

Aluminatos níquel-cobre ($\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$) para a produção de valiosos intermediários químicos via oxidação do etilbenzeno

Caio S. Cardoso^{1*}, Alcineia C. Oliveira¹, Wagner P. Gomes², Paulo T. C. Freire²

¹Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Universidade Federal do Ceará, 940, Fortaleza, Ceará, Brasil,

²Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, 922, Fortaleza, Ceará, Brasil,

caioscard@alu.ufc.br

Resumo/Abstract

Os aluminatos de níquel-cobre possuindo a composição de $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ (em que $x=0,0, 0,5$ e $0,7$) foram sintetizados, neste trabalho, via método de coprecipitação. Os sólidos foram avaliados na reação de oxidação do etilbenzeno utilizando peróxido de hidrogênio para a geração de valiosos intermediários químicos. As propriedades estruturais revelaram a presença de NiAl_2O_4 , CuAl_2O_4 , além de $\text{Cu}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{Al}_2\text{O}_4$ e $\text{Cu}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$ com estruturas do tipo espinélio, além de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. As propriedades texturais indicaram a formação de materiais microporosos. A avaliação catalítica na oxidação seletiva do etilbenzeno demonstrou que benzaldeído, acetofenona e ácido benzoico foram obtidos, os quais são valiosos intermediários químicos. Enquanto a amostra $\text{Cu}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$ apresentou a maior seletividade a acetofenona, o sólido $\text{Cu}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{Al}_2\text{O}_4$ foi mais seletivo a ácido benzoico, com conversão aproximada de 30%.

Palavras-chave: Aluminatos; Cobre; Níquel, Oxidação; Etilbenzeno

Nickel-copper aluminates possessing the composition of $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ (in which $x=0,0, 0,5$ e $0,7$) were synthesized in this work, via co-precipitation method. The solids were evaluated in the oxidation reaction of ethylbenzene using hydrogen peroxide as an oxidizing agent to generate valuable chemical intermediates. Structural properties revealed the presence of NiAl_2O_4 , CuAl_2O_4 besides $\text{Cu}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{Al}_2\text{O}_4$ and $\text{Cu}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$ with spinel type structures besides $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Textural properties indicated the presence of microporous materials. The catalytic evaluation in the selective oxidation of ethylbenzene demonstrated that the ethylbenzene, acetophenone and benzoic acid were obtained. While $\text{Cu}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$ sample presented the major selectivity to acetophenone, the $\text{Cu}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{Al}_2\text{O}_4$ was more selective to benzoic acid with conversion of approximately 30%.

Keywords: Aluminates, Copper, Nickel, Oxidation, Ethylbenzene

Introdução

Os aluminatos são uma importante classe de óxidos de espinélio que possuem propriedades físico-químicas únicas, as quais permitem aplicações desses materiais como catalisadores mássicos ou suportes de catalisadores (1,2). Dentre as referidas propriedades físico-químicas, a elevada estabilidade térmica, baixa acidez superficial e resistência mecânica possibilitam o emprego desses materiais em reações de oxidação, hidrogenólise reforma, acetilação e redução catalíticas (3-6). Os espinélios baseados em aluminatos tem fórmula geral AB_2O_4 , em que A representa um cátion divalente ou trivalente localizados em sítios tetraédricos enquanto B indica cátions trivalentes em sítios octaédricos (6,7). Os espinélios inversos, por outro lado, apresentam os sítios A e B respectivamente posicionados em sítios octaédricos e tetraédricos enquanto os mistos apresentam uma variação em ambos os sítios (5-8). Neste contexto, os aluminatos possuem cela unitária cúbica de face centrada, cujo grupo espacial ($Fd3m$) contém 32 átomos de oxigênio por cela unitária. Adicionalmente a estrutura é composta por octaedros AlO_6 compartilhados, de modo que 1/8 dos átomos encontram-se em sítios tetraédricos enquanto metade se encontra em sítios octaédricos coordenados com 32 átomos de oxigênio na cela unitária (Figura 1).

Dentre os aluminatos de espinélio, o aluminato de níquel (NiAl_2O_4) e de cobre (CuAl_2O_4) tem sido investigados em fotocatalise e em reações de reforma catalítica, devido a estrutura desordenada desses materiais, a depender do método de preparação, formar defeitos intersticiais e vacantes de oxigênio (4,8-10). Este fato, associado à estabilidade estrutural dos referidos sólidos, aumentaram o desempenho catalítico desses materiais, comparados com os tradicionais materiais suportados contendo Ni ou Cu em alumina (9-12).

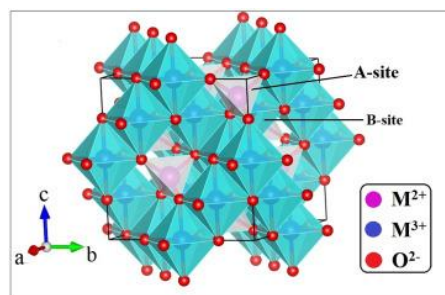


Figura 1. Cela unitária representativa da estrutura de um óxido de espinélio

Embora os Ni^{2+} e Cu^{2+} apresentem-se como sítios ativos para reações de oxidação de álcoois, a forte quimissorção dos substratos aos sítios ativos diminui o desempenho desses sólidos nas reações avaliadas (11-13).

Em particular, a oxidação do etilbenzeno na presença de peróxido de hidrogênio constitui-se uma alternativa viável a produção de benzaldeído, acetofenona e fenil etanol, os quais são utilizados como intermediários químicos para obtenção de cosméticos, perfumes e solventes (14,15). As ferritas com estrutura de espinélio são empregadas como catalisadores na reação de oxidação do etilbenzeno em virtude da capacidade dos íons Fe^{3+} promoverem a migração entre as sub-redes da estrutura cúbica sem desativarem durante a reação (16). Trabalhos anteriores revelaram que sítios ativos contendo Ni^{2+} em estruturas de ferritas de ítrio com estrutura de granadas possibilitaram elevadas conversões de etilbenzeno, apesar dos sólidos desativarem no meio reacional devido a segregação de fase durante a reação (14). Portanto, materiais com estrutura similar as granadas, os aluminatos de espinélio com sítios contendo níquel, cobre ou ambos, poderiam gerar catalisadores ativos e seletivos na reação de oxidação do etilbenzeno.

O presente trabalho visa investigar as propriedades estruturais de aluminatos, com estrutura de espinélio na reação de oxidação do etilbenzeno em presença de peróxido de hidrogênio, como agente oxidante. A inserção de ambos os cátions Ni^{2+} e Cu^{2+} nos aluminatos poderá acarretar a formação de mais defeitos intersticiais aumentando a estabilidade estrutural e formação de defeitos, de modo a obter materiais mais ativos na reação, comparando-os com as tradicionais ferritas de espinélio.

Experimental

Síntese dos aluminatos com estrutura de espinélio

Os óxidos com estrutura de espinélio foram sintetizados pelo método de co-precipitação, de acordo com relatos da literatura (17). Em uma síntese típica, os precursores de nitrato de níquel e alumínio foram dissolvidos em uma proporção molar 1:2, respectivamente, em água deionizada. Posteriormente, uma solução aquosa de nitrato de sódio a 5% (m/v) foi utilizada como agente precipitante. As soluções foram adicionadas em um béquer, através de uma bomba peristáltica, sob agitação para a obtenção da solução coloidal cujo pH foi 11. A solução coloidal foi submetida a envelhecimento a 60 °C durante 24h. O gel formado foi separado por centrifugação, sendo, em seguida, lavado até pH=7. O sólido foi seco durante 24h em estufa à temperatura de 70°C. O sólido obtido foi calcinado a 800°C durante 6 horas. O sólido obtido foi nomeado de AN, em que as letras representam o aluminato de nickel. O mesmo procedimento experimental foi repetido utilizando-se nitrato de cobre como solução precursora, de modo que a amostra foi denominada de AC. Os sólidos mistos de aluminato de

níquel e cobre foram obtidos via metodologia similar adicionando-se simultaneamente nitratos de cobre e níquel na presença do hidróxido de sódio como agente precipitante. O material obtido foi designado de ACN de aluminatos níquel-cobre, cuja fórmula nominal foi $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$, em que $x=0,0,5$ ou $0,7$. As amostras CNA5 e CNA7 representam os aluminatos níquel-cobre, cuja fórmula nominal foram $\text{Cu}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$ e $\text{Cu}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{Al}_2\text{O}_4$. Uma amostra de referência contendo óxido de cobre, na forma de nanotubos foi sintetizada de acordo com a metodologia descrita na literatura (18).

Caracterização dos sólidos

Os difratogramas foram obtidos em um PanAnalytical X'Pert Pro, com radiação monocromática de $\text{Cu K}\alpha$ a 40 kV e 40 mA, na faixa de $2\theta = 30$ a 70° . Os padrões cristalográficos foram comparados com aqueles das fichas JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

As curvas de espectroscopia de infravermelho na região com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas em um equipamento VERTEX 70V Bruker. As amostras foram diluídas em KBr, em uma razão amostra: KBr de 1:1000, antes das medidas.

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas em um LabRAM HR Horiba Scientific utilizando-se a linha de laser de 623,5 nm. Uma lente de 20x de aumento foi também empregada, com objetivo de focalizar o laser sobre a amostra. A grade de difração utilizada foi de 600 ranhuras/mm e a potência variou entre 1 e 10 mW. A resolução espectral na faixa de 100-1000 cm^{-1} , perfazendo 8 acumulações a cada 100 segundos.

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio foram obtidas com um equipamento Micromeritics ASAP a temperatura do nitrogênio a $-195,8^\circ\text{C}$. 100 mg de amostra previamente desgasificada a 90°C , sob vácuo, durante 24 horas. A área superficial, o volume e o tamanho dos poros dos sólidos foram determinados através das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio via método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), enquanto as distribuições de poros e respectivos tamanhos foram estipulados através do método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) através do ramo dessorção das isotermas. A área de microporos foi obtida através do método de t -plot.

Oxidação do etilbenzeno na presença de peróxido de hidrogênio

A oxidação do etilbenzeno na presença de peróxido de hidrogênio foi conduzida em um reator de batelada acoplado a um condensador de refluxo e a um banho termostaticado. Cerca de 10mg de cada amostra foi utilizada. As reações foram conduzidas 50°C , utilizando uma razão molar de etilbenzeno/peróxido de hidrogênio de 1:1 durante 5 h. As alíquotas foram retiradas do reator em períodos de 1 h e

injetadas em um cromatografo Shimadzu GC 17A em triplicatas, com vistas a quantificar os produtos formados.

Resultados e Discussão

Propriedades estruturais

Os difratogramas das amostras (Figura 2) revelam sólidos cuja cristalinidade é baixa, em decorrência do método de preparação empregado. Observa-se que todas as amostras apresentam a fase γ - Al_2O_3 (JCPDS 29-0063), como resultado da segregação da referida fase devido ao excesso de alumínio utilizado durante a síntese. A amostra AN apresenta picos identificados através dos valores $2\theta = 36,0(311)$, $43,4(400)$ e $65,7^\circ(440)$, a qual está relacionada à fase cúbica NiAl_2O_4 (JCPDS 78-1601). Outros picos relativos à fase NiO são encontrados $32,3(220)$, $37,3(111)$ e $43,3(200)$ $62,9^\circ(311)$, de acordo com a ficha JCPDS 78-0643. Tanto o óxido de níquel como o aluminato de níquel também foram detectados nas amostras NA, CNA5 e CNA7, independentemente do teor de níquel contido nessas últimas. Isso indica que parte dos íons Ni^{2+} se difundiram e foram inseriram na rede da fase γ - Al_2O_3 formando o aluminato de níquel (18).

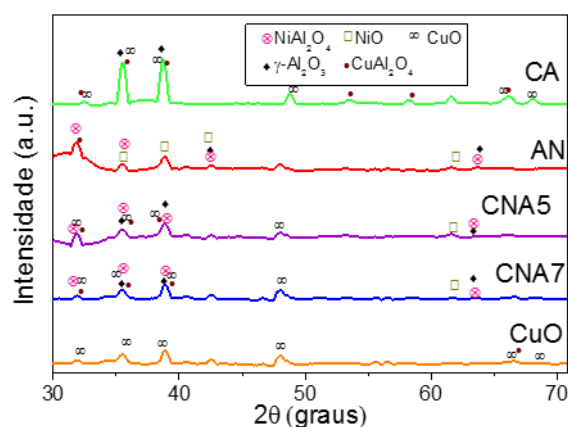


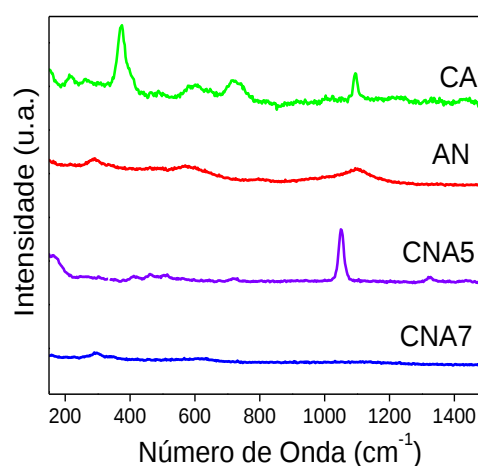
Figura 2. Difratogramas de raio-x das amostras dos aluminatos em estudo.

O óxido de níquel apresenta modos vibracionais em, aproximadamente, 404 , 457 , 509 , 547 e 607 cm^{-1} , os quais são típicos da estrutura cúbica do sal de rocha NiO (grupo espacial $Fm3m$). Esses modos vibracionais encontram-se em posições similares aquelas da fase aluminato de níquel.

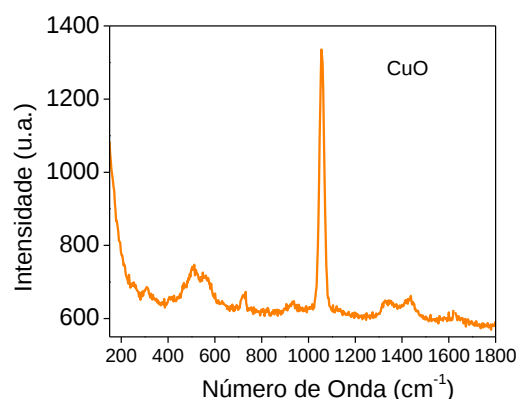
Por outro lado, a outra parte dos íons Ni^{2+} segregou-se formando NiO e γ - Al_2O_3 . O sólido CA apresenta reflexões em valores de $2\theta = 31,2(111)$, $36,8(220)$, $44,8(311)$, $55,6(400)$, $59,3(422)$ e $65,2^\circ(511)$, típicos da fase cúbica CuAl_2O_4 (JCPDS 01-078-1605). Essa mesma fase foi detectada em NCA5 e NCA7. A fase tenorita CuO possui picos em $2\theta = 32,5$, $36,5$, $38,5$, $48,5$ e $66,7^\circ$ com planos em

(110) , (002) , (111) , (112) , (020) , (202) e (310) . Atribui-se a formação das referidas fases nas amostras CNA5 e CNA1 a diferença entre os raios iônicos de Cu^{2+} ($0,72\text{ \AA}$) e Ni^{2+} ($0,69\text{ \AA}$). Como o íon Ni^{2+} possui raio atômico maior que o correspondente cátion Cu^{2+} divalente, parte do níquel entra na rede dos aluminatos enquanto o cobre é segregado na forma de CuO (19,20). Essa mesma fase foi encontrada na amostra de referência CuO (Figura 3b).

Os espectros Raman das amostras são mostrados na Figura 3. Espera-se cinco modos vibracionais ($A_{1g} + E_g + 3T_{2g}$) para a estrutura cúbica contendo o grupo espacial $Fd3m$ para os óxidos de espinélio (17). Especificamente, a amostra AN (Figura 3a) apresenta uma banda em 360 cm^{-1} (E_g) acompanhada por outra banda de menor intensidade em v aproximadamente 323 cm^{-1} (T_{2g}).



(a)



(b)

Figura 3. (a) Espectros Raman dos aluminatos CA, NA, CNA5 e CNA7 (b) Espectro Raman da amostra CuO .

Adicionalmente, há uma banda larga de intensidade moderada, na faixa de $500\text{--}700\text{ cm}^{-1}$, centrados em $492\text{ e }671\text{ cm}^{-1}$, a qual foi associada aos outros dois modos vibracionais T_{2g} . Outra banda, entre $650\text{ a }850\text{ cm}^{-1}$ (A_{1g}), é relativa à fase NiAl_2O_4 . As bandas em $404, 547\text{ e }607\text{ cm}^{-1}$ relacionam-se a primeira ordem do modo transversal ótico (TO_1), longitudinal ótico (LO_2) e outro LO_1 , respectivamente (21). O modo em 457 cm^{-1} está associado ao modo TO, relativa às vibrações Ni-O (21). Esses resultados corroboram com os resultados de DRX, nos quais as fases NiO e NiAl_2O_4 são observadas na amostra AN. O espectro Raman da amostra CA revela modos vibracionais em torno de $356, 453, 590, 695, 760\text{ cm}^{-1}$ (Figura 3b) que corresponderia a modos vibracionais do CuAl_2O_4 . Destaca-se $356\text{ e }590\text{ cm}^{-1}$ estão associados aos modos T_{2g} das vibrações Cu-O. O modo E_g encontra-se em 453 cm^{-1} correspondente às vibrações dos tetraedros Al-O da estrutura do espinélio inverso (CuAl_2O_4). A banda centrada em 760 cm^{-1} relaciona-se ao modo A_{1g} devido aos tetraedros Me-O (22).

Os modos relatados anteriormente aparecem em posições próximas aquelas a $320\text{ (}E_g\text{)}, 445\text{ (}B_{1g}\text{)}, 480\text{ (}E_g\text{)}, 506\text{ (}E_g\text{)}, 541\text{ (}E_g\text{)}\text{ e }627\text{ (}B_{1g}\text{)}$, de acordo com a Figura 3b. Esses modos são relativos a fase monoclinica tenorita. CuO (grupo espacial $C2/c$) (23). Os modos A_{1g} associam-se ao estiramento simétrico das ligações Cu-O enquanto os modos B_{1g} são ilustrativos das deformações Cu-O. Isto é indicativo da presença das fases CuAl_2O_4 e CuO nas amostras CA, em concordância com os dados de DRX. Essa mesma fase foi encontrada na amostra de referência CuO (Figura 3b). Os espectros das amostras CNA5 e CNA7 apresentam características similares às amostras NA e CA indicando a presença dos aluminatos de cobre e níquel, além das fases NiO e CuO, conforme observado por DRX.

Em regiões de alta frequência, as bandas intensas em $1101\text{ e }1200\text{ cm}^{-1}$ para todas as amostras associam-se a banda de emissão, centrada $683,8\text{ e }686,2\text{ nm}$ de íons Cr^{3+} fluorescentes em ambientes contendo Al_2O_3 (24). Essa última fase foi observada através de XRD das amostras. Adicionalmente bandas pouco intensas em torno de $1350\text{ e }1489\text{ cm}^{-1}$ para a amostra CuO relacionam-se as impurezas de carbono, oriundas da síntese, as quais se cristalizaram a 800°C , as denominadas bandas D e G (17). Nota-se também que o modo intenso em 1101 cm^{-1} para CNA7 não aparece no espectro indicando que, devido ao teor elevado de níquel no sólido, parte do níquel foi inserido na rede de alumina gerando os aluminatos de níquel, predominantemente.

A Figura 4 mostra os espectros de FTIR dos sólidos. A banda de absorção em torno de 3421 cm^{-1} , refere-se ao estiramento da ligação de grupos O-H, oriundo de água fisissorvida (17). As deformações dos grupos O-H

encontram-se em 1340 cm^{-1} . Essas bandas foram observadas em todos os sólidos.

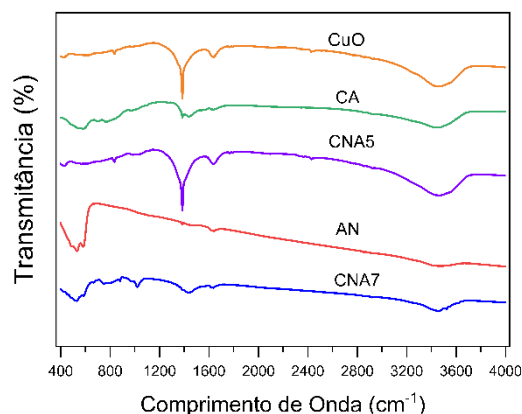


Figura 4. Espectros de FTIR das amostras.

As vibrações de deformação assimétrica de grupos CH_3 aparecem em torno de 1460 cm^{-1} enquanto algumas amostras possuem a banda em 1639 cm^{-1} associado ao estiramento C=O de compostos residuais de síntese ou CO_2 atmosférico (17), conforme sugerem os espectros Raman. Em região de baixo comprimento de onda, as bandas de absorção abaixo de 900 cm^{-1} referem-se às vibrações Me-O ($\text{Me}=\text{Cu, Ni ou Al}$). Destacam-se as vibrações de estiramento (Al-O) em 630 cm^{-1} além de 620 Ni-O e 670 cm^{-1} bem como 480 cm^{-1} (Cu-O), em concordância com a literatura (22-24). Os resultados de FTIR e espectroscopia Raman, em geral, corroboram com aqueles de DRX, no tocante a presença das fases formadas.

Propriedades texturais

As isotermas de fissorção de nitrogênio bem como a curva de distribuição dos poros são mostradas na Figura 5. As isotermas classificam-se como do tipo II, as quais são características de materiais não-porosos ou macroporos. O loop de histerese é típico de poros em forma de fenda ou partículas em forma de placa (15,18). As curvas de distribuição de tamanhos de poros adsorção-dessorção de nitrogênio (Figura 5b) mostram uma distribuição largas de poros, variando de micro a macroporos. Algumas amostras tais como CNA7, CNA5 e CuO não apresentam curvas com máximos definidos. Isto sugere que as características texturais dos sólidos foram influenciadas pela elevada temperatura de calcinação a qual os materiais foram obtidos.

As propriedades texturais, oriundas das isotermas de fissorção de nitrogênio dos sólidos são resumidas na Tabela 1. Nota-se, de maneira geral, que os sólidos apresentam baixas propriedades texturais devido a elevada temperatura de calcinação a qual os materiais foram submetidos aumentando o tamanho das partículas.

sobre estas amostras, de modo que tais partículas depositaram-se na superfície desse sólido formando uma camada superficial contendo microporos. O tamanho de poros dos sólidos confirma a existência de materiais microporos e, nos casos de CNA7, CNA5 e CuO, sólidos contendo macroporos.

Desempenho catalítico na oxidação do etilbenzeno na presença de peróxido de hidrogênio

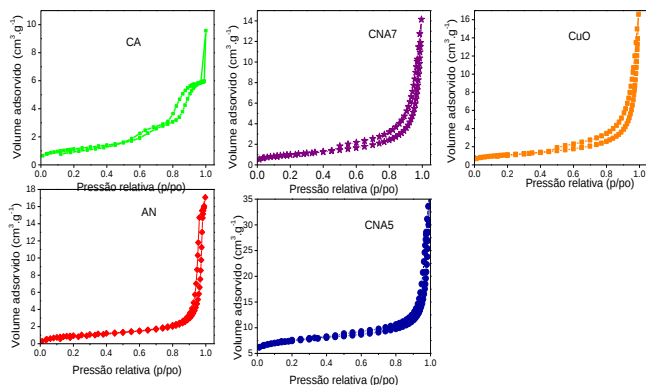
O desempenho catalítico das amostras revela que todos os sólidos são ativos na reação, embora as conversões de etilbenzeno variem de 5,8 a 11,0 sobre CA, NA e CuO. O baixo desempenho catalítico está relacionada à instabilidade das fases CuO, NiO, ou NiAl_2O_4 , CuAl_2O_4 presentes nos sólidos, as quais desativam-se no meio reacional. No entanto, a presença dos aluminato misto de níquel e cobre nas amostras CNA5 e CNA7 ilustra o fato de que o efeito sinérgico dos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} na fase $\text{Cu}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{Al}_2\text{O}_4$ promove um mecanismo redox, de modo a favorecer a conversão de etilbenzeno. Destaca-se também que a presença de defeitos estruturais nos óxidos de espinélio mistos, tais como defeitos intersticiais e vacantes de oxigênio pode ter aumentado a atividade desses sólidos na reação, conforme ilustrado em trabalhos anteriores diante das características estruturais desses sólidos (4,8-10,17).

Tabela 2. Conversão de etilbenzeno e seletividade aos produtos da durante 6h de reação

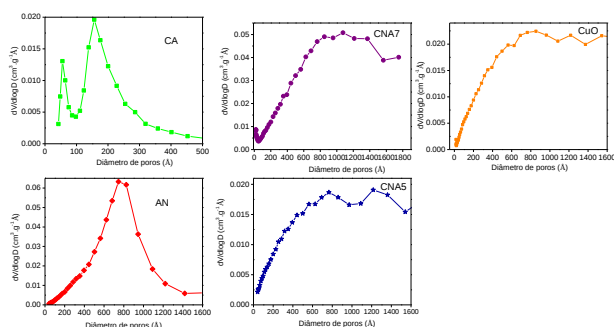
Amostra	Seletividade (%)				
	Conversão de etilbenzeno (%)	Acetofenona	Benzaldeído	Ácido benzóico	Outros
CNA5	8,0	23	26	30	21
CNA7	20,0	35	22	12	30

A seletividade aos produtos formados sobre as amostras mais ativas demonstra que benzaldeído, acetofenona e ácido benzóico foram formados. A amostra CNA7 apresentou seletividade de 35% ao produto principal da reação, a acetofenona, enquanto CNA5 foi seletivo a ácido benzóico. O benzaldeído é formado através da clivagem de ligações C-C, enquanto que ácido benzóico é obtido a partir da oxidação de benzaldeído.

Nota-se também que a mostra CNA7 possuindo o maior teor de níquel favoreceu a formação de outros subprodutos de reações paralelas, incluindo o 2-fenil etanol, 2-fenil ácido acético e 2-fenil acetaldeído, dentre outros, perfazendo



(a)



(b)

Figura 5. (a) Isothermas de adsorção-dessorção de nitrogênio e (b) curvas de distribuição de poros das amostras.

Tabela 1. Propriedades texturais dos sólidos.

Amostra	Área superficial BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Área superficial t -plot ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume dos poros ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Tamanho dos poros (Å)
AN	3	4	0,02	28
CA	3	4	0,01	19
CNA5	3	4	0,01	18
CNA7	7	9	0,03	17
CuO	3	4	0,02	10

As áreas superficiais dos sólidos estão na faixa de 3-9 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, sendo que a maioria das amostras apresenta-se com áreas relativamente próximas. Como as áreas de microporos (t -plot) é superior aquela BET, conclui-se que os sólidos são essencialmente mesoporosos. Os volumes de poros estão compreendidos na faixa de 0,01-0,03 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Esses resultados sugerem a existência de partículas agregadas

cerca de 30% da seletividade, os quais foram denominados de ‘outros’ (Tabela 2). Esse fato corrobora com os elevados níveis de conversão de etilbenzeno de CNA7.

As propriedades estruturais e texturais dos sólidos obtidos influenciam no desempenho catalítico dos óxidos de espinelho bem como a seletividade aos produtos formados na oxidação do etilbenzeno na presença de H_2O_2 .

Conclusões

As propriedades estruturais de aluminatos, com estrutura de espinelho revelaram que na reação de oxidação do etilbenzeno em presença de peróxido de hidrogênio, como agente oxidante. A inserção de ambos os cátions Ni^{2+} e Cu^{2+} no sólido $Cu_{0,3}Ni_{0,7}Al_2O_4$ resultou no acarretar na formação de um maior número de defeitos intersticiais aumentando a estabilidade estrutural, de modo a obter materiais mais ativos na reação. A seletividade aos produtos formados revelou que a amostra CNA7 apresentou seletividade de 35% a acetofenona, enquanto CNA5 foi seletivo a ácido benzóico.

Agradecimentos

Ao Cnpq/Pibic pela bolsa de iniciação concedida os autores agradecem a Central Analítica da UFC pelas medidas de espectroscopia Raman.

Referências

1. C. Ragupathi; J. J. Vijaya; L. J. Kennedy; M. Bououdina, *Mater. Sci. Semicon. Process.* **2014**, 24, 146-156.
2. S. Farhadi; S. Panahandehjoo, *Appl. Catal. A: Gen.* **2010**, 382, 293-302.
3. D. Gallego-García; U. Iriarte-Velasco; M. A. Gutiérrez-Ortiz; J. L. Ayastuy, *Appl. Catal. B: Environ. Energy* **2024**, 344, 123671.
4. F. F. de Sousa; H. S. A. de Sousa; A. C. Oliveira; M. C. C. Junior; A. P. Ayala; E. B. Barros; B. C. Viana; J. M. Filho; A. C. Oliveira, *Intern. J. Hydrogen Energy* **2012**, 37, 3201-3212.
5. M. Hu; H. Hu; S. Tang; Z. Pan, *Catalysts* **2022**, 12, 1511.
6. X. Yu; S. Wang; H. Gao, *J. Environm. Sci. Eng. Techol.* **2023**, 11, 12-27.
7. A. R. West in *Solid State Chemistry and its Applications* 2nd Edition, Wiley, United Kingdom, 2014.
8. V. Stevanović; M. d’Avezac; A. Zunger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 30, 11649-11654.
9. M. Han; S. Wang; X. Chen; H. Liu; H. Gao; X. Zhao; F. Wang; H. Yang; Z. Yi; L. Fang, *ACS Appl. Nano Mater.* **2022**, 5, 8, 11194-11207.
10. N. Pham-Ngo; A. Jamsaz; Y. I. Lee; E.-S. Oh; E. W. Shin, *Chem. Eng. J.* **2025**, 510, 161545.
11. X. Wei; D. Chen, *Mater. Lett.*, **2006**, 60, 823-827.
12. J. Valecillos; S. Iglesias-Vázquez; L. Landa-Aingeru; R. J. Bilbao; A. G. Gayubo, *Energy Fuels* **2021**, 35, 21, 17197-17211.
13. C. Sánchez-Trinidad; G. del Angel; G. Torres-Torres; A. Cervantes-Urbe; A. A. S. Pavón; Z. Guerra-Que; J. C. Arévalo-Pérez; F. J. Tzompantzi-Moral, *Chem Open*, **2019**, 8, 1143-1150.
14. J. V. C. do Carmo; A. L. G. Pinheiro; A. C. Oliveira; M. O. de Castro; J. M. Soares; E. Padron-Hernandez; R. Peña-Garcia; E. Rodríguez-Castellón; E. Rodríguez-Aguado, *Ceram. Inter.* **2021**, 47, 6279-6289.
15. J. V. C. do Carmo; R. C. F. Bezerra; Y. Guerra; Peña-Garcia; R.; A. C. Oliveira; E. Padron-Hernandez; G. D. Saraiva; J. M. Soares; A. J. R. Castro; S. Tehuacanaero-Cuapa; E. Rodríguez-Aguado; E. Rodríguez-Castellón, **2022**, *Catalysts*, 12, 9, 1033.
16. S. K. Pardeshi; R. Y. Pawar, *Mater. Res. Bull.*, **2010**, 45, 609-615.
17. A. L. Pinheiro; A. N. Pinheiro; A. Valentini; J. M. Filho; F. F. de Sousa; J. R. de Sousa; M.; G. C. Rocha; P. Bargiela; A. C. Oliveira, *Catal. Commun.* **2009**, 11, 11-14.
18. G. Mota; J. V. C. Carmo; C. B. Paz; G. D. Saraiva; A. Campos; G.; Duarte; E. C. S., Filho; A. C. Oliveira; J. M. Soares; E. Rodríguez-Castellón; E. Rodríguez-Aguado, **2022**, *Catalysts*, 12, 1, 10.
19. T. Tian; Z.-M. Zhao; Z.-M. Zhao; Z.-M. Zhao; Y. Zhang; J. Jing; W. Y. Li, *ACS Omega* **2025**, 10, 8, 8303-8313.
20. C. O. Arean; J. S. D. Vinuel, *J. Solid Stat. Chem.* **1985**, 60, 1-5.
21. D. Varshney; S. Dwivedi, *Superlattices Microstruct.* **2015**, 86, 430-437.
22. N. Tomar; E. Ghanti; A. K. Bhagi; R. Nagarajan, *J. Non-Crystalline Solid.* **2009**, 355, 52-54, 2657-2662.
23. L. Debbichi; M. C. M. de Lucas; J. F. Pierson; P. Krüger, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 10232-10237.
24. M.-F. Luo; Ping Fang; M. He; Y.-L. Xie, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 239, 1-2, 243-248.