em α -MnO₂, β -MnO₂ e γ -MnO₂ foram 27,4 %, 43,9 % e 98,1 %, respectivamente. A atividade catalítica superior do γ -MnO₂ deve-se à elevada proporção de íons Mn³⁺ de superfície que contribui para facilitar o potencial redox entre cátions Mn⁴⁺ e Mn³⁺, o que confere ao γ -MnO₂ a maior capacidade de armazenamento de oxigênio de superfície devido à elevada quantidade de vacância (defeitos) de oxigênio.

Ansari *et al.*^[194] utilizaram 300 mg do catalisador de LaMnO₃ sintetizado pelo método sol-gel e obtiveram uma taxa de conversão de 29,2 % de álcool benzílico à benzaldeído após 12 h de reação a 120 °C e 2 mmol de álcool benzílico diluído em 10 mL de tolueno, o que corresponde a cerca de 0,2 mmol.h⁻¹.g⁻¹.

Cao *et al.*^[195] avaliaram a síntese de imina em um sistema de fluxo contínuo de álcool benzílico e anilina, utilizando γ -Al₂O₃-CeO₂ (γ -Al₂O₃ esferas revestidas com CeO₂) como catalisador num reator de leito fixo. Para isto, utilizaram 7000 mg do catalisador γ -Al₂O₃-CeO₂-500°C, fluxo da mistura de reagentes com relação molar de álcool benzílico para anilina de 1: 1,5 (reagente em excesso), taxas de fluxo de álcool benzílico e O₂ de 0,05 mL.min⁻¹ e 500 mL.min⁻¹, temperatura de reação de 140 °C, diâmetro interno do tubo de reação de 12 mm, altura de enchimento do leito do catalisador de 120 mm. Após 24 h de reação, a taxa de produção de moles de imina por hora de reação por grama de catalisador de 26,67 mmol.h⁻¹.g⁻¹. A conversão de álcool benzílico e a seletividade para formação de imina foram de 99 % e 98 %, respectivamente. Os autores afirmam que as bolas γ -Al₂O₃ contêm muitos sítios ácidos que contribuem em primeiro lugar para otimizar a reação de oxidação do álcool benzílico ao benzaldeído e, em segundo lugar, aumentam a eficiência do processo de condensação aldeído-amina, em que o benzaldeído gerado se associa à amina para a formação de imina. No entanto, o cálculo da taxa de produção de imina apresentada não considera a massa das esferas de γ -Al₂O₃ (aproximadamente 6650 mg), mas apenas a massa de CeO₂ (aproximadamente 350 mg), que contribuiu consideravelmente para a obtenção deste elevado valor de 26,67 mmol.h⁻¹.g⁻¹ que foi majorado por desconsiderar a massa das esferas de γ -Al₂O₃.

Wu *et al.*^[196] estudaram a síntese de imina por meio do acoplamento oxidativo de álcool benzílico à amina utilizando como catalisador mesoporoso a base de manganês-zircônio ($\text{Mn}_1\text{Zr}_{0,5}\text{O}_y$). Para isto, utilizaram um processo em batelada com as seguintes condições de reação: razão molar de álcool benzílico para anilina de 1:1,5 (excesso de reagente), 60 mg do catalisador $\text{Mn}_1\text{Zr}_{0,5}\text{O}_y$; 5 mL de tolueno, ar, 1 atm; temperatura de 80 °C e tempo de reação de 3 h. Foi obtido uma taxa de produção de imina de $5,56 \text{ mmol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$, com uma conversão de álcool benzílico e seletividade para formação de imina igual a 10 % e 99 %, respectivamente. De acordo com os autores, o desempenho do catalisador atribuído à sua estrutura mesoporosa com elevada área de superfície específica que permitiu a exposição de uma maior fração de íons Mn^{3+} e das espécies de oxigênio altamente reativas (O_2^-/O^-). Foi relatado que frações mais elevadas de Mn^{3+} contribuíram para um menor potencial redox entre íons Mn^{4+} e Mn^{3+} , o que é característico do catalisador com melhor redutibilidade e mobilidade do oxigênio. Além disso, a maior quantidade de locais de defeitos de oxigênio (vacâncias) na superfície do catalisador mesoporoso contribui para uma melhor adsorção de O_2 molecular para a criação de espécies reativas de O_2^-/O^- .

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Verifica-se que óxido de manganês (MnO_2) apresenta resultados promissores na síntese de iminas devido às propriedades redox do par $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ^[185,189]. Portanto, a perovskita LaMnO_3 destinada à síntese de imina foi sintetizada utilizando como precursores os nitratos de lantânio ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e manganês ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), sendo o sítios A e B da estrutura do óxido são ocupados pelos íons lantânio e Manganês, respectivamente^[1,186].

Ainda, foram utilizados dos moldes rígidos de sílica mesoporosa com estruturas de poros distintas, sendo SBA-15 (estrutura bidimensional poros) e KIT-6 (estrutura cúbica de poros). Dessa maneira, foi possível avaliar a influência dos moldes de sílica utilizados na síntese de LaMnO_3 a área superficial específica, tamanho de partículas, exposição dos sítios ativos na superfície do catalisador e estabilidade estrutural. A Figura 4.1 apresenta um fluxograma resumido das etapas de síntese e ensaios catalíticos que serão conduzidos nesse estudo. Para efeito comparativo, LaMnO_3 foi sintetizada pelo método citrato.

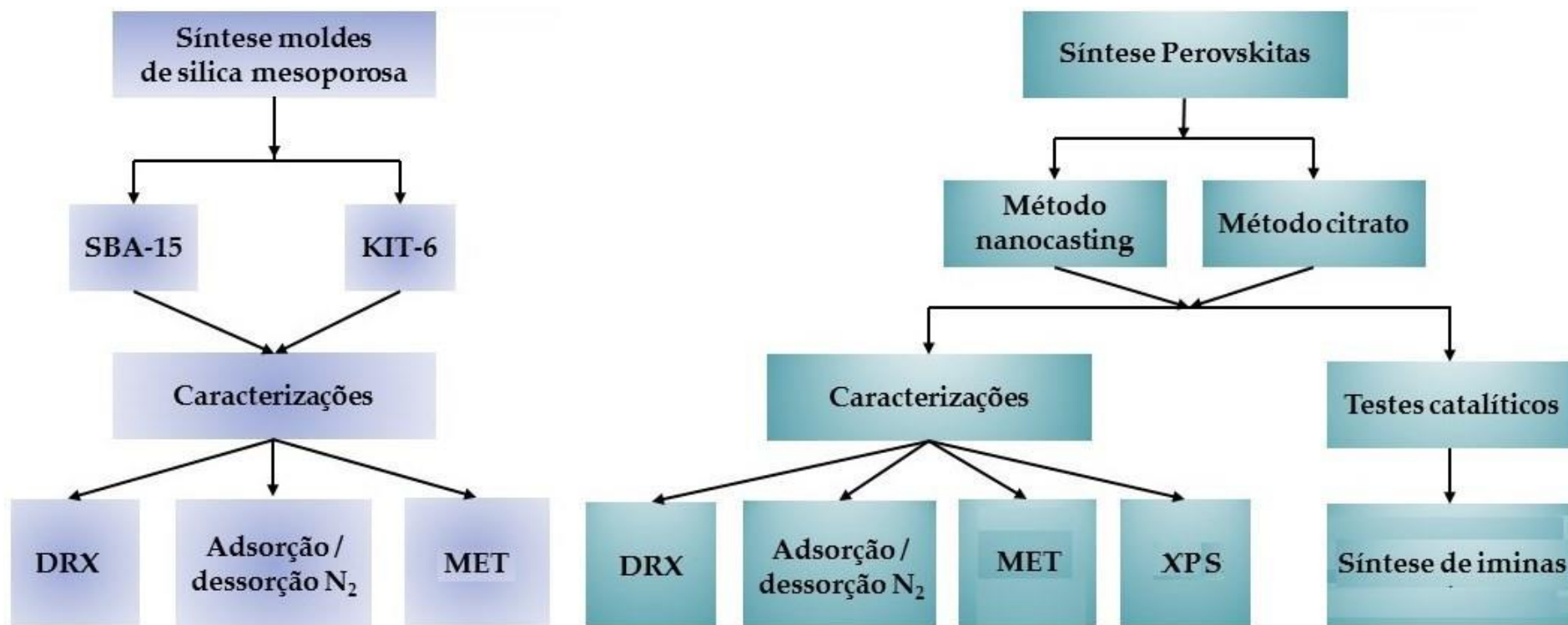


Figura 4.1: Fluxograma resumido das etapas de síntese de LaMnO_3 e testes catalíticos.

Fonte: Próprio autor.

4.1 Síntese e caracterização das sílicas KIT-6 e SBA-15

4.1.1 Reagentes

Para a síntese dos moldes rígidos de sílica KIT-6 e SBA-15 serão utilizados os reagentes e precursores descritos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Reagentes utilizados nas sínteses das estruturas KIT-6 e SBA-15.

Produto químico	Fórmula química	Fabricante	Pureza (%)
Ácido Clorídrico	HCl	Sigma-Aldrich	37
Pluronic P123	*	Sigma-Aldrich	100
Butanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	Sigma-Aldrich	99,8
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	Sigma-Aldrich	99,8
Tetraetilortossilicato	Si(OC ₂ H ₅) ₄	Sigma-Aldrich	98
Água deionizada	H ₂ O	-	-

* Fórmula química do Pluronic P123: H[OCH₂CH₂]_x[OCH(CH₃)CH₂]_y[OCH₂CH₂]_zOH

4.1.2 Síntese das sílicas SBA-15 e KIT-6

As metodologias de síntese dos moldes rígidos KIT-6 e SBA-15 são semelhantes, divergindo na concentração da solução de ácido clorídrico (HCl) usada (0,5 M para KIT-6 e 0,3 M para SBA-15). Além disso, a síntese do molde KIT-6 utiliza o butanol com agente direcionador de estrutura de poros adicional em complemento ao Pluronic P123.

Um procedimento típico que foi empregado na síntese de 1 g da sílica bidimensional SBA-15 é como segue: 13,9 g de Pluronic P123 foram dissolvidos completamente em uma solução ácida formada por 252 g de água destilada e 7,7 g de HCl (37 %) (solução de HCl a 0,3 M) sob vigorosa agitação. Após isso, foram adicionadas à solução 25 g de tetraetoxissilano (TEOS) de fórmula Si(OC₂H₅)₄ e que atua como fonte de sílica. Esta mistura foi agitada a 35 °C por 24 horas. Após isso, a mistura foi transferida para autoclave de aço inoxidável com um recipiente de teflon e realizou-se o tratamento hidrotermal a 100 °C durante 24 horas sob condições estáticas para o envelhecimento e consolidação da estrutura mesoporosa de sílica. O produto obtido foi filtrado e lavado com água deionizada até que o líquido filtrante possuísse um pH próximo de 7, sendo o material seco durante 48 horas a 95 °C. Após a síntese, procedeu-se a remoção do direcionador de estrutura, Pluronic P123, sendo o molde SBA-15 calcinado a 550 °C por 6 horas com uma taxa de aquecimento de 1°C.min⁻¹[197–199]. Na Figura 4.2 são

apresentados os procedimentos gerais adotados na síntese do molde rígido bidimensional SBA-15.

Para a síntese de 1 g da sílica tridimensional KIT-6, utilizou-se a seguinte metodologia: 9 g de Pluronic P123 foram dissolvidos em uma solução ácida formada por 325 g de água destilada e 17,4 g de HCl (37 %) (solução de HCl a 0,5 M) sob vigorosa agitação até a dissolução completa. Após isso, 9 g de butanol foram adicionadas e a mistura agitada a 35 °C durante 1 hora, com a formação de uma solução transparente. Transcorrido o tempo de agitação, foram adicionadas à solução 19,35 g de tetraetoxisilano (TEOS), fórmula $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, que atua como fonte de sílica. Esta mistura foi agitada a 35 °C durante 24 horas. Em seguida, realizou-se o tratamento hidrotermal a 100 °C durante 24 horas sob condições estáticas em autoclave de aço inoxidável e copo de teflon para o envelhecimento e consolidação da estrutura mesoporosa de sílica. O produto obtido foi filtrado e lavado com água deionizada até que o líquido filtrante possuísse um pH próximo de 7, com posterior secagem do produto por 48 horas a 95 °C. Após a síntese, removeram-se os direcionadores de estrutura do molde KIT-6 por meio da calcinação a 550 °C por 6 horas com uma taxa de aquecimento de $1\text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ [197,198].

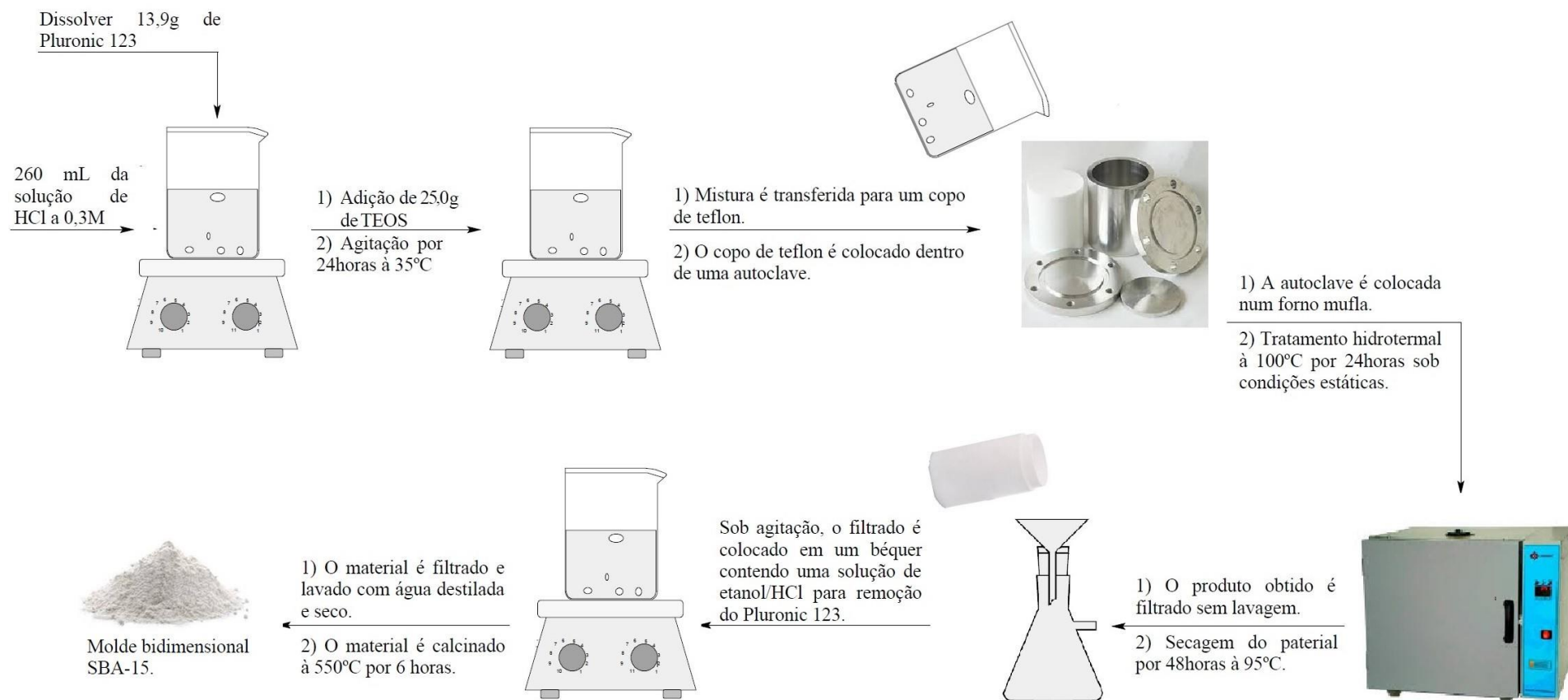


Figura 4.2: Procedimento que será adotado na síntese do molde rígido bidimensional SBA-15.

Fonte: Próprio autor.

4.2 Preparo e caracterização de perovskitas

O preparo da perovskita mesoporosa LaMnO_3 pelo método *nanocasting* ocorreu por meio da impregnação úmida dos precursores nos moldes de sílica (KIT-6 e SBA-15), utilizando ácido cítrico em solução de etanol como agente complexante para promover a distribuição homogênea dos precursores metálicos.

4.2.1 Reagentes

Na Tabela 4.2 são listados os reagentes e precursores que serão utilizados na síntese dos óxidos do tipo perovskita.

Tabela 4.2: Reagentes utilizados na síntese de óxidos mistos do tipo perovskita.

Produto químico	Fórmula química	Massa Molar (g/mol)	Fabricante	Pureza (%)
Nitrato de Manganês (II) tetrahidratado	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	251,01	Sigma-Aldrich	97,00
Nitrato de Lantânio (III) hexahidratado	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	433,01	Sigma-Aldrich	99,99
Ácido cítrico	*	192,12	Sigma-Aldrich	99,00
Água destilada	H_2O	18,02	-	-

* Fórmula química do ácido cítrico: $\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$

4.2.2 Preparo de LaMnO_3 pelos métodos *nanocasting* e sol gel

A Figura 4.3 ilustra os procedimentos adotados para a síntese dos óxidos do tipo perovskitas pelo método *nanocasting*. Para o preparo de 1g da perovskita com estrutura mesoporosa, em um recipiente de borossilicato com tampa, em temperatura ambiente e sob agitação, colocou-se um volume de 10 mL de uma mistura de etanol e água destilada (relação volumétrica de etanol para água destilada igual a 3:1) e em seguida adicionou-se 1,1644 g de ácido cítrico, agitando-se até a completa dissolução. Posteriormente, as espécies precursoras dos íons metálicos foram adicionadas, sendo 0,7763 g de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e 1,2992 g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e após o fechamento hermético do recipiente, a mistura foi mantida sob agitação por 2 hora, obtendo-se uma solução homogênea. A razão molar entre o total de íons metálicos e ácido cítrico é mantida em 1:1.

Em outro recipiente de borossilicato com tampa, 1 g do respectivo molde rígido de sílica (SBA-15 ou KIT-6) foi disperso em 10 mL de água destilada sob agitação magnética por 2 horas à temperatura ambiente. Em seguida, adicionou-se, vagarosamente, a solução contendo os precursores de íons metálicos ao recipiente contendo a dispersão do molde utilizado. Após isso, essa mistura foi submetida a agitação magnética por 3 horas à temperatura ambiente. Posteriormente, o sistema foi aquecido a 80 °C para promover a evaporação dos solventes (etanol e água destilada) e seco nessa mesma temperatura por 24 horas, obtendo-se um material particulado que é em seguida foi macerado com o auxílio de almofariz de porcelana. O material obtido foi calcinado a 500 °C por 4 horas utilizando taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹. Após essa etapa, a amostra foi resfriada a uma taxa de 5 °C.min⁻¹ até a temperatura ambiente e macerada novamente.

Após esses procedimentos, realizou-se uma segunda impregnação, utilizando metodologia similar à supracitada. Contudo, utilizou-se uma solução com a metade da concentração molar dos precursores dos íons metálicos da solução usada na primeira impregnação com a finalidade de aumentar a quantidade das espécies dos precursores metálicos nos poros dos moldes de sílica^[22], respeitando-se a relação molar total dos íons metálicos para ácido cítrico de 1:1. Assim, após da segunda impregnação dos moldes pelas soluções dos precursores, aplicou-se o tratamento térmico para a obtenção dos óxidos do tipo perovskita da seguinte maneira: utilizou-se uma taxa de aquecimento de 1 °C.min⁻¹, da temperatura ambiente (25 °C) até 700 °C para a formação do óxido do tipo perovskita, sendo o material mantido nessa temperatura por 6 horas. Após isso, o material foi resfriado a uma taxa de 1 °C.min⁻¹. Finalmente, o molde de sílica foi removido, sendo que, inicialmente, o material obtido foi macerado e colocado em um béquer contendo solução de NaOH (2 mol.L⁻¹), à temperatura ambiente, sob agitação magnética por um período de 2 hora, procedendo, em seguida, a filtração da suspensão, repetindo-se esse procedimento por mais duas vezes. Logo após isso, lavou-se o filtrado com água e etanol até que o pH do líquido utilizado (água) e coletado após a lavagem estivesse próximo de 7, sendo em seguida o material seco à 80 °C por 24 horas. As perovskitas produzidas pelo método *nanocasting* foram nomeadas utilizando a sigla do molde empregando em sua síntese, ou seja, a perovskita LaMnO₃ sintetizada com as sílicas SBA-15 e KIT-6 são LM-S e LM-K, respectivamente.

Para efeito comparativo, a perovskita LaMnO₃ foi sintetizada pelo método citrato^[200,201] e identificada por LM-C. Foram mantidas as mesmas quantidades de precursores e solventes,

bem como suas proporções, além dos tempos de mistura e condições de tratamento térmico. Assim, para o preparo de 1g de LM-C, em um recipiente de borossilicato com tampa, em temperatura ambiente e sob agitação, colocou-se um volume de 10 mL de uma mistura de etanol e água destilada (relação volumétrica de etanol para água destilada igual a 3:1) e em seguida adicionou-se 1,1644 g de ácido cítrico, agitando-se até a completa dissolução. Posteriormente, as espécies precursoras dos íons metálicos foram adicionadas, sendo 0,7763 g de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e 1,2992 g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e após o fechamento hermético do recipiente, a mistura foi mantida sob agitação por 2 hora magnética, obtendo-se uma solução homogênea. A razão molar entre o total de íons metálicos e ácido cítrico é mantida em 1:1. Posteriormente, o sistema foi aquecido a 80 °C para promover a evaporação dos solventes (etanol e água destilada) e seco nessa mesma temperatura por 24 horas, obtendo-se um material particulado que é em seguida foi macerado com o auxílio de almofariz de porcelana. Inicialmente, o material obtido foi calcinado a 500 °C por 4 horas utilizando taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹. Após essa etapa, a amostra foi resfriada a uma taxa de 5 °C.min⁻¹ até a temperatura ambiente e macerada novamente. Após isso, realizou-se o tratamento térmico, utilizando uma taxa de aquecimento de 1 °C.min⁻¹, da temperatura ambiente (25 °C) até 700 °C e mantido nesta temperatura por 6 horas para a formação do óxido. Após isso, o material foi resfriado a uma taxa de 1 °C.min⁻¹ e recebeu a designação de LM-C

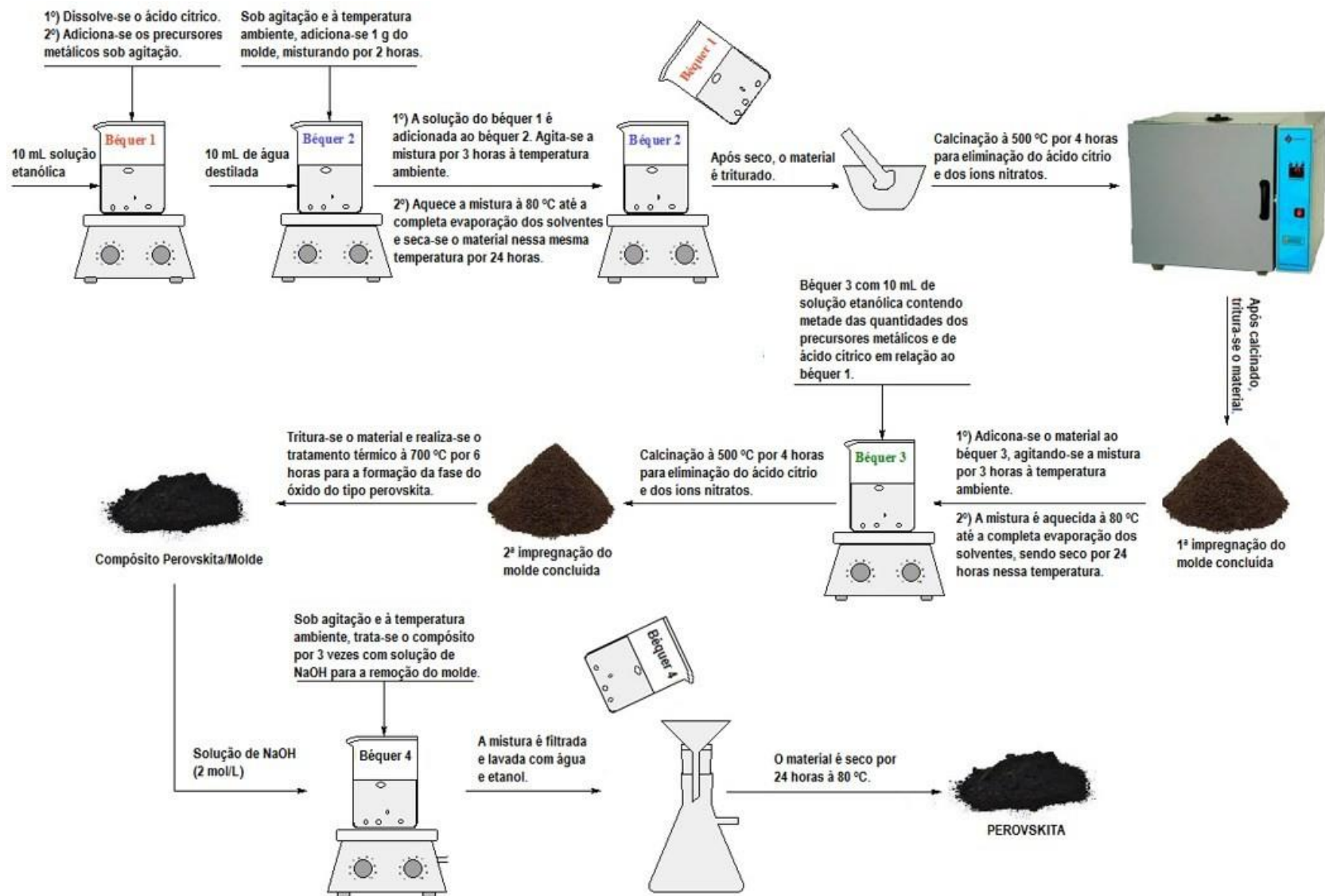


Figura 4.3: Procedimentos adotados para a síntese dos óxidos do tipo perovskitas pelo método *nanocasting*.
Fonte: Próprio autor.

4.3 Técnicas de caracterização

4.3.1 Difração de raios x (drx)

Os ensaios foram realizados utilizando o difratômetro *Philips PANalytical* modelo PW1710, radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), operando a 40 kV e 30 mA. Para alto ângulo e baixo ângulo, os padrões XRD foram coletados com velocidades de varredura de $0,06^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ ($2\theta = 3^\circ$ a 90°) e $0,02^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ ($2\theta = 0,4^\circ$ a $4,0^\circ$), respectivamente. Os difratogramas foram analisados com o auxílio do software *X'Pert High Score* que utiliza as bases de dados do *International Centre for Diffraction Data* (ICDD). Os materiais foram pulverizados com a utilização de almofariz de porcelana antes de serem examinados. O tamanho médio do cristalito (D_s) em nanômetros (nm) foi avaliado a partir da equação de Scherrer (Eq. 4.1), onde K é um fator de forma adimensional (0,9), λ é o comprimento de onda da fonte de raios X ($\text{CuK}\alpha = 0,15406 \text{ nm}$), β é a largura total na metade do máximo em radianos (rad) e θ é o ângulo de Bragg em radianos (rad).

$$D_s = \frac{K \lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (4.1)$$

4.3.2 Sorção de nitrogênio (N_2)

A sorção de N_2 foi conduzida à temperatura de -196°C em um equipamento *Quantachrome Autosorb IQ2*. As amostras foram desgaseificadas sob vácuo por 12 horas à 200°C . A área de superfície específica foi avaliada pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET). A distribuição do tamanho dos poros foi avaliada pelo modelo de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) considerando o ramo de dessorção. Ressalta-se que devido à predominância das estruturas mesoporosa presentes nos moldes de sílica rígida KIT-6 e SBA-15 e ao método nanocasting que permite a obtenção de óxidos mesoporosos, escolheu-se o modelo BJH que apresenta adequado ajuste matemático às estruturas mesoporosa em relação ao modelo de densidade funcional (DFT) que se ajusta melhor às estruturas microporosas.

4.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Utilizou-se o microscópio eletrônico de transmissão (MET) *Tecnai G2-20 SuperTwin FEI* - 200 kV, com detector integrado para EDS. Amostras dos materiais particulados sintetizados foram dispersas utilizando o solvente acetona em banho de ultrassom por 10 min. Posteriormente, alíquotas das soluções dos materiais dispersos foram gotejadas sobre grade tipo *Holey Carbon* e secas em temperatura ambiente por até 48 horas para remoção completa do solvente. Após esses procedimentos, as amostras foram analisadas no microscópio eletrônico de transmissão (MET).

4.3.4 Espectroscopia de fotoelétrons de raios-x (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) foi realizada em um analisador Specs Phoibos 150 equipado com uma fonte de raios-X monocromática de 1486,6 eV ($\text{AlK}\alpha$). Todos os picos foram calibrados usando a energia de ligação C1s a 284,8 eV como referência. Os espectros de alta resolução foram coletados em um tamanho de passo de 0,1 eV e energia de passagem de 25 eV.

4.4 Testes catalíticos

4.4.1 Reagentes

A atividade catalítica de LaMnO_3 foi avaliada por meio da síntese de imina em reator de fluxo contínuo de reagentes, utilizando o álcool benzílico (99,99 %, Vetec) e anilina (99 %, Vetec) e O_2 (99,5 %).

4.4.2 Síntese de imina

Na Figura 4.4 é apresentado o aparato experimental utilizado na síntese de imina a partir de álcool benzílico e anilina. A reação catalítica foi realizada em um reator de aço inoxidável (diâmetro interno de 6 mm) com leito de lã de quartzo sob o sistema de fluxo contínuo, o qual foi colocado em um forno tubular vertical. A temperatura foi controlada por meio de um termopar tipo K colocado em contato com a superfície externa do núcleo do reator. Uma mistura equimolar de reagentes constituída por álcool benzílico (1 mmol) e anilina (1 mmol), sem a

utilização de nenhum tipo de solvente, foi inicialmente preparada e depois injetada no reator com um fluxo de O_2 coalimentado (99,5 % de pureza). A vazão da mistura de álcool benzílico e anilina foi mantida em 2 mmol.h^{-1} . A lâ de quartzo foi posicionada no centro do núcleo do reator e o catalisador colocado sob a lâ de quartzo como um pó fino (como obtido na síntese). Nenhuma etapa de compressão ou vibração foi aplicada para acomodar o óxido. Após cada reação, o catalisador foi inicialmente coletado e a lâ de quartzo substituída.

As condições ótimas de operação para os testes catalíticos (temperatura e fluxo de O_2) foram determinadas utilizando como referência o catalisador LM-C com baixa área superficial específica que foi sintetizado pelo método do citrato. Para isso, inicialmente, determinou-se a temperatura ótima de trabalho, utilizando 400 mg de catalisador LM-C e um fluxo arbitrário de O_2 de 30 mL.min^{-1} , variando a temperatura de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ a $260 \text{ }^\circ\text{C}$. Em seguida, novos testes catalíticos foram realizados a fim de determinar o fluxo ótimo de O_2 . Dessa forma, utilizou-se 400 mg de LM-C e a temperatura ótima determinada pelo procedimento anterior, variando o fluxo de O_2 de 10 mL.min^{-1} a 40 mLmin^{-1} . Assim, a temperatura e fluxo de O_2 foram identificados para o catalisador LM-C e essas condições ótimas foram aplicadas aos catalisadores mesoporosos LM-S e LM-K.

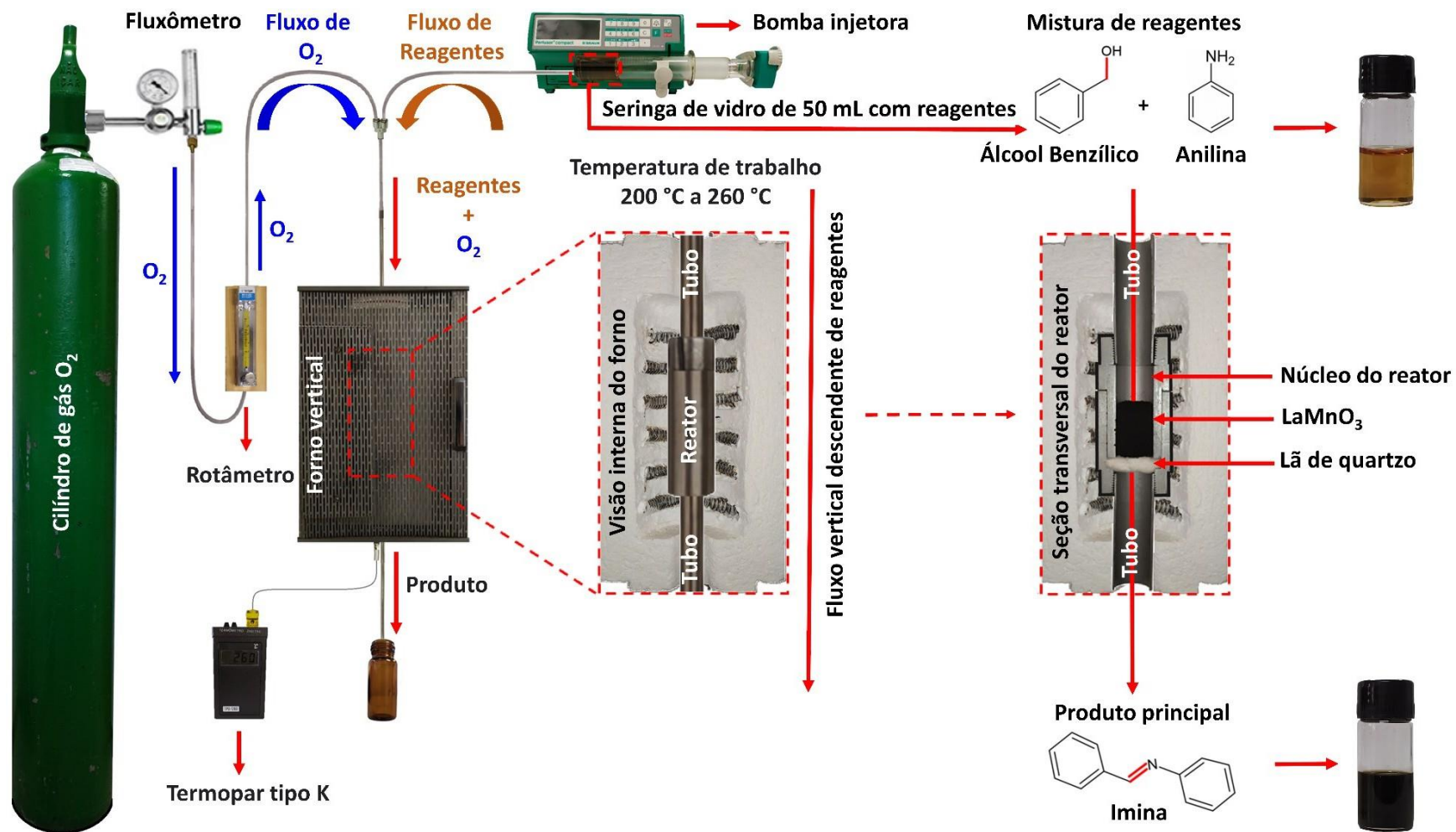


Figura 4.4: Montagem real dos instrumentos e equipamentos utilizados na síntese de imina.

Fonte: Próprio autor.

4.4.3 Análise dos produtos

Os produtos derivados das reações catalíticas foram examinados em um sistema de cromatografia gasosa (GC) Agilent 7890B acoplado a um detector de massa (MS) Agilent 5977B. Os parâmetros de análise foram os seguintes: volume de injeção = 0,5 µL (divisão 100); temperatura do injetor = 250 °C; vazão de gás hélio (He) = 1,2 mL.min⁻¹; temperatura do detector = 150 °C. A coluna do GC foi inicialmente mantida a 40 °C por 1 min e então aquecida até 250 °C a 20 °C.min⁻¹. A eficiência de conversão de BzOH em BzD (%), seletividade para formação de IMI (%) e taxa de formação de IMI (mmol.h⁻¹) por massa de catalisador (g) [FR_{(IMI)/m} - (mmol.h⁻¹).g⁻¹] foram avaliadas pela Equação 4.2, Equação 4.3 e Equação 4.4, respectivamente, onde [BzOH]_i é a quantidade em mmol de BzOH injetada no reator, [BzOH]_r é a quantidade em mmol de BzOH identificada no produto, [IMI] é a quantidade em mmol de IMI formada e identificada no produto analisado, Σprodutos representa a soma das quantidades (mmol) de todos os compostos químicos detectados no produto analisado, M_{LaMnO₃} é a massa (g) do catalisador utilizada e t é o tempo de reação (h).

$$\text{Conversão de BzOH (\%)} = \frac{[\text{BzOH}]_i - [\text{BzOH}]_r}{[\text{BzOH}]_i} \times 100\% \quad (4.2)$$

$$\text{Seletividade para IMI (\%)} = \frac{[\text{IMI}]}{\Sigma \text{produtos}} \times 100\% \quad (4.3)$$

$$\text{FR}_{(IMI)/m} \text{ [(mmol.h}^{-1}\text{).g}^{-1}\text{]} = \frac{[\text{IMI}]}{t} \times \frac{1}{M_{\text{LaMnO}_3}} \quad (4.4)$$

4.4.4 Reciclagem, reutilização e estabilidade química de LaMnO₃

A recuperação de um catalisador é importante tanto do ponto de vista econômico como do ponto de vista ambiental. Para sistemas heterogêneos, a recuperação do catalisador pode ser realizada com procedimentos de filtração e centrifugação. Em sistemas gás/sólidos, o catalisador é facilmente recuperado mecanicamente a partir do meio de reação. Ainda, o mecanismo de regeneração ou reciclagem mais comum para a remoção de depósitos ou venenos

presentes na superfície consiste no tratamento térmico por calcinação^[202,203]. A indústria exige a utilização de catalisadores em várias reações, sendo que a recuperação e reutilização do catalisador torna o processo catalítico economicamente viável e sustentável em aplicações industriais. Dessa forma, o desenvolvimento de catalisadores para a aplicações industriais devem levar em consideração as características de cada processo catalítico, a separação do catalisador do meio reacional, a recuperação e reutilização do catalisador em novas reações catalíticas posteriores, sem que ocorra a diminuição considerável da sua atividade catalítica e desempenho.

Assim, após cada teste catalítico, o núcleo do reator (Fig. 4.4) foi aberto e a massa do catalisador foi totalmente recuperada por separação mecânica manual com a remoção do material que fica confinado no compartimento específico, ou seja, leito catalítico. Após isso, lavou-se o catalisador com água deionizada e etanol, seguido de centrifugação e secagem à 80 °C por 24 h. Feito isso, realizou-se o tratamento térmico para remoção de compostos depositados na superfície do catalisador, sendo o calcinado a 500 °C por 6 horas com uma taxa de aquecimento de 1 °C.min⁻¹.

Dessa maneira, após as reciclagens, os catalisadores foram reutilizados em cinco ciclos catalíticos de 8 horas de reação em fluxo contínuo, utilizando as mesmas condições dos ensaios iniciais, ou seja, temperatura de reação de 260 °C, fluxo de O₂ de 15 mL.min⁻¹ e vazão da mistura equimolar de reagentes de 2 mmol.h⁻¹, a qual é formada por álcool benzílico e anilina. O desempenho catalítico dos catalisadores reciclados foi avaliado pela análise de cromatografia gasosa de todo o produto coletado após cada ciclo de 8 horas de reação em fluxo contínuo e quantificado pela taxa de formação de IMI (mmol.h⁻¹) por massa de catalisador (g) [$FR_{(IMI)/m} - (mmol.h^{-1}).g^{-1}$], conforme a Equação 4.4 apresentada na seção 4.4.3.

Ainda, para verificar a ocorrência de fenômenos de degradação térmica e a perda de espécies metálicas ativas devido ao fluxo contínuo de reagentes aquecidos à 260 °C sob os catalisadores, a simetria ou estabilidade estrutural dos óxidos do tipo perovskitas LaMnO₃ foi avaliada após recuperar, reciclar e reutilizar em cinco ciclos catalíticos por meio da difração de raios-X.

5 RESULTADOS E DISCURSSÃO

5.1 Moldes de sílica sba-15 e kit-6

Na Figura 5.1 são apresentados os padrões de DRX de baixo ângulo, isotermas de sorção de N_2 , distribuições de tamanho de poro e micrografias obtidas por MET para os moldes de sílica SBA-15 e KIT-6. As propriedades texturais obtidas para essas amostras de sílica são apresentadas na Tabela 5.1.

O padrão de DRX de baixo ângulo para SBA-15 exibiu reflexões correspondentes a (100), (110) e (200) (Fig. 5.1a) que são atribuídas à estrutura 2D-hexagonal com simetria $p6mm$ ^[204,205] e a sílica KIT-6 apresentou reflexões a baixo ângulo associados a (211), (220) e (321) (Fig. 5.1d), o que evidencia a presença de uma estrutura 3D-cúbica com simetria $Ia3d$ ^[160,206]. As isotermas de sorção de N_2 para esses materiais são do tipo IV com laços de histerese H1^[207]. A condensação capilar ocorreu a pressões relativas de 0,6 a 0,8 para SBA-15 (Fig. 5.1b)^[160,208] e de 0,3 a 0,8 para KIT-6 (Fig. 5.1e)^[160,205], indicando que esses moldes de sílica apresentam estruturas mesoporosas.

Nas Figuras 5.1c (SBA-15) e 5.1f (KIT-6) são apresentadas as imagens obtidas por MET, as quais confirmam a formação de estruturas ordenadas de poros para as sílicas preparadas. De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC)^[207], os mesoporos têm tamanho entre 2 nm e 50 nm. Conforme mostrado na Tabela 5.1, a área superficial específica e o volume de poros avaliados para KIT-6 foram $750 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e $1,10 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, respectivamente, enquanto SBA-15 apresentou $734 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e $0,83 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$. Por BJH, verifica-se que o primeiro molde (KIT-6) exibe dois picos centrados em 3,6 nm e 6,6 nm correspondente aos diâmetros de poros presentes na sílica, enquanto que o molde SBA-15 exibe dois picos localizados em 6,7 nm e 8,8 nm. O maior tamanho de poros de SBA-15 em relação ao KIT-6 pode favorecer o acesso à estrutura dos poros pelos precursores metálicos durante as etapas de impregnação para a obtenção do óxido LaMnO_3 .

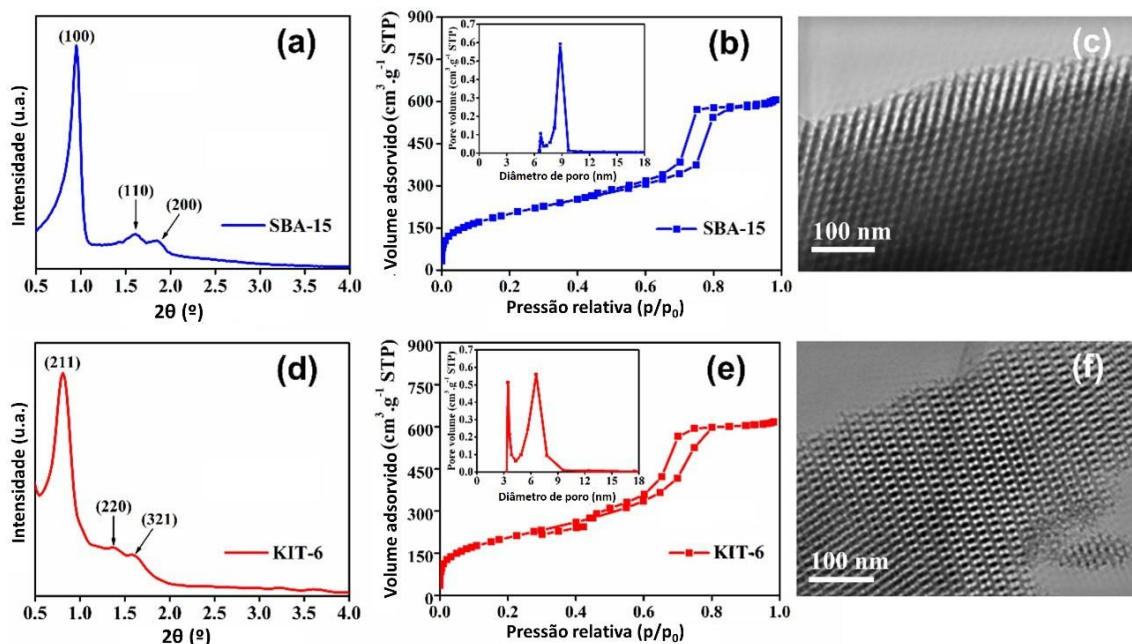


Figura 5.1: Padrão de DRX de baixo ângulo para (a) SBA-15 e (d) KIT-6. Isotermas de sorção de N_2 e distribuição de tamanhos de poros de (b) SBA-15 e (e) KIT-6. Micrografias obtidas por MET para (c) SBA-15 e (f) KIT-6.

Tabela 5.1: Propriedades texturais dos moldes de sílica e das perovskita sintetizadas.

Sample	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$) ^a	V_{total} ($cm^3 \cdot g^{-1}$) ^b	d (nm) ^c	D_s (nm) ^d
SBA-15	734	0.83	*	*
KIT-6	750	1.10	*	*
LM-C	11	0.10	89.7	58.6
LM-S	87	0.78	8.3	8.0
LM-K	95	0.80	13.5	11.7

^a Área superficial específica obtida pelo método BET (multiponto).

^b Volume total de poros estimado pelo modelo BJH.

^c Tamanho médio de partícula estimado por MET.

^d Tamanho médio de cristalito avaliado a partir da equação de Scherrer.

* Não se aplica.

5.2 Perovskitas $LaMnO_3$

Na Fig. 5.2 são exibidos os padrões de DRX de alto ângulo para LM-C, LM-S e LM-K. Esses padrões foram relacionados ao $LaMnO_{3.15}$ (Cartão JCPDS No. 50-0298), que apresenta uma estrutura romboédrica (grupo espacial $R-3c$). Não foram observados picos associados a La_2O_3 ou MnO_2 . Os picos de DRX observados a $23,0^\circ$, $32,8^\circ$, $40,2^\circ$, $47,0^\circ$, $52,6^\circ$, $58,2^\circ$, $68,7^\circ$ e $77,9^\circ$, são associados aos planos de reflexões em (012), (110), (202), (024), (122), (214), (208) e (134). O tamanho dos cristalitos desses materiais foi avaliado pela equação de Scherrer (Eq. 4.1).

Assim, o tamanho de cristalitos para LM-C, LM-K e LM-S foi de 59 nm, 12 nm e 8 nm, respectivamente. Dessa forma, observa-se que as amostras LM-K e LM-S preparadas por *nanocasting* apresentam tamanhos de cristalitos menores em comparação à amostra LM-C obtida pelo método citrato. Os padrões DRX de baixo ângulo para os catalisadores são mostrados nas inserções das Figuras 5.2a-5.2c. Nenhuma reflexão associada aos moldes de sílica é observada nesses padrões, comprovando que os moldes de sílica foram removidos durante o tratamento químico com a solução de NaOH.

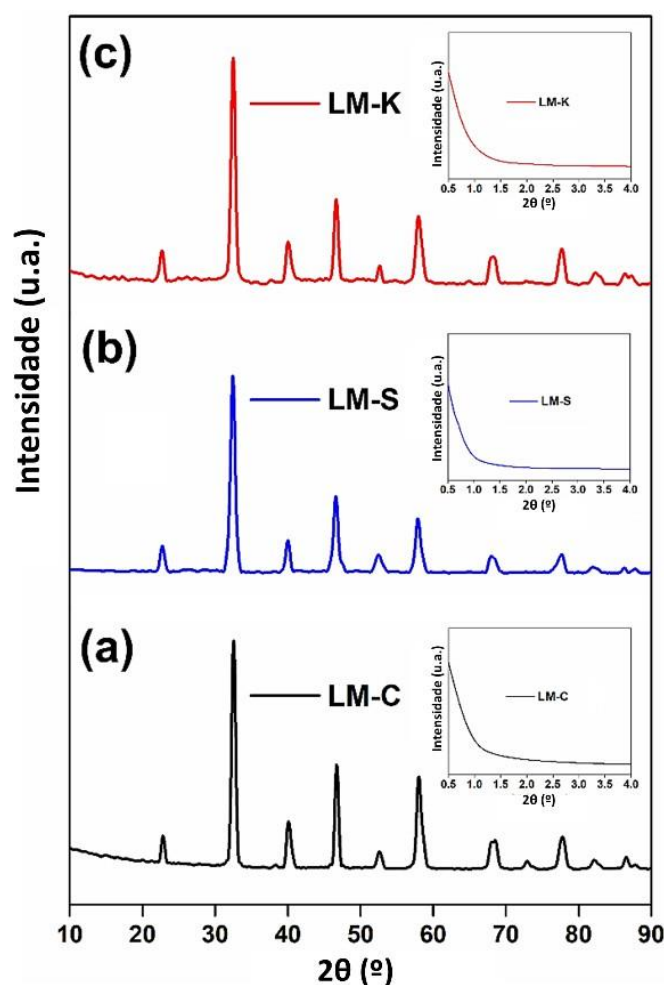


Figura 5.2: Padrões de DRX de alto ângulo (a) e baixo ângulo (b) obtidos para as perovskitas LaMnO_3 .

Na Figura 5.3 são apresentadas as isotermas de sorção de N_2 para as perovskitas preparadas. LM-C apresentou um estreito laço de histerese em pressões relativas acima de 0,8 e área superficial específica e volume de poros de $11 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e $0,10 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (Tabela 5.1). O tamanho médio dos poros estimado para esta amostra foi de cerca de 72 nm correspondente a uma estrutura macroporosa^[209]. De acordo com a IUPAC^[207], os macroporos são maiores que 50

nm. Já LM-S e LM-K apresentaram áreas superficiais específicas de $87 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e $95 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, respectivamente, indicando que as perovskitas preparadas (LM-S e LM-K) apresentam estruturas mesoporosas^[209] conforme relatado para os óxidos obtidos por *nanocasting*^[22,206,210]. Os maiores valores para as áreas superficiais específicas e volumes de poros de LM-S e LM-K em comparação com LM-C podem contribuir positivamente para o desempenho catalítico, expondo maior quantidade de sítios ativos e favorecendo o acesso de moléculas de reagentes aos sítios ativos localizados no interior das estruturas mesoporosas.

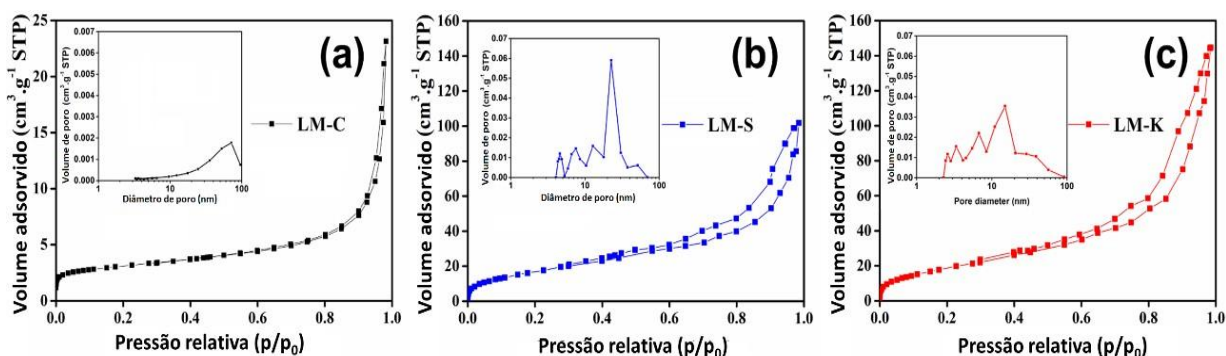


Figura 5.3: Isothermas de sorção de N_2 e distribuições de tamanhos de poros de (a) LM-C, (b) LM-S e (c) LM-K.

Na Figura 5.4 são apresentadas as micrografias obtidas por MET, a distribuição do tamanho de partículas e os espectros de EDS para as perovskitas. As micrografias indicam que LM-C é constituído por partículas aglomeradas (Fig. 5.4a-5.4c) com tamanho médio de partícula de aproximadamente 89,69 nm (Fig. 5.4d e Tabela 5.1). O tamanho das partículas de LM-C pode ser atribuído à etapa de tratamento térmico realizada a 700°C que é obrigatória para a formação e obtenção dos óxidos do tipo perovskitas com elevado grau de pureza de fase. No entanto, essa temperatura de tratamento térmico pode promover a sinterização e a aglomeração de partículas, diminuindo a porosidade e aumentando o tamanho das partículas. As Micrografias obtidas por MET para LM-S (Fig. 5.4f-5.4h) e LM-K (Fig. 5.4k-5.4m) indicam a prevalência de uma rede de poros desordenada.

Esse comportamento pode ser atribuído: (i) ao preenchimento incompleto das estruturas de poros de SBA-15 e KIT-6 pelos precursores metálicos, (ii) ao uso de duas etapas de impregnação para obter uma carga maior de precursores metálicos e (iii) ao processo de remoção dos moldes de sílica responsáveis pelas estruturas de poros ordenados. LM-S (Fig. 5.4i) mostrou uma distribuição de tamanho de partícula de 4 nm a 13 nm com um tamanho

médio de partícula de 8,30 nm, enquanto que LM-K (Fig. 5.4n) apresentou uma distribuição de tamanho de partícula de 9 nm a 18 nm e um tamanho médio de partícula de 13,54 nm (Tabela 5.1).

A composição química dos catalisadores preparados foi analisada por EDS (Fig. 5.4e, Fig. 5.4j e Fig. 5.4o). O sinal atribuído ao Cu está associado às malhas de cobre dos porta amostras utilizados para a preparação e análises. Sinais relacionados a La, Mn e O podem ser observados para os catalisadores examinados, o que confirma a formação de LaMnO_3 . Um sinal associado ao elemento Si foi observado nos espectros EDS de LM S (Fig. 5.4j) e LM-K (Fig. 5.4o), devido ao resíduo de sílica não removido durante o tratamento do compósito sílica/ LaMnO_3 com a solução de NaOH. Tem sido relatado que a sílica residual pode ser devido^[211,212]: (i) interação da sílica com elementos de terras raras e (ii) encapsulamento de partículas de sílica durante a etapa de impregnação com precursores metálicos. Ressalta-se que o procedimento de impregnação foi realizado duas vezes visando aumentar a concentração de precursores metálicos no interior da estrutura porosa dos moldes de sílica.

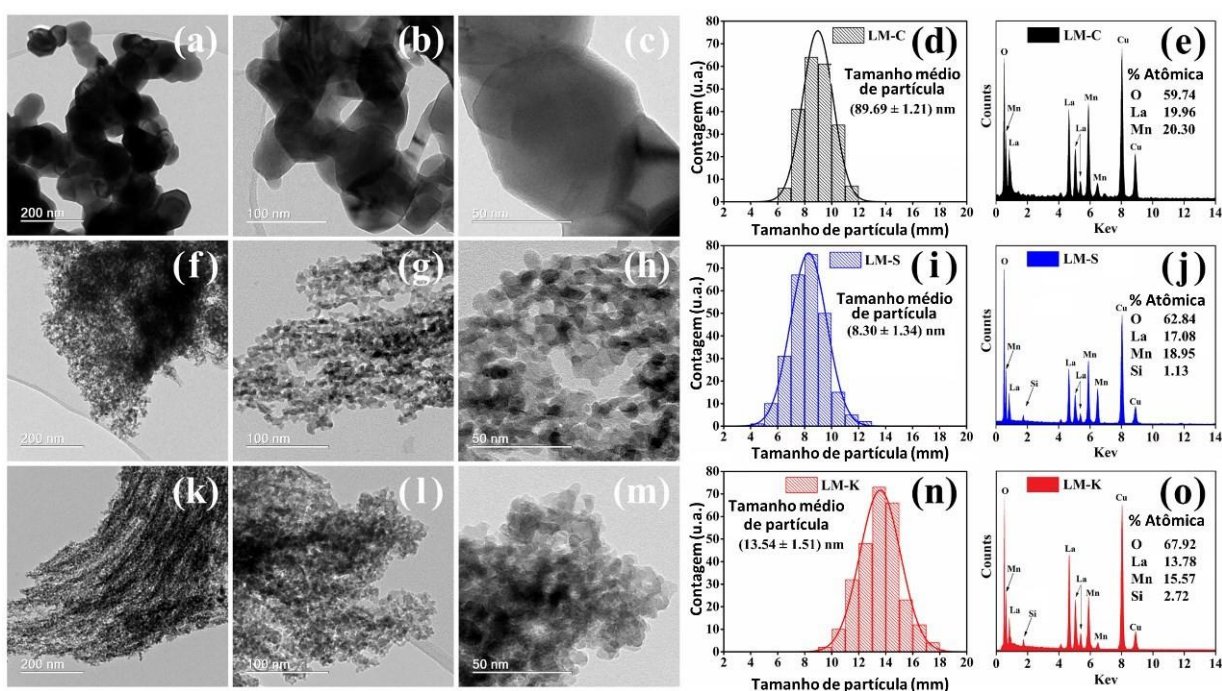


Figura 5.4: Micrografias MET de (a-c) LM-C, (f-h) LM-S e (k-m) LM-K. Distribuições de tamanho de partícula de (d) LM-C, (i) LM-S e (n) LM-K. Espectros EDS de (e) LM-C, (j) LM-S e (o) LM-K.

Conforme mostrado nas Figuras 5.5b, 5.5d e 5.5f, os catalisadores preparados mostraram anéis Debye-Scherrer bem resolvidos, os quais estão associados a materiais policristalinos^[213,214].

Ainda, os padrões SAED de LM-S e LM-K têm intensidades menores que LM-C, sugerindo que os catalisadores preparados pelo método nanocasting apresentam partículas menores do que a amostra obtida pelo método citrato^[7,200,201]. Esses resultados estão de acordo com DRX e MET (Tabela 1). O espaçamento da franja de rede avaliado para LM-C (Fig. 5.5a), LM-S (Fig. 5.5c) e LM-K (Fig. 5.5e) foi cerca de 0,275 nm que corresponde ao plano cristalino (110) associado ao DRX em $2\theta = 32,8^\circ$ (Fig. 5.2a). Os resultados SAED e MET confirmam que os catalisadores preparados são do tipo perovskita $\text{LaMnO}_{3.15}$.

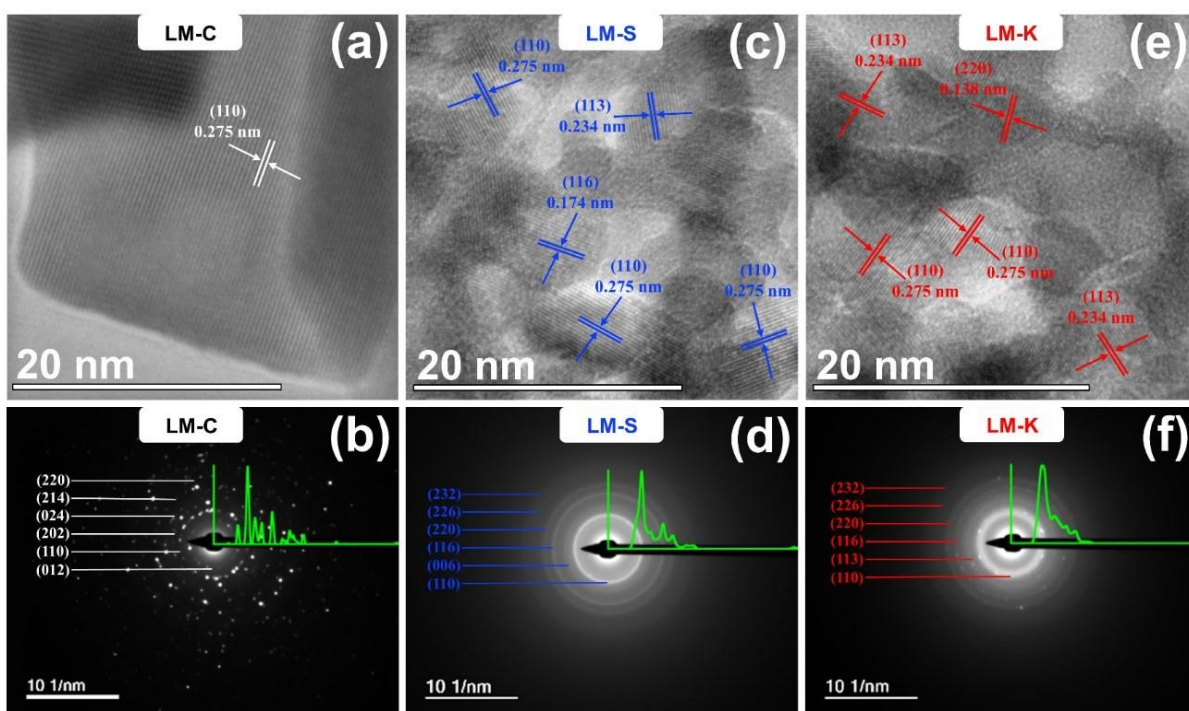


Figura 5.5: Imagens MET de alta resolução de (a) LM-C, (c) LM-S e (e) LM-K. Padrões SAED de perovskitas (b) LM-C, (d) LM-S e (f) LM-K.

Os espectros XPS de La 3d, Mn 2p, e O 1s são mostrados na Figura 5.6. As deconvoluções dos espectros foram realizadas utilizando funções gaussianas e as razões percentuais para as contribuições de área de cada curva foram estimadas por integração e são apresentadas na Tabela 2.

Os espectros de XPS para La 3d XPS são mostrados nas Figuras 5.6 (a, d, g). Os picos de cerca de 834 eV e 851 eV são atribuídos a La $3d_{5/2}$ e La $3d_{3/2}$, respectivamente. Os seus picos de satélite correspondentes são observados em cerca de 838 eV e 854 eV que são atribuídos ao estado de valência característica de La^{3+} ^[195,215,216]. Conforme mostrado nas Figuras 5.6 (b, e, h), os espectros XPS de Mn 2p foram ajustados por dois picos principais correspondentes aos

picos de spin-órbita Mn 2p_{1/2} e Mn 2p_{3/2}. Após a deconvolução, podem ser observados quatro picos característicos, que são atribuídos à coexistência das espécies Mn³⁺ (642 eV e 653 eV) e Mn⁴⁺ (645 eV e 656 eV) na superfície do óxido^[22,216]. Os catalisadores mostraram a seguinte sequência para a concentração de Mn³⁺ em suas superfícies: LM-S > LM-K > LM-C. O elevado teor de espécies de Mn³⁺ em LM-S proporciona-lhe uma elevada eficiência catalítica, pois os elétrons provenientes da oxidação de Mn³⁺ a Mn⁴⁺ podem participar das reações catalíticas^[22,217]. Além disso, a presença de espécies de Mn³⁺ provoca a formação de vacâncias de oxigênio na superfície do catalisador, favorecendo a adsorção de O₂ e transformando-o em espécies altamente oxidantes do tipo (O₂²⁻/O⁻), contribuindo para o processo catalítico^[216].

Os espectros de XPS para O 1s são mostrados nas Figuras 5.6 (c, f, i). Foram observados dois picos, os quais são atribuídos às espécies de oxigênio adsorvidas altamente oxidantes na superfície (O_A) do tipo (O₂²⁻/O⁻) em 531 eV e às espécies de oxigênio em rede (O_L) em 529 eV, sendo que as espécies de oxigênio adsorvidas (O_A) exibem maior mobilidade do que as espécies de oxigênio de rede (O_L), o que favorece a atividade catalítica nas reações de oxidação^[216,218].

A existência de espécies de oxigênio adsorvidas altamente oxidantes (O₂²⁻/O⁻) na superfície do catalisador estão intimamente relacionadas com a quantidade de vacância de oxigênio (defeitos na superfície do catalisador) e desempenham um papel importante nas reações redox, contribuindo para o desempenho catalítico^[186,192,193]. As espécies de oxigênio (O₂²⁻/O⁻) adsorvidas na superfície são consumidas, fazendo com que Mn³⁺ seja oxidado a Mn⁴⁺^[219], expondo as vacâncias para a adsorção de oxigênio molecular (O₂) que são transformados em espécies O₂²⁻/O⁻, promovendo a redução de Mn⁴⁺ a Mn³⁺^[220].

As razões percentuais para O_A e O_L dos catalisadores são apresentadas na Tabela 5.2. Os catalisadores mostraram a seguinte sequência para O_A (O₂²⁻/O⁻): LM-S > LM-K > LM-C. Estes resultados indicam que LM-S exibe uma maior concentração de O₂²⁻/O⁻ do que LM-K e LM-C, sendo que estas espécies de oxigênio possuem maior poder de oxidação e mobilidade dos que os oxigênios de rede, o que afeta positivamente a atividade e o desempenho do catalisador.

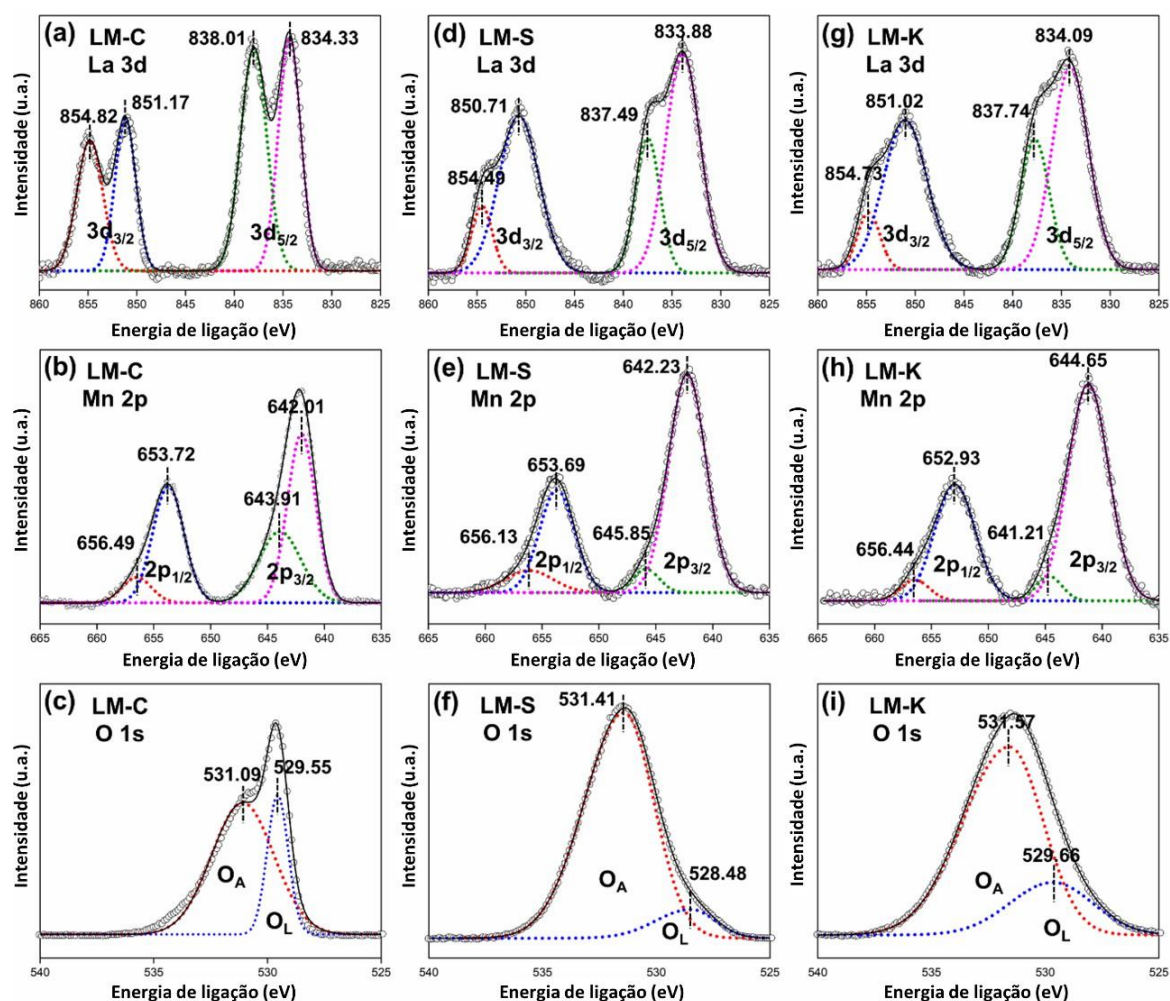


Figura 5.6: Espectros La 3d, Mn 2p, O 1s XPS de perovskitas LM-C (a, b, c), LM-S (d, e, f) e LM-K (g, h, i).

Tabela 5.2: Parâmetros Mn 2p e O 1s XPS de LM-C, LM-S e LM-K.*

Catalyst	Mn 2p _{1/2}			Mn 2p _{3/2}			O 1s		
	Mn ³⁺ (%)	Mn ⁴⁺ (%)	Mn ³⁺ / Mn ⁴⁺	Mn ³⁺ (%)	Mn ⁴⁺ (%)	Mn ³⁺ / Mn ⁴⁺	O _A (%)	O _L (%)	O _A / O _L
LM-C	84.17	15.83	5.32	61.88	38.12	1.62	73.79	26.21	2.82
LM-S	72.23	27.77	2.60	93.36	6.64	14.06	92.02	7.98	11.54
LM-K	88.45	11.55	7.66	93.15	6.85	13.59	78.47	21.53	3.65

5.3 Testes catalíticos

5.3.1 Otimização das condições de reação

A Figura 5.7 mostra a influência da temperatura de reação e do fluxo de O₂ sobre o comportamento catalítico do LM-C. Pode-se observar que o aumento da temperatura de reação de 200 °C para 260 °C contribuiu para melhorar a atividade catalítica do catalisador (Fig. 5.7a).

Assim, verifica-se que a relação ótima entre a conversão (49,4 %) e a seletividade (69,4 %) ocorreu à 260 °C. Além disso, mudanças no fluxo de O₂ influenciaram o comportamento catalítico do óxido LM-C, sendo que para o fluxo de O₂ de 15 mL.min⁻¹, obteve-se a maior seletividade (75,2 %) para a formação de imina (Fig. 5.7b).

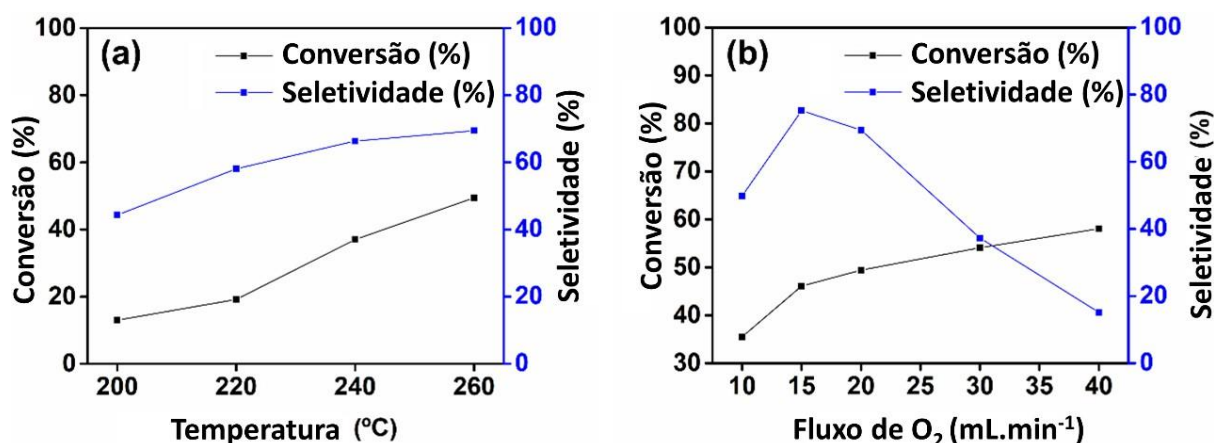


Figura 5.7: Comportamento catalítico do LM-C em função (a) da temperatura de reação e (b) do fluxo de O₂.

Conforme os espectros de XPS para LM-C nas Figuras 5.6b e 5.6c, a superfície do catalisador LM-C é composta pelo par Mn³⁺/Mn⁴⁺ e pelas espécies de oxigênio adsorvidas (O_A) e de rede (O_L). As razões percentuais e proporções dessas espécies são apresentadas na Tabela 2. A atividade catalítica de LM-C é atribuída ao efeito sinérgico entre o par Mn³⁺/Mn⁴⁺ e as espécies reativas de oxigênio adsorvido (O₂²⁻/O⁻) na superfície do catalisador^[221–223].

O aumento da temperatura da reação (Fig. 5.7a) contribui para aumentar a mobilidade das espécies de oxigênio (O₂²⁻/O⁻) adsorvidas altamente oxidantes na superfície do catalisador LM-C, as quais participam das reações redox para a formação de imina^[12,224]. Além disso, a participação das espécies O₂²⁻/O⁻ nas reações catalíticas provocam alterações nos estados de oxidação no par Mn³⁺/Mn⁴⁺ presentes na superfície do catalisador, com transferência de elétrons^[217], favorecendo as reações de redox e melhorando o desempenho do catalisador^[224,225].

Este efeito sinérgico entre o par Mn³⁺/Mn⁴⁺ e as espécies O₂²⁻/O⁻ afeta positivamente o desempenho catalítico da perovskita LM-C^[221–223]. Verificou-se que para reações realizadas acima de 260 °C, ocorreu a liberação de elevada quantidade de energia pelo processo exotérmico das reações, causando um aumento adicional de 15 °C na temperatura do reator, o

que foi observado pelo termopar tipo K. Devido a este comportamento, todas as reações catalíticas foram realizadas em temperaturas de até 260 °C.

Alterações no fluxo de O₂ influenciam no desempenho catalítico de LM-C na oxidação do álcool benzílico a benzaldeído e o subsequente acoplamento à anilina para formar a imina (Fig. 5.7b). O aumento do fluxo de O₂ favorece o transporte de moléculas reagentes para a superfície do catalisador, o que afeta a cinética das reações de oxidação e acoplamento^[47-49,226]. Assim, verificou-se que o aumento progressivo do fluxo de O₂ contribuiu para a conversão de álcool benzílico a benzaldeído, pois oxigênio molecular fornecido ao sistema é adsorvido na superfície do catalisador e transformado nas espécies reativas O₂²⁻/O⁻^[12,47,49,217,224,226,227].

Entretanto, a seletividade para a formação de imina foi afetada negativamente com o aumento do fluxo de oxigênio, o que pode ser atribuído à saturação do ambiente reacional por O₂ que reduz a taxa global da cinética da reação de acoplamento do benzaldeído à anilina^[195,228,229]. Dessa forma, observou-se que a relação ótima entre a conversão (47,3 %) e a seletividade (75,2 %) ocorreu com um fluxo de O₂ de 15 mL.min⁻¹. Com base nestes resultados, mantivemos a temperatura da reação e o fluxo de O₂ fixados em 260 °C e 15 mL.min⁻¹ para todos os testes catalíticos subsequentes. Assim, nestas condições, LM-C mostrou uma eficiência de conversão de 46,1 % e uma seletividade de 82,5 %. O azobenzeno foi detectado como um subproduto destas reações em concentrações inferiores a 1 %.

5.3.2 Atividade e desempenho catalítico das perovskitas

Na Figura 5.8 são apresentados os resultados catalíticos das perovskitas aqui preparadas na síntese de imina. Observou-se que LM-S e LM-K apresentaram melhor desempenho catalítico do que LM-C. Este último catalisador exibiu inicialmente um FR_{(IMI)/m} de 0,38 mmol.h⁻¹.g⁻¹ (Fig. 5.8c), seguido de uma diminuição na atividade catalítica com o tempo. O óxido LM-C apresentou uma eficiência de conversão de 22,0% (Fig. 5.8a) e seletividade de 59,5 % (Fig. 5.8b) na primeira hora de reação. Por outro lado, sua eficiência de conversão e seletividade diminuiu para 1,0% e 49,4% após 8 h, o que representa uma redução de 95,3% e 16,9% na conversão e seletividade. A conversão (Fig. 5.8a), seletividade (Fig. 5.8b) e FR_{(IMI)/m} (Fig. 5.8c) para os catalisadores mesoporosos foram 97,7 %, 98,2 % e 4,5 mmol.h⁻¹.g⁻¹ para LM-S e 83,2 %, 85,3 % e 4,1 mmol.h⁻¹.g⁻¹ para LM-K. Portanto, as perovskitas obtidas neste estudo

podem ser classificadas de acordo com seu desempenho catalítico da seguinte forma: LM-S > LM-K > LM-C.

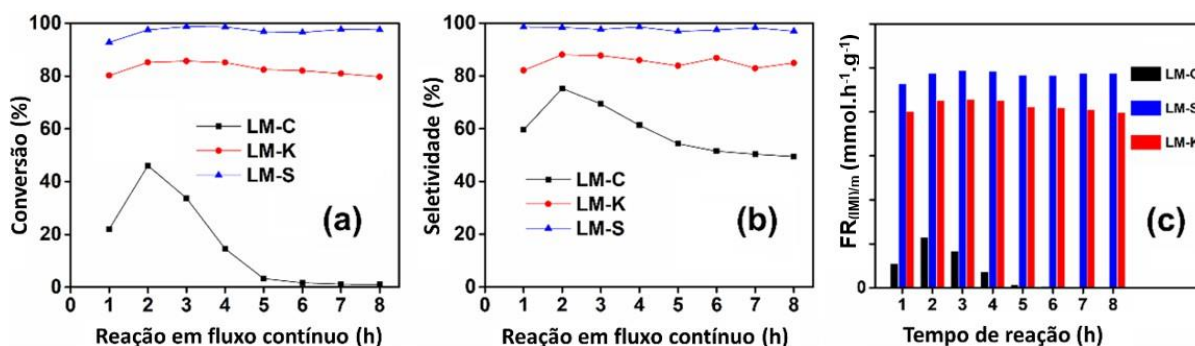


Figura 5.8: Comportamento catalítico de LM-C, LM-S e LM-K para (a) Conversão de BzOH em BzD, (b) Seletividade para formação de IMI por acoplamento de BzD à ANL em fase gasosa e (c) Taxa de formação de IMI pela massa de catalisador ($FR_{(IMI)/m}$).

Dessa forma, a área de superficial específica, o volume de poros e o tamanho do cristalito desempenham um papel importante na atividade e desempenho catalítico de óxidos em reações catalíticas, pois promovem o aumento e a dispersão das espécies ativas na superfície do catalisador. Assim, LM-K, LM-S e LM-C apresentaram áreas de superfície, respectivamente, de $95 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, $87 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e $11 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. A perovskita LM-C apresentou um volume de poros igual a $0,1 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, enquanto os volumes de poros avaliados para LM-K e LM-S foram aproximadamente de $0,8 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$.

O tamanho de cristalito estimado para LM-C, LM-K e LM-S foi de 59 nm, 12 nm e 8 nm, respectivamente. Assim, estes resultados indicam que quanto menor o tamanho do cristalito e quanto maiores são a área superficial e o volume dos poros, mais espécies do par $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ e $\text{O}_2^{2-}/\text{O}^-$ estão disponíveis para catálise é o fator responsável por afetar positivamente a atividade e desempenho catalítico observados para as perovskitas mesoporosas preparadas neste estudo.

A cinética do acoplamento oxidativo de benzaldeído à anilina está relacionada com a difusão de moléculas reagentes nos poros do catalisador e a subsequente dessorção dos produtos, tornando esses locais disponíveis para a adsorção de novas moléculas reagentes^[49,226,227,230]. Assim, as propriedades texturais de um catalisador têm grande influência em seu comportamento catalítico. Pode-se observar a partir de MET (Fig. 5.4) que LM-S tem tamanho de cristalito 58% menor do que o estimado para LM-K (8 nm versus 14 nm), o que pode explicar a melhor atividade catalítica deste último.

5.3.3 Reusabilidade e estabilidade química

Após a recuperação e a reciclagem dos catalisadores, procedeu-se a reutilização e o desempenho catalítico foi avaliado pela análise do produto coletado após 8 h de reação ininterruptas sob o fluxo contínuo de reagentes, utilizando a cromatografia gasosa. O rendimento de imina (%) é apresentado na Figura 5.9a e foi calculado utilizando a equação 4.4. Pode-se observar que as perovskitas mesoporosas foram capazes de manter um elevado rendimento para a formação de imina de 96 % para LM-S e de 80 % para LM-K.

Na Figura 5.9b é apresentada os padrões de difração de raios-X da perovskitas após serem recicladas e reutilizadas por cinco vezes. Pode-se observar que as perovskitas continuam apresentando a fase cristalina $\text{LaMnO}_{3.15}$ (Cartão JCPDS No. 50-0298) e estrutura romboédrica (grupo espacial $R-3c$), não sendo observada nenhuma fase diferente para outros óxidos, ou seja, a simetria ou estabilidade estrutural dos óxidos do tipo perovskitas foi mantida após os cinco ciclos catalíticos que consistiram nas etapas de recuperação, reciclagem e reutilização. Estes resultados demonstram que os catalisadores mesoporosos aqui preparado podem ser recuperados facilmente, regenerados e empregados em sucessivos ciclos catalíticos com desempenho catalítico superior a 96 % e reciclabilidade estável^[231].

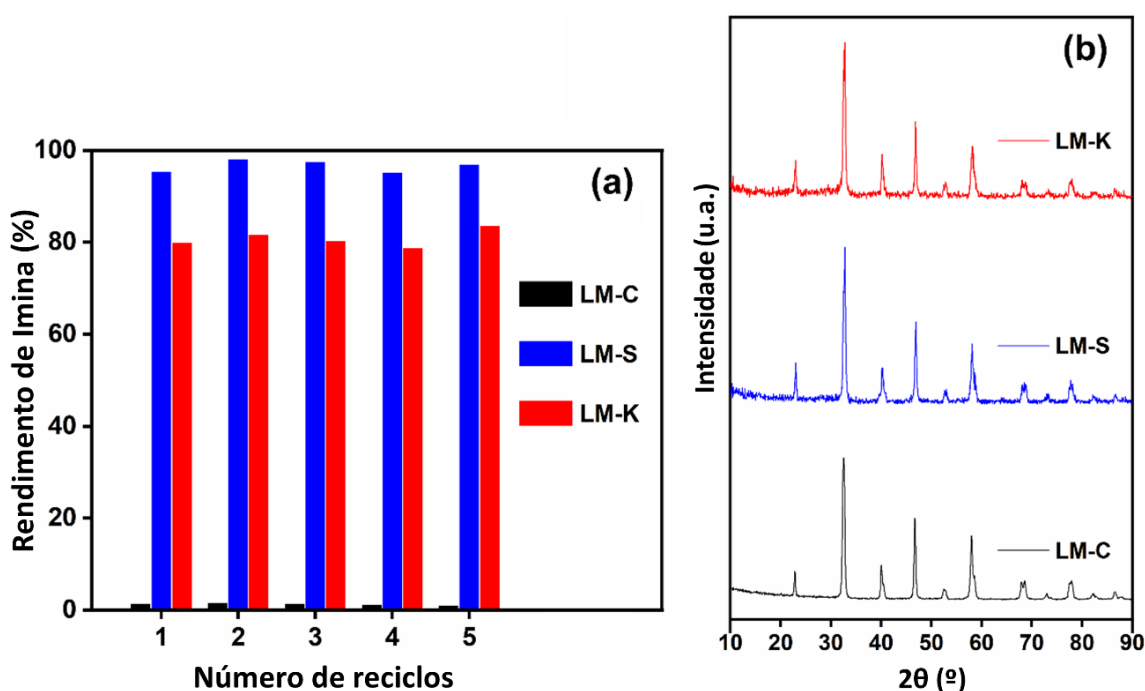


Figura 5.6: (a) Atividade catalítica de LM-C, LM-S e LM-K em sucessivos ciclos. (b) Padrões de XRD coletados para esses catalisadores após serem reciclados e reutilizados por cinco vezes.

6 CONCLUSÃO

Neste estudo, preparamos e caracterizamos óxidos mesoporosos do tipo perovskita LaMnO_3 por meio do método *nanocasting*. Para isso, dois moldes rígidos de sílica foram sintetizados, sendo KIT-6 com estrutura de poros 3D-cúbica com simetria $Ia3d$ e SBA-15 com estrutura de poros 2D-hexagonal com simetria $p6mm$.

A área superficial específica e o volume de poros para a sílica SBA-15 foi de $734 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e $0,83 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, com diâmetros médios de poros em 6,7 nm e 8,8 nm. Enquanto que KIT-6 exibiu $750 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ de área superficial específica, o volume de poros igual a $1,10 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ e diâmetros médios de poros em 3,6 nm e 6,6 nm. O maior tamanho de poros de SBA-15 em relação a KIT-6 favoreceu o acesso à estrutura dos poros pelos precursores metálicos durante as etapas de impregnação.

A perovskita LM-C obtido pelo método citrato apresentou baixa área superficial específica, baixo volume de poros e elevados tamanhos médios de partículas e de cristalitos, pois este método promove a sinterização e aglomeração de partículas, o que reduz a exposição dos sítios ativos na superfície catalisador. A utilização das sílicas mesoporosas como moldes rígidos permitiram obter óxidos com elevadas áreas superficiais específicas, maiores volumes de poros e menores tamanhos médios de partículas e de cristalitos.

A análise de XPS revelou que a composição das superfícies das perovskitas sintetizadas pelos métodos *nanocasting* e citrato apresentaram a seguinte sequência tanto para os teores relativos de $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ quanto para as espécies de $\text{O}_2^{2-}/\text{O}^-$ adsorvidas na superfície: $\text{LM-S} > \text{LM-K} > \text{LM-C}$. Dessa forma, observou-se que o método *nanocasting* possibilita a exposição de uma maior quantidade dos sítios ativos formados pelo par $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ e pelas espécies adsorvidas de oxigênio ($\text{O}_2^{2-}/\text{O}^-$) altamente oxidantes. Assim, as perovskitas mesoporosas exibiram melhores atividades catalíticas do àquela preparada pelo método citrato, obtendo a seguinte ordem para o desempenho catalítico: $\text{LM-S} > \text{LM-K} > \text{LM-C}$. Dessa maneira, a atividade catalítica superior de LM-S é atribuída a maior quantidade das espécies $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ e $\text{O}_2^{2-}/\text{O}^-$ de superfície, bem como o ao efeito sinérgico entre elas, proporcionando o melhor desempenho catalítico.

Variações na temperatura de reação e no fluxo de O_2 influenciaram no desempenho dos catalisadores. O aumento da temperatura de reação aumenta a mobilidade das espécies de

oxigênio adsorvidas altamente oxidantes (O_2^{2-}/O^-) e provocam alterações nos estados de oxidação no par Mn^{3+}/Mn^{4+} presentes na superfície do catalisador, com transferência de elétrons, favorecendo as reações de redox para a formação de imina e melhorando o desempenho do catalisador. O aumento do fluxo de O_2 afeta o transporte de reagentes e a cinética das reações de oxidação e acoplamento, bem como oxigênio molecular fornecido ao sistema é adsorvido na superfície do catalisador e transformado nas espécies reativas O_2^{2-}/O^- seguido da redução de M^{4+} em Mn^{3+} , afeta positivamente a atividade e o desempenho catalítico das perovskitas mesoporosas.

Os catalisadores foram facilmente recuperados devido ao sistema gás (reagentes)/sólido (catalisador) utilizado. Por cinco vezes, esses catalisadores foram recuperados, reciclados e reutilizados em cinco testes catalíticos com duração de 8 h reação em fluxo contínuo, sendo que os catalisadores mesoporosos apresentaram desempenho catalítico estável satisfatório para a formação de imina de acima de 96 % para LM-S e de 80 % para LM-K. Enquanto que a reutilização de LM-C exibiu um rendimento menor do que 10 %. Além disso, mantiveram a estrutura cristalina $LaMnO_{3.15}$ (Cartão JCPDS No. 50-0298) e estrutura romboédrica (grupo espacial $R-3c$).

Além disso, este trabalho foi desenvolvido sob os princípios da química verde, visando contribuir e oferecer a indústria química uma nova metodologia sustentável para a produção de imina, reduzindo custos operacionais e mitigando a geração de resíduos, com a redução do uso e consumo de solventes e de menos etapas físico-químicas de processamento, as quais reduzem os custos e aumentam a eficiência do sistema produtivo com a redução de tempo, proporcionando vantagens ambientais e econômicas, incentivando a indústria a adotar tecnologias mais verdes.

7 REFERÊNCIAS

- [1] J. Qin, Y. Long, W. Wu, W. Zhang, Z. Gao, J. Ma, Amorphous Fe_2O_3 improved [O] transfer cycle of $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ in CeO_2 for atom economy synthesis of imines at low temperature, *J. Catal.* 371 (2019) 161–174. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.01.032>.
- [2] J. Yang, Y. Guo, Nanostructured perovskite oxides as promising substitutes of noble metals catalysts for catalytic combustion of methane, *Chinese Chem. Lett.* 29 (2018) 252–260. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2017.09.013>.
- [3] N. Miniajluk, J. Trawczyński, M. Zawadzki, P.E. Tomaszewski, W. Mišta, Solvothermal synthesis and characterization of mixed oxides with perovskite-like structure, *Catal. Today.* 257 (2015) 26–34. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.03.029>.
- [4] F. He, J. Chen, S. Liu, Z. Huang, G. Wei, G. Wang, Y. Cao, K. Zhao, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ perovskite-type oxides for chemical-looping steam methane reforming: Identification of the surface elements and redox cyclic performance, *Int. J. Hydrogen Energy.* 44 (2019) 10265–10276. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.002>.
- [5] G. Trykowski, A. Mikolajczyk, T. Klimczuk, A. Krukowska, A. Zaleska-Medynska, M.J. Winiarski, W. Lisowski, H.P. Pinto, Mono- and bimetallic nanoparticles decorated KTaO_3 photocatalysts with improved Vis and UV–Vis light activity, *Appl. Surf. Sci.* 441 (2018) 993–1011. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.077>.
- [6] M. Zang, C. Zhao, Y. Wang, S. Chen, A review of recent advances in catalytic combustion of VOCs on perovskite-type catalysts, *J. Saudi Chem. Soc.* (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2019.01.004>.
- [7] M.M. Nair, F. Kleitz, S. Kaliaguine, Pore structure effects on the kinetics of methanol oxidation over nanocast mesoporous perovskites, *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* 37 (2016) 32–42. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)60909-3](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)60909-3).
- [8] P. Doggali, Y. Teraoka, S. Rayalu, N. Labhsetwar, Effect of A-site substitution in perovskites: Catalytic properties of PrMnO_3 and Ba/K/Ce substituted PrMnO_3 for CO and PM oxidation, *J. Environ. Chem. Eng.* 3 (2015) 420–428. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.11.019>.
- [9] Q. Duan, J. Wang, C. Ding, H. Ding, S. Guo, Y. Jia, P. Liu, K. Zhang, Partial oxidation

- of methane over Ni based catalyst derived from order mesoporous LaNiO_3 perovskite prepared by modified nanocasting method, *Fuel*. 193 (2017) 112–118.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.033>.
- [10] A. Giroir-Fendler, M. Alves-Fortunato, M. Richard, C. Wang, J.A. Díaz, S. Gil, C. Zhang, F. Can, N. Bion, Y. Guo, Synthesis of oxide supported LaMnO_3 perovskites to enhance yields in toluene combustion, *Appl. Catal. B Environ.* 180 (2016) 29–37.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.06.005>.
- [11] S. Afzal, X. Quan, J. Zhang, High surface area mesoporous nanocast LaMO_3 ($M = \text{Mn, Fe}$) perovskites for efficient catalytic ozonation and an insight into probable catalytic mechanism, *Appl. Catal. B Environ.* 206 (2017) 692–703.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.072>.
- [12] Z.A. Elsiddig, H. Xu, D. Wang, W. Zhang, X. Guo, Y. Zhang, Z. Sun, J. Chen, Modulating Mn^{4+} Ions and Oxygen Vacancies in Nonstoichiometric LaMnO_3 Perovskite by a Facile Sol-Gel Method as High-Performance Supercapacitor Electrodes, *Electrochim. Acta*. 253 (2017) 422–429.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.09.076>.
- [13] B. Li, Q. Yang, Y. Peng, J. Chen, L. Deng, D. Wang, X. Hong, J. Li, Enhanced low-temperature activity of LaMnO_3 for toluene oxidation: The effect of treatment with an acidic KMnO_4 , *Chem. Eng. J.* 366 (2019) 92–99.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.139>.
- [14] L. Song, Y. Zhu, Z. Yang, C. Wang, X. Lu, Oxidase-mimicking activity of perovskite $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ nanofibers and their application for colorimetric sensing, *J. Mater. Chem. B*. 6 (2018) 5931–5939. <https://doi.org/10.1039/c8tb01706a>.
- [15] C. Zhang, C. Wang, W. Hua, Y. Guo, G. Lu, S. Gil, A. Giroir-Fendler, Relationship between catalytic deactivation and physicochemical properties of LaMnO_3 perovskite catalyst during catalytic oxidation of vinyl chloride, *Appl. Catal. B Environ.* 186 (2016) 173–183. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.12.052>.
- [16] Y. Sahin, A.T. Sika-Nartey, K.E. Ercan, Y. Kocak, S. Senol, E. Ozensoy, Y.E. Türkmen, Precious Metal-Free LaMnO_3 Perovskite Catalyst with an Optimized Nanostructure for Aerobic C-H Bond Activation Reactions: Alkylarene Oxidation and Naphthol Dimerization, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 13 (2021) 5099–5110.
<https://doi.org/10.1021/acsami.0c20490>.

- [17] B. Li, Q. Yang, Y. Peng, J. Chen, L. Deng, D. Wang, X. Hong, J. Li, Enhanced low-temperature activity of LaMnO₃ for toluene oxidation: The effect of treatment with an acidic KMnO₄, *Chem. Eng. J.* 366 (2019) 92–99.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.139>.
- [18] F. Lin, J. Shao, H. Tang, Y. Li, Z. Wang, G. Chen, D. Yuan, K. Cen, Enhancement of NO oxidation activity and SO₂ resistance over LaMnO_{3+δ} perovskites catalysts with metal substitution and acid treatment, *Appl. Surf. Sci.* 479 (2019) 234–246.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.104>.
- [19] N. Miniajluk, J. Trawczyński, M. Zawadzki, Properties and catalytic performance for propane combustion of LaMnO₃ prepared under microwave-assisted glycothermal conditions: Effect of solvent diols, *Appl. Catal. A Gen.* 531 (2017) 119–128.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.10.026>.
- [20] Y. Ding, S. Wang, L. Zhang, Z. Chen, M. Wang, S. Wang, A facile method to promote LaMnO₃ perovskite catalyst for combustion of methane, *Catal. Commun.* 97 (2017) 88–92. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.04.022>.
- [21] R.H. Blackmore, M.E. Rivas, T. Eralp Erden, T. Dung Tran, H.R. Marchbank, D. Ozkaya, M. Briceno De Gutierrez, A. Wagland, P. Collier, P.P. Wells, Understanding the mechanochemical synthesis of the perovskite LaMnO₃ and its catalytic behaviour, *Dalt. Trans.* 49 (2019) 232–240. <https://doi.org/10.1039/c9dt03590g>.
- [22] S. Afzal, X. Quan, J. Zhang, High surface area mesoporous nanocast LaMO₃ (M = Mn, Fe) perovskites for efficient catalytic ozonation and an insight into probable catalytic mechanism, *Appl. Catal. B Environ.* 206 (2017) 692–703.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.072>.
- [23] A. Ashok, A. Kumar, R.R. Bhosale, F. Almomani, S.S. Malik, S. Suslov, F. Tarlochan, Combustion synthesis of bifunctional LaMO₃ (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) perovskites for oxygen reduction and oxygen evolution reaction in alkaline media, *J. Electroanal. Chem.* 809 (2018) 22–30. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.12.043>.
- [24] C. Zhang, W. Zhang, X. Li, Z. Zhu, Q. Wang, S. Luo, A. Xie, Honeycomb LaMnO₃ Perovskite Synthesized by a Carbon Sphere as a Self-Sacrificing Template for Supercapacitors, *Energy and Fuels*. 35 (2021) 13457–13465.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01879>.

- [25] Y. Zhang, Y. Xia, Q. Li, F. Qi, B. Xu, Z. Chen, Synchronously degradation benzotriazole and elimination bromate by perovskite oxides catalytic ozonation: Performance and reaction mechanism, *Sep. Purif. Technol.* 197 (2018) 261–270. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.01.019>.
- [26] H. Chen, J. Motuzas, W. Martens, J.C. Diniz da Costa, Degradation of azo dye Orange II under dark ambient conditions by calcium strontium copper perovskite, *Appl. Catal. B Environ.* 221 (2018) 691–700. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.09.056>.
- [27] N. Sharma, S.K. Sharma, K. Sachdev, Effect of precursors on the morphology and surface area of LaFeO_3 , *Ceram. Int.* 45 (2019) 7217–7225. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.001>.
- [28] R. Zhang, J. Xu, C. Lu, Z. Xu, Photothermal application of $\text{SmCoO}_3/\text{SBA-15}$ catalysts synthesized by impregnation method, *Mater. Lett.* 228 (2018) 199–202. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.05.129>.
- [29] Y. Wang, X. Cui, Y. Li, Z. Shu, H. Chen, J. Shi, A simple co-nanocasting method to synthesize high surface area mesoporous LaCoO_3 oxides for CO and NO oxidations, *Microporous Mesoporous Mater.* 176 (2013) 8–15. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.03.033>.
- [30] M.M. Nair, H. Yen, F. Kleitz, Nanocast mesoporous mixed metal oxides for catalytic Nanomoulage d ' oxydes mixtes me catalytiques, *Comptes rendus - Chim.* 17 (2014) 641–655. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2014.04.005>.
- [31] J.C. Védrine, Concluding remarks and challenges of heterogeneous catalysis on metal oxides, *Met. Oxides Heterog. Catal.* (2018) 551–569. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-811631-9.00009-0>.
- [32] K. Kakaei, M.D. Esrafil, A. Ehsani, Introduction to Catalysis, *Interface Sci. Technol.* 27 (2019) 1–21. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814523-4.00001-0>.
- [33] S. -I Murahashi, Synthetic Aspects of Metal-Catalyzed Oxidations of Amines and Related Reactions, *Angew. Chemie Int. Ed. English.* 34 (1995) 2443–2465. <https://doi.org/10.1002/anie.199524431>.
- [34] Z. Han, Z. Wang, X. Zhang, K. Ding, Spiro[4,4]-1,6-nonadiene-based phosphine-oxazoline ligands for iridium-catalyzed enantioselective hydrogenation of ketimines, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 48 (2009) 5345–5349.

- <https://doi.org/10.1002/anie.200901630>.
- [35] R.D. Patil, S. Adimurthy, Catalytic Methods for Imine Synthesis, *Asian J. Org. Chem.* 2 (2013) 726–744. <https://doi.org/10.1002/ajoc.201300012>.
- [36] I.E. Wachs, C.A. Roberts, Monitoring surface metal oxide catalytic active sites with Raman spectroscopy, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 5002–5017. <https://doi.org/10.1039/c0cs00145g>.
- [37] N. Liu, D. Shi, R. Zhang, Y. Li, B. Chen, Highly selective catalytic combustion of acrylonitrile towards nitrogen over Cu-modified zeolites, *Catal. Today.* (2018) 0–1. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.04.054>.
- [38] T. Nanba, S. Masukawa, J. Uchisawa, A. Obuchi, Mechanism of acrylonitrile decomposition over Cu-ZSM-5, *J. Mol. Catal. A Chem.* 276 (2007) 130–136. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.06.023>.
- [39] T. Nanba, S. Masukawa, A. Ogata, J. Uchisawa, A. Obuchi, Active sites of Cu-ZSM-5 for the decomposition of acrylonitrile, *Appl. Catal. B Environ.* 61 (2005) 288–296. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.05.013>.
- [40] P.T. Anastas, M.M. Kirchhoff, T.C. Williamson, Catalysis as a foundational pillar of green chemistry, *Appl. Catal. A Gen.* 221 (2001) 3–13. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00793-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00793-1).
- [41] J.C. Védrine, *Fundamentals of heterogeneous catalysis*, 2018. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-811631-9.00001-6>.
- [42] V. Augugliaro, G. Palmisano, L. Palmisano, J. Soria, *Heterogeneous Photocatalysis and Catalysis*, Elsevier B.V., 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64015-4.00001-8>.
- [43] J.C. Védrine, Heterogeneous catalysis on metal oxides, *Catalysts.* 7 (2017). <https://doi.org/10.3390/catal7110341>.
- [44] J.R.H. Ross, *An Introduction to Heterogeneous Catalysis and Its Development Through the Centuries - Chemistry in Two Dimensions*, 2018. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-63474-0.00001-1>.
- [45] M. Schmal, *Heterogeneous Catalysis and its Industrial Applications*, 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-09250-8>.

- [46] M. Misono, Basis of heterogeneous catalysis, 1 ویرایش, Elsevier B.V., 2013.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53833-8.00001-6>.
- [47] U. P., D. Srinivas, Heterogeneous catalysis, Elsevier Inc., 2016.
<https://doi.org/10.1002/anie.201410738>.
- [48] V.J. Inglezakis, M.M. Fyrillas, J. Park, Variable diffusivity homogeneous surface diffusion model and analysis of merits and fallacies of simplified adsorption kinetics equations, *J. Hazard. Mater.* 367 (2019) 224–245.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.12.023>.
- [49] V. Russo, R. Tesser, M. Trifuoggi, M. Giugni, M. Di Serio, A dynamic intraparticle model for fluid-solid adsorption kinetics, *Comput. Chem. Eng.* 74 (2015) 66–74.
<https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2015.01.001>.
- [50] R.I. Masel, Principles of adsorption and reaction on solid surfaces, Wiley Ser. Chem. Eng. (1996) xiv, 804 p.
- [51] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chem. Eng. J.* 156 (2010) 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>.
- [52] H. Tanaka, M. Misono, Advances in Designing Perovskite Catalysts., *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 5 (2001) 381–387. <https://doi.org/10.1002/chin.200211214>.
- [53] L.M. Feng, L.Q. Jiang, M. Zhu, H.B. Liu, X. Zhou, C.H. Li, Formability of ABO₃ cubic perovskites, *J. Phys. Chem. Solid.* 69 (2008) 967–974.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.11.007>.
- [54] S. WOLFRAM, Thomas; ELLIALTIOGLU, Electronic and optical properties of d-band perovskites, Cambridge Univ. Press. (2006) 01–315.
- [55] S.L.S. Wei Zhonga, Ting Jiangc, Yanliu Danga, Junkai Hea, Sheng-Yu Chenb, Chung-Hao Kuob, David Krizb, Yongtao Mengb, Andrew G. Meguerdichiana, Mechanism studies on methyl orange dye degradation by perovskite-type LaNiO_{3-δ} under dark ambient conditions, *Appl. Catal. A Gen.* 549 (2018) 302–309.
- [56] O.P. Taran, A.B. Ayusheev, O.L. Ogorodnikova, I.P. Prosvirin, L.A. Isupova, V.N. Parmon, Applied Catalysis B : Environmental Perovskite-like catalysts LaBO₃ (B = Cu , Fe , Mn , Co , Ni) for wet peroxide oxidation of phenol, "Applied Catal. B, Environ. 180 (2016) 86–93. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.05.055>.

- [57] C. Chatzichristodoulou, P. Norby, P. V. Hendriksen, M.B. Mogensen, Size of oxide vacancies in fluorite and perovskite structured oxides, *J. Electroceramics*. 34 (2014) 100–107. <https://doi.org/10.1007/s10832-014-9916-2>.
- [58] Q. Chen, N. De Marco, Y. Michael, T. Song, C. Chen, H. Zhao, Under the spotlight : The organic - inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications, *Nano Today*. 10 (2015) 355–396. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2015.04.009>.
- [59] Giacomo Giorgi and Koichi Yamashita, Organic-Inorganic halide perovskites: an ambipolar class of materials with enhanced photovoltaic performances, *J. Mater. Chem. A*. 03 (2015) 8981–8991.
- [60] F.I. Ezealigo, B. N., Nwanya, A. C., Ezugwu, S., Offiah, S., Obi, D., Osuji, R. U., ... & Ezema, Method to control the optical properties : Band gap energy of mixed halide Organolead perovskites, *Arab. J. Chem.* (2017). <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.09.002>.
- [61] K. Zhang, J. Sunarso, Z. Shao, W. Zhou, C. Sun, S. Liu, RSC Advances Research progress and materials selection guidelines on mixed conducting perovskite-type ceramic membranes for oxygen production, *RSC Adv.* 01 (2011) 1661–1676. <https://doi.org/10.1039/c1ra00419k>.
- [62] C. Matsouka, V. Zaspalis, L. Nalbandian, Perovskites as oxygen carriers in chemical looping reforming process – Preparation of dense perovskite membranes and ionic conductivity measurement, *Mater. Today Proc.* 5 (2018) 27543–27552. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.09.074>.
- [63] A. Ben Hassen, F.I.H. Rhouma, J. Dhahri, N. Abdelmoula, Effect of the substitution of titanium by chrome on the structural, dielectric and optical properties in $\text{Ca}_{0.67}\text{La}_{0.22}\text{Ti}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{O}_3$ perovskites, *J. Alloys Compd.* 663 (2016) 436–443. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.087>.
- [64] N.V. Dang, N.T. Dang, T.A. Ho, N. Tran, T.L. Phan, Electronic structure and magnetic properties of $\text{BaTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, *Curr. Appl. Phys.* 18 (2017) 150–154. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2017.11.020>.
- [65] H. Dai, Y. Zhong, X. Wu, R. Hu, L. Wang, Y. Zhang, G. Fan, X. Hu, J. Li, Z. Yang, Synthesis of perovskite-type SrTiO_3 nanoparticles for sensitive electrochemical biosensing applications, *J. Electroanal. Chem.* 810 (2018) 95–99.

- <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.12.077>.
- [66] W. Zhong, T. Jiang, Y. Dang, J. He, S.Y. Chen, C.H. Kuo, D. Kriz, Y. Meng, A.G. Meguerdichian, S.L. Suib, Mechanism studies on methyl orange dye degradation by perovskite-type $\text{LaNiO}_{3-\Delta}$ under dark ambient conditions, *Appl. Catal. A Gen.* 549 (2018) 302–309. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.10.013>.
- [67] B.G. Park, Photoluminescence of Eu^{3+} -doped CaTiO_3 perovskites and their photocatalytic properties with a metal ion loading, *Chem. Phys. Lett.* 722 (2019) 44–49. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.03.007>.
- [68] B. Sahoo, K.L. Routray, D. Samal, D. Behera, Effect of artificial pinning centers on YBCO high temperature superconductor through substitution of graphene nano-platelets, *Mater. Chem. Phys.* 223 (2019) 784–788. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.11.048>.
- [69] S.A. Dar, V. Srivastava, U.K. Sakalle, Structural, elastic, mechanical, electronic, magnetic, thermoelectric and thermodynamic investigation of half metallic double perovskite oxide $\text{Sr}_2\text{MnTaO}_6$, *J. Magn. Magn. Mater.* 484 (2019) 298–306. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.04.048>.
- [70] A.S. Garde, Humidity sensing properties of WO_3 thick film resistor prepared by screen printing technique, *J. Alloys Compd.* 617 (2014) 367–373. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.073>.
- [71] M. Rizwan, A. Ali, Z. Usman, N.R. Khalid, H.B. Jin, C.B. Cao, Structural, electronic and optical properties of copper-doped SrTiO_3 perovskite: A DFT study, *Phys. B Condens. Matter.* 552 (2019) 52–57. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.09.022>.
- [72] P. Thiruramanathan, A. Marikani, S. Ravi, D. Madhavan, G.S. Hikku, Fabrication of miniaturized high bandwidth dielectric resonator on patch (DRoP) antenna using high dielectric $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ nanoparticles, *J. Alloys Compd.* 747 (2018) 1033–1042. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.015>.
- [73] H.L. Qu, J. J., Li, S., Liu, F., Yuan, C. L., Zhou, D. J., & Li, Effect of structures and substrate temperatures on $\text{BaZn}_{0.06}\text{Bi}_{0.94}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite-based NTC thermistor thin films, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 91 (2019) 239–245.
- [74] G. Chen, P. Gao, J. Kang, B. Li, W. Ali, Z. Qin, X. Lu, C. Li, Improved stability of BaZrO_3 refractory with Y_2O_3 additive and its interaction with titanium melts, *J.*

- Alloys Compd. 726 (2017) 403–409. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.270>.
- [75] L. Zhao, R. Xu, Y. Wei, X. Han, C. Zhai, Z. Zhang, X. Qi, B. Cui, J.L. Jones, Giant dielectric phenomenon of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃/CaCu₃Ti₄O₁₂ multilayers due to interfacial polarization for capacitor applications, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2018) 1116–1121. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.039>.
- [76] J. Hao, W. Li, J. Zhai, H. Chen, Progress in high-strain perovskite piezoelectric ceramics, *Mater. Sci. Eng. R Reports*. 135 (2019) 1–57. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2018.08.001>.
- [77] Y. Da, L. Zeng, C. Wang, T. Mao, R. Chen, C. Gong, G. Fan, Catalytic oxidation of diesel soot particulates over Pt substituted LaMn_{1-x}Pt_xO₃ perovskite oxides, *Catal. Today*. 327 (2019) 73–80. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.06.007>.
- [78] A. Selvamani, K. Shanthi, D. Santhanaraj, C.M. Babu, V. V. Srinivasan, P. Thirukumaran, V. Ramkumar, A. Shakilaparveen, R. Balasubramanian, Effective removal of automobile exhausts over flower-like Ce_{1-x}Cu_xO₂ nanocatalysts exposed active {100} plane, *J. Rare Earths*. 36 (2018) 603–612. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2017.12.006>.
- [79] G. Zhang, G. Liu, L. Wang, J.T.S. Irvine, Inorganic perovskite photocatalysts for solar energy utilization, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 5951–5984. <https://doi.org/10.1039/c5cs00769k>.
- [80] E. Grabowska, Selected perovskite oxides: Characterization, preparation and photocatalytic properties-A review, *Appl. Catal. B Environ.* 186 (2016) 97–126. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.12.035>.
- [81] C. Artini, Crystal chemistry, stability and properties of interlanthanide perovskites: A review, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 427–440. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.08.041>.
- [82] C. Li, X. Lu, W. Ding, L. Feng, Y. Gao, Z. Guo, Formability of ABX₃ (X = F, Cl, Br, I) halide perovskites, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 64 (2008) 702–707. <https://doi.org/10.1107/S0108768108032734>.
- [83] J.A. Rodgers, J.P. Attfield, A. Fuertes, J. Oró-Solé, M. Yang, A.B. Jorge, Anion order in perovskite oxynitrides, *Nat. Chem.* 3 (2010) 47–52. <https://doi.org/10.1038/nchem.908>.

- [84] H. Wang, G. Gou, J. Li, Ruddlesden-Popper perovskite sulfides $A_3B_2S_7$: A new family of ferroelectric photovoltaic materials for the visible spectrum, *Nano Energy*. 22 (2016) 507–513. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.02.036>.
- [85] Y. Tsujimoto, K. Yamaura, E. Takayama-Muromachi, Oxyfluoride Chemistry of Layered Perovskite Compounds, *Appl. Sci.* 2 (2012) 206–219. <https://doi.org/10.3390/app2010206>.
- [86] G. Kieslich, S. Sun, A.K. Cheetham, An extended Tolerance Factor approach for organic-inorganic perovskites, *Chem. Sci.* 6 (2015) 3430–3433. <https://doi.org/10.1039/c5sc00961h>.
- [87] B.A. Rosales, L. Wei, J. Vela, Synthesis and mixing of complex halide perovskites by solvent-free solid-state methods, *J. Solid State Chem.* 271 (2019) 206–215. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.12.054>.
- [88] L. Zhang, Y. Liu, Z. Yang, S. (Frank) Liu, Two dimensional metal halide perovskites: Promising candidates for light-emitting diodes, *J. Energy Chem.* 37 (2019) 97–110. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.12.005>.
- [89] C. Lan, Z. Zhou, R. Wei, J.C. Ho, Two-dimensional perovskite materials: From synthesis to energy-related applications, *Mater. Today Energy*. 11 (2019) 61–82. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2018.10.008>.
- [90] A. Sarkar, R. Djenadic, D. Wang, C. Hein, R. Kautenburger, O. Clemens, H. Hahn, Rare earth and transition metal based entropy stabilised perovskite type oxides, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 2318–2327. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.058>.
- [91] J.-S. Park, M. Yang, K. Zhu, Z. Li, S.-H. Wei, J.J. Berry, Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys, *Chem. Mater.* 28 (2015) 284–292. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04107>.
- [92] N. Xu, H. Zhao, X. Zhou, W. Wei, X. Lu, W. Ding, F. Li, Dependence of critical radius of the cubic perovskite ABO_3 oxides on the radius of A- and B-site cations, *Int. J. Hydrogen Energy*. 35 (2010) 7295–7301. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.04.149>.
- [93] J. Prakash, A. Singh, G. Sathiyar, R. Ranjan, A. Singh, A. Garg, R.K. Gupta, Progress

- in tailoring perovskite based solar cells through compositional engineering: Materials properties, photovoltaic performance and critical issues, *Mater. Today Energy*. 9 (2018) 440–486. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2018.07.003>.
- [94] V.M. Goldschmidt, Die Gesetze der Krystallochemie, *Naturwissenschaften*. 14 (1926) 477–485. <https://doi.org/10.1007/BF01507527>.
- [95] C. Li, K.C.K. Soh, P. Wu, Formability of ABO₃ perovskites, *J. Alloys Compd.* 372 (2004) 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.10.017>.
- [96] L. Wang, S. Fang, N. Feng, H. Wan, G. Guan, Efficient catalytic removal of diesel soot over Mg substituted K/La_{0.8}Ce_{0.2}CoO₃ perovskites with large surface areas, *Chem. Eng. J.* 293 (2016) 68–74. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.038>.
- [97] R. Pereñíguez, J.L. Hueso, F. Gaillard, J.P. Holgado, A. Caballero, Study of Oxygen Reactivity in La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} Perovskites for Total Oxidation of Toluene, *Catal. Letters*. 142 (2012) 408–416. <https://doi.org/10.1007/s10562-012-0799-z>.
- [98] J. Niu, J. Deng, W. Liu, L. Zhang, G. Wang, H. Dai, H. He, X. Zi, Nanosized perovskite-type oxides La_{1-x}Sr_xMO_{3-δ} (M = Co, Mn; x = 0, 0.4) for the catalytic removal of ethylacetate, *Catal. Today*. 126 (2007) 420–429. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.06.027>.
- [99] C. Zhang, W. Hua, C. Wang, Y. Guo, Y. Guo, G. Lu, A. Baylet, A. Giroir-Fendler, The effect of A-site substitution by Sr, Mg and Ce on the catalytic performance of LaMnO₃ catalysts for the oxidation of vinyl chloride emission, *Appl. Catal. B Environ.* 134–135 (2013) 310–315. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.01.031>.
- [100] N. Russo, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, Studies on the redox properties of chromite perovskite catalysts for soot combustion, *J. Catal.* 229 (2005) 459–469. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.11.025>.
- [101] L. Mao, Y. Yan, X. Zhao, M. Fu, Y. Xiao, G. Dong, Comparative Study on Removal of NO_x and Soot with A-site Substituted La₂NiO₄ Perovskite-like by Different Valence Cation, *Catal. Letters*. 149 (2019) 1087–1099. <https://doi.org/10.1007/s10562-019-02690-1>.
- [102] Y. Liu, H. Zheng, J. Liu, T. Zhang, Preparation of high surface area La_{1-x}A_xMnO₃ (A = Ba, Sr or Ca) ultra-fine particles used for CH₄ oxidation, *Chem. Eng. J.* 89 (2002). [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(02\)00013-X](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(02)00013-X).

- [103] C.H. Kim, G. Qi, K. Dahlberg, W. Li, Strontium-doped perovskites rival platinum catalysts for treating NO_x in simulated diesel exhaust, *Science* (80-.). 327 (2010) 1624–1627. <https://doi.org/10.1126/science.1184087>.
- [104] G.G. Shuqing Fang, Lei Wang, Zhichuan Sun, Nengjie Feng, Chen Shen, Peng Lin, Hui Wan, Catalytic removal of diesel soot particulates over K and Mg substituted $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$ perovskite oxides.pdf, *Catal. Commun.* 49 (2014) 15–19.
- [105] D. Sastre, D.P. Serrano, P. Pizarro, J.M. Coronado, Chemical insights on the activity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ perovskites for chemical looping reforming of methane coupled with CO_2 -splitting, *J. CO₂ Util.* 31 (2019) 16–26. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.02.013>.
- [106] P. Glisenti, A., Pacella, M., Guiotto, M., Natile, M. M., & Canu, Largely Cu-doped $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ perovskites for TWC: Toward new PGM-free catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 180 (2016) 94–105.
- [107] K.S. Song, H.X. Cui, S.D. Kim, S.K. Kang, Catalytic combustion of CH_4 and CO on $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ perovskites, *Catal. Today.* 47 (1999) 155–160. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00295-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00295-8).
- [108] M. Lisi, Luciana; Bagnasco, Giovanni; Ciambelli, Paolo; De Rossi, Sergio; Porta, Piero; Russo, Gennaro; Turco, Perovskite-Type Oxides, *J. Solid State Chem.* 146 (1999) 176–183. <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8327>.
- [109] Q. Jiang, H. Zhang, Y. Cao, H. Hong, H. Jin, Solar hydrogen production via perovskite-based chemical-looping steam methane reforming, *Energy Convers. Manag.* 187 (2019) 523–536. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.01.112>.
- [110] M. Li, K. Zhao, Z. Zhao, H. Li, F. He, P. Lv, Enhanced hydrogen-rich syngas generation in chemical looping methane reforming using an interstitial doped $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeCoO}_6$, *Int. J. Hydrogen Energy.* 44 (2019) 10250–10264. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.012>.
- [111] Z. Say, M. Dogac, E.I. Vovk, Y.E. Kalay, C.H. Kim, W. Li, E. Ozensoy, Palladium doped perovskite-based NO oxidation catalysts: The role of Pd and B-sites for NO_x adsorption behavior via in-situ spectroscopy, *Appl. Catal. B Environ.* 154–155 (2014) 51–61. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.01.038>.
- [112] R. Doshi, C.B. Alcock, J.J. Carberry, Effect of surface area on CO oxidation by the

- perovskite catalysts $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cr}$), *Catal. Letters*. 18 (1993) 337–343.
<https://doi.org/10.1007/BF00765279>.
- [113] O.P. Taran, A.B. Ayusheev, O.L. Ogorodnikova, I.P. Prosvirin, L.A. Isupova, V.N. Parmon, Perovskite-like catalysts LaBO_3 ($\text{B} = \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) for wet peroxide oxidation of phenol, *Appl. Catal. B Environ.* 180 (2016) 86–93.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.05.055>.
- [114] W.Y. Jung, K.T. Lim, G.D. Lee, M.S. Lee, S. Hong, Catalytic Combustion of Benzene Over Nanosized LaMnO_3 Perovskite Oxides, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 13 (2013) 6120–6124. <https://doi.org/10.1166/jnn.2013.7640>.
- [115] P. Gao, X. Tian, Y. Nie, C. Yang, Z. Zhou, Y. Wang, Promoted peroxymonosulfate activation into singlet oxygen over perovskite for ofloxacin degradation by controlling the oxygen defect concentration, *Chem. Eng. J.* 359 (2019) 828–839.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.184>.
- [116] K.Y.A. Lin, Y.C. Chen, Y.F. Lin, LaMO_3 perovskites ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}$ and Ni) as heterogeneous catalysts for activating peroxymonosulfate in water, *Chem. Eng. Sci.* 160 (2017) 96–105. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.11.017>.
- [117] Y. Liu, J. Deng, S. Xie, Z. Wang, H. Dai, Catalytic removal of volatile organic compounds using ordered porous transition metal oxide and supported noble metal catalysts, *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* 37 (2016) 1193–1205.
[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(16\)62457-9](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(16)62457-9).
- [118] N. Das, S. Kandimalla, Application of perovskites towards remediation of environmental pollutants: an overview: A review on remediation of environmental pollutants using perovskites, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 14 (2017) 1559–1572.
<https://doi.org/10.1007/s13762-016-1233-7>.
- [119] P. Cousin, R.A. Ross, Preparation of mixed oxides: a review, *Mater. Sci. Eng. A*. 130 (1990) 119–125. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(90\)90087-J](https://doi.org/10.1016/0921-5093(90)90087-J).
- [120] X. Carrier, S. Royer, E. Marceau, Synthesis of metal oxide catalysts, *Met. Oxides Heterog. Catal.*, 2018: 43–103. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-811631-9.00002-8>.
- [121] E. Abdul Rahman Assirey, Perovskite synthesis, Properties and their related biochemical and industrial application, *Saudi Pharm. J.* (2019).

- <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2019.05.003>.
- [122] D.D. Athayde, D.F. Souza, A.M.A. Silva, D. Vasconcelos, E.H.M. Nunes, J.C. Diniz da Costa, W.L. Vasconcelos, Review of perovskite ceramic synthesis and membrane preparation methods, *Ceram. Int.* (2015).
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.130>.
- [123] M.L. Tummino, E. Laurenti, F. Deganello, A. Bianco Prevot, G. Magnacca, Revisiting the catalytic activity of a doped SrFeO₃ for water pollutants removal: Effect of light and temperature, *Appl. Catal. B Environ.* 207 (2017) 174–181.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.007>.
- [124] K. Nie, H. Yang, Z. Gao, J. Wu, Fe-modified perovskite-type NaMgF₃ photocatalyst: Synthesis and photocatalytic properties, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 83 (2018) 12–17. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.04.001>.
- [125] S.S. Jamali, D. Singh, H. Tavakkoli, F. Kaveh, T. Tabari, Microwave-assisted synthesis of nanostructured perovskite-type oxide with efficient photocatalytic activity against organic reactants in gaseous and aqueous phases, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 64 (2017) 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.03.012>.
- [126] S.H. Lee, J.Y. Lee, Y.M. Park, J.H. Wee, K.Y. Lee, Complete oxidation of methane and CO at low temperature over LaCoO₃ prepared by spray-freezing/freeze-drying method, *Catal. Today.* 117 (2006) 376–381.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.05.035>.
- [127] S. Ho Lee, H.-J. Kim, J. Woo Nam, H. Jung, S. Kyu Kang, K.-Y. Lee, Preparation of LaCoO₃ with high surface area for catalytic combustion by spray-freezing/freeze-drying method, *در: 2007: صص 463–468*. [https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(04\)80095-8](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(04)80095-8).
- [128] F. Paul, J.R. Binder, H. Gesswein, H.J. Ritzhaupt-Kleissl, J. Hausselt, Synthesis of doped Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ ceramic powder via a sol-freeze-granulation and freeze-drying process, *Ceram. Int.* 35 (2009) 479–486.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.01.014>.
- [129] K. Kavitha, T. Vijayaraghavan, N. Gouthami, V. Udhayabanu, A.M. Ashok, Solid-state synthesis and electrical conductivity properties of Ba₃SrTa₂O₉ complex perovskite, *Mater. Charact.* 133 (2017) 17–24. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.09.022>.

- [130] Y. Farhang, E. Taheri-Nassaj, M. Rezaei, Pd doped LaSrCuO₄ perovskite nano-catalysts synthesized by a novel solid state method for CO oxidation and Methane combustion, *Ceram. Int.* 44 (2018) 21499–21506.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.211>.
- [131] Y. Zhao, Z. Liu, J. Xu, T. Zhang, F. Zhang, X. Zhang, Synthesis and characterization of a new perovskite-type solid-state electrolyte of Na^{1/3} La^{1/3} Sr^{1/3} ZrO₃ for all-solid-state sodium-ion batteries, *J. Alloys Compd.* 783 (2019) 219–225.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.289>.
- [132] M. Dhillip, N.A. Devi, J.S. Punitha, V. Anbarasu, K.S. Kumar, Conventional synthesis and characterization of cubically ordered La₂FeMnO₆ double perovskite compound, *Vacuum*. (2019). <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.05.028>.
- [133] M.R. Carrasco-díaz, E. Castillejos-lópez, A. Cerpa-naranjo, M.L. Rojas-cervantes, Efficient removal of paracetamol using LaCu_{1-x}M_xO₃ (M = Mn, Ti) perovskites as heterogeneous Fenton-like catalysts, *Chem. Eng. J.* 304 (2016) 408–418.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.054>.
- [134] S. Ben, F. Zhao, Z. Safaei, V. Srivastava, D. Lakshmi, S. Iftekhara, M. Sillanpää, Applied Catalysis B : Environmental Degradation and mineralization of phenol in aqueous medium by heterogeneous monopersulfate activation on nanostructured cobalt based-perovskite catalysts ACoO₃ (A = La, Ba, Sr and Ce): Characterization, kinetics a, "Applied Catal. B, Environ. 215 (2017) 60–73.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.051>.
- [135] W. Zhong, T. Jiang, Y. Dang, J. He, S.Y. Chen, C.H. Kuo, D. Kriz, Y. Meng, A.G. Meguerdichian, S.L. Suib, Mechanism studies on methyl orange dye degradation by perovskite-type LaNiO_{3-Δ} under dark ambient conditions, *Appl. Catal. A Gen.* 549 (2018) 302–309. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.10.013>.
- [136] S. Ben, F. Zhao, Z. Safaei, D. Lakshamy, Applied Catalysis B : Environmental Sulfate radical-mediated degradation and mineralization of bisphenol F in neutral medium by the novel magnetic Sr₂CoFeO₆ double perovskite oxide catalyzed peroxymonosulfate : Influence of co-existing chemicals and , *Appl. Catal. B Environ.* 233 (2018) 99–111. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.03.088>.
- [137] C. Zhang, C. Wang, W. Hua, Y. Guo, G. Lu, S. Gil, A. Giroir-fendler, Applied Catalysis B : Environmental Relationship between catalytic deactivation and

- physicochemical properties of LaMnO_3 perovskite catalyst during catalytic oxidation of vinyl chloride, "Applied Catal. B, Environ. 186 (2016) 173–183.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.12.052>.
- [138] V.R.M. Melo, R.L.B.A. Medeiros, R.M. Braga, H.P. Macedo, J.A.C. Ruiz, G.T. Moure, M.A.F. Melo, D.M.A. Melo, Study of the reactivity of Double-perovskite type oxide $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{NiO}_4$ ($\text{M} = \text{Ca}$ or Sr) for chemical looping hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy*. 43 (2018) 1406–1414.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.132>.
- [139] S. Behnaz, A. Babaei, A. Ataie, A. Ali, H. Kazerooni, Nano-structured Pd doped $\text{LaFe}(\text{Co})\text{O}_3$ perovskite ; synthesis , characterization and catalytic behavior, *Mater. Chem. Phys.* 205 (2018) 228–239. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.11.030>.
- [140] F. Huang, X. Sun, Y. Zheng, Y. Xiao, Y. Zheng, Facile coprecipitation synthesis of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ perovskites with high surface area, *Mater. Lett.* 210 (2018) 287–290.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.09.048>.
- [141] S. Feng, L. Guanghai, Hydrothermal and Solvothermal Syntheses, در: *Mod. Inorg. Synth. Chem.*, Elsevier B.V., 2011: 63–95. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53599-3.10004-6>.
- [142] H. Yu, J. Wang, S. Yan, T. Yu, Z. Zou, Elements doping to expand the light response of SrTiO_3 , *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 275 (2014) 65–71.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.10.014>.
- [143] R.E.A. Ngida, M.F. Zawrah, R.M. Khattab, E. Heikal, Hydrothermal synthesis, sintering and characterization of nano La-manganite perovskite doped with Ca or Sr, *Ceram. Int.* 45 (2019) 4894–4901. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.188>.
- [144] S.H. Feng, G.H. Li, Hydrothermal and Solvothermal Syntheses, در: *Mod. Inorg. Synth. Chem. Second Ed.*, 2017: 73–104. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63591-4.00004-5>.
- [145] J. Zubietta, Solid State Methods, Hydrothermal, در: *Compr. Coord. Chem. II*, Elsevier Inc., 2004: 697–709. <https://doi.org/10.1016/b0-08-043748-6/01044-6>.
- [146] S.T. Huang, W.W. Lee, J.L. Chang, W.S. Huang, S.Y. Chou, C.C. Chen, Hydrothermal synthesis of SrTiO_3 nanocubes: Characterization, photocatalytic activities, and degradation pathway, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45 (2014) 1927–1936.

- <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.02.003>.
- [147] R. Zhang, A. Villanueva, H. Alamdari, S. Kaliaguine, Catalytic reduction of NO by propene over $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ perovskites synthesized by reactive grinding, *Appl. Catal. B Environ.* 64 (2006) 220–233. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.10.028>.
- [148] L. Huang, M. Bassir, S. Kaliaguine, Characters of perovskite-type LaCoO_3 prepared by reactive grinding, *Mater. Chem. Phys.* 101 (2007) 259–263. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2006.08.008>.
- [149] B. Levasseur, S. Kaliaguine, Methanol oxidation on LaBO_3 (B = Co, Mn, Fe) perovskite-type catalysts prepared by reactive grinding, *Appl. Catal. A Gen.* 343 (2008) 29–38. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.03.016>.
- [150] R. Zhang, H. Alamdari, S. Kaliaguine, SO_2 poisoning of $\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ perovskite prepared by reactive grinding during NO reduction by C_3H_6 , *Appl. Catal. A Gen.* 340 (2008) 140–151. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.02.028>.
- [151] S. Kaliaguine, V. Szabo, A. Van Neste, J.E. Gallot, M. Bassir, R. Muzychuk, Perovskite-Type Oxides Synthesized by Reactive Grinding, *Mater. Sci. Forum.* 377 (2009) 39–56. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.377.39>.
- [152] T. Iwasaki, S.W. , Yasuyuki Shimamura, Yuri Makino, Mechanochemically assisted synthesis and visible light photocatalytic properties of lanthanum nickel oxide nanoparticles, *Optik (Stuttg.)* 127 (2016) 9081–9087. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.06.125>.
- [153] J.S. Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., Beck, Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid cristal template mechanism, *Nature.* 359 (1992) 710–713.
- [154] M.M. Nair, H. Yen, F. Kleitz, Nanocast mesoporous mixed metal oxides for catalytic applications, *Comptes rendus - Chim.* 17 (2014) 641–655. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2014.04.005>.
- [155] Q. Duan, J. Wang, C. Ding, H. Ding, S. Guo, Y. Jia, P. Liu, K. Zhang, Partial oxidation of methane over Ni based catalyst derived from order mesoporous LaNiO_3 perovskite prepared by modified nanocasting method, *Fuel.* 193 (2017) 112–118. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.033>.
- [156] T.T.V. Tran, S. Kongparakul, S. Karnjanakom, P. Reubroycharoen, G. Guan, N.

- Chanlek, C. Samart, Highly productive xylose dehydration using a sulfonic acid functionalized KIT-6 catalyst, *Fuel*. 236 (2019) 1156–1163.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.09.089>.
- [157] N. Mahdizadeh Ghohe, R. Tayebie, M.M. Amini, Synthesis and characterization of mesoporous Nb–Zr/KIT-6 as a productive catalyst for the synthesis of benzylpyrazolyl coumarins, *Mater. Chem. Phys.* 223 (2019) 268–276.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.10.067>.
- [158] B. Zhou, N. Qi, B. Wang, Z.Q. Chen, Effect of swelling agent on the pore structure of SBA-15 studied by positron annihilation, *Appl. Surf. Sci.* 475 (2019) 961–968.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.056>.
- [159] X. Deng, K. Chen, H. Tüysüz, Protocol for the Nanocasting Method: Preparation of Ordered Mesoporous Metal Oxides, *Chem. Mater.* 29 (2017) 40–52.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02645>.
- [160] M. Hussain, F.A. Deorsola, N. Russo, D. Fino, R. Pirone, Abatement of CH₄ emitted by CNG vehicles using Pd-SBA-15 and Pd-KIT-6 catalysts, *Fuel*. 149 (2015) 2–7.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.12.024>.
- [161] A. Ungureanu, B. Dragoi, A. Chirieac, C. Ciotonea, S. Royer, D. Duprez, A.S. Mamede, E. Dumitriu, Composition-Dependent Morphostructural Properties of Ni-Cu Oxide Nanoparticles Confined within the Channels of Ordered Mesoporous SBA-15 Silica, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 5 (2013) 3010–3025.
<https://doi.org/10.1021/am302733m>.
- [162] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024–6036. <https://doi.org/10.1021/ja974025i>.
- [163] K. Bendahou, L. Cherif, S. Siffert, H.L. Tidahy, H. Benaïssa, A. Aboukaïs, The effect of the use of lanthanum-doped mesoporous SBA-15 on the performance of Pt/SBA-15 and Pd/SBA-15 catalysts for total oxidation of toluene, *Appl. Catal. A Gen.* 351 (2008) 82–87. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.09.001>.
- [164] H.X. Cao, J. Zhang, C.L. Guo, J.G. Chen, X.K. Ren, Modifying surface properties of KIT-6 zeolite with Ni and V for enhancing catalytic CO methanation, *Appl. Surf. Sci.*

- 426 (2017) 40–49. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.138>.
- [165] J.M. Cho, G.Y. Han, H.K. Jeong, H.S. Roh, J.W. Bae, Effects of ordered mesoporous bimodal structures of Fe/KIT-6 for CO hydrogenation activity to hydrocarbons, *Chem. Eng. J.* 354 (2018) 197–207. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.205>.
- [166] Y. Lv, Z. Xin, X. Meng, M. Tao, Z. Bian, Ni based catalyst supported on KIT-6 silica for CO methanation: Confinement effect of three dimensional channel on NiO and Ni particles, *Microporous Mesoporous Mater.* 262 (2018) 89–97. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.06.022>.
- [167] H. Sun, C.M.A. Parlett, M.A. Isaacs, X. Liu, G. Adwek, J. Wang, B. Shen, J. Huang, C. Wu, Development of Ca/KIT-6 adsorbents for high temperature CO₂ capture, *Fuel*. 235 (2019) 1070–1076. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.07.044>.
- [168] M. Gholami, M.H. Amin, J. Tardio, Studies on the adsorption of phosphate using lanthanide functionalized KIT-6, *Microporous Mesoporous Mater.* 286 (2019) 77–83. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.05.016>.
- [169] H. Tüysüz, F. Schüth, T. Grewe, C. Weidenthaler, X. Deng, Design of Ordered Mesoporous Composite Materials and Their Electrocatalytic Activities for Water Oxidation, *Chem. Mater.* 25 (2013) 4926–4935. <https://doi.org/10.1021/cm403153u>.
- [170] J. Rosen, G.S. Hutchings, F. Jiao, Synthesis, structure, and photocatalytic properties of ordered mesoporous metal-doped Co₃O₄, *J. Catal.* 310 (2014) 2–9. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.05.003>.
- [171] M. Tiemann, Repeated Templating, *Chem. Mater.* 20 (2008) 961–971. <https://doi.org/10.1021/cm702050s>.
- [172] T.W. Kim, F. Kleitz, J.W. Jun, H.J. Chae, C.U. Kim, Catalytic conversion of syngas to higher alcohols over mesoporous perovskite catalysts, *J. Ind. Eng. Chem.* 51 (2017) 196–205. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.02.032>.
- [173] N. Wang, X. Yu, Y. Wang, W. Chu, M. Liu, A comparison study on methane dry reforming with carbon dioxide over LaNiO₃ perovskite catalysts supported on mesoporous SBA-15, MCM-41 and silica carrier, *Catal. Today*. 212 (2013) 98–107. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.07.022>.
- [174] J. Zhao, Y. Liu, X. Li, G. Lu, L. You, X. Liang, F. Liu, T. Zhang, Y. Du, Highly sensitive humidity sensor based on high surface area mesoporous LaFeO₃ prepared by

- a nanocasting route, *Sensors Actuators, B Chem.* 181 (2013) 802–809.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.02.077>.
- [175] Y. Luo, K. Wang, J. Zuo, Q. Qian, Y. Xu, X. Liu, H. Xue, Q. Chen, Enhanced activity for total benzene oxidation over SBA-15 assisted electrospun LaCoO₃, *Mol. Catal.* 436 (2017) 259–266. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.04.030>.
- [176] Y.H. Guo, C. Xia, B.S. Liu, Catalytic properties and stability of cubic mesoporous La_{0.8}Ni_{0.2}O₃/KIT-6 catalysts for CO₂ reforming of CH₄, *Chem. Eng. J.* 237 (2014) 421–429. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.108>.
- [177] M.M. Nair, F. Kleitz, S. Kaliaguine, Kinetics of Methanol Oxidation over Mesoporous Perovskite Catalysts, *ChemCatChem*. 4 (2012) 387–394.
<https://doi.org/10.1002/cctc.201100356>.
- [178] S. Furukawa, A. Suga, T. Komatsu, Highly efficient aerobic oxidation of various amines using Pd₃Pb intermetallic compounds as catalysts, *Chem. Commun.* 50 (2014) 3277–3280. <https://doi.org/10.1039/c4cc00024b>.
- [179] V. Lavallo, G.D. Frey, B. Donnadieu, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, Homogeneous catalytic hydroamination of alkynes and allenes with ammonia, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 47 (2008) 5224–5228. <https://doi.org/10.1002/anie.200801136>.
- [180] M. Langeron, M.B. Fleury, A biologically inspired Cu I/topaquinone-like co-catalytic system for the highly atom-economical aerobic oxidation of primary amines to imines, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 51 (2012) 5409–5412.
<https://doi.org/10.1002/anie.201200587>.
- [181] F. Chen, S. Zhao, T. Yang, T. Jiang, J. Ni, H. Xiong, Q. Zhang, X. Li, Controllable synthesis of novel nanoporous manganese oxide catalysts for the direct synthesis of imines from alcohols and amines, *Chinese J. Chem. Eng.* (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.01.038>.
- [182] L. Blackburn, R.J.K. Taylor, In Situ Oxidation-Imine Formation-Reduction Routes from Alcohols to Amines, *Org. Lett.* 3 (2001) 1637–1639.
<https://doi.org/10.1021/ol015819b>.
- [183] L. Jiang, L. Jin, H. Tian, X. Yuan, X. Yu, Q. Xu, Direct and mild palladium-catalyzed aerobic oxidative synthesis of imines from alcohols and amines under ambient conditions, *Chem. Commun.* 47 (2011) 10833–10835.

<https://doi.org/10.1039/c1cc14242a>.

- [184] J.F. Soulé, H. Miyamura, S. Kobayashi, Selective imine formation from alcohols and amines catalyzed by polymer incarcerated gold/palladium alloy nanoparticles with molecular oxygen as an oxidant, *Chem. Commun.* 49 (2013) 355–357.
<https://doi.org/10.1039/c2cc36213a>.
- [185] Z. Zhang, Y. Wang, M. Wang, J. Lü, L. Li, Z. Zhang, M. Li, J. Jiang, F. Wang, An investigation of the effects of CeO₂ crystal planes on the aerobic oxidative synthesis of imines from alcohols and amines, *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* 36 (2015) 1623–1630. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)60869-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)60869-5).
- [186] J. Bu, W. Wang, H. Zhang, C. Wu, B. Zhang, Y. Cao, F. Zhou, Q. Zhang, X. Zhang, Efficient synthesis of imine from alcohols and amines over different crystal structure MnOX catalysts, *Mol. Catal.* 459 (2018) 46–54.
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.08.016>.
- [187] H. Xu, J.L. Shi, H. Hao, X. Li, X. Lang, Visible light photocatalytic aerobic oxidative synthesis of imines from alcohols and amines on dye-sensitized TiO₂, *Catal. Today.* (2018) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.008>.
- [188] J. Zheng, J. Li, H. Wei, J. Yu, H. Su, X. Wang, The investigation of gold/zirconia as a photocatalyst for the direct synthesis of imines from alcohols and aniline, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 32 (2015) 131–136. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.01.010>.
- [189] L. Geng, J. Song, Y. Zhou, Y. Xie, J. Huang, W. Zhang, L. Peng, G. Liu, CeO₂ nanorods anchored on mesoporous carbon as an efficient catalyst for imine synthesis, *Chem. Commun.* 52 (2016) 13495–13498. <https://doi.org/10.1039/c6cc05496j>.
- [190] M. Tamura, K. Tomishige, Redox properties of CeO₂ at low temperature: The direct synthesis of imines from alcohol and amine, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 54 (2015) 864–867. <https://doi.org/10.1002/anie.201409601>.
- [191] G.J. Chen, H.C. Ma, W.L. Xin, X.B. Li, F.Z. Jin, J.S. Wang, M.Y. Liu, Y. Bin Dong, Dual Heterogeneous Catalyst Pd-Au@Mn(II)-MOF for One-Pot Tandem Synthesis of Imines from Alcohols and Amines, *Inorg. Chem.* 56 (2017) 654–660.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02592>.
- [192] T. Chutimasakul, W. Tirdtrakool, P. Na Nakhonpanom, H. Kreethatorn, P. Jaruwatee, T. Bunchuay, J. Tantirungrotechai, Efficient Synthesis of Imines by Oxidative

- Coupling Catalyzed by Ce-Mn Oxide Microspheres, *ChemistrySelect*. 7 (2022) 1–5. <https://doi.org/10.1002/slct.202203028>.
- [193] J. Qin, Y. Long, G. Gou, W. Wu, Y. Luo, X. Cao, S. Luo, K. Wang, J. Ma, Tuning effect of amorphous Fe_2O_3 on Mn_3O_4 for efficient atom-economic synthesis of imines at low temperature: Improving [O] transfer cycle of $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ in Mn_3O_4 , *Catal. Sci. Technol.* 10 (2020) 5628–5640. <https://doi.org/10.1039/d0cy01021a>.
- [194] A.A. Ansari, N. Ahmad, M. Alam, S.F. Adil, S.M. Ramay, A. Albadri, A. Ahmad, A.M. Al-enizi, B.F. Alrayes, M.E. Assal, A.A. Alwarthan, Physico-chemical properties and catalytic activity of the sol-gel prepared Ce-ion doped LaMnO_3 perovskites, (2019) 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-44118-1>.
- [195] X. Cao, J. Qin, G. Gou, J. Li, W. Wu, S. Luo, Y. Luo, Z. Dong, J. Ma, Y. Long, Continuous solvent-free synthesis of imines over $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ catalyst in a fixed bed reactor, *Appl. Catal. B Environ.* 272 (2020) 118958. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118958>.
- [196] S. Wu, H. Zhang, Q. Cao, Q. Zhao, W. Fang, Efficient imine synthesis via oxidative coupling of alcohols with amines in an air atmosphere using a mesoporous manganese-zirconium solid solution catalyst, *Catal. Sci. Technol.* 11 (2021) 810–822. <https://doi.org/10.1039/d0cy02288h>.
- [197] F. Kleitz, S.H. Choi, R. Ryoo, Cubic $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$ large mesoporous silica: Synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes, *Chem. Commun.* 3 (2003) 2136–2137. <https://doi.org/10.1039/b306504a>.
- [198] F. Ruplecker, A., Kleitz, F., Salabas, E. L., & Schüth, Hard Templating Pathways for the Synthesis of Nanostructured Porous Co_3O_4 , *Chem. Mater.* 19 (2007) 485–496. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.230>.
- [199] R. Ryoo, M. Choi, W. Heo, F. Kleitz, Facile synthesis of high quality mesoporous SBA-15 with enhanced control of the porous network connectivity and wall thickness, *Chem. Commun.* 75 (2003) 1340–1341.
- [200] C. Zhang, Y. Guo, Y. Guo, G. Lu, A. Boreave, L. Retailleau, A. Baylet, A. Giroir-Fendler, LaMnO_3 perovskite oxides prepared by different methods for catalytic oxidation of toluene, *Appl. Catal. B Environ.* 148–149 (2014) 490–498. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.11.030>.

- [201] A. Giroir-Fendler, M. Alves-Fortunato, M. Richard, C. Wang, J.A. Díaz, S. Gil, C. Zhang, F. Can, N. Bion, Y. Guo, Synthesis of oxide supported LaMnO₃ perovskites to enhance yields in toluene combustion, *Appl. Catal. B Environ.* 180 (2016) 29–37. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.06.005>.
- [202] M.D. Argyle, C.H. Bartholomew, Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: A review, *Catalysts*. 5 (2015) 145–269. <https://doi.org/10.3390/catal5010145>.
- [203] M. Miceli, P. Frontera, A. Macario, A. Malara, Recovery/reuse of heterogeneous supported spent catalysts, *Catalysts*. 11 (2021). <https://doi.org/10.3390/catal11050591>.
- [204] P. Verma, Y. Kuwahara, K. Mori, R. Raja, H. Yamashita, Functionalized mesoporous SBA-15 silica: recent trends and catalytic applications, *Nanoscale*. 12 (2020) 11333–11363. <https://doi.org/10.1039/D0NR00732C>.
- [205] F. Lin, J. Shao, H. Tang, Y. Li, Z. Wang, G. Chen, D. Yuan, K. Cen, Enhancement of NO oxidation activity and SO₂ resistance over LaMnO₃+ δ perovskites catalysts with metal substitution and acid treatment, *Appl. Surf. Sci.* 479 (2019) 234–246. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.104>.
- [206] Z. Liu, J. Zhou, K. Cao, W. Yang, H. Gao, Y. Wang, H. Li, Highly dispersed nickel loaded on mesoporous silica: One-spot synthesis strategy and high performance as catalysts for methane reforming with carbon dioxide, *Appl. Catal. B Environ.* 125 (2012) 324–330. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.06.003>.
- [207] S.R. Batten, N.R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M.P. Suh, J. Reedijk, Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013), *Pure Appl. Chem.* 85 (2013) 1715–1724. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-12-11-20>.
- [208] B. Zhou, C.Y. Li, N. Qi, M. Jiang, B. Wang, Z.Q. Chen, Pore structure of mesoporous silica (KIT-6) synthesized at different temperatures using positron as a nondestructive probe, *Appl. Surf. Sci.* 450 (2018) 31–37. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.223>.
- [209] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.

- [210] B. Szczeńniak, J. Choma, M. Jaroniec, Major advances in the development of ordered mesoporous materials, *Chem. Commun.* 56 (2020) 7836–7848.
<https://doi.org/10.1039/d0cc02840a>.
- [211] F. Deganello, D.N. Oko, M.L. Testa, V. La Parola, M.L. Tummino, C.O. Soares, J.G. Rivera, G. Orozco, D. Guay, A.C. Tavares, Perovskite-Type Catalysts Prepared by Nanocasting: Effect of Metal Silicates on the Electrocatalytic Activity toward Oxygen Evolution and Reduction Reactions, *ACS Appl. Energy Mater.* 1 (2018) 2565–2575.
<https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00282>.
- [212] R. Zhang, P. Li, N. Liu, W. Yue, B. Chen, Effect of hard-template residues of the nanocasted mesoporous LaFeO₃ with extremely high surface areas on catalytic behaviors for methyl chloride oxidation, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 17329–17340.
<https://doi.org/10.1039/c4ta03615h>.
- [213] X. Zhou, Y. Zhao, X. Cao, Y. Xue, D. Xu, L. Jiang, W. Su, Fabrication of polycrystalline lanthanum manganite (LaMnO₃) nanofibers by electrospinning, *Mater. Lett.* 62 (2008) 470–472. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.05.063>.
- [214] G.H. Jonker, J.H. Van Santen, Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure, *Physica* 16 (1950) 337–349. [https://doi.org/10.1016/0031-8914\(50\)90033-4](https://doi.org/10.1016/0031-8914(50)90033-4).
- [215] H. Chen, J. Li, W. Cui, Z. Fei, Q. Tian, Q. Liu, X. Chen, M. Cui, Z. Zhang, J. Tang, X. Qiao, Precise fabrication of surface-reconstructed LaMnO₃ perovskite with enhanced catalytic performance in CH₄ oxidation, *Appl. Surf. Sci.* 505 (2020) 144112.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144112>.
- [216] Q. Wang, L. Ma, NO oxidative activity of mesoporous LaMnO₃ and LaCoO₃ perovskite nanoparticles by facile molten-salt synthesis, *New J. Chem.* 43 (2019) 2974–2980. <https://doi.org/10.1039/C8NJ04590A>.
- [217] V. Celorrio, E. Dann, L. Calvillo, D.J. Morgan, S.R. Hall, D.J. Fermin, Oxygen Reduction at Carbon-Supported Lanthanides: The Role of the B-Site, *ChemElectroChem* 3 (2016) 283–291. <https://doi.org/10.1002/celec.201500440>.
- [218] B. Li, Q. Yang, Y. Peng, J. Chen, L. Deng, D. Wang, X. Hong, Enhanced low-temperature activity of LaMnO₃ for toluene oxidation : The effect of treatment with an acidic KMnO₄, 366 (2019) 92–99. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.139>.

- [219] Y. Zhu, W. Zhou, J. Yu, Y. Chen, M. Liu, Z. Shao, Enhancing Electrocatalytic Activity of Perovskite Oxides by Tuning Cation Deficiency for Oxygen Reduction and Evolution Reactions, *Chem. Mater.* 28 (2016) 1691–1697.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04457>.
- [220] X. Liu, J. Mi, L. Shi, H. Liu, J. Liu, Y. Ding, J. Shi, M. He, Z. Wang, S. Xiong, Q. Zhang, Y. Liu, Z.S. Wu, J. Chen, J. Li, In Situ Modulation of A-Site Vacancies in $\text{LaMnO}_{3.15}$ Perovskite for Surface Lattice Oxygen Activation and Boosted Redox Reactions, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 60 (2021) 26747–26754.
<https://doi.org/10.1002/anie.202111610>.
- [221] M. Wołczyrz, R. Horyń, F. Bourée, E. Bukowska, Structural defects in LaMnO_3 phase studied by neutron diffraction, *J. Alloys Compd.* 353 (2003) 170–174.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)01313-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)01313-0).
- [222] I.S. Smirnova, A. V. Bazhenov, T.N. Fursova, A.F. Dubovitskii, L.S. Uspenskaya, M.Y. Maksimuk, IR-active optical phonons in Pnma-1 , Pnma-2 and R over(3, -) c phases of $\text{LaMnO}_3 + \delta$, *Phys. B Condens. Matter.* 403 (2008) 3896–3902.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2008.07.008>.
- [223] A. Trokiner, S. Verkhovskii, A. Gerashenko, Z. Volkova, O. Anikeenok, K. Mikhalev, M. Eremin, L. Pinsard-Gaudart, Melting of the orbital order in LaMnO_3 probed by NMR, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 87 (2013).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.125142>.
- [224] J. Miao, X. Duan, J. Li, J. Dai, B. Liu, S. Wang, W. Zhou, Z. Shao, Boosting performance of lanthanide magnetism perovskite for advanced oxidation through lattice doping with catalytically inert element, *Chem. Eng. J.* 355 (2019) 721–730.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.192>.
- [225] T.L. Thompson, J.T. Yates, TiO_2 -based photocatalysis: Surface defects, oxygen and charge transfer, *Top. Catal.* 35 (2005) 197–210. <https://doi.org/10.1007/s11244-005-3825-1>.
- [226] D. Berenstein, R. Cotta, R. Leonardi, Numerical tests of AdS/CFT at strong coupling, 2008. <https://doi.org/10.1103/PhysRevD.78.025008>.
- [227] V.J. Inglezakis, M.M. Fyrillas, J. Park, Variable diffusivity homogeneous surface diffusion model and analysis of merits and fallacies of simplified adsorption kinetics

- equations, *J. Hazard. Mater.* 367 (2019) 224–245.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.12.023>.
- [228] X. Cao, J. Qin, G. Gou, J. Li, W. Wu, S. Luo, Y. Luo, Z. Dong, J. Ma, Y. Long, Continuous solvent-free synthesis of imines over γ - Al_2O_3 - CeO_2 catalyst in a fixed bed reactor, *Appl. Catal. B Environ.* 272 (2020) 118958.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118958>.
- [229] D. Hu, H. Hu, H. Zhou, G. Li, C. Chen, J. Zhang, Y. Yang, Y. Hu, Y. Zhang, L. Wang, The effect of potassium on Cu/ Al_2O_3 catalysts for the hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-bis(hydroxymethyl)furan in a fixed-bed reactor, *Catal. Sci. Technol.* 8 (2018) 6091–6099. <https://doi.org/10.1039/c8cy02017e>.
- [230] P. Unnikrishnan, D. Srinivas, *Heterogeneous Catalysis*, Elsevier Inc., 2016.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801457-8.00003-3>.
- [231] B. Chen, J. Li, W. Dai, L. Wang, S. Gao, Direct imine formation by oxidative coupling of alcohols and amines using supported manganese oxides under an air atmosphere, *Green Chem.* 16 (2014) 3328–3334. <https://doi.org/10.1039/C4GC00336E>.