

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de pós-graduação em Química

ASTRID CAROLINA PEREZ CABRERA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE Ce-MOFs COMO CATALISADORES
HETEROGÊNEOS NA REDUÇÃO DE CO₂

Versão corrigida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

23/05/2022

ASTRID CAROLINA PEREZ CABRERA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE Ce-MOFs COMO
CATALISADORES HETEROGÊNEOS NA REDUÇÃO DE CO₂**

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Mestre em Ciências
Química

Orientador: Prof. Dr. Renato Sanches Freire

São Paulo

2022

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

C117s	Cabrera, Astrid Carolina Perez Síntese e caracterização de Ce-MOFs como catalisadores heterogêneos na redução de CO ₂ / Astrid Carolina Perez Cabrera. - São Paulo, 2022. 74 p. Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental. Orientador: Freire, Renato Sanches 1. Cério . 2. CO ₂ . 3. Fotocatálise . 4. Hidrogenação. 5. Metanol. I. T. II. Freire, Renato Sanches, orientador.
-------	---



Universidade de São Paulo
Instituto de Química

"Síntese e caracterização de Ce-MOFs como catalisadores heterogêneos na redução de CO₂"

ASTRID CAROLINA PEREZ CABRERA

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestra em Ciências - no Programa de Química.

APROVADO(A) POR:

Prof. Dr. Renato Sanches Freire
(Orientador e Presidente)

Profa. Dra. Tereza da Silva Martins
UNIFESP - DIADEMA

Dr. Thiago Lewis Reis Hower
EP - USP

SÃO PAULO
24 de junho de 2022

Dedico este trabalho a Deus pelo dom da vida, a minha filha Diana, ao meu esposo e a minha família que me motivaram em cada momento.

AGRADECIMENTOS

À Deus por me abençoar, cuidar, e ser o meu refúgio durante os momentos de fraqueza. Além de tornar cada obstáculo uma nova oportunidade para me reinventar.

A minha família, em especial aos meus pais e a minha irmã, que são a minha principal motivação para seguir em frente.

À pequena Di, que é a minha maior vitória. Quem me motiva a ser uma pessoa melhor a cada dia.

Ao Prof. Dr. Renato Sanches Freire pelo acolhimento e orientação.

Aos membros e colegas do GPQVA, Adolfo, Diego, Gabriel, Karla, Maria, Miguel e Vinício pelo companheirismo e amizade. E principalmente ao Bruno Manduca que se tornou o meu amigo e me ajudou incondicionalmente.

A minha amiga Karla, que esteve sempre incondicional durante minha estância no Brasil.

Ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo,

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPQ pela bolsa concedida.

Às agências de fomento CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e FAPESP ((Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) pelo apoio financeiro.

À Pró-reitoria de Pós-graduação da USP e ao seu programa especial para o aperfeiçoamento de Ensino- Mães Pesquisadoras, pelo financiamento durante o meu estágio.

RESUMO

Cabrera, A. C. P. **Síntese e caracterização de Ce-MOFs como catalisadores heterogêneos na redução de CO₂**. 2022. 74p. Dissertação- Programa de Pós-graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O dióxido de carbono é um dos gases com maior contribuição para o aquecimento global via intensificação do efeito estufa. Portanto, a diminuição da concentração desse gás na atmosfera representa um grande desafio para a sociedade. Dentre as diferentes estratégias, busca-se a conversão de CO₂ em produtos de valor agregado, por exemplo álcoois, reduzindo o uso de outros recursos naturais em processos produtivos e ampliando os efeitos benéficos ao meio ambiente. Novos processos catalíticos estão entre as abordagens mais promissoras para este fim. Materiais porosos, como as redes metalorgânicas (MOFs), vêm sendo utilizados na área da catálise, devido a sua alta área superficial e estrutura porosa bem definida. Este trabalho descreve a síntese de MOFs a base de cério (III) utilizando o método solvotermal, com diferentes ligantes como ácido trimesico, ácido tereftálico, ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico, ácido succínico, 2,2'-bipiridina e ácido 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico. Os materiais sintetizados foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios X (XRD), espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), microscopia eletrônica de varredura (SEM), espectroscopia de reflectância difusa (DRS), análise de adsorção-dessorção de N₂ e análise termogravimétrica (TGA). Os resultados evidenciaram que os sólidos sintetizados possuem uma excelente estabilidade térmica até 350°C; picos de difração característicos de materiais tipo MOF em $2\theta = 9,4^\circ$ e $18,5^\circ$ e o valores de área superficial específica superiores a $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (para Ce-BDC obteve-se $159,51 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Os materiais preparados apresentaram energia de *band gap* na região do ultravioleta. A atividade fotocatalítica foi avaliada via reação de hidrogenação de CO₂ visando a obtenção de metanol, sob radiação ultravioleta, pressão de 80 bar e temperatura de 80 °C. O valor máximo de produção de metanol foi obtido com o Ce-SUCC ($57,43 \mu\text{mol MeOH } g_{cat}^{-1}$). De um modo geral, os materiais sintetizados mostraram-se ativos sob luz UV, e apresentaram uma seletividade de até 100% na reação de hidrogenação de CO₂ a metanol. A ordem de atividade catalítica dos diferentes materiais preparados foi Ce-BPYDC < Ce-BPY < Ce-BTC \cong Ce-BDC \cong Ce-BPDC < Ce-SUCC.

Palavras-chave: Cério, MOFs, fotocatalise, hidrogenação, CO₂, metanol.

ABSTRACT

Cabrera, A. C. P. **Synthesis and characterization of Ce-MOFs as heterogeneous catalysts for CO₂ reduction**. 2022. 74p. Master Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Carbon dioxide is one of the gases with great contribution to global warming via the intensification of the greenhouse effect. Therefore, reducing the concentration of this gas in the atmosphere represents one of the greatest challenges for society. Among the different strategies, CO₂ conversion into value-added products, for example alcohols, is a very attractive strategy, since reduces the use of other natural resources in production processes increasing the beneficial effects on the environment. Novel catalytic processes are among the most promising approaches to this purpose. Porous materials, such as metal-organic frameworks (MOFs) have been used in catalysis area, due to their specific surface area and well-defined porous structure. This work described the synthesis of cerium (III)-based MOFs using solvothermal method, with different ligands as trimesic acid, terephthalic acid, biphenyl-4,4'-dicarboxylic acid, succinic acid, 2,2'-bipyridine and 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid. Synthesized materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), diffuse reflectance spectroscopy (DRS), BET N₂ adsorption- desorption and thermogravimetric analysis (TGA). The results showed that synthesized materials have excellent thermal stability up to 350°C, and characteristic diffraction peaks of MOFs-type materials at $2\theta = 9,4^\circ$ and $18,5^\circ$; the specific surface area values were greater than $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ($159,51 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for Ce-BDC). The prepared materials showed band gap energy in the ultraviolet region. The photocatalytic activity was evaluated via the CO₂ hydrogenation reaction to methanol, under UV ultraviolet radiation, pressure of 80 bar and temperature of 80 °C. The maximum value of methanol production was obtained with Ce-SUCC ($57.43 \mu\text{mol MeOH } g_{cat}^{-1}$). In general, the synthesized materials were active under UV light, and showed a selectivity of up to 100% in the hydrogenation reaction of CO₂ to methanol. The order of catalytic activity of the different materials prepared was Ce-BPYDC < Ce-BPY < Ce-BTC \cong Ce-BDC \cong Ce-BPDC < Ce-SUCC.

Keywords: Cerium, MOFs, photocatalysis, hydrogenation, CO₂, methanol.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BPY	2,2'-bipiridina
CZA	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃
DME	Dimetil éter
DMF	N,N'-Dimetil formamida
DRS	Difração de refletância difusa
E _g	Energia de <i>band gap</i>
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
H ₂ BDC	Ácido tereftálico ou ácido benzeno-1,4-dicarboxílico
H ₂ BPDC	Ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico
H ₂ BPYDC	Ácido 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
Ln-MOF	Lanthanide Metal-Organic Framework
LOF	Lanthanide Organic Frameworks
MOF-5	Zn ₄ O(BDC) ₃
MOFs	Metal Organic Frameworks
RWGS	Reação reversa de deslocamento de água-gás
SBU _s	<i>Secondary Building Units</i>
SEMMEV	Microscopia eletrônica de varredura
SUCC	Ácido succínico
TGA	Análise termogravimétrica
UiO-66	[Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (BDC) ₆]
UV	Ultravioleta
XRD	Difração de raios X

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação gráfica do auto-arranjo de MOFs, Adaptado de (Wang e Cohen 2009).	15
Figura 2. Topologias resultantes da SBU $M_2(-COO)_4$ com diferentes ligantes. Imagem elaborada por (Schoedel et al. 2020).	16
Figura 3. Sínteses utilizadas comumente para a construção de MOFs. Imagem adaptada de (Dey, et al. 2014).	18
Figura 4. Topologias resultantes da SBU $Zr_6O_4(OH)_4(-COO)_{12}$ com diferentes ligantes. Imagem elaborada por (Schoedel et al., 2020).	20
Figura 5. Célula unitária: a) $[Ce_6O_4(OH)_4]^{12+}$ (Lammert, et al. 2015), e b) $[Zr_6O_4(OH)_4]^{12+}$ (Ragon, et al. 2015).	23
Figura 6. Produtos de reação na hidrogenação de dióxido de carbono. Adaptado da referência (Li et al., 2018).	25
Figura 7. Mecanismo do processo fotocatalítico dos semicondutores, adaptado da referência (He e Zhang, 2019).	27
Figura 8. Esquema ilustrativo do potencial de redução das bandas de condução e valência, e energia de band gap de diferentes semicondutores, e potencial padrão de redução dos possíveis produtos de redução de CO_2 a pH=7 (Nahar, et al., 2017).	28
Figura 9. Ligantes orgânicos utilizados para nas sínteses.	30
Figura 10. Esquema ilustrado da síntese realizada. Adaptado da referência (Stawowy <i>et al.</i> , 2019).	30
Figura 11. Esquema ilustrativo do sistema de reação constituído por: 1) Cilindro de gases, 2) Válvula não retorno, 3) Bombas, 4) Transdutor de pressão, 5) Lâmpada de vapor de Hg, 6) Fotoreator, e 7) Banho termostático com circulação.	34
Figura 12. Esquema ilustrativo do sistema de batelada sem luz constituído por: 1) cilindro de gases, 2) Válvula não retorno, 3) bombas, 4) transdutor de pressão, 5) reator e 6) medidor de temperatura.	35
Figura 13. Espectro FT-IR de: (I) a) MOF-Ce-BDC, e b) H_2BDC , (II) a) MOF-Ce-SUCC, e b) H_2SUCC	37
Figura 14. Espectro FT-IR de: a) MOF-Ce-BDC, b) MOF-Ce-BPDC, e c) MOF-Ce-BTC.	38
Figura 15. Espectro FT-IR de: a) MOF-Ce-BPYDC, e b) MOF-Ce-BPY.	38
Figura 16. Espectro FT-IR dos ligantes: a) BPY, b) H_2BPDC , c) H_2BDC , d) H_3BTC , e) H_2BPYDC , e f) H_2SUCC	40
Figura 17. Difractogramas de: a) MOF-Ce-BDC, b) $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, e c) CeO_2 (ICSD 184584).	42
Figura 18. Difractogramas de: a) MOF-Ce-SUC, b) MOF-Ce-BTC, e c) MOF-Ce-BDC.	42
Figura 19. Difractogramas de: a) MOF-Ce-BPDC, b) MOF-Ce-BPYDC, e c) MOF-Ce-BPY. ...	43
Figura 20. Células unitárias de $[Ce_6O_4(OH)_4]$ e $[CeO_7]$ reportadas por Jacobsen e colaboradores (Jacobsen, <i>et al.</i> , 2020).	44
Figura 21. Termogramas das diferentes Ce-MOFs em atmosfera de N_2	45

Figura 22. a) Isoterma de adsorção- dessorção de N ₂ a 77K da MOF-Ce-BDC, b) Distribuição de tamanho de poro.	47
Figura 23. Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ dos MOFs sintetizados.	48
Figura 24. Micrografia MOF Ce-BTC.	49
Figura 25. Micrografias MOF Ce-BDC.	50
Figura 26. Micrografias correspondem ao Ce-BPY.	50
Figura 27. Micrografias correspondem ao Ce-SUCC.	51
Figura 28. As micrografias a) e b) correspondem ao MOF Ce-BPDC, c) e d) são do Ce-BPYDC.	51
Figura 29. a) Espectro de refletância difusa, b) Espectro de absorbância obtidos através do DRS dos sólidos.	53
Figura 30. Gráfico Tauc dos materiais sintetizados.	54
Figura 31. Produção de metanol ($\mu\text{mol MeOH } g_{\text{cat}}^{-1}$) da reação de hidrogenação de CO ₂ com diferentes tempos de irradiação UV.	55
Figura 32. Produção de metanol ($\mu\text{mol MeOH } g_{\text{cat}}^{-1}$) da reação de hidrogenação de CO ₂ sem luz.	57
Figura 33. Rendimento da reação ($\mu\text{mol MeOH } g_{\text{cat}}^{-1} h^{-1}$) em diferentes tempos de reação.	59
Figura 34. Rendimento da reação ($\mu\text{mol MeOH } g_{\text{cat}}^{-1} h^{-1}$) em diferentes tempos de reação.	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Configuração eletrônica dos elementos e íons lantanídeos.	21
Tabela 1. Configuração eletrônica dos elementos e íons lantanídeos (continuação).	22
Tabela 2. Atribuição das principais bandas observadas nos espectros FTIR.	39
Tabela 3. Atribuição das principais bandas observadas nos espectros FTIR dos ligantes.	40
Tabela 4. Resultados da análise de adsorção- dessorção de N ₂	46
Tabela 5. Energia de <i>band gap</i> calculada do gráfico Tauc.	54
Tabela 6. Reatividade dos catalisadores Ce-MOFs na hidrogenação de CO ₂ a metanol.	58
Tabela 7. Reatividade dos catalisadores Ce-MOFs em 6h de reação.	60
Tabela 8. Reatividade e seletividade dos catalisadores Ce-MOFs em 24h de reação.	60
Tabela 9. Reatividade de catalisadores tipo MOFs na fotoredução de CO ₂	61

SUMÁRIO

1. Introdução	14
1.1 MOFs	15
1.2 Síntese	17
1.3 Ln-MOFs.....	20
1.4 Valorização de CO ₂	24
1.5 Fotocatálise	26
2. Objetivos	29
2.1 Objetivo geral.....	29
2.2 Objetivos específicos.....	29
3. Parte experimental.....	29
3.1 Reagentes químicos.....	29
3.2 Síntese das Ce-MOFs	30
3.3 Caracterização	31
3.3.1 Difração de raios X de pó (DRX)	31
3.3.2 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier.....	31
3.3.3 Espectroscopia de reflectância difusa	31
3.3.4 Adsorção e desorção de nitrogênio	32
3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura MEV	33
3.3.6 Análise termogravimétrica TG	33
3.4 Testes catalíticos	33
3.4. 1 Teste fotocatalítico	33
3.4. 2 Teste catalítico sem luz.....	34
4. Resultados e discussão	35
4.1 Síntese	35
4.2 Caracterização	36
4.2.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)	36
4.2.2 Difractometria de raios X em pó	41
4.2.3 Análise termogravimétrica	44
4.2.4 Fisissorção de nitrogênio.....	46
4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura- MEV.....	48
4.2.6 Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV -Vis DRS.....	52
4.3 Testes catalíticos	55

5. Conclusões	62
6. Perspectivas de trabalhos futuros	63
7. Referências bibliográficas	64
Súmula curricular	74

1. Introdução

Atualmente as principais fontes de energia no mundo são baseadas no uso de combustíveis fósseis como petróleo, gás natural e o carvão. O consumo excessivo destes combustíveis tem provocado um aumento das emissões de poluentes produzidos durante a sua combustão, tais como: o dióxido de enxofre (SO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂) (Wang *et al.* 2002). Esses gases são responsáveis pelo chamado Efeito Estufa, o qual permite manter a temperatura da Terra, no entanto o rápido aumento da concentração de dióxido de carbono na atmosfera procedente da atividade antropogênica, tornou-o o maior responsável pelo aquecimento global (United States Environmental Protection Agency n.d.; Kiviyiro *et al.*, 2014).

Com o objetivo de diminuir o impacto das mudanças climáticas geradas pelo aquecimento global, os governos têm se juntado na Conferência das Partes (COP, órgão supremo da convenção quadro das Nações Unidas sobre mudanças climáticas), a fim de limitar o aumento médio da temperatura global abaixo dos 2°C, adotando assim o Acordo de Paris em 2015 (UNFCCC 2016). Dentre as estratégias utilizadas para a mitigação das emissões de CO₂ estão as tecnologias de captura e armazenamento de carbono (CCS), onde o gás é comprimido e transportado para formações geológicas (Bruhn *et al.* 2016). No entanto, os altos custos do transporte e armazenamento deste gás (Daza e Kuhn 2016) fizeram que a captura e utilização de CO₂ (CCU) ganhasse relevância como alternativa ou complemento da CCS, sendo a conversão de CO₂ em produtos de maior valor, como químicos e combustíveis, uma das mais promissoras (Abanades *et al.* 2017).

Materiais porosos podem ser incorporados nas tecnologias de captura de carbono, entre eles as redes metal-orgânicas ou MOF (*Metal-Organic Frameworks*), que tiveram sua origem na década de 1990, e devido a características vantajosas, como estrutura ajustável e altas porosidade, área superficial e estabilidade térmica (Meng, *et al.* 2020), estes materiais têm despertado grande interesse nos últimos anos, principalmente na área de separação e armazenamento de gases como CO₂, e em catálise (Yao, Dan e Wang 2013).

1.1 MOFs

As redes metal-orgânicas são polímeros de coordenação contendo potenciais espaços vazios (Batten, *et al.* 2013). São formadas pela interação entre íons metálicos ou *clusters* (agrupamento de átomos ligados) e ligantes orgânicos formando uma rede cristalina por meio de um processo de auto-arranjo (Figura 1). Sua estrutura pode ser moldada dependendo da natureza do metal e a diversidade de ligantes. Sua porosidade também pode ser modificada em função dos grupos funcionais e comprimento do ligante, assim como dos parâmetros reacionais da síntese (Sharmin, *et al.* 2016).

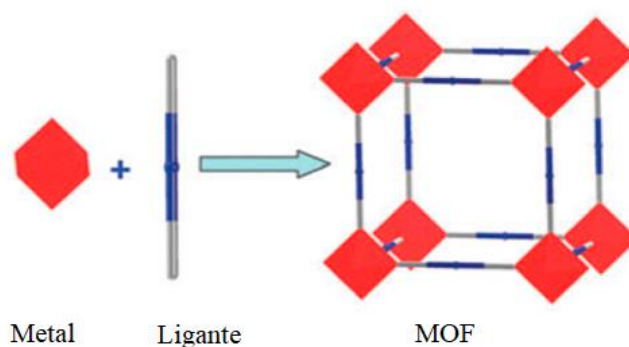


Figura 1. Representação gráfica do auto-arranjo de MOFs, Adaptado de (Wang e Cohen 2009).

A montagem e topologia das MOFs dependem dos blocos de construção moleculares (*Secondary Building Units – SBUs*). Estes blocos representam os clusters, nos quais o metal é coordenado pelo grupo carboxilato do ligante, e a sua geometria direciona a formação deles em uma rede estendida (Figura 2) (Sharmin *et al.* 2016).

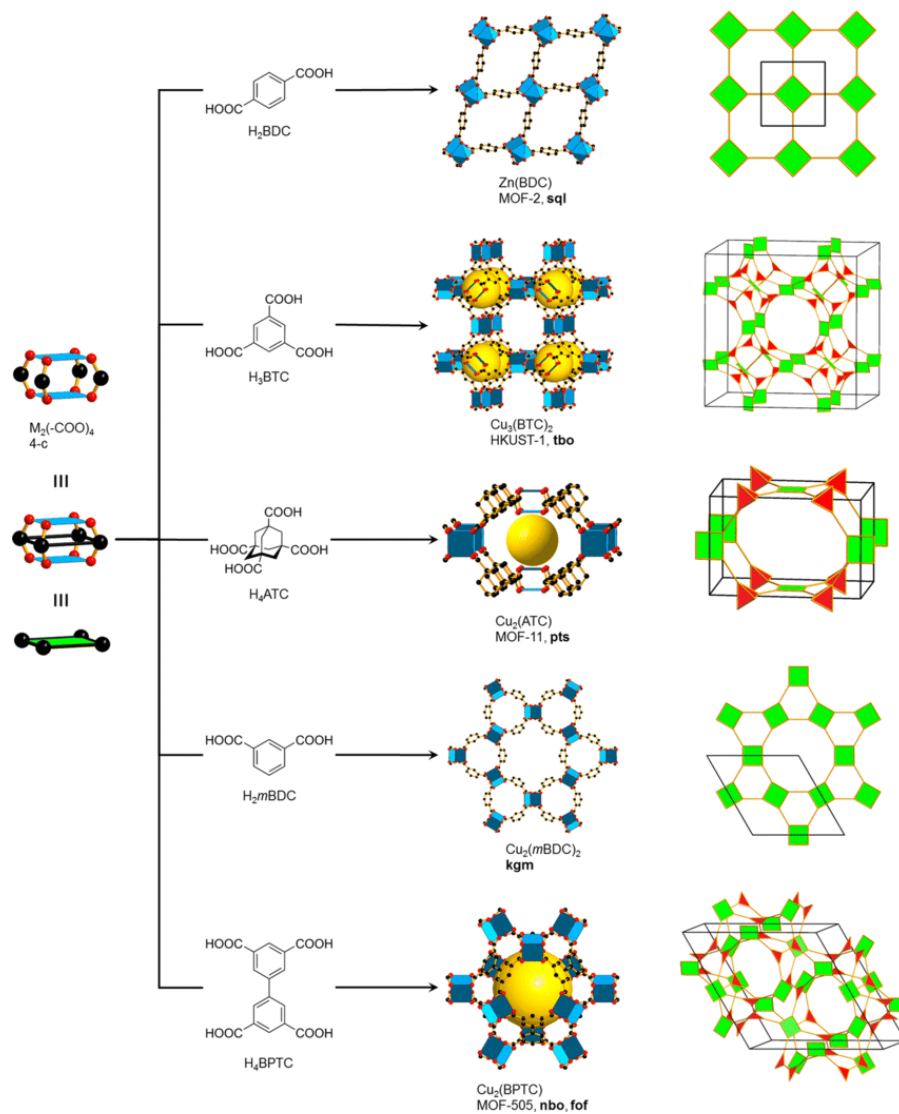


Figura 2. Topologias resultantes da SBU $M_2(-COO)_4$ com diferentes ligantes. Imagem elaborada por (Schoedel *et al.* 2020).

Outro dos parâmetros que influenciam a estrutura da rede é a posição dos sítios de coordenação do ligante, pois pode definir o local onde o metal irá coordenar. Por isso, este tipo de material poroso vem sendo utilizado numa ampla gama de aplicações, devido a sua alta área superficial e estrutura porosa bem definida (Yang e Gates 2019).

Em 1995, o termo *Metal-Organic Frameworks* surgiu pela primeira vez na literatura como trabalho de (Yaghi e Li 1995), que reportaram uma rota sintética para a obtenção de redes abertas com ligação metal-ligante orgânico. Porém, só em 1999 foi proposta a síntese de uma MOF com alta porosidade e estabilidade visando a sua aplicação na área de catálise, a qual era formada a partir do cluster $Zn_4O(-COO)_6$ com o ácido tereftálico, e a chamaram de MOF-5 (Li, *et al.* 1999). Desde então, as MOFs têm adquirido uma nomenclatura conforme à ordem cronológica da sua descoberta, por exemplo MOF-5, MOF-76; em função do lugar onde foram originalmente obtidas, por exemplo MIL (*Matériaux de l'Institut Lavoisier*) (Serre *et al.*, 2002), HKUST (*Hong-Kong University of Science and Technology*) (Chui *et al.*, 1999) ou UiO (UiO = *Universitetet i Oslo*) (Cavka *et al.*, 2008); ou ainda usando a fórmula empírica, por exemplo Ce-BDC, $[Zn_4(O)(bdc)_3].3H_2O$, e $Cu_2(OH)_2(CO_2)_4$.

1.2 Síntese

Visando a flexibilidade estrutural das MOFs, na sua síntese deve-se estabelecer as condições de reação que levam à formação das SBUs sem a decomposição do ligante (Stock e Biswas 2012), além de favorecer a cristalização da rede. No mecanismo, primeiro deve acontecer o processo de auto-arranjo ou automontagem do metal e o ligante, formando núcleos que irão se agrupar em cristais maiores (Seoane, *et al.* 2016).

As MOFs podem ser sintetizadas a partir de diferentes métodos sintéticos, no entanto desde sua descoberta em 1995, o método proposto para sua obtenção foi o

hidrotérmico (Yaghi e Li 1995). Anos subsequentes, foram reportados os materiais: HKUST-1 (Chui *et al.*, 1999), MIL-47 (Barthelet *et al.* 2002), MIL-53 (Serre *et al.* 2002), e MIL-88 (Serre *et al.* 2007) usando o mesmo método. Enquanto, o UiO-66 e UiO-67 foram sintetizados usando um método análogo (solvotérmico) ao hidrotérmico, com N,N-dimetilformamida (DMF) como solvente (Cavka *et al.* 2008).

Convencionalmente, o método solvotermal é o mais utilizado (Figura 3), nele a reação tem lugar num recipiente selado sob pressão autogerada, e numa temperatura superior ao ponto de ebulição de um solvente. A evaporação do solvente leva à difusão lenta dos reagentes, facilitando a nucleação e, portanto, a formação da MOF (Stock e Biswas, 2012). No entanto, a energia térmica pode ser substituída por radiação microondas ou ultrassom (método sonoquímico) reduzindo o tempo de síntese. Além disso, existem alguns métodos alternativos como: eletroquímicos, difusão controlada, mecanoquímicos (Seoane, *et al.* 2016).

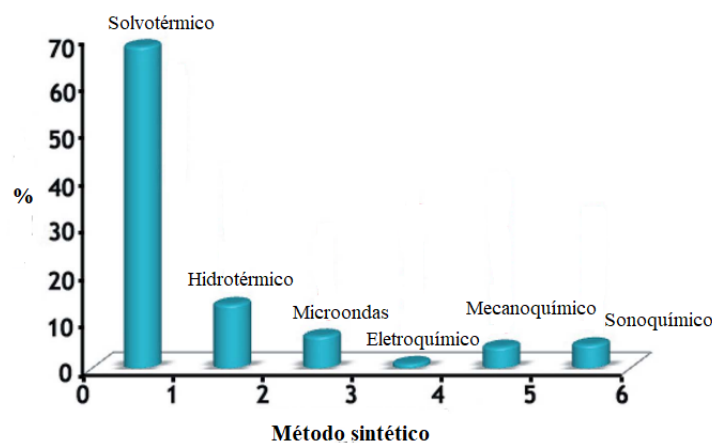


Figura 3. Sínteses utilizadas comumente para a construção de MOFs. Imagem adaptada de (Dey, *et al.* 2014).

As propriedades do solvente são importantes na solubilização dos reagentes, isto tem um impacto na cristalização dos produtos. Solventes com alto dipolo elétrico, como dimetilacetamida (DMA), N,N-dietilformamida (DEF), ou N,N-dimetilformamida (DMF), podem mudar a tensão superficial e aumentar a solubilidade dos ligantes. Além disso, solventes com grupos amida, que podem sofrer hidrólise, podem se incorporar na estrutura da rede, auxiliando na desprotonação do ligante ou agindo como moduladores, direcionando a formação do cristal por meio da competição dos sítios de coordenação com o ligante (Vermoortele, *et al.* 2013). Os moduladores contêm grupos similares ao dos ligantes, e mimetizam a coordenação dele, pois bloqueiam seu acesso ao metal, e os induzem a se coordenar de modo específico. Então os solventes usados na síntese de MOFs devem ser polares com alto ponto de ebulição, como DMF, DEF, mas também são usados água, álcoois, acetona e acetonitrila (Soni, Bajpai e Arora 2018).

De forma similar às características do solvente, a geometria e propriedades dos ligantes também são essenciais na preparação das MOFs. Os ligantes devem conter grupos funcionais que possam formar uma ligação com o metal, como carboxilatos, aminas, fosfatos, sulfatos, etc. Além, para garantir as propriedades como alta estabilidade térmica e porosidade permanente, são utilizados ácidos aromáticos di, tri ou tetra- carboxilatos (O- doadores), ou compostos heterocíclicos (N- doadores), tais como bipyridinas, piridinas, etc. (Lin, *et al.* 2014). Cada ligante conduz a um *design* diferente da MOF, gerando poros com formatos e tamanhos distintos, como pode ser observado na Figura 4.

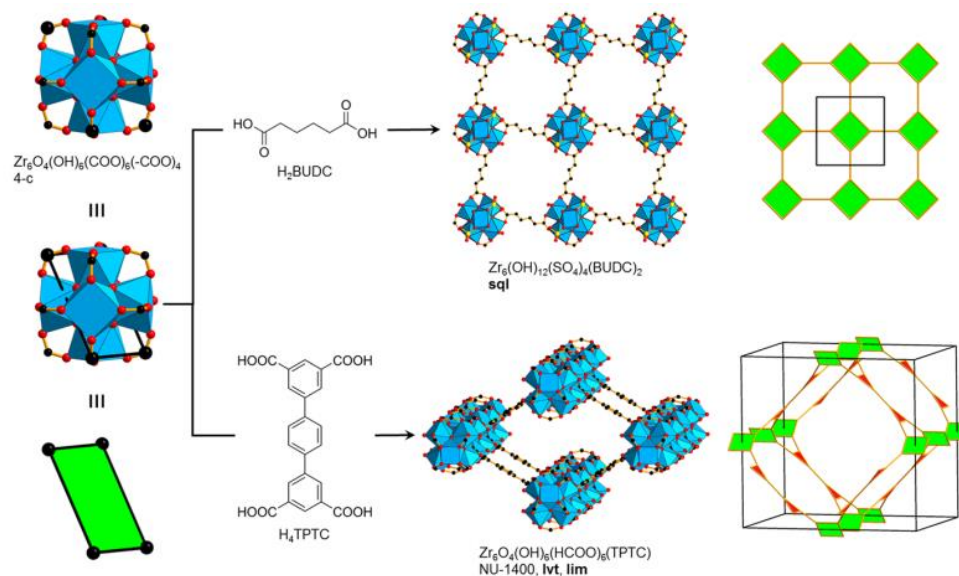


Figura 4. Topologias resultantes da SBU $Zr_6O_4(OH)_4(-COO)_{12}$ com diferentes ligantes. Imagem elaborada por (Schoedel et al., 2020).

1.3 Ln-MOFs

O uso de íons lantanídeos na preparação de MOFs derivou numa nova classe chamada Ln-MOFs (Lanthanide Metal-Organic Frameworks) ou LOF (Lanthanide Organic Frameworks) (Borovkov, 2015). Diferente dos metais de transição, os lantanídeos possuem elétrons na subcamada f aumentando sua esfera de coordenação, e gerando estruturas mais condensadas. Eles podem agir como ácidos de Lewis, o que facilita seu uso na catálise heterogênea (Zhang, *et al.* 2021). Além disso, sua configuração eletrônica estende-se de f^0 a f^{14} (Tabela 1), todos os elementos formam compostos estáveis com estado de oxidação (III), a exceção dos íons cuja subcamada $4f$ é vazia (Ce^{4+}), semipreenchida (Eu^{2+} , Tb^{4+}) ou totalmente cheia (Yb^{2+}) (Vogler e Kunkely, 2006).

Os lantanídeos possuem várias transições eletrônicas, como as transições $f-f$, ainda que proibidas por paridade, neste tipo de íons a regra de Laporte é relaxada, e são observadas bandas estreitas na região do ultravioleta. Transições $f-d$, sendo que os orbitais f são mais

protegidos, possuem menor energia do que os orbitais *d* dos ligantes, isto gera transferências de carga do tipo Ligante-Metal, e apresentam bandas largas e intensas na região do ultravioleta. Devido a este tipo de transições, os íons apresentam propriedades luminescentes (Fordham, *et al.* 2014).

O cério é o elemento mais abundante do grupo dos lantanídeos, sua acessibilidade o torna potencial candidato na síntese de Ln-MOFs. Sua configuração eletrônica é [Xe] 4f¹5d¹6s², e forma cátions tri e tetravalente com configuração [Xe] 4f¹ e [Xe] 4f⁰ respectivamente (Jacobsen, *et al.* 2020).

Tabela 1. Configuração eletrônica dos elementos e íons lantanídeos.

Elemento	Símbolo	Z	Configuração eletrônica			
			Ln	Ln ²⁺	Ln ³⁺	Ln ⁴⁺
Lantânio	La	57	[Xe] 4f ⁰ 5d ¹ 6s ²		[Xe] 4f ⁰	
Cério	Ce	58	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²		[Xe] 4f ¹	[Xe] 4f ⁰
Praseodímio	Pr	59	[Xe] 4f ³ 6s ²		[Xe] 4f ²	[Xe] 4f ¹
Neodímio	Nd	60	[Xe] 4f ⁴ 6s ²		[Xe] 4f ³	
Promécio	Pm	61	[Xe] 4f ⁵ 6s ²		[Xe] 4f ⁴	
Samário	Sm	62	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	[Xe] 4f ⁶	[Xe] 4f ⁵	
Európio	Eu	63	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁷	[Xe] 4f ⁶	
Gadolínio	Gd	64	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²		[Xe] 4f ⁷	
Térbio	Tb	65	[Xe] 4f ⁹ 6s ²		[Xe] 4f ⁸	[Xe] 4f ⁷
Disprósio	Dy	66	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²		[Xe] 4f ⁹	[Xe] 4f ⁸

Continua

Tabela 1. Configuração eletrônica dos elementos e íons lantanídeos (continuação).

Elemento	Símbolo	Z	Configuração eletrônica			
			Ln	Ln ²⁺	Ln ³⁺	Ln ⁴⁺
Hólmio	Ho	67	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²		[Xe] 4f ¹⁰	
Érbio	Er	68	[Xe] 4f ¹¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹³	[Xe] 4f ¹¹	
Túlio	Tm	69	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴	[Xe] 4f ¹²	
Ítérbio	Yb	70	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²		[Xe] 4f ¹³	
Lutécio	Lu	71	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²		[Xe] 4f ¹⁴	

O material nomeado como UiO-66, é uma rede metal-orgânica composta pelo *cluster* [Zr₆O₄(OH)₄]¹²⁺ e o ácido tereftálico. Sua síntese foi reportada pela primeira vez em 2008, e ganhou grande relevância por sua elevada área superficial (1.580 m² g⁻¹), e estabilidade térmica acima dos 375°C (Winarta, *et al.* 2019). Pelas propriedades antes mencionadas, a formação da unidade [M₆O₄(OH)₄]¹²⁺ é interessante, assim a substituição do zircônio por metais com propriedades químicas similares e ligantes funcionalizados com grupos -NH₂, -(NH₂)₂, -NO₂, -Br, -OH, -(OH)₂, -SO₃H, -COOH, -I, e -(SH)₂ têm sido abordadas na literatura (Yang *et al.* 2011; Katz *et al.* 2013; Biswas *et al.* 2013). O cério (IV) tem uma configuração d⁰ e raio iônico similar ao zircônio (IV), seu análogo nomeado como Ce-UiO-66 foi sintetizado e apresentou a mesma célula unitária da UiO-66 (Figura 5), área superficial de 1.282 m² g⁻¹, e estabilidade térmica até 300 °C em atmosfera de oxigênio (Lammert, *et al.* 2015).

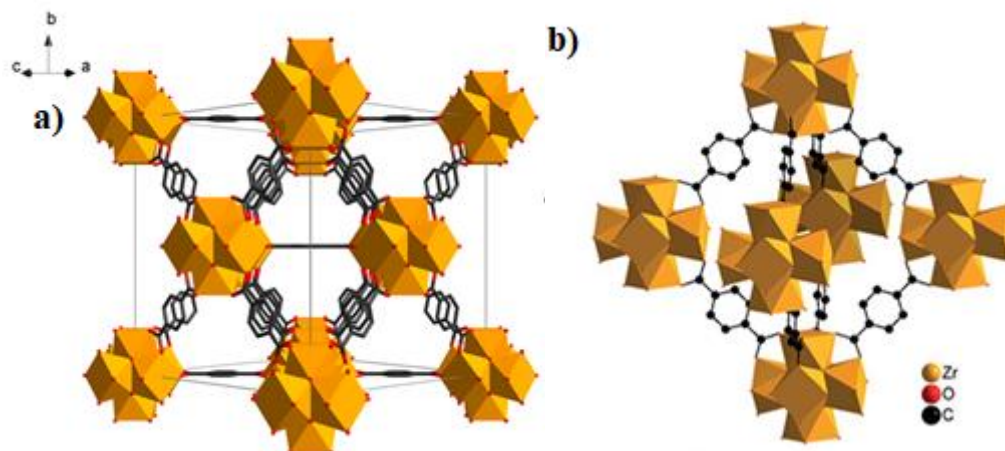
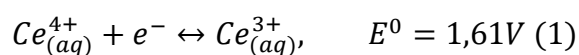


Figura 5. Célula unitária: **a)** $[\text{Ce}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$ (Lammert, *et al.* 2015), e **b)** $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$ (Ragon, *et al.* 2015).

MOFs contendo cério foram sintetizadas a partir de sais, tal como o nitrato de amônio cérico (IV), e foram reportadas a seguintes estruturas: CeDMTDC, CeCCA, ZJU-136-Ce, Ce-DUT-67-TDC, MOF-808(Ce), Ce-HHU-1, Ce6-BTB MOL, e MIL-140(Ce) (Hu, *et al.*, 2021). No entanto, a configuração eletrônica do Ce (III) é diferente do Zr (IV), por tanto suas estruturas também são diferentes.

MOFs a base de Ce (IV) são interessantes devido à natureza oxidante do íon (Equação 1) (Martins, *et al.*, 2007; Gu, *et al.*, 2022), e têm sido exploradas em reações redox tais como: a carboxilação oxidativa de estireno (CSUST-3 $[\text{Ce}^{\text{IV}}_2(\text{NDC})_3\text{O}(\text{DMF})_2 \cdot \text{DMF}]$) (Piro, *et al.*, 2014), oxidação de tiofenol ($[\text{Ce}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{DMTDC})_6] \cdot 2\text{DMF} \cdot 22\text{H}_2\text{O}$) (Dalapati, *et al.*, 2017), fotoredução de CO_2 (Ce-BDC e Ce-BDC- NH_2) (Payra e Roy, 2021), e oxidação de ciclohexeno (Ce-UiO-66- $(\text{CH}_3)_2$) (Dalapati, *et al.*, 2016).



Do mesmo modo, Ce(III)- MOFs têm sido relatados na literatura, porém são menos estudados em relação aos Ce(IV)- MOFs. Já que, foram sintetizados como análogos de outros MOFs com íons lantanídeos, além apresentam baixa porosidade. No entanto, seu maior raio iônico permite adotar várias geometrias resultando em estruturas mais flexíveis, e o baixo custo dos seus precursores, pode viabilizar sua produção em larga escala. Dentre dos materiais reportados encontramos: $Ce_6(BDC)_9$, Ce_2BPDC_3 , Ce_2ByPDC_3 , CeBTC, MOF-76-Ce, ressaltando que o estudo das propriedades luminescentes e magnéticas desses materiais foram principalmente abordadas, do que sua aplicação. (Jacobsen, *et al.* 2020, Ayhan, *et al.* 2014)

1.4 Valorização de CO₂

A ideia da valorização do CO₂ consiste em utilizá-lo como fonte de carbono na síntese de diferentes produtos químicos e combustíveis. No entanto, devido a estabilidade da molécula faz-se necessário o uso de catalisadores para sua conversão (Ren, *et al.*, 2022).

Os produtos da conversão de dióxido de carbono dependem dos reagentes envolvidos e da rota sintética a serem usadas. As reações envolvidas incluem a hidrogenação e a reforma de CO₂. Durante a hidrogenação, um dos produtos obtidos é o metano, principal componente do gás natural, sendo esta uma rota alternativa para sua produção. A reação, também chamada de metanação de CO₂, tem como intermediário o monóxido de carbono o qual é reduzido a metano (via RWGS- Reação reversa de deslocamento de água-gás) ou hidrocarbonetos (via Fisher-Tropsch) (Li *et al.*, 2018). Outros dos produtos formados durante a reação de hidrogenação são o metanol, álcoois superiores como etanol, ácido fórmico, formamidas e dimetil éter (DME), seja de forma direta ou indireta onde o metanol é intermediário (Figura 6).

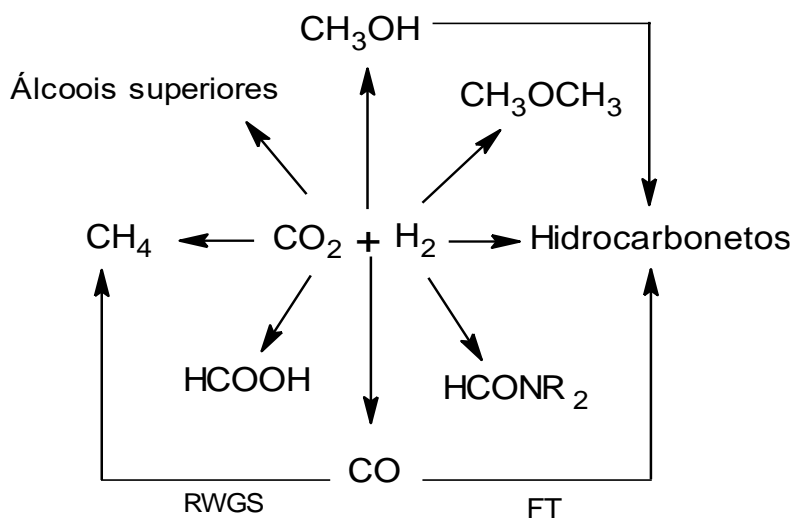
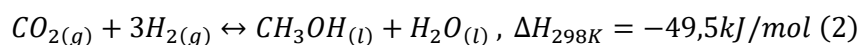


Figura 6. Produtos de reação na hidrogenação de dióxido de carbono. Adaptado da referência (Li *et al.*, 2018).

A hidrogenação de dióxido de carbono em compostos oxigenados como o metanol, tem ganhado interesse, porque pode ser usada na produção de combustíveis e na síntese de produtos químicos como formaldeído, dimetil éter (DME), dentre outros. No entanto, é uma reação exotérmica (Equação 2), termodinamicamente favorecida a baixas temperaturas (<200°C).



A redução das emissões de CO₂ via hidrogenação a metanol, torna-se uma solução mais eficiente, e seu produto pode ser utilizado como fonte de energia limpa (Huš, *et al.*, 2017). Diferentes estratégias têm sido abordadas para esta reação, em primeiro lugar tem a catálise heterogênea e homogênea, assistidas a temperaturas <523K. Na indústria, o catalisador tipicamente utilizado na síntese de metanol é o Cu/ZnO/Al₂O₃ ou CZA em condições reacionais de 5-10MPa e 220-300°C (Porosoff, Yanb, & Chen, 2016). Do mesmo modo, surgiram análogos a partir de seus óxidos como CuO/ZnO, Cu/ZnO; adicionando

metais nobres como Pt, Rh, Au ou Pd ou a partir de outros metais como Fe, Co ou In_2O_3 , ou mudando o tipo de suporte por CeO_2 , ZrO_2 , Ga_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 (Ren, *et al.*, 2022; Porosoff, *et al.*, 2016). No entanto, a hidrogenação de CO_2 com catalisadores à base de cobre, há sido extensamente estudada, por exemplo, Karelovic e Ruiz avaliaram a síntese de catalisadores de Cu/ZnO com diferentes concentrações de cobre, os testes foram feitos com uma relação $\text{H}_2/\text{CO}_2=9$, a temperaturas entre 160°C e 225°C , e 7 bar de pressão. (Karelovic e Ruiz, 2015)

A segunda rota catalítica utilizada é a eletroquímica, onde energia elétrica é aplicada para estabelecer um potencial entre dois eletrodos, que promovem a redução da molécula de CO_2 , esses eletrodos podem ser baseados em óxidos metálicos, ou metais como Pd, Pt, Cu, Ru (Albo, *et al.*, 2015). O paládio tem-se mostrado promissório na redução eletroquímica de CO_2 , para formação de CO, por exemplo, Wang e colaboradores sintetizaram catalisadores bimetalicos Pd-Au, e avaliaram sua atividade na electrorredução de CO_2 a CO (Wang *et al.*, 2019).

A última estratégia a considerar é a fotocatalise, quando a luz incide sob um fotocatalisador gera um par elétron-lacuna que promovem reações redox (Xu, *et al.*, 2020).

1.5 Fotocatálise

Se comparado com os outros métodos, a redução de CO_2 via fotocatalise, pode ser considerado uma das estratégias mais favoráveis, pois a energia solar é uma fonte ideal de energia sustentável devido a sua abundância e baixo custo. O mecanismo possui 3 etapas, primeiro tem lugar a adsorção da luz no material, segundo, há uma separação de cargas (par elétron-lacuna), e por último acontece uma reação redox com as espécies envolvidas (Xu, *et al.*, 2020).

Assim, durante a reação fotocatalítica, um semiconductor é irradiado com luz cuja energia é igual ou superior à energia de *band gap*, elétrons (e^-) na banda de valência (VB) são excitados à banda de condução (CB), deixando lacunas (h^+) nela. Os elétrons foto gerados migram para superfície do semiconductor e reduzem espécies como CO_2 , enquanto as lacunas oxidam as outras espécies (Figura 7) (Ramyashree, *et al.*, 2021).

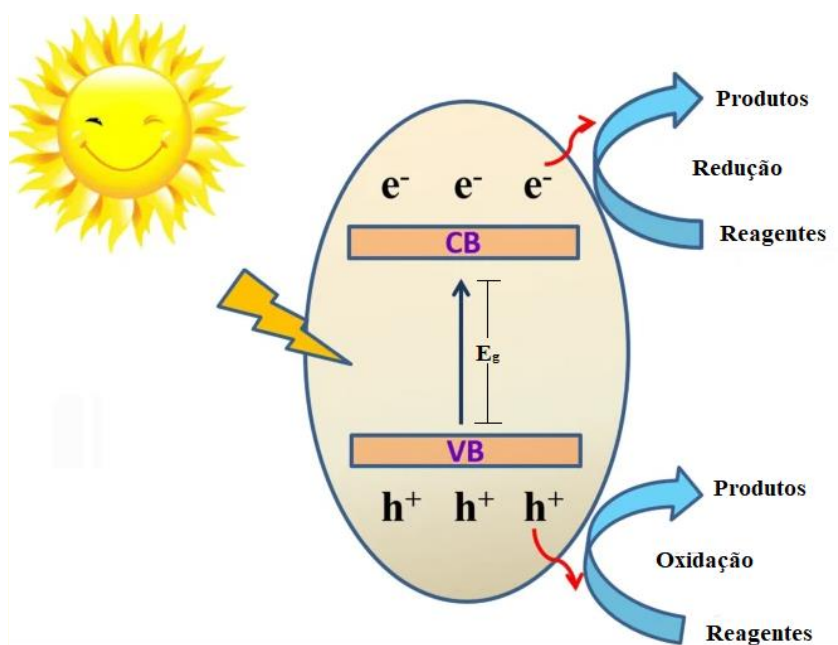


Figura 7. Mecanismo do processo fotocatalítico dos semicondutores, adaptado da referência (He e Zhang, 2019).

Convencionalmente, tem-se usado fotocatalisadores baseados em TiO_2 , e outros óxidos como ZnO , devido ao seu baixo custo e alto potencial de redução (Figura 8) (Ramyashree, *et al.*, 2021). Recentemente, estudos avaliando a atividade fotocatalítica de MOFs têm aumentado, devido à flexibilidade estrutural desses materiais poder melhorar as propriedades fotocatalíticas (Yang, *et al.*, 2022).

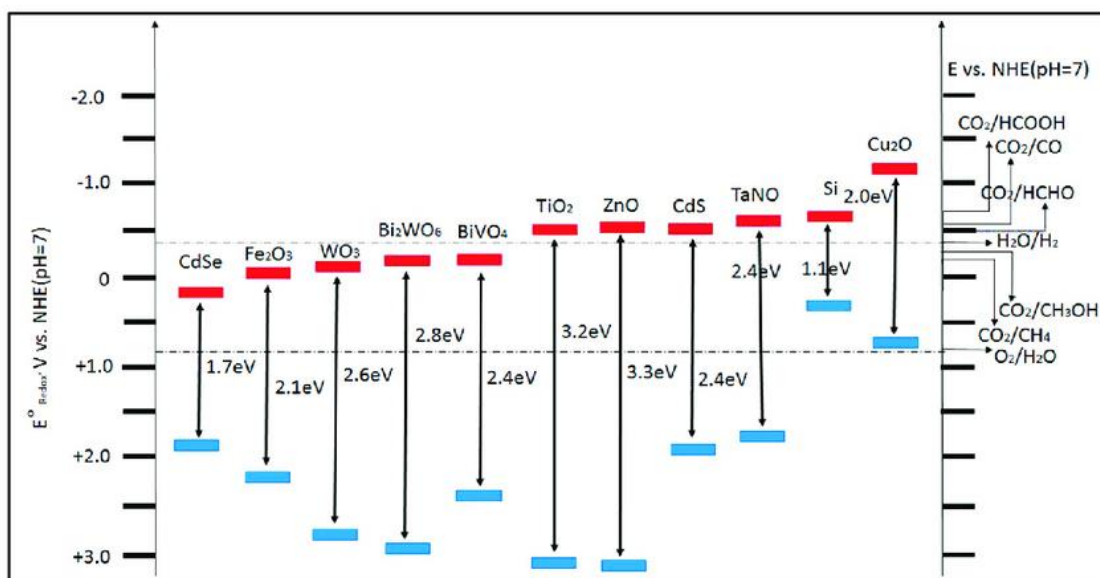


Figura 8. Esquema ilustrativo do potencial de redução das bandas de condução e valência, e energia de band gap de diferentes semicondutores, e potencial padrão de redução dos possíveis produtos de redução de CO_2 a $\text{pH}=7$ (Nahar, et al., 2017).

No caso da redução fotocatalítica de CO_2 a metanol diversos materiais têm sido explorados, Albo e colaboradores avaliaram a conversão contínua de CO_2 usando nanopartículas de cobre suportadas em TiO_2 sob irradiação visível e UV (Albo *et al.*, 2021). No trabalho de (Bafaqeer *et al.*, 2018) foram sintetizadas nanoestruturas de ZnV_2O_6 e testadas com luz visível. Outros materiais como nitreto de carbono grafítico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$), óxido de grafeno reduzido (rGO), nanotubos de carbono (CNT) e MOFs também têm sido reportados na literatura (Wang *et al.*, 2022).

2. Objetivos

2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar diferentes Ce-MOFs, e avaliar suas atividades fotocatalíticas na redução de dióxido de carbono buscando a produção de metanol.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar as Ce-MOFs a partir dos ligantes: ácido benzeno-1,4-dicarboxílico, ácido benzeno-1,3,5-triicarboxílico, ácido succínico, ácido 4,4'-bifenil dicarboxílico, ácido 2,2'-bipiridina -4,4'- dicarboxílico, e 2,2'-bipiridina.
- Caracterizar os sólidos sintetizados para determinar a estrutura e morfologia via as técnicas de DRX, FTIR, propriedades texturais, análise térmica, espectroscopia de refletância difusa e microscopia eletrônica de varredura.
- Avaliar a redução fotocatalítica de dióxido de carbono a metanol utilizando os materiais sintetizados.

3. Parte experimental

3.1 Reagentes químicos

Os seguintes reagentes foram adquiridos da Sigma-Aldrich®: nitrato de cério hexahidratado- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,5%), além dos ligantes (Figura 9): ácido tereftálico- H_2BDC (98%), ácido trimesico- H_3BTC (95%), ácido succínico ($\geq 99,0\%$), ácido 4,4'-bifenil dicarboxílico (97%) e ácido 2,2'-bipiridina 4,4'-dicarboxílico (98%). A 2,2'-bipiridina foi adquirida na Merck. Como solvente, foram usados N,N-dimetilformamida (Synth) e acetona (99,5%, QM).

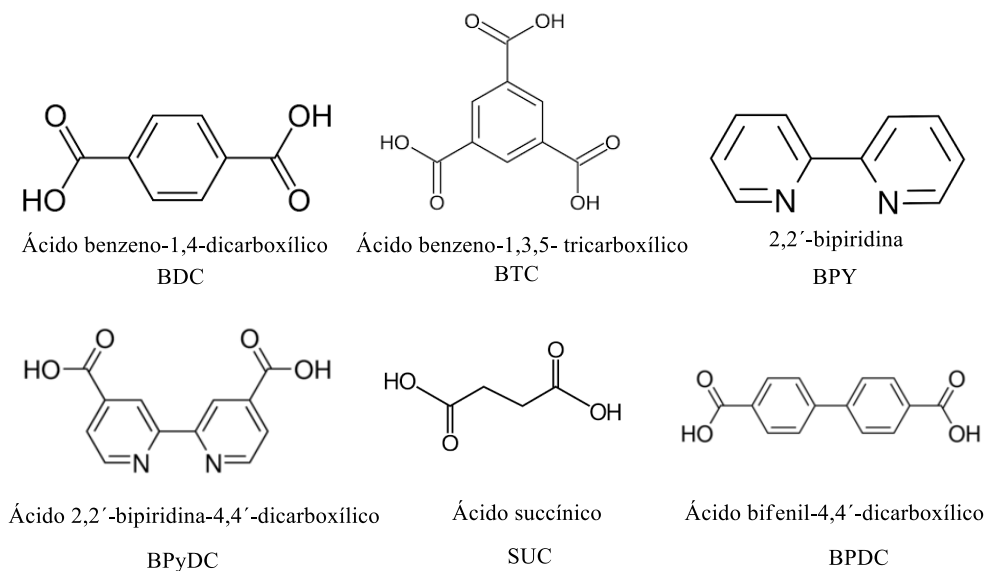


Figura 9. Ligantes orgânicos utilizados para nas sínteses.

3.2 Síntese das Ce-MOFs

O método utilizado na síntese foi o solvotermal, no qual foram dissolvidos 5mmol de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 10 mL de água, e 2,5 mmol dos ligantes (relação M:L=2:1) em 40 mL de DMF. A mistura foi transferida para um reator de Teflon revestido de aço, selado e aquecido na estufa a 110°C durante 6 horas.

Após transcorrido o tempo de reação, os produtos foram lavados várias vezes com acetona e filtrados, o sólido resultante foi aquecido a 80°C por 12 horas (Figura 10) e posteriormente caracterizados.



Figura 10. Esquema ilustrado da síntese realizada. Adaptado da referência (Stawowy *et al.*, 2019).

3.3 Caracterização

3.3.1 Difração de raios X de pó (DRX)

A estrutura cristalina dos materiais foi analisada em um difratômetro Rigaku Miniflex (Central Analítica/IQ-USP). Aplicou-se radiação Cu K α ($\lambda = 1,5428 \text{ \AA}$), com intervalo 2θ de 5 a 80°, passo de 0,02 °, a 30 kV e 15 mA, e velocidade de varredura 2,00° min⁻¹.

Quando o feixe de raios X incide uma amostra, emite fótons que são espalhados em diversas direções criando um espectro de difração, cada substância possui um padrão de difração característico. A difração de raios X segue a Lei de Bragg (Equação 3), onde a radiação incidente é refletida a certos ângulos θ pelos planos cristalinos com espaçamento d . Se as fases do feixe incidente e refletido são as mesmas (construtivas), essa distância é múltiplo inteiro (n) do comprimento de onda (λ).

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (3)$$

3.3.2 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros FTIR dos compostos foram obtidos em pastilhas de KBr utilizando o espectrofotômetro IRPrestige-21 FTIR Shimadzu, com resolução de 1,0 cm⁻¹ e 50 varreduras na região de 4000 a 400 cm⁻¹. Essa técnica foi utilizada para identificar as vibrações das ligações químicas das moléculas.

3.3.3 Espectroscopia de reflectância difusa

Os espectros de refletância em estado sólido foram obtidos suportando os materiais em uma placa de sulfato de bário BaSO₄, e analisados no espectrofotômetro UV-2550 Shimadzu com módulo de refletância difusa. Os dados foram obtidos no intervalo de 200 a

800 nm correspondente à região ultravioleta e visível UV-vis, com velocidade de varredura lenta e passo de 0,5nm.

As energias de *band gap* dos materiais foram determinadas pelo método proposto por (Wood e Tauc 1972). Onde a função F(R): Kubelka-Munk (K-M) calculada do espectro de refletância, é transformada a $(F(R)hv)^2$ versus Energia do fóton E (eV), e E_g é estimada graficamente.

3.3.4 Adsorção dessorção de nitrogênio

A técnica de adsorção-dessorção de nitrogênio foi utilizada para avaliar as propriedades texturais dos materiais. A caracterização foi feita em um analisador de sorção de gás Nova 1200e QuantaChrome Instruments a temperatura de 77K, e as amostras foram degaseificadas sob vácuo durante 16 horas a 150°C, ou 6 horas a 200°C. A área superficial específica foi determinada empregando-se o método Brunauer-Emmett-Teller (BET), enquanto o volume e diâmetro de poro foi calculado a partir do método Barret, Joyner e Halenda (BJH).

O método BET é modelo matemático baseado na adsorção de um gás inerte (nitrogênio) sob a superfície de um sólido. A equação BET é plotada na forma lineal:

$$\frac{P/P_0}{n(1 - \frac{P}{P_0})} = \frac{C - 1}{n_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{n_m C} \quad (4)$$

onde n é a quantidade específica de gás adsorvido a uma pressão relativa P/P_0 , n_m é a capacidade do gás adsorvido por monocamada, C é uma constante de BET. A área superficial é calculada pela determinação de n_m da equação lineal dividida pela massa do adsorvato. No entanto, a linearidade da equação é restrita numa pressão relativa de 0,05-0,30 (Thommes *et al*, 2015).

3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura MEV

As micrografias foram obtidas nos microscópios Jeol Neoscope JCM-5000 e JEOL JSM-7401F, as amostras foram fixadas numa fita de carbono e submetidas a uma tensão de aceleração entre 15 e 3kV.

3.3.6 Análise termogravimétrica TG

A análise termogravimétrica fornece informação da estabilidade térmica da amostra, na qual a variação de massa é monitorada em função da temperatura em atmosfera controlada. As amostras foram dispostas num cadinho de platina, e aquecidas até 700 °C usando uma rampa de 5 °C min⁻¹, com um fluxo de nitrogênio de 40 mL min⁻¹ no analisador térmico TGA Q500.

3.4 Testes catalíticos

3.4. 1 Teste fotocatalítico

A atividade fotocatalítica dos materiais foi avaliada pela reação de hidrogenação de CO₂. Foram adicionados 15 mg de catalisador em um reator de aço inox de 15 mL com janela de safira, o qual foi fechado e purgado com um fluxo constante de nitrogênio por 10 minutos, seguidamente foi pressurizado com 60 bar de hidrogênio e 20 bar de CO₂ de alta pureza. Uma vez completada a pressurização, o reator foi aquecido a 80°C, utilizando um banho termostático, com circulação de uma mistura de água e etilenoglicol. Assim que foi atingida a temperatura desejada, o sistema foi iluminado com uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125W, posicionada paralelamente à janela de safira.

Ao final da reação, o reator foi despressurizado lentamente a fim de coletar os produtos solúveis em água, em um recipiente com 2 mL de água Milli-Q. As amostras foram

analisadas em um cromatógrafo de gases com detetor de ionização de chama (GC-FID) da ThermoScientific, para identificar e quantificar os produtos formados foi usado acetonitrila como estândar interno. A formação de possíveis produtos gasosos foi avaliada depois de 24 horas de reação, transferiu-se 5 bar da fase gasosa a um reator de amostragem de 5mL, e foi analisada em um cromatógrafo de gases com detetor de condutividade térmica (GC-TCD) da Shimadzu modelo QP2010 (Figura 11).

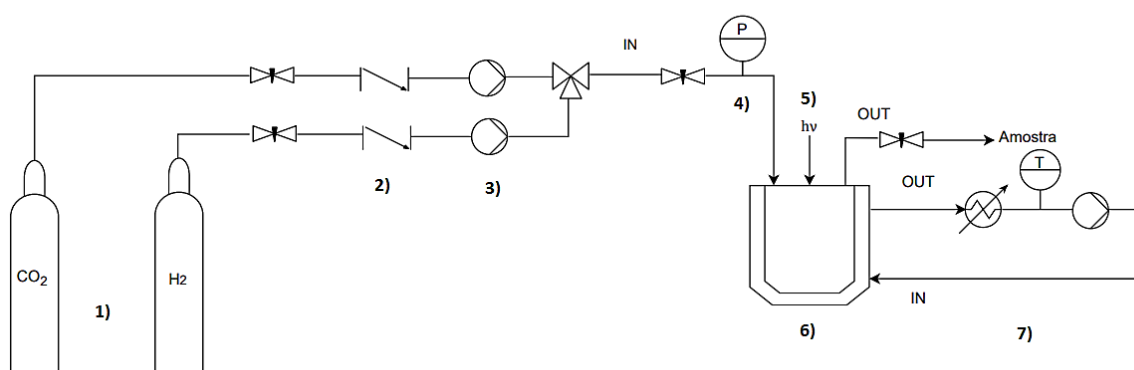


Figura 11. Esquema ilustrativo do sistema de reação constituído por: **1)** Cilindro de gases, **2)** Válvula não retorno, **3)** Bombas, **4)** Transdutor de pressão, **5)** Lâmpada de vapor de Hg, **6)** Fotoreator, e **7)** Banho termostático com circulação.

3.4. 2 Teste catalítico sem luz

Com o intuito de avaliar o efeito da luz sob a reação de redução, o teste foi realizado de forma análoga em um sistema de batelada. Em um reator de aço inox de 10 mL, foi adicionado 15 mg de catalisador, depois foi fechado e purgado com um fluxo constante de nitrogênio por 10 minutos, e pressurizado com 60 bar de hidrogênio e 20 bar de CO₂ de alta pureza. Terminada a pressurização, o reator foi aquecido até 80°C.

Após o término do tempo de reação, a amostra líquida foi coletada em um recipiente com 2 mL de água Milli-Q, e analisada por cromatografia gasosa com detetor de ionização

de chama (GC-FID). Enquanto à fase gasosa foi analisada em um cromatógrafo de gases com detetor de condutividade térmica (GC-TCD).

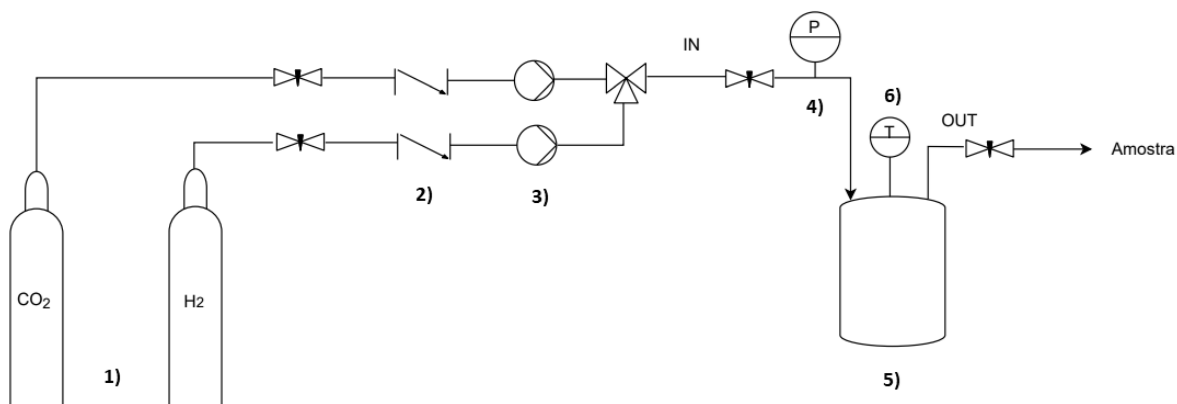


Figura 12. Esquema ilustrativo do sistema de batelada sem luz constituído por: **1)** cilindro de gases, **2)** Válvula não retorno, **3)** bombas, **4)** transdutor de pressão, **5)** reator e **6)** medidor de temperatura.

4. Resultados e discussão

4.1 Síntese

O método solvotérmico tem sido convencionalmente utilizado na síntese de polímeros de coordenação, a reação tem lugar numa autoclave com cápsula de Teflon sob pressão autogerada, e aquecido numa temperatura próxima ou acima do ponto de ebulição do solvente. O incremento da temperatura ajuda na solubilidade dos reagentes, além da cristalização dos produtos. Os precursores são geralmente sais do metal dissolvidos em água, enquanto a função do solvente é promover a desprotonação do ligante e aumentar a solubilidade dos reagentes (Wu *et al.*, 2014); comumente tem sido utilizado o DMF.

Neste trabalho foram sintetizadas MOFs de cério seguindo como base o método descrito por Stawowy e colaboradores (Stawowy *et al.*, 2019), porém foi usado como

precursor o nitrato de cério hexahidratado $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, também utilizado por outros autores (Peng *et al.*, 2014). Outra alteração foi quanto ao tempo de reação, buscando-se aumentar o rendimento utilizou-se 6 horas, conforme descrito por Almási e colaboradores (Almási *et al.*, 2014).

A ativação do material é muito importante, geralmente usa-se um solvente com ponto de ebulição menor para remover as moléculas de DMF que podem ter ficado retidas nos poros sem destruir a estrutura (Hu *et al.*, 2021). No presente trabalho, o sólido foi filtrado e ativado sob aquecimento, numa temperatura de 80°C durante 12 horas.

4.2 Caracterização

4.2.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A fim de identificar os grupos funcionais nos materiais obtidos, foi feita a espectroscopia na região do infravermelho. Na Figura 13 observa-se uma banda intensa em 3473 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação O-H da molécula de água coordenada na estrutura da MOF, provavelmente procedente do precursor $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou absorvidas do ambiente, e a qual é ausente no ácido tereftálico (Almási *et al.*, 2014, Santos *et al.*, 2020).

No espectro do ligante (Figura 13, b) pode-se observar bandas em 1694 cm^{-1} , característica da ligação C=O, e na região dos $2500\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ associadas ao modo vibracional C-H do anel aromático. No entanto, no espectro do Ce-BDC a intensidade dessas bandas diminui, enquanto as bandas em 1535 cm^{-1} e 1398 cm^{-1} correspondentes aos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo carboxila respectivamente (COO^-), e em 1506 cm^{-1} associada ao estiramento da ligação C=C do anel aromático, são muito mais intensas

e sugerem a coordenação do íon tereftalato na estrutura da MOF. De forma análoga, quando comparados os espectros do ácido succínico com o Ce-SUCC, é observada a diminuição da intensidade da banda C=O no espectro do polímero, esta é uma clara evidencia da desprotonação do ligante.

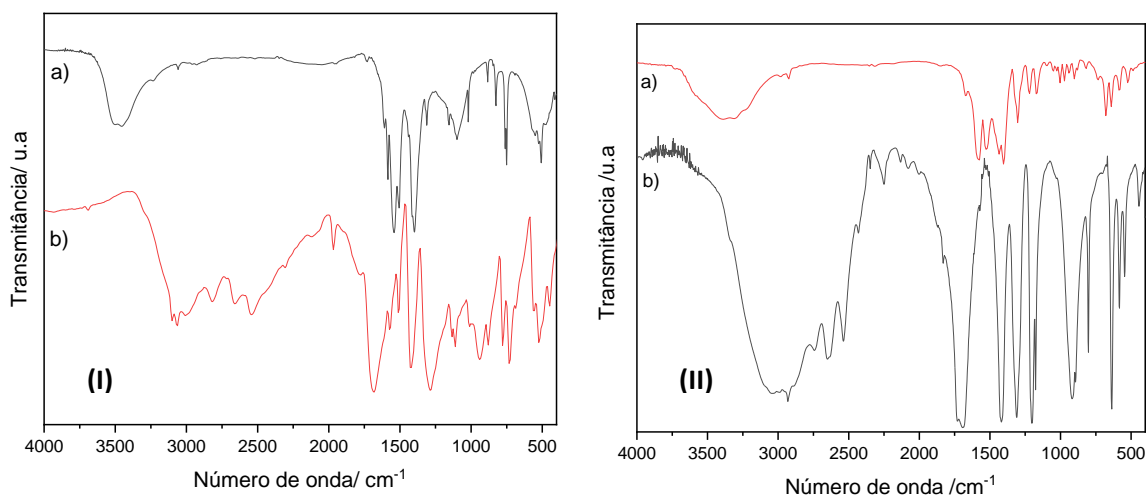


Figura 13. Espectro FT-IR de: **(I)** a) MOF-Ce-BDC, e b) H₂BDC, **(II)** a) MOF-Ce-SUCC, e b) H₂SUCC

Na Figura 14, observa-se de novo a banda intensa em torno de 3400cm^{-1} associada à molécula de água ligada na estrutura da MOF, os estiramentos assimétricos e simétricos em 1587 e 1395cm^{-1} do grupo COO^- . Embora o estiramento da ligação C=C apareça na região dos 1500 cm^{-1} , pode ser sobreposto pela banda do grupo carboxila (He *et al.*, 2021). Nos espectros da Figura 14 também é possível identificar o modo vibracional da ligação C-H fora do plano (no benzeno) em 750 cm^{-1} (Meshram, *et al.*, 2021).

No caso dos polímeros sintetizados a partir de ligantes heterocíclicos como a biperidina, os espectros (Figura 15) apresentam bandas aproximadamente em 1600 e 1300 cm^{-1} associadas ao estiramento da ligação C=N e C-N respectivamente (Vizuet *et al.*, 2019, Lammert *et al.*, 2017).

Por outro lado, a banda associada à ligação Ce-O encontra-se na região dos 500-700 cm^{-1} , sendo de baixa intensidade, o que dificulta sua identificação em alguns dos espectros (Lin *et al.*, 2017). Banda nesta região, somente foi identificada (com intensidade considerável) para os materiais Ce-BPDC, Ce-BPYDC e Ce-BTC.

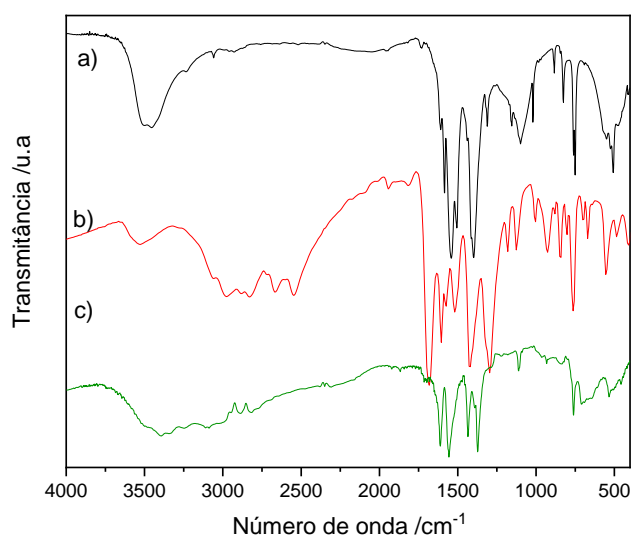


Figura 14. Espectro FT-IR de: a) MOF-Ce-BDC, b) MOF-Ce-BPDC, e c) MOF-Ce-BTC.

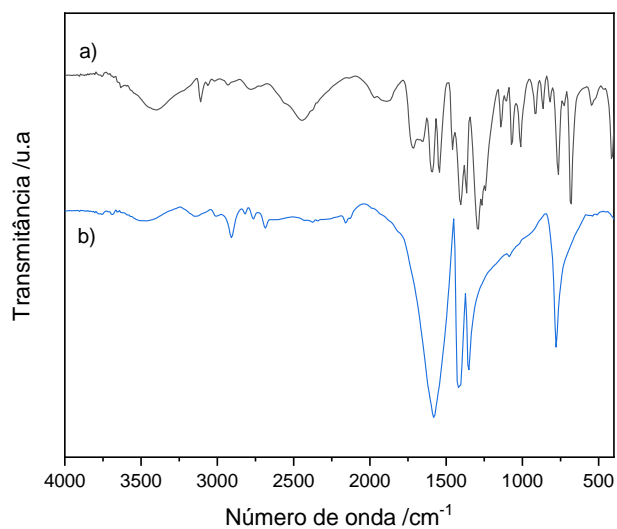


Figura 15. Espectro FT-IR de: a) MOF-Ce-BPYDC, e b) MOF-Ce-BPY.

Na Tabela 2 são apresentados os principais estiramentos de cada ligação nos materiais sintetizados.

Tabela 2. Atribuição das principais bandas observadas nos espectros FTIR.

Estiramento (cm⁻¹)	Ce- SUCC	Ce-BDC	Ce-BTC	Ce-BPDC	Ce-BPY	Ce- BPYDC
ν (O-H)	3373	3473	3387	3541	-	-
ν (C=O)	1669	1613	-	1676	-	
ν_{as} (COO ⁻); ν_s (COO ⁻)	1572; 1397	1587; 1395	1613;1361	1600;1299	-	1592; 1397
ν (C=C) aromático	1522	1508	1536, 1446	1411	1417	1403
ν (C=N)	-	-	-	-	1586	-
ν (C-N)	-	-	-	-	1292	1348
ν (Ce-O)	523	559	531	552	-	545

Além, na Figura 16 e Tabela 3, se apresentam os espectros FTIR e estiramentos das ligações dos ligantes utilizados nas sínteses respectivamente.

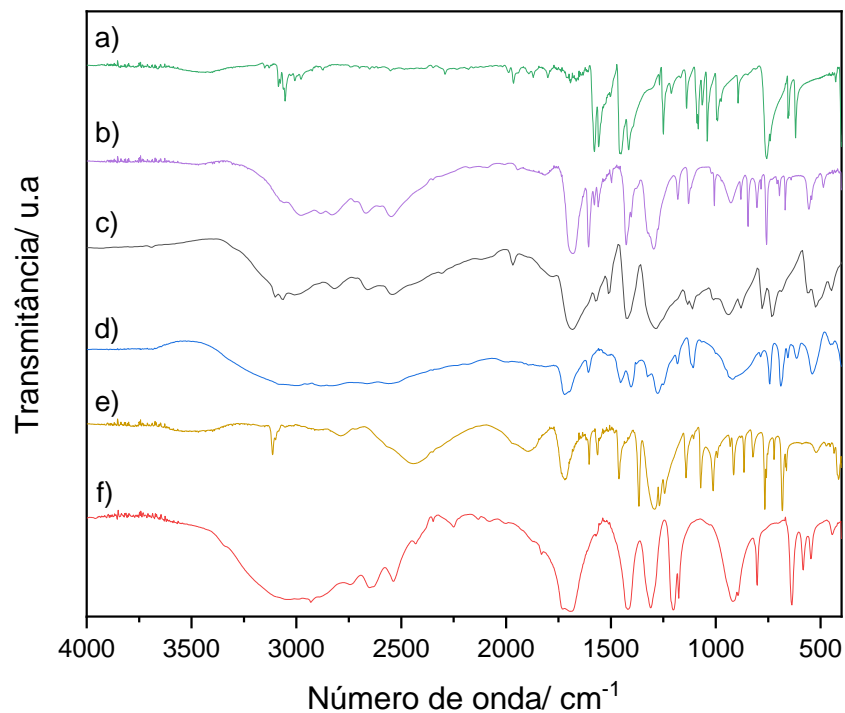


Figura 16. Espectro FT-IR dos ligantes: a) BPY, b) H₂BPDC, c) H₂BDC, d) H₃BTC, e) H₂BPYDC, e f) H₂SUCC.

Tabela 3. Atribuição das principais bandas observadas nos espectros FTIR dos ligantes.

Estiramento (cm ⁻¹)	H ₂ SUCC	H ₂ BDC	H ₃ BTC	H ₂ BPDC	BPY	H ₂ BPYDC
ν (O-H)	2647	2653	-	2675	-	-
ν (C-H)	3000	3065	3024	2842	-	-
ν (C=O)	1704	1683	1711	1683	-	1718
ν_{as} (COO ⁻); ν_s (COO ⁻)	1417; 1305	1508; 1425	1451;1400	1425	-	1606; 1369
ν (C=C) aromático	-	1586	-	-	1460	1564
ν (C=N)	-	-	-	-	1600	-

4.2.2 Difractometria de raios X em pó

A difração de raios X foi realizada para avaliar a estrutura cristalina dos sólidos sintetizados. Na Figura 17, nota-se que o MOF-Ce-BDC apresenta picos de difração muito intensos em $2\theta = 9,4^\circ$ e $18,5^\circ$ o que sugere uma alta cristalinidade do material, e quando comparado com o difratograma do precursor e o óxido de cério (ICSD ID 184584) observa-se padrões de difração diferentes um do outro, isto indica a obtenção de um material novo.

Os picos de difração em torno de $2\theta = 7,2^\circ$ e $8,3^\circ$ correspondem aos planos de reflexão (111) e (200), e são típicos na maioria das MOFs com ligantes carboxílicos. Além, seguindo uma proporção (M:L=2:1) o excesso de precursor pode levar à formação de impurezas de formato de cério-Ce(HCOO)₃, e cujos picos de difração são observados em $2\theta = 16,5^\circ$, $28,9^\circ$ e $33,5^\circ$.

Os íons metálicos que não tenham sido coordenados pelo ligante, podem-se coordenar ao formato (HCOO⁻) produzido durante a hidrólise do DMF, o Ce(HCOO)₃ tem grande impacto na área superficial, pois produz agregados em forma de bastões como reportado por (Stawowy *et al.*, 2019) . Nota-se a formação desta impureza, principalmente no Ce-BPY, já que a bipyridina carece de grupos carboxilatos e não forma os *clusters*, cujos picos de difração encontram-se na faixa de $2\theta = 5^\circ$ - 10° .

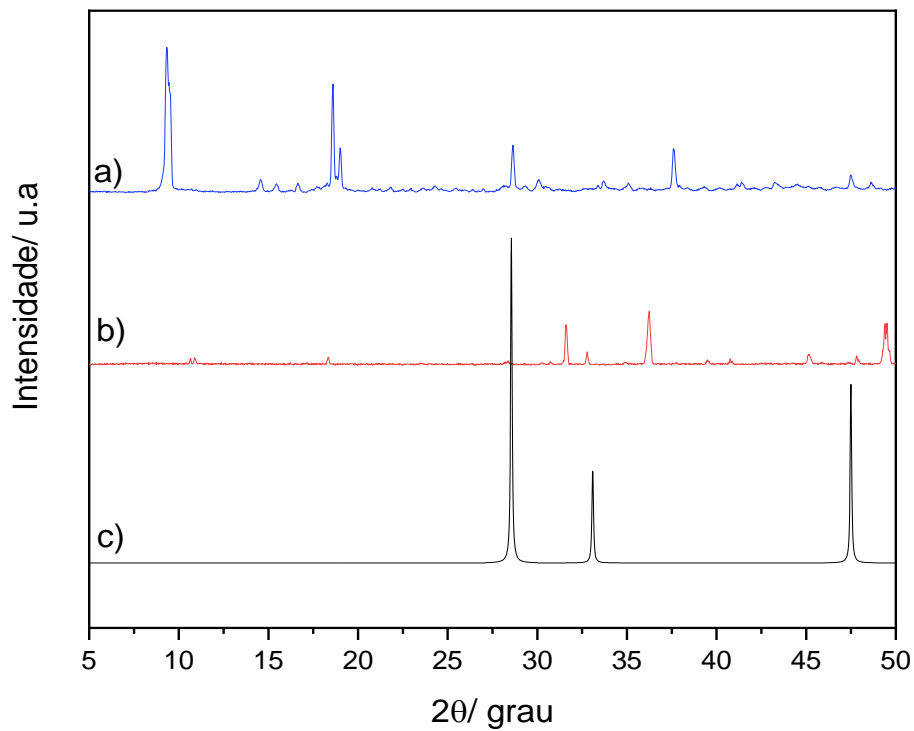


Figura 17. Difratomogramas de: a) MOF-Ce-BDC, b) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e c) CeO_2 (ICSD 184584).

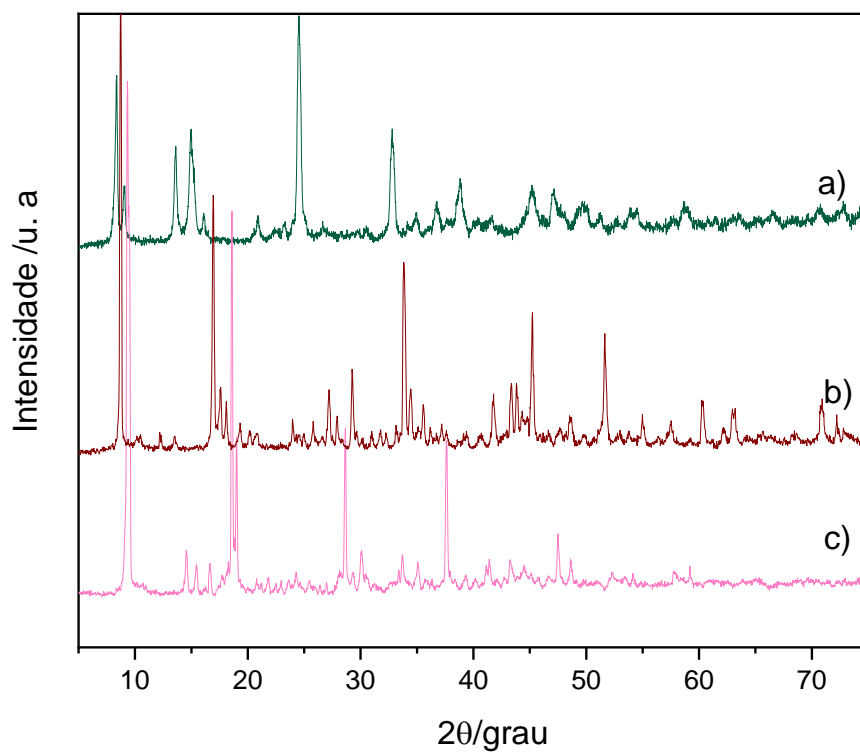


Figura 18. Difratomogramas de: a) MOF-Ce-SUC, b) MOF-Ce-BTC, e c) MOF-Ce-BDC.

Os difratogramas apresentados nas Figura 18 e 19 foram comparados com o banco de dado cristalográfico *CCDC* (The Cambridge Crystallographic Data Centre) e *COD* (Crystallography Open Database), porém não houve correspondência, o que indica que os materiais podem ser inéditos. Em princípio as Ce-MOF reportadas na literatura geralmente são sintetizadas a partir de um sal de cério (IV) [nitrato de amônio cérico (IV)], o que pode levar a formação de diferentes estruturas cristalinas e por tanto diferentes padrões de difração. Além disso, as condições de reação têm grande influência no processo de nucleação, na Figura 20, mostra-se que partindo dos mesmos precursores e variando as condições de reação há a formação do Ce-UiO-66-BDC e Ce-MIL-140-BDC com célula unitária $[\text{Ce}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]$ e $[\text{CeO}_7]$ respectivamente (Jacobsen, et al., 2020).

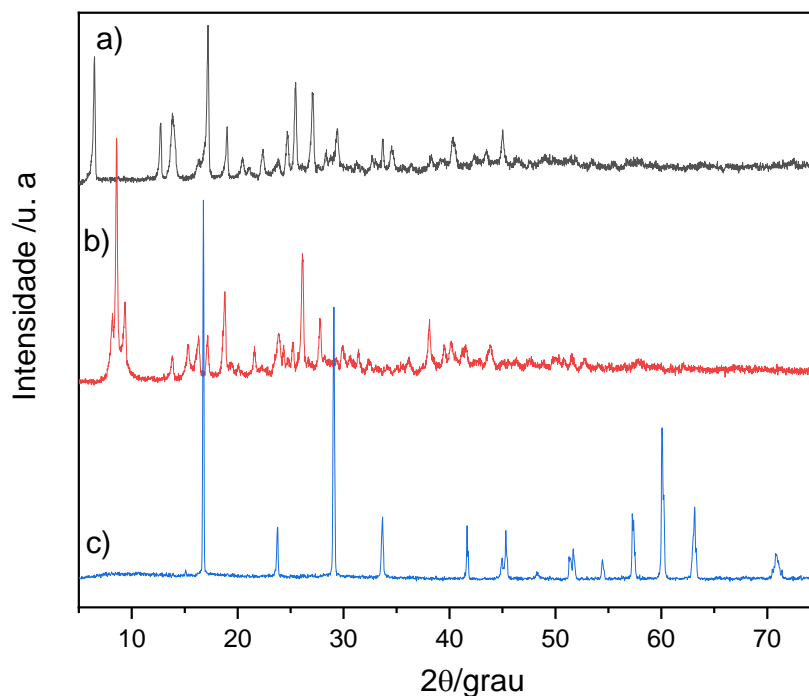


Figura 19. Difratogramas de: a) MOF-Ce-BPDC, b) MOF-Ce-BPYDC, e c) MOF-Ce-BPY.

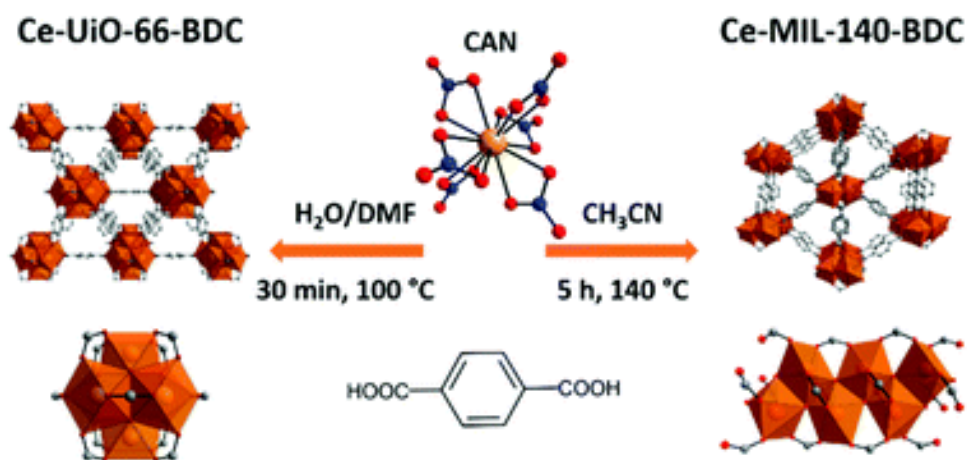


Figura 20. Células unitárias de $[\text{Ce}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]$ e $[\text{CeO}_7]$ reportadas por Jacobsen e colaboradores (Jacobsen, *et al.*, 2020).

4.2.3 Análise termogravimétrica

Para estudar a estabilidade térmica dos materiais sintetizados, foi realizada a análise térmica sob atmosfera de N_2 como se mostra na Figura 21. De modo geral, observa-se que todos os compostos possuem uma boa estabilidade térmica até os $350\text{ }^\circ\text{C}$, com exceção do Ce-BDC que possui uma excelente estabilidade até próximo dos $550\text{ }^\circ\text{C}$.

Nos MOFs Ce-BTC e Ce-BPYDC observa-se uma perda de massa de 13 e 5% antes dos $100\text{ }^\circ\text{C}$, referente as moléculas de água fisissorvidas e coordenadas na estrutura como se evidencia no espectro FTIR antes mencionado. Numa segunda etapa, no termograma do MOF Ce-BTC se evidencia a perda de um 15% em $300\text{ }^\circ\text{C}$, correspondente a moléculas de DMF também coordenadas (Peng *et al.*, 2014).

Por último, observa-se uma perda de massa de aproximadamente 60% acima dos $350\text{ }^\circ\text{C}$, onde os materiais apresentam um padrão parecido, o qual é atribuído à destruição da rede pela decomposição do ligante coordenado nela.

Embora os materiais sintetizados não possuíssem uma estrutura cristalina igual aos seus análogos reportados na literatura, como foi descrito na difratometria de raios X, sua

estabilidade térmica foi muito similar, e consiste em um processo composto de três etapas. A primeira, em temperaturas $>150^{\circ}\text{C}$ associada à perda de moléculas de água, a segunda entre $190\text{-}270^{\circ}\text{C}$ associada às moléculas de DMF. Ressaltando que estas duas etapas possuem pequenas perdas $\geq 15\%$, e acima de 270°C é observada a máxima perda de massa causada pela degradação da rede (Rego, 2021).

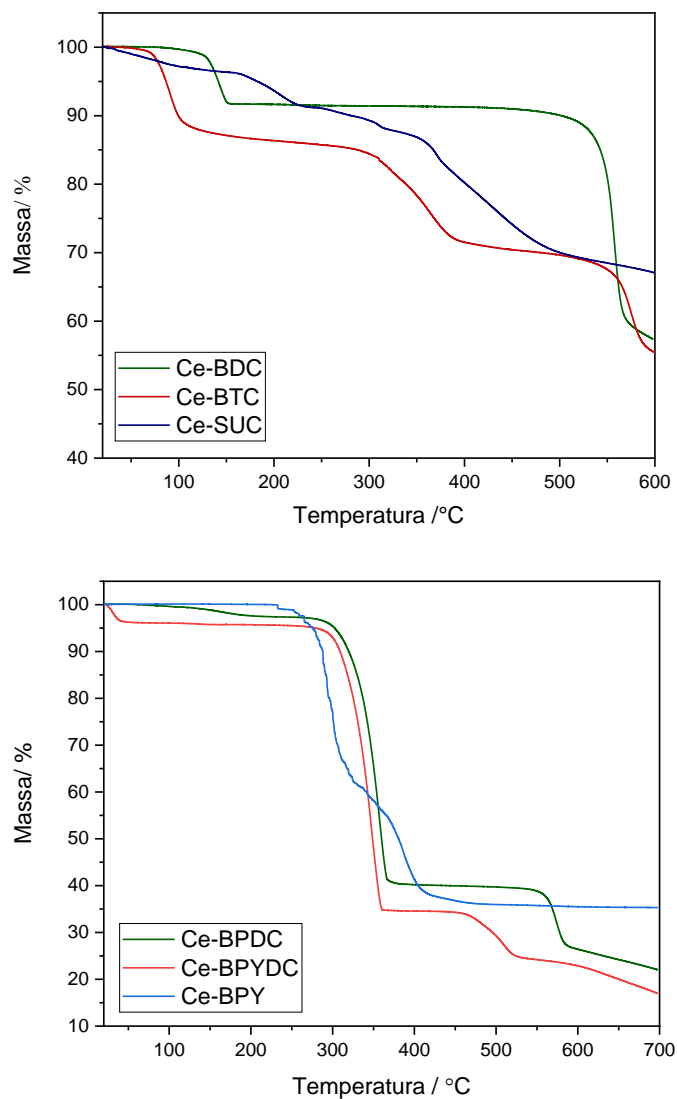


Figura 21. Termogramas das diferentes Ce-MOFs em atmosfera de N_2 .

4.2.4 Fisissorção de nitrogênio

A área superficial específica dos materiais foi calculada a partir do método BET, como se mostra na Tabela 4. Os compostos apresentaram uma pequena área superficial, do que o esperado para este tipo de materiais MOFs (Farha *et al.* 2012), no entanto os resultados são congruentes com a baixa porosidade dos Ce(III)-MOFs (Jacobsen, *et al.* 2020, Lin, *et al.* 2017). Além disso, para garantir a total remoção do DMF ou de outras moléculas adsorvidas, seria recomendável implementar ciclos de troca de solvente, durante o processo de ativação, com a imersão dos sólidos em acetona, sendo trocada a cada 12 horas. Seguido dos processos de filtragem e aquecimento por mais 12 horas, e assim eliminar a acetona residual por evaporação (Kirchon *et al.* 2018).

Tabela 4. Resultados da análise de adsorção- dessorção de N₂.

Composto	BET Área superficial específica (m ² /g)	Volume de poro (cm ³ /g)	Diâmetro de poro (nm)
Ce-BDC	159,51	0,144	3,491
Ce-SUCC	40,742	0,040	3,520
Ce-BPY	38,799	0,031	3,971
Ce-BPDC	26,490	0,024	4,517
Ce-BPYDC	23,976	0,034	3,501
Ce-BTC	10,148	0,036	3,714

Na Figura 22 (a) observa-se a isoterma da amostra de Ce-BDC, que pode ser classificada como do tipo III/IV, além observa-se uma histerese do tipo H3, típica de

agregados de partículas, que é condizente com os dados das micrografias do material (Thommes *et al.*, 2015). Na Figura 22 (b) observa-se a distribuição de tamanho de poro calculada pelo método BJH, onde pode-se evidenciar que a grande maioria dos poros estão centrados na faixa de 3,49 a 27,6 nm, conforme à IUPAC (McCusker, *et al.*, 2003) são classificados como materiais mesoporosos, cujo diâmetro de poro encontra-se na faixa de 2-50 nm, contudo há presença de macroporos também.

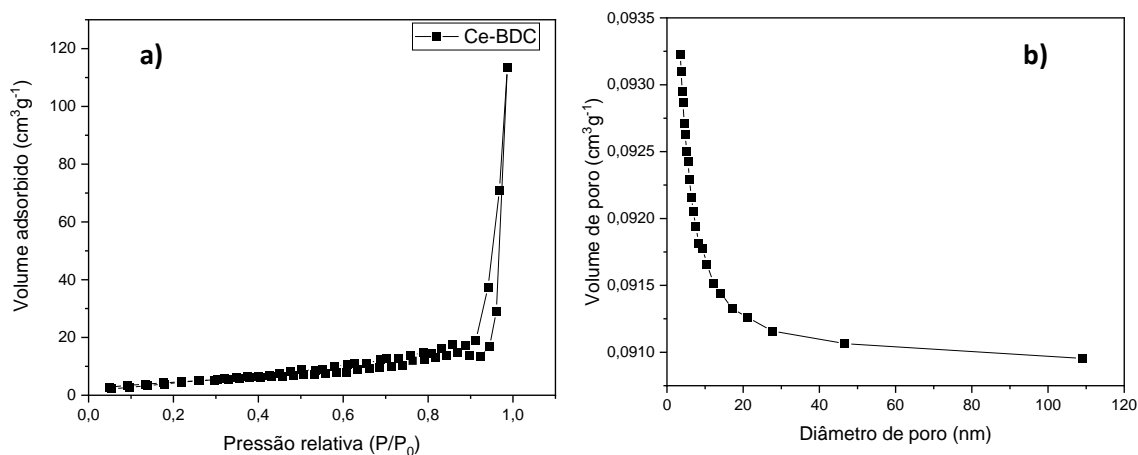


Figura 22. a) Isotherma de adsorção- dessorção de N₂ a 77K da MOF-Ce-BDC, b) Distribuição de tamanho de poro.

Na Figura 23 observa-se as isotermas de adsorção e dessorção de gás nitrogênio dos demais Ce-MOFs preparados, que apresentaram uma isoterma predominantemente do tipo III, característico de materiais não porosos ou macroporosos, porém que apresentam histerese. Cabe ressaltar, que a presença desta histerese está associada à formação de aglomerados de partículas (como observado nas micrografias) e do volume de poro quase desprezível (Tabela 4). A baixa porosidade pode ser causada pela relação M:L, quando o metal encontra-se em maior proporção do que o ligante, o que pode gerar defeitos na construção de rede e formação de impurezas como o Ce(HCOO)₃ (Stawowy *et al.*, 2019).

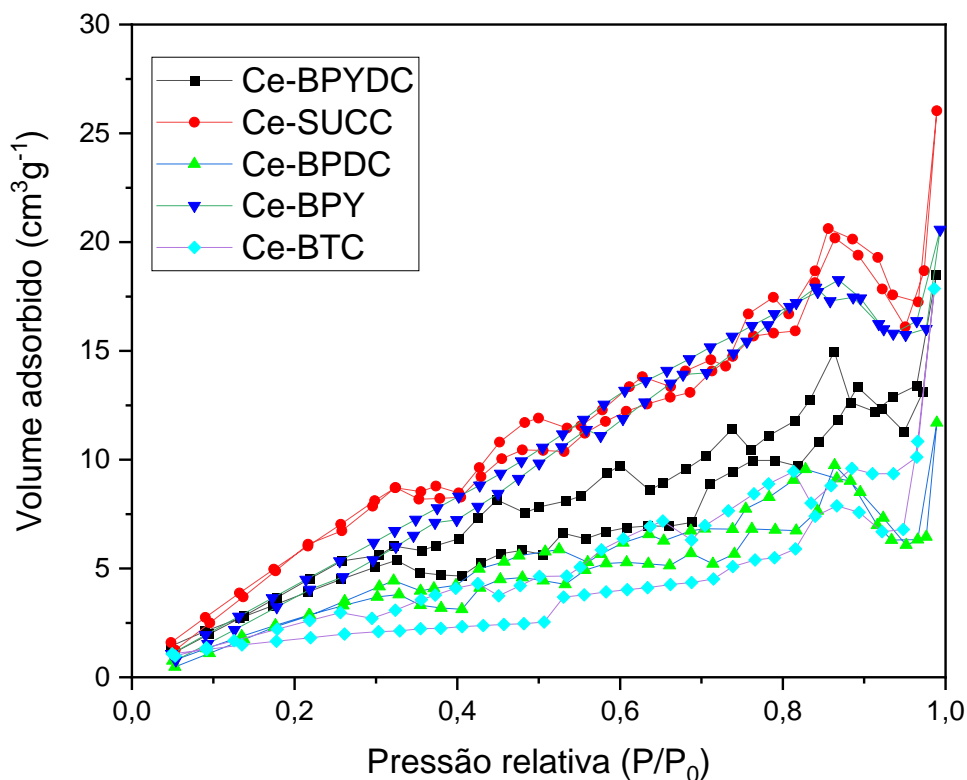


Figura 23. Isotermas de adsorção-desorção de N_2 dos MOFs sintetizados.

4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura- MEV

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada para avaliar a morfologia dos sólidos obtidos. Na Figura 24 pode-se observar as micrografias do MOF Ce-BTC, onde se evidencia a formação de aglomerados de partículas em forma de hastes, porém nas suas extremidades observa-se partículas mais finas em forma de agulhas como descrito na literatura (Peng *et al.*, 2014). A agregação severa das partículas, teve um impacto negativo da área superficial específicas, pois diminui a área de contato do sólido, conforme já discutido.

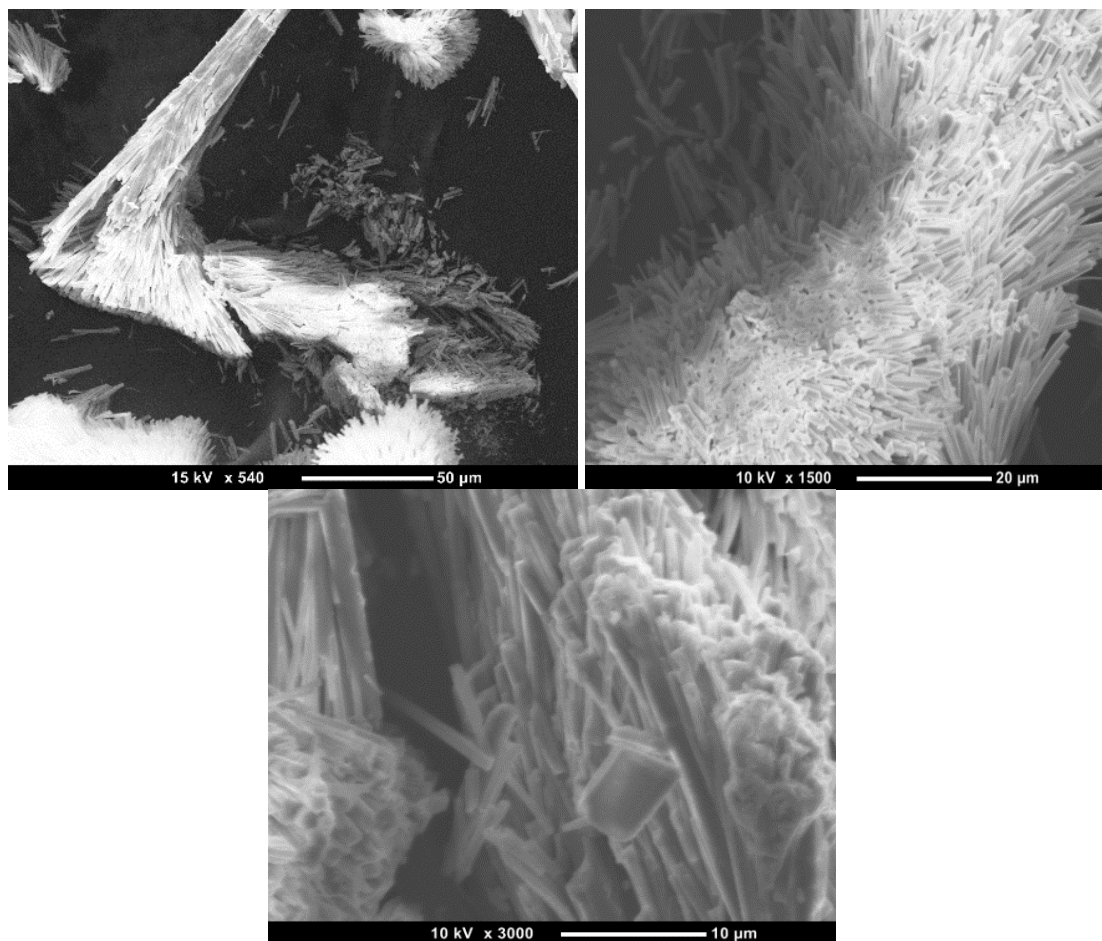


Figura 24. Micrografia MOF Ce-BTC.

O Ce-BDC (Figura 25) apresentou partículas mais distribuídas do que o Ce-BTC, isto implica uma melhor área superficial específica, inclusive foi maior em comparação com os demais materiais preparados. Nas micrografias são observados pequenos aglomerados de partículas quase esféricas.

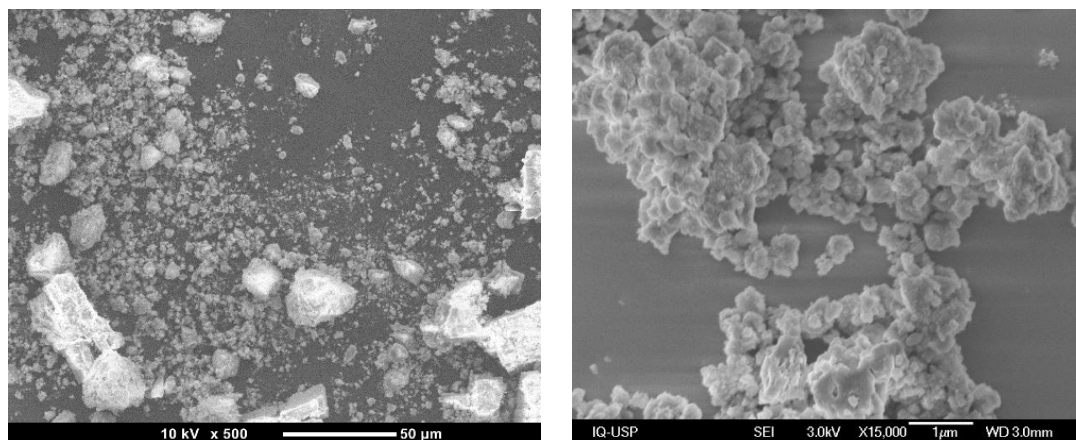


Figura 25. Micrografias MOF Ce-BDC.

Os MOFs Ce-BPY e Ce-SUCC formaram agregados de partículas grandes em forma de bastões hexagonais (Figura 26 e 27), só no Ce-SUCC são mais distribuídos (Figura 27). Segundo o reportado por Stawowy e colaboradores (Stawowy *et al.*, 2019), o excesso de precursor metálico leva à formação de aglomerações de $\text{Ce}(\text{HCOO})_3$. Já para os MOFs Ce-BPDC e Ce-BPYDC as partículas estavam uniformemente distribuídas, porém não apresentaram uma forma definida (Figura 28).

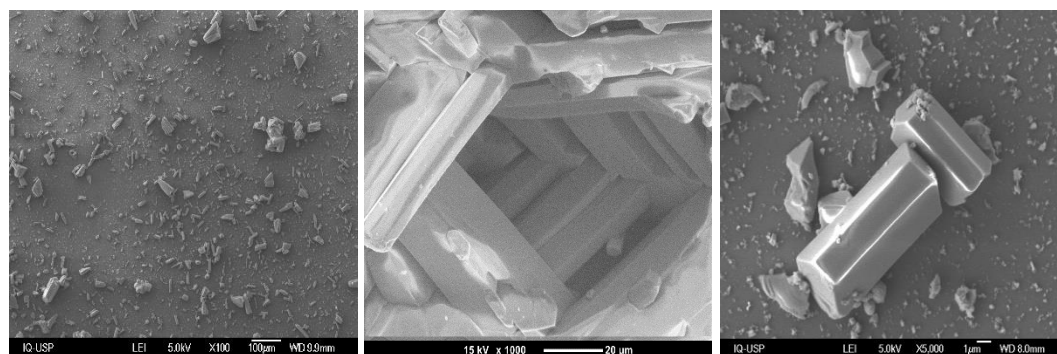


Figura 26. Micrografias correspondem ao Ce-BPY.

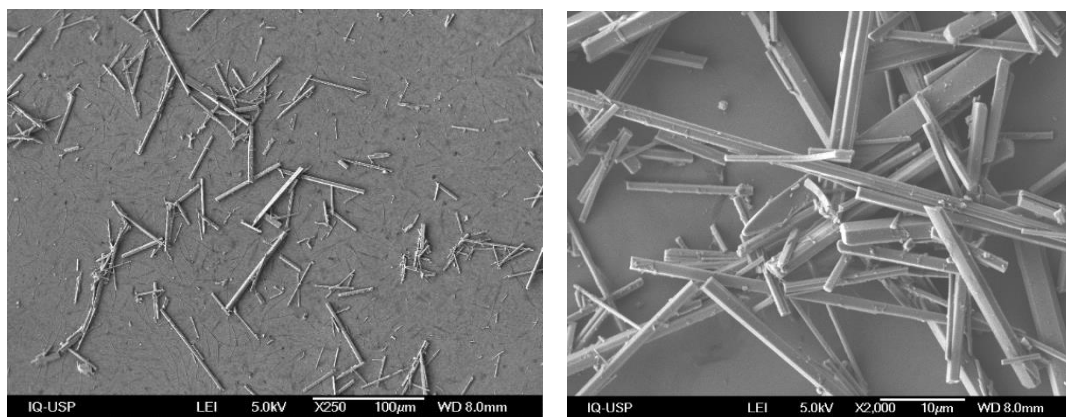


Figura 27. Micrografias correspondem ao Ce-SUCC.

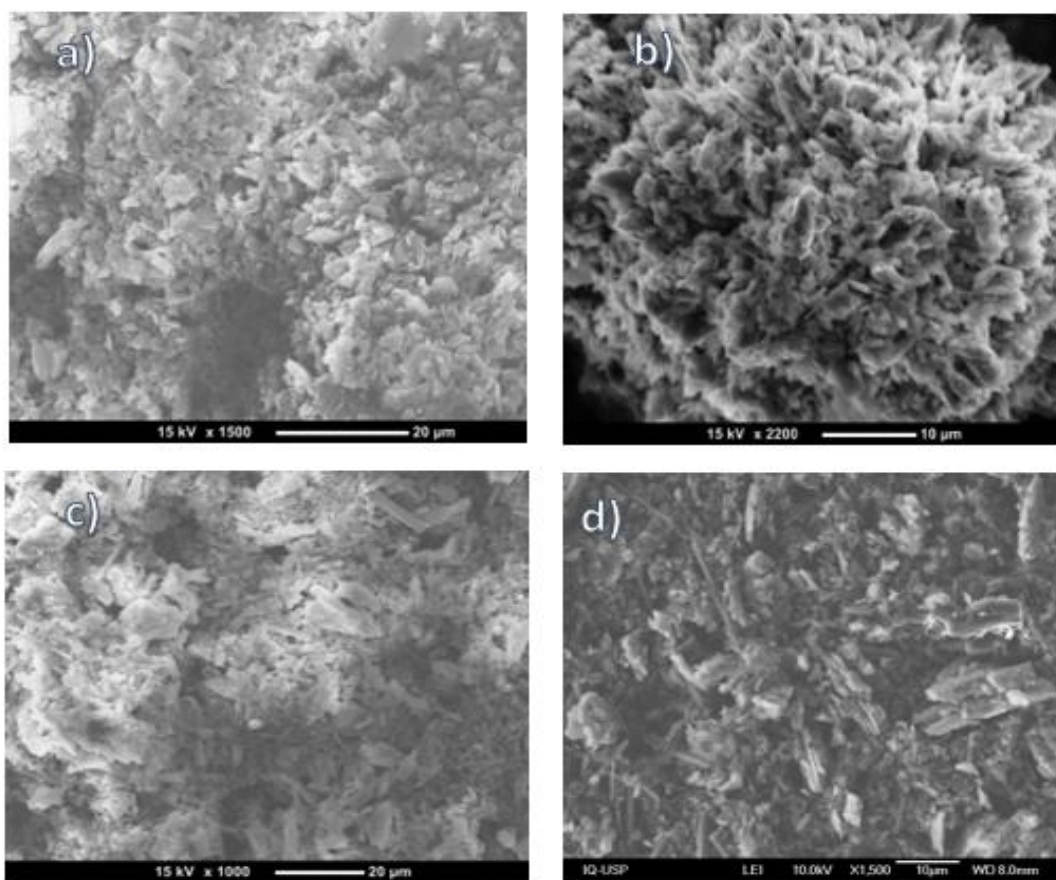
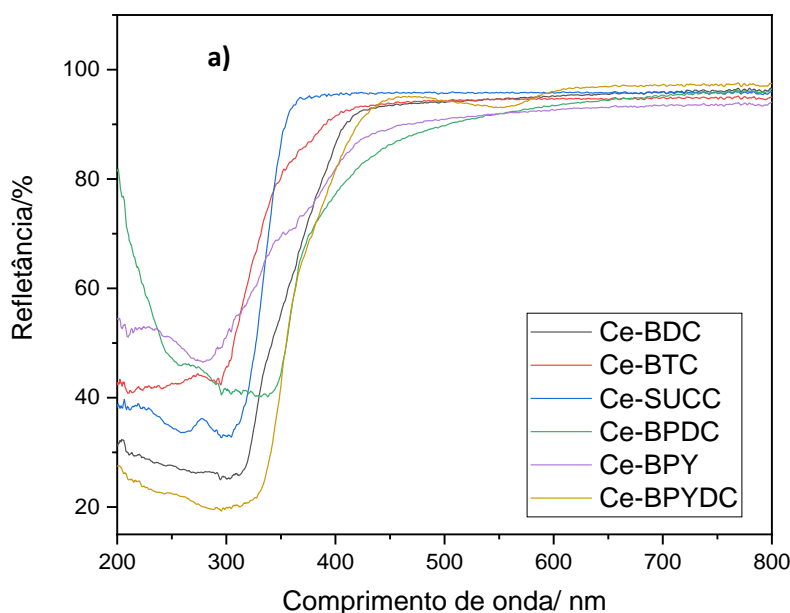


Figura 28. As micrografias a) e b) correspondem ao MOF Ce-BPDC, c) e d) são do Ce-BPYDC.

4.2.6 Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV -Vis DRS

Para avaliar a atividade fotocatalítica dos materiais é importante conhecer a sua interação com a luz. A espectroscopia de reflectância difusa permite estudar as propriedades ópticas dos materiais na região do ultravioleta e visível (UV-vis). No espectro DRS (Figura 29), observa-se que as amostras apresentam uma banda de absorção na faixa de 200-400 nm, correspondente à região do comprimento de onda do ultravioleta. O pico de absorção máxima encontra-se aproximadamente em 300 nm, onde são evidenciadas transferências de carga ligante-metal (LMCT) devido à transição $Ce^{3+} \leftarrow O^{2-}$ (Peng *et al.*, 2014; Yang *et al.*, 2022). O fato do Ce^{3+} conter orbitais f parcialmente vazios, possibilita esse tipo de transições do ligante orgânico na região do UV (Binnemans, 2009; Wu, *et al.*, 2018).



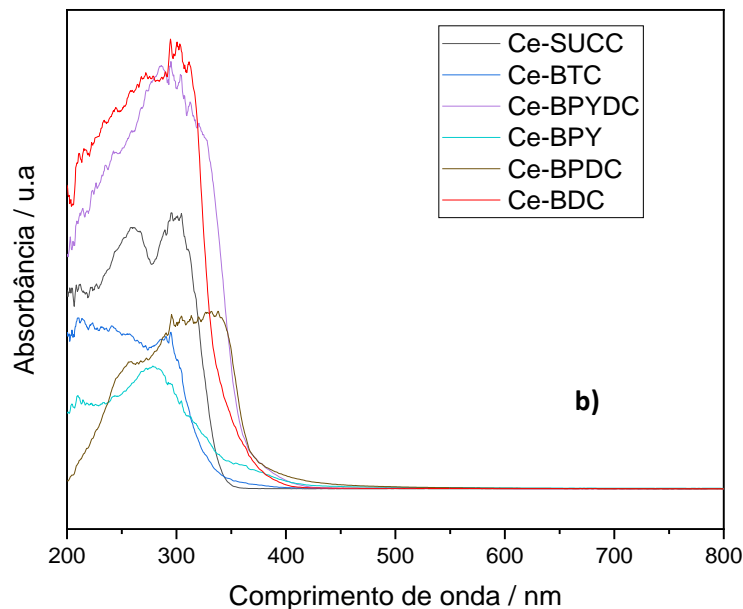


Figura 29. a) Espectro de refletância difusa, **b)** Espectro de absorvância obtidos através do DRS dos sólidos.

Para promover reações fotocatalíticas, o semicondutor deve ser irradiado com uma energia igual ou superior à energia de *band gap* (E_g), gerando um par elétron lacuna. Por conseguinte, a E_g foi calculada utilizando o método de plotagem de Tauc, (Wood e Tauc 1972) dado pela Equação:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$$

onde α é o coeficiente de absorção, h a constante de Planck, ν a frequência do fóton incidente, E_g é a energia de *band gap*, A é uma constante de proporcionalidade e n é o valor atribuído às transições eletrônicas, que podem ser do tipo transições diretas permitidas ($n = 2$), transições indiretas permitidas ($n = 1/2$), transições diretas proibidas ($n = 2/3$) e transições indiretas proibidas ($n = 1/3$).

Comumente, a adsorção é atribuída às transições permitidas, por conseguinte foi plotado $(\alpha h\nu)^2$ em função de $h\nu$, e o intercepto da linha tangente no eixo x é E_g (Figura 30) (Valverde-González, *et al.*, 2021).

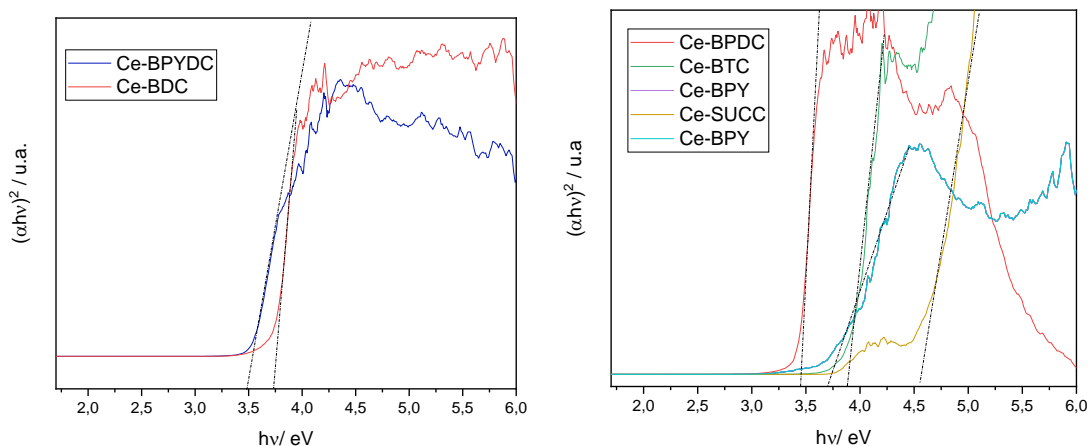


Figura 30. Gráfico Tauc dos materiais sintetizados.

Observa-se a tendência da diminuição da energia de *band gap* conforme o aumento da deslocalização eletrônica nos ligantes, que absorvem na região mais próxima do visível (Gu, *et al.*, 2022). No entanto, todos os compostos apresentaram absorção de energia no ultravioleta, conforme se observa nos valores de E_g da Tabela 5.

Tabela 5. Energia de *band gap* calculada do gráfico Tauc.

Composto	E (eV)
Ce-BTC	3,86
Ce-BDC	3,74
Ce-BPYDC	3,49
Ce-BPDC	3,49
Ce-BPY	3,66
Ce-SUCC	4,55

4.3 Testes catalíticos

Os testes catalíticos para a redução de CO_2 visando a obtenção de produtos com valor agregado foram realizados em um reator em batelada, utilizando como catalisadores os materiais sintetizados. Em princípio, as condições reacionais foram fixadas em 80 bar de pressão com uma proporção $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 3:1$, baseada na equação 2. Com relação a temperatura, utilizou-se 80°C para evitar a completa evaporação da água dentro do banho circulador. Na Figura 31 é apresentada a produção de metanol, via hidrogenação de CO_2 assistida com luz, em função do tempo de reação com os diferentes materiais preparados.

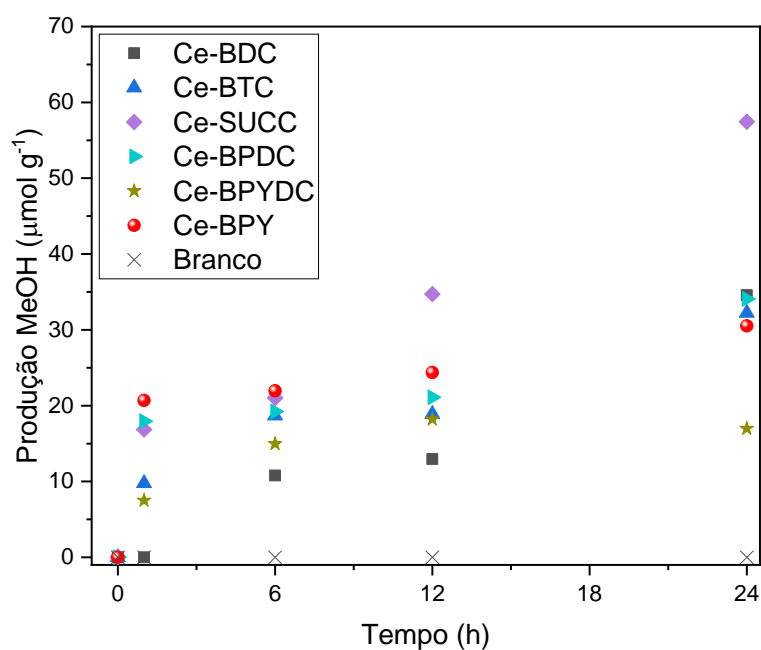


Figura 31. Produção de metanol ($\mu\text{mol MeOH } g_{cat}^{-1}$) da reação de hidrogenação de CO_2 com diferentes tempos de irradiação UV.

Analisando os resultados, nota-se uma formação de metanol relativamente crescente em função do tempo, sendo maior em 24 horas (tempo máximo monitorado). Além disso, na

ausência de catalisador não foi observado nenhum produto, isto demonstra o papel fundamental dos materiais sintetizados durante a reação.

O material que apresentou melhores resultados foi o Ce-SUCC. A partir da espectroscopia de refletância difusa foi calculada a energia de *band gap* deste material, que mostrou uma forte adsorção na região do ultravioleta, nesse sentido ao utilizar uma fonte radiação nesse comprimento de onda é promovida a separação de cargas e^-/h^+ , que originam reações de óxido-redução na superfície do sólido.

Com relação aos demais materiais foi observada a seguinte ordem de eficiência na conversão de CO_2 : Ce-BPYDC < Ce-BPY < Ce-BTC \cong Ce-BDC \cong Ce-BPDC < Ce-SUCC. De modo geral os materiais demonstraram serem fotoativos sob radiação UV.

Assim, para avaliar o efeito da luz sob a reação, foram testados os catalisadores nas mesmas condições reacionais, porém não foi utilizada uma fonte de radiação. Os resultados são apresentados na Figura 32.

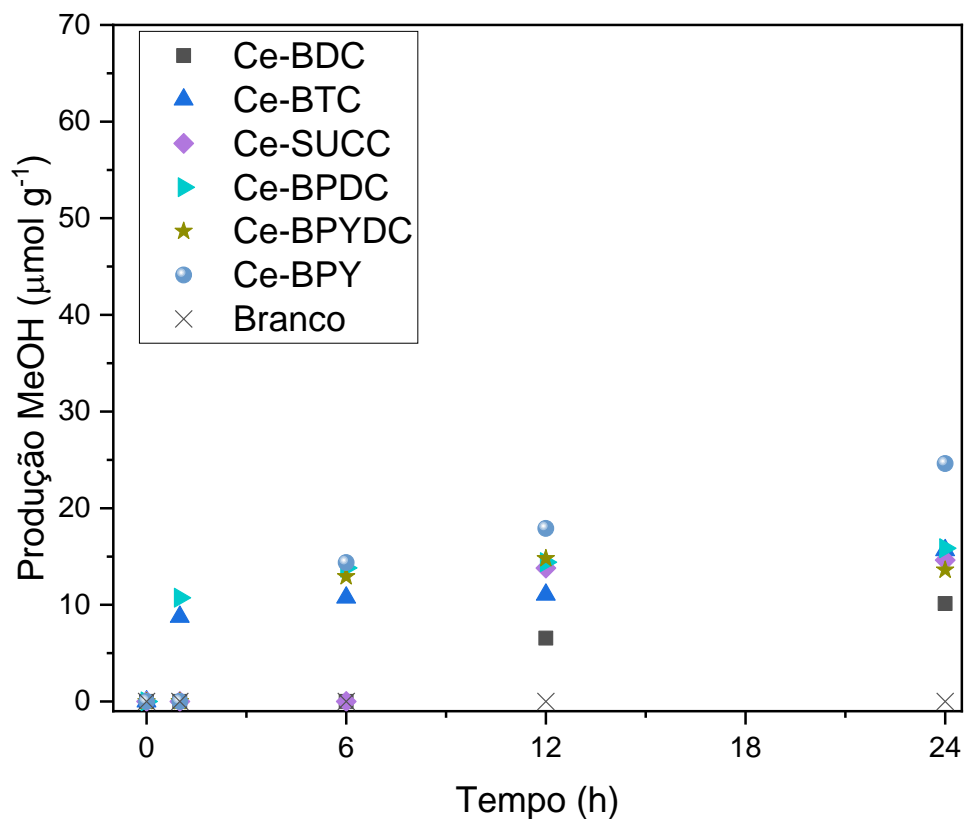


Figura 32. Produção de metanol ($\mu\text{mol MeOH } g_{cat}^{-1}$) da reação de hidrogenação de CO_2 sem luz.

Quando os resultados das Figuras 31 e 32 são comparados, nota-se que na ausência da luz os catalisadores não são ativados, e conversão para metanol diminui cerca de 40%. Após 24 horas de reação (na ausência de radiação UV), a formação de metanol apresentou a seguinte ordem: $\text{Ce-BDC} < \text{Ce-BPYDC} < \text{Ce-SUCC} < \text{Ce-BTC} \cong \text{Ce-BPDC} < \text{Ce-BPY}$.

Tabela 6. Reatividade dos catalisadores Ce-MOFs na hidrogenação de CO₂ a metanol.

Catalisador	Reatividade ^a	
	Com luz	Sem luz
Ce-SUCC	57,43	14,63
Ce-BDC	34,57	10,12
Ce-BTC	32,23	15,66
Ce-BPY	30,51	24,62
Ce-BPDC	34,08	15,86
Ce-BPYDC	16,98	13,59

^a Reatividade calculada como μmol de metanol produzido por grama de catalisador usado- ($\mu\text{mol MeOH} \cdot g_{cat}^{-1}$). Condições reacionais: P=80 bar, T=80°C, H₂:CO₂= 3:1, t= 24h.

O efeito da luz não é significativo para a reatividade dos materiais Ce-BPY e Ce-BPYDC, como se observa nos resultados na Tabela 6. Já os materiais que adsorvem próximo do UV, mostraram uma redução considerável na formação de metanol em ausência de uma fonte de radiação.

Na Figura 31 observa-se que em 6 horas os materiais mostraram uma reatividade muito próxima entre si. Por tanto, visando otimizar os tempos de reação foi calculado o rendimento da reação em 6 e 24 horas, como se mostra nas Figuras 33 e 34. Pode-se constatar que em 6 horas todos os materiais foram mais eficientes, pois houve formação de metanol num tempo menor. Porém, sua atividade catalítica depende da fonte de radiação, excluindo o Ce-BPYDC. Já em ausência de luz, a formação de metanol é observada somente em 24 horas de reação (Tabela 7).

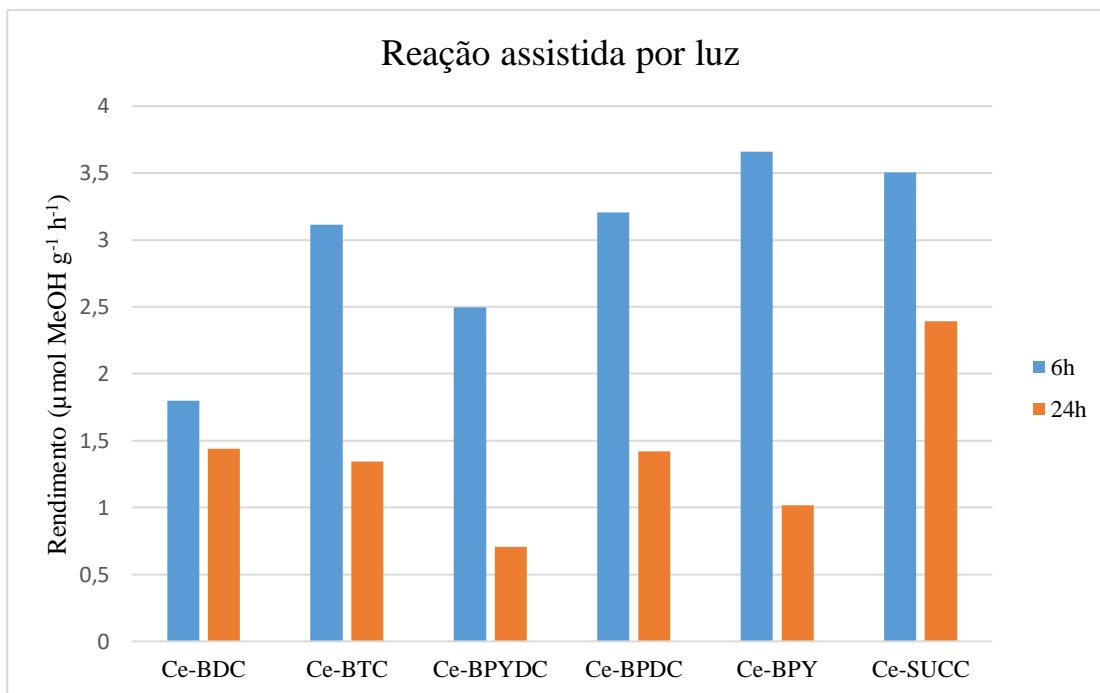


Figura 33. Rendimento da reação ($\mu\text{mol MeOH } g_{cat}^{-1} h^{-1}$) em diferentes tempos de reação.

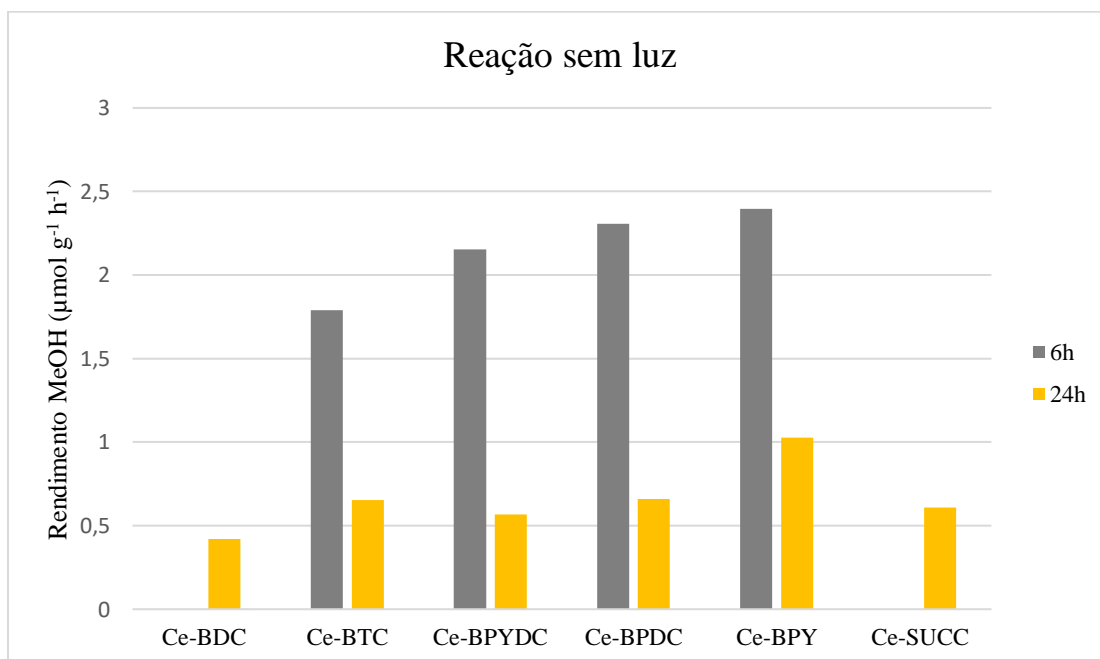


Figura 34. Rendimento da reação ($\mu\text{mol MeOH } g_{cat}^{-1} h^{-1}$) em diferentes tempos de reação.

Tabela 7. Reatividade dos catalisadores Ce-MOFs em 6h de reação.

Catalisador	Reatividade ^a	
	Com luz	Sem luz
Ce-SUCC	3,50	-
Ce-BDC	1,80	-
Ce-BTC	3,11	1,79
Ce-BPY	3,66	2,39
Ce-BPDC	3,20	2,30
Ce-BPYDC	2,49	2,15

^a Reatividade calculada como μmol de metanol produzido por grama de catalisador por hora ($\mu\text{mol MeOH } g_{cat}^{-1} h^{-1}$). Condições reacionais: P=80 bar, T=80°C, H₂:CO₂= 3:1, t= 6h.

Após 24 horas de reação uma fração da fase gasosa foi coletada, para avaliar a formação de produtos como CO e CH₄, porém não houve a formação desses gases. Por tanto, a seletividade foi calculada em função dos produtos líquidos. Ao observar-se os valores da Tabela 8, os catalisadores apresentaram uma atividade maior sob radiação UV, no entanto em ausência de luz são relativamente mais seletivos para formação de metanol.

Tabela 8. Reatividade e seletividade dos catalisadores Ce-MOFs em 24h de reação.

Catalisador	Luz				Sem luz			
	Produção ^a		Seletividade ^b		Produção ^a		Seletividade ^b	
	MeOH	EtOH	MeOH	EtOH	MeOH	EtOH	MeOH	EtOH
Ce-SUCC	57,43	9,87	85,33	14,67	14,63	0	100	-
Ce-BDC	34,57	7,11	82,95	17,05	10,12	0	100	-
Ce-BTC	32,23	11,95	72,95	27,05	15,66	0,67	95,92	4,08
Ce-BPY	30,51	21,07	68,48	31,52	24,62	9,34	72,51	27,49
Ce-BPDC	34,08	2,53	93,08	6,91	15,86	0,34	97,89	2,11
Ce-BPYDC	16,98	18,71	47,58	52,42	13,59	10,61	72,62	27,38

^a Reatividade calculada como μmol de produto por grama de catalisador ($\mu\text{mol} \cdot g_{cat}^{-1}$). ^b Seletividade calculada como $(\mu\text{mol produto} / \mu\text{mol total}) \cdot 100$. Condições reacionais: P=80 bar, T=80°C, H₂:CO₂= 3:1, t= 24h.

Comparando-se a atividade catalítica das MOFs em reações de fotoredução de CO₂ reportados na literatura (Tabela 9), resulta evidente que os materiais sintetizados foram mais

ativos para formação de metanol. Sendo que, a conversão de CO₂ com MOFs puras são raramente relatadas, geralmente são funcionalizadas com fotocatalisadores já conhecidos (TiO₂) ou com outros metais. Além disso, as condições principalmente usadas são reações em solução (H₂O, MeCN), a pressão ambiente e luz visível.

Tabela 9. Reatividade de catalisadores tipo MOFs na fotoredução de CO₂.

Entrada	Catalizador	Produto	Formação do produto	Condições de reação	Fonte de radiação	Referência
1	NH ₂ -MIL-125(Ti)	HCOO ⁻	8,14 μmol	CO ₂ /MeCN/ TEOA, t=10h	Lâmpada Xe 500W (420- 800nm) – vis	(Fu <i>et al.</i> , 2012)
2	2-TiMOF	CO	4,24 μmol g ⁻¹ h ⁻¹	CO ₂ /H ₂ (1,5 v/v), P=1,15 bar, T=amb, t=6h	Lâmpada Xe 150W (λ > 325 nm) – Uv-vis	(Crake <i>et al.</i> , 2017)
	NH ₂ -UiO-66		1,5 μmol g ⁻¹ h ⁻¹			
3	CZS@UN20	CH ₃ OH	6,8 μmol g ⁻¹ h ⁻¹	CO ₂ / NaOH/Na ₂ S/ Na ₂ SO ₃ , T= amb, t=5h	Lâmpada Xe 300W (λ >420 nm) –vis	(Su <i>et al.</i> 2017)
	UiO-66- NH ₂		0			
4	Au@Pd@MOF- 74	CO	12,31 μmol g ⁻¹	CO ₂ /H ₂ O, t=5h	Lâmpada Xe 500W–vis	(Han <i>et al.</i> 2019)
	MOF-74		7,42 μmol g ⁻¹			
5	RGO- NH ₂ -MIL- 125	CH ₃ OH	47,2 mmol g ⁻¹	CO ₂ / MeCN/H ₂ O/TEOA , T= amb, t=24h	Lâmpada LED 20W– vis	(Olowoyo <i>et al.</i> 2020)
6	Cu ₂ O@Cu ₃ (BTC) 2	CH ₄	0,73 μmol	CO ₂ /H ₂ O, P= 101KPa, T=297K, t=8h	Lâmpada Xe 500W (λ >400 nm) –vis	(Wu <i>et al.</i> 2021)
7	MOF-Ce-SUCC	CH ₃ OH	57,43 μmol g ⁻¹	CO ₂ /H ₂ (1:3), P=80 bar, T=80°C, t=24h	Lâmpada vapor Hg 125W– UV	Este trabalho

5. Conclusões

Em conclusão, utilizando o método solvotermal foram sintetizadas MOFs a base de cério (III) com ligantes bi e tridentados. Os resultados de FT-IR mostraram a redução na intensidade da banda C=O nos espectros dos polímeros, enquanto as bandas COO⁻ foram mais intensas sugerindo a coordenação dos ligantes na estrutura das MOFs.

Picos de difração observados em $2\theta = 16,5^\circ$, $28,9^\circ$ e $33,5^\circ$ foram atribuídos à formação de impurezas (formato de cério), que gera agregados e por tanto diminuem a área específica superficial dos sólidos. Enquanto, sua estabilidade térmica não foi afetada, e mostrou-se similar a materiais desse tipo já reportados na literatura.

O cálculo da energia de band gap dos materiais mostrou que eles adsorvem em radiação na região do ultravioleta. A estrutura dos ligantes determinou a atividade catalítica dos materiais na reação de hidrogenação de CO₂, mostrando que ligantes com maior deslocamento eletrônico não eram ativados sob radiação UV. Sendo assim, o catalizador com melhor produção de metanol foi o Ce-SUCC com $57,43 \mu\text{mol MeOH } g_{cat}^{-1}$ e 85,33% de seletividade.

De modo geral, as Ce-MOFs sintetizadas demonstraram ser catalisadores úteis na reação de hidrogenação de CO₂, visando a obtenção de produtos de maior valor agregado como o metanol, e assim contribuir com a redução desse gás.

6. Perspectivas de trabalhos futuros

A estrutura cristalina dos materiais não foi elucidada no trabalho, seria interessante identificar sua estrutura por difração de raio X de monocristal, para entender se tem influência na reação fotocatalítica. Por meio da técnica de adsorção-dessorção de CO₂ pode-se determinar a área superficial dos sólidos, além de avaliar sua capacidade de adsorver CO₂ na superfície, isto poderia auxiliar na determinação do mecanismo de hidrogenação do CO₂ a metanol.

Outro aspecto importante, é a utilização de luz visível na reação, pois constitui a maior parte da luz solar, através da funcionalizar dos ligantes com grupos amino (-NH₂), pode-se diminuir a energia de *band gap* dos materiais e serem testados sob este tipo de radiação.

7. Referências bibliográficas

- Abanades, J. C., Rubin, E. S., Mazzotti, M., Herzog H. J. (2017). On the climate change mitigation potential of CO₂ conversion to fuels. *Energy & Environmental Science*, *10*, 2491-2499.
- Albo, J., Alvarez-Guerra, M., Castaño, P., Irabien, A. (2015). Towards the electrochemical conversion of carbon dioxide into methanol. *Green Chemistry*, *17*, 2304-2324.
- Albo, J., Qadir, M., Samperi, M., Fernandes, J., de Pedro, I., Dupont, J. (2021). Use of an optofluidic microreactor and Cu nanoparticles synthesized in ionic liquid and embedded in TiO₂ for an efficient photoreduction of CO₂ to metanol. *Chemical Engineering Journal*, *404*:126643.
- Almási, M., Zelenáka, V., Opanasenko, M., Císarová, I. (2014). Ce(III) and Lu(III) metal–organic frameworks with Lewis acid metal sites: Preparation, sorption properties and catalytic activity in Knoevenagel condensation. *Catalysis Today*, *243*, 184-194.
- Ayhan, O., Malaestean, I. L., Ellern, A., van Leusen, J., Baca, S. G., Kögerler, P. (2014). Assembly of Cerium(III) 2,2'-Bipyridine-5,5'-dicarboxylate-based Metal–Organic Frameworks by Solvent Tuning. *Crystal Growth & Design*, *14*(7), 3541–3548.
- Bafaqueer, A., Tahir, M., Amin, N. A. S.(2018). Synthesis of hierarchical ZnV₂O₆ nanosheets with enhanced activity and stability for visible light driven CO₂ reduction to solar fuels. *Applied Surface Science*, *435*, 953-962.
- Barthelet, K., Marrot, J., Riou, D., Férey, G. (2002). A Breathing Hybrid Organic–Inorganic Solid with Very Large Pores and High Magnetic Characteristics. *Angewandte Chemie International Edition*, *41*(2), 281-284.
- Batten, S. R., Champness, N. R., Chen, X.-M., Garcia-Martinez, J., Kitagawa, S., Öhrström, L., O’Keeffe, M., Suh, M. P., Reedijk, J. (2013). Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure and Applied Chemistry*, *85*(8), 1715–1724.

- Binnemans, K. (2009). Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials. *Chemical Reviews*, *109*(9), 4283–4374.
- Biswas, S., Zhang, J., Li, Z., Liu, Y.-Y., Grzywa, M., Sun, L., Volkmer, D., Van Der Voort, P. (2013). Enhanced selectivity of CO₂ over CH₄ in sulphonate-, carboxylate- and iodo-functionalized UiO-66 frameworks. *Dalton Transactions*, *42*(13), 4730-4737.
- Borovkov, V. (2015). Book review of “Lanthanide metal-organic frameworks.” *Frontiers in Chemistry*, (Vol 3:50). Berlin: Springer-Verlag. doi:10.3389/fchem.2015.00050
- Bruhn, T., Naims, H., Olfe-Kräutlein, B. (2016). Separating the debate on CO₂ utilisation from carbon capture and storage. *Environmental Science & Policy*, *60*, 38–43.
- Cavka, J. H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S., Lillerud, K. P. (2008). A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. *Journal of the American Chemical Society*, *130*(42), 13850–13851.
- Chui, S. S. (1999). A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu₃(TMA)2(H₂O)₃] n. *Science*, *283*(5405), 1148–1150.
- Crake, A., Christoforidis, K. C., Kafizas, A., Zafeiratos, S., Petit, C. (2017). CO₂ capture and photocatalytic reduction using bifunctional TiO₂/MOF nanocomposites under UV–vis irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, *210*, 131–140.
- Dalapati, R., Sakthivel, B., Dhakshinamoorthy, A., Buragohain, A., Bhunia, A., Janiak, C., Biswas, S. (2016). A highly stable dimethyl-functionalized Ce(IV)-based UiO-66 metal–organic framework material for gas sorption and redox catalysis. *CrystEngComm*, *18*(40), 7855-7864.
- Dalapati, R., Sakthivel, B., Ghosal, M., Dhakshinamoorthy, A., Biswas, S. (2017). A cerium-based metal–organic framework having inherent oxidase-like activity applicable for colorimetric sensing of biothiols and aerobic oxidation of thiols. *CrystEngComm*, *19*, 5915-5925.

- Daza, Y. A., and J. N. Kuhn. (2016). CO₂ conversion by reverse water gas shift catalysis: comparison of catalysts, mechanisms and their consequences for CO₂ conversion to liquid fuels. *RSC Advances*, 6, 49675–49691.
- Dey, C., Kundu, T., Bishnu, P., Mallick, A. and Banerjee, R. (2014). Crystalline Meta-Organic Frameworks (MOFs): Synthesis, Structure and Function. *Acta Crystallographica. Section B, Structural Science*, 70 (Pt 1), 3-10.
- Farha, O. K., Eryazici, I., Jeong, N. C., Hauser, B. G., Wilmer, C. E., Sarjeant, A. A., Snurr, R. Q., Nguyen, S. T., Yazaydin, A. O., Hupp, J. T. (2012). Metal–Organic Framework Materials with Ultrahigh Surface Areas: Is the Sky the Limit?. *Journal of the American Chemical Society*, 134(36), 15016–15021.
- Fordham, S., Wang, X., Bosch, M., Zhou, H.-C. (2014). Lanthanide Metal–Organic Frameworks: Syntheses, Properties, and Potential Applications. *Lanthanide Metal–Organic Frameworks. Structure and Bonding*, (vol 163, pp. 1-27). Berlin: Springer. doi: 10.1007/430_2014_162
- Fu, Y., Sun, D., Chen, Y., Huang, R., Ding, Z., Fu, X., & Li, Z. (2012). An Amine-Functionalized Titanium Metal–Organic Framework Photocatalyst with Visible-Light-Induced Activity for CO₂ Reduction. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(14), 3364–3367.
- Gu, J., Chen, H., Ren, Y., Gu, Z., Li, G., Xu, W., Yang, X., Wen, J., Wu, J., Jin, H. (2022). A Novel Cerium(IV)-Based Metal–Organic Framework for CO₂ Chemical Fixation and Photocatalytic Overall Water Splitting. *ChemSusChem*, 15, e202102368.
- Han, Y., Xu, H., Su, Y., Xu, Z., Wang, K., Wang, W. (2019). Noble metal (Pt, Au@Pd) nanoparticles supported on metal organic framework (MOF-74) nanoshuttles as high-selectivity CO₂ conversion catalysts. *Journal of Catalysis*, 370, 70–78.
- He, J., Pei, C., Yang, Y., Lai, B., Sun, Y., Yang, L. (2021). The structural design and valence state control of cerium-based metal–organic frameworks for their highly efficient phosphate removal. *Journal of Cleaner Production*, 321: 128778.

- He, X., Zhang, C. (2019). Recent advances in structure design for enhancing photocatalysis. *Journal of Materials Science*, 54, 8831–8851.
- Hu, Z., Wang, Y., Zhao, D. (2021). The chemistry and applications of hafnium and cerium(iv) metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 50, 4629–4683.
- Huš, M., Dasireddy, V., Štefančič, N., Likozar, L. (2017). Mechanism, kinetics and thermodynamics of carbon dioxide hydrogenation to methanol on Cu/ZnAl₂O₄ spinel-type heterogeneous catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 207, 267–278.
- Jacobsen, J., Ienco, A., D’Amato, R., Costantino, F., Stock, N. (2020). The chemistry of Ce-based metal–organic frameworks. *Dalton Transactions*, 49, 16551–16586.
- Jacobsen, J., Wegner, L., Reinsch, H., Stock, N. (2020). Ce-MIL-140: expanding the synthesis routes for cerium(iv) metal–organic frameworks. *Dalton Transactions*, 49, 11396–11402.
- Karelovic, A., Ruiz, P. (2015) The role of copper particle size in low pressure methanol synthesis via CO₂ hydrogenation over Cu/ZnO catalysts. *Catalysis Science and Technology*, 5(2), 869–881.
- Katz, M. J., Brown, Z. J., Colon, Y. J., Siu, P. W., Scheidt, K. A., Snurr, R. Q., Hupp, J. T., Farha, O. K. (2013) A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives. *Chemical Communications*, 49, 9449–9451.
- Kirchon, A., Day, G. S., Fang, Y., Banerjee, S., Ozdemir, O. K., Zhou, H.-C. (2018). Suspension Processing of Microporous Metal-Organic Frameworks: A Scalable Route to High-Quality Adsorbents. *iScience*, 5, 30–37.
- Kiviyiro, P., H. Arminen. (2014). Carbon dioxide emissions, energy consumption, economic growth, and foreign direct investment: Causality analysis for Sub-Saharan Africa. *Energy*, 74, 595–606.
- Lammert, M., Wharmby, M. T., Smolders, S., Bueken, B., Lieb, A., Lomachenko, K. A., De Vos, D., Stock, N. (2015). Cerium-based metal organic frameworks with UiO-66

- architecture: synthesis, properties and redox catalytic activity. *Chemical Communications*, 51(63), 12578–12581.
- Li, H., Eddaoudi, M., O' Keeffe, M., Yaghi, O.M. (1999). Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature*, 402, 276–279.
- Li, W., Wang, H.; Jiang, X.; Zhu, J.; Liu, Z.; Guo, X.; Song, C. (2018). A short review of recent advances in CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts. *RSC Advances*, 8, 7651–7669.
- Lin, A., Ibrahim, A., Arab, P., El-Kaderi, H., El-Shall, M. S. (2017) Palladium Nanoparticles Supported on Ce-Metal Organic Framework for Efficient CO Oxidation and Low Temperature CO₂ Capture. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(21), 17961-17968.
- Lin, Z.-J., Lü, J., Hong, M., Cao, R. (2014). Metal-organic frameworks based on flexible ligands (FL-MOFs): structures and applications. *Chem. Soc. Rev.*, 43(16), 5867–5895.
- Martins, M., Hower, T., Freire, R. (2007). CÉRIO: Propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. *Quimica Nova*, 30 (8), 2001-2006.
- McCusker, L., Liebau, F., Engelhardt, G. (2003). Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts: (IUPAC recommendations 2001). *Microporous and Mesoporous Materials*, 58(1), 3-13.
- Meng, H., Han, Y., Zhou, C., Jiang, Q., Shi, X., Zhan, C., Zhang, R. (2020). Conductive Metal-Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Applications. *Small Methods*, 4: 2000396.
- Meshram, A. A., Sontakke, S. M. (2021). Synthesis of highly stable nanoscale MIL-53 MOF and its application for the treatment of complex mixed dye solutions and real-time dye industry effluent. *Separation and Purification Technology*, 274: 119073.

- Nahar, S., Zain, M., Kadhum, A., Hasan, H., Hasan, M. (2017). Advances in Photocatalytic CO₂ Reduction with Water: A Review. *Materials*, 10(6): 629.
- Olajire, A. A. (2013). Valorization of greenhouse carbon dioxide emissions into value-added. *Journal of CO₂ Utilization*, 3-4, 74–92.
- Olowoyo, J. O., Saini, U., Kumar, M., Valdés, H., Singh, H., Omorogie, M. O., Babalola, J. O., Vorontsov, A. V., Kumar, U., Smirniotis, P. G. (2020). Reduced graphene oxide/NH₂-MIL-125(Ti) composite: Selective CO₂ photoreduction to methanol under visible light and computational insights into charge separation. *Journal of CO₂ Utilization*, 42: 101300.
- Payra, S., Roy, S. (2021). From Trash to Treasure: Probing Cycloaddition and Photocatalytic Reduction of CO₂ over Cerium-Based Metal–Organic Frameworks. *The Journal of Physical Chemistry C*, 125(16), 8497–8507.
- Peng, M. M., Ganesh, M., Vinodh, R., Palanichamy, M., Jang, H. T. (2014). Solvent free oxidation of ethylbenzene over Ce-BTC MOF. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(7), 1358-1364.
- Piro, N., Robinson, J., Walsh, P., Schelter, E. (2014). The electrochemical behavior of cerium(III/IV) complexes: Thermodynamics, kinetics and applications in synthesis. *Coordination Chemistry Reviews*, 260, 21-36.
- Porosoff, M., Yanb, B., Chen, J. (2016). Catalytic reduction of CO₂ by H₂ for synthesis of CO, methanol and hydrocarbons: challenges and opportunities. *Energy & Environmental Science*, 9, 62-73.
- Ragon, F., Campo, B., Yang, Q., Martineau, C., Wiersum, A. D., Lago, A., Guillerm, V., Hemsley, C., Eubank, J., Vishnuvarthan, M., Taulelle, F., Horcajada, P., Vimont, A., Llevellyn, P., Daturi, M., Devautour-Vinot, S., Maurin, G., Serre, C., Devic, T., Clet, G. (2015). Acid-functionalized UiO-66(Zr) MOFs and their evolution after intra-framework cross-linking: structural features and sorption properties. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(7), 3294–3309.

- Ramyshree, M.S., Priya, S., Freudenberg, N., Sudhakar, K., Tahir, M. (2021). Metal-organic framework-based photocatalysts for carbon dioxide reduction to methanol: A review on progress and application. *Journal of CO2 Utilization*, 43: 101374.
- Rego, R. S. (2021). Cerium based UiO-66 MOF as a multipollutant adsorbent for universal water purification. *Journal of Hazardous Materials*, 416: 125941.
- Ren, M. Z., Wang, X., Qiu, H. (2022). Catalytic Hydrogenation of CO₂ to Methanol: A Review. *Catalysts*, 12: 403.
- Santos, Patricia F., Luz, Priscilla P. (2020). Synthesis of a Ce-Based MOF-76 with High Yield: A Study of Reaction Parameters Based on a Factorial Design. *Journal of the Brazilian Chemistry Society*, 31(3), 566-573.
- Schoedel, A., Rajeh, S. (2020). Why Design Matters: From Decorated Metal Oxide Clusters to Functional Metal–Organic Frameworks. *Topics in Current Chemistry*, 378(1),19.
- Seoane, B., Castellanos, S., Dikhtiarenko, A., Kapteijn, F., Gascon, J. (2016) Multi-Scale Crystal Engineering of Metal Organic Frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*, 307(Pt 2), 147-187.
- Serre, C., Mellot-Draznieks, C., Surble, S., Audebrand, N., Filinchuk, Y., Férey, G. (2007). Role of Solvent-Host Interactions That Lead to Very Large Swelling of Hybrid Frameworks. *Science*, 315(5820), 1828–1831.
- Serre, C., Millange, F., Thouvenot, C., Noguès, M., Marsolier, G., Louër, D., Férey, G. (2002). Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium (III)-Based Solids: MIL-53 or CrIII(OH)·{O₂C–C₆H₄–CO₂}·{HO₂C–C₆H₄–CO₂H}_x·H₂O_y. *Journal of the American Chemical Society*, 124(45), 13519–13526.
- Sharmin, E., Zafar, F. (2016). Introductory Chapter: Metal Organic Frameworks (MOFs). *Metal-Organic Frameworks*. InTech. doi: 10.5772/64797.
- Soni, S., Bajpai, P., Arora, C. (2018). A review on metal-organic framework: synthesis, properties and application. *Characterization and Application of Nanomaterials*, 2(2), 87-106.

- Stawowy, M., Róziwicz, M., Szczepańska, E., Silvestre-Albero, J., Zawadzki, M., Musioł, M., Łużny, R., Kaczmarczyk, J., Trawczyński, J., Lamacz, A. (2019). The Impact of Synthesis Method on the Properties and CO₂ Sorption Capacity of UiO-66(Ce). *Catalysts*, 9(4):309.
- Stock, N., Biswas, S. (2011). Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. *Chemical Reviews*, 112(2), 933–969.
- Su, Y., Zhang, Z., Liu, H., Wang, Y. (2017). Cd_{0.2}Zn_{0.8}S@UiO-66-NH₂ nanocomposites as efficient and stable visible-light-driven photocatalyst for H₂ evolution and CO₂ reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 200, 448–457.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 8, 9-10.
- UNFCCC. The Paris Agreement. (2016). Conference of the Parties. United Nations Framework Convention on Climate Change, 1-60. Recuperado de https://unfccc.int/sites/default/files/resource/parisagreement_publication.pdf
- United, States Environmental Protection Agency. *Climate Change Indicators*. n.d. <https://www.epa.gov/climate-indicators/climate-change-indicators-global-greenhouse-gas-emissions> (accessed Agosto 21, 2019).
- Valverde-González, A., Pintado-Sierra, M., Rasero-Almansa, A., Sánchez, F., Iglesias, M. (2021). Amino-functionalized zirconium and cerium MOFs: Catalysts for visible light induced aerobic oxidation of benzylic alcohols and microwaves assisted N-Alkylation of amines. *Applied Catalysis A: General*, 623: 118287.
- Vermoortele, F., Bueken, B., Le Bars, G., Van de Voorde, B., Vandichel, M., Houthoofd, K., Vimont, A., Daturi, M., Waroquier, M., Speybroeck, V., Kirschhock, C., De Vos, D. E. (2013). Synthesis Modulation as a Tool To Increase the Catalytic Activity of Metal–Organic Frameworks: The Unique Case of UiO-66(Zr). *Journal of the American Chemical Society*, 135(31), 11465–11468.

- Vizuet, J. P., Lewis, A. L., McCandless, G. T., Balkus, K. J. (2019) Synthesis and characterization of a holmium 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylate MOF: Towards the construction of a suitable holmium carrier. *Polyhedron*, 159, 12-17.
- Vogler, A., Kunkely, H. (2006). Excited state properties of lanthanide complexes: Beyond ff states. *Inorganica Chimica Acta*, 359(12), 4130–4138.
- Wang, J., Hao, C., Zhang, Q., Meng, Q., Liu, H. (2022). Research advances on photo-assisted CO₂ conversion to methanol. *Applied Catalysis A: General*, 643: 118734.
- Wang, T., Cheung, T. F., Li, Y. S., Yu, X. M., Blake, D. R. (2002). Emission characteristics of CO, NO_x, SO₂ and indications of biomass burning observed at a rural site in eastern China. *Journal of Geophysical Research*, 107(D12), ACH 9-10.
- Wang, Y., Cao, L., Libretto, N. J., Li, X., Li, C., Wan, Y., He, C., Lee, J., Gregg, J., Zong, H., Su, D., Miller, J., Mueller, T., Wang, C. (2019). Ensemble Effect in Bimetallic Electrocatalysts for CO₂ Reduction. *Journal of the American Chemical Society*, 141(42), 16635–16642.
- Wang, Z., Cohen, S. M. (2009). Postsynthetic modification of metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 38(5), 1315-1329.
- Winarta, J., Shan, B., McIntyre, S. M., Ye, L., Wang, C., Liu, J., Mu, B. (2019). A Decade of UiO-66 Research: A Historic Review of Dynamic Structure, Synthesis Mechanisms, and Characterization Techniques of An Archetypal MOF. *Crystal Growth & Design*, 20(2), 1347-1362.
- Wood, D. L., Tauc, J. (1972). Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. *Physical Review B*, 5 (8), 3144–3151.
- Wu, H., Kong, X. Y., Wen, X., Chai, S., Lovell, E. C., Tang, J., Ng, Y. H. (2021). Metal–Organic Framework Decorated Cuprous Oxide Nanowires for Long-lived Charges Applied in Selective Photocatalytic CO₂ Reduction to CH₄. *Angewandte Chemie International Edition*, 60(15), 8455–8459.
- Wu, X.-P., Gagliardi, L., Truhlar, D. G. (2018). Cerium Metal–Organic Framework for Photocatalysis. *Journal of the American Chemical Society*, 140(25), 7904–7912.

- Wu, Z., Wang, M., Zhou, L., Yin, Z., Tan, J., Zhang, J., Chen, Q. (2014) Framework-solvent interactional mechanism and effect of NMP/DMF on solvothermal synthesis of [Zn₄O(BDC)₃]₈. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 24(11), 3722–3731.
- Xu, L., Xiu, Y., Liu, F., Liang, Y., Wang, S. (2020). Research Progress in Conversion of CO₂ to Valuable Fuels. *Molecules*, 25: 3653.
- Yaghi, O. M., Li, G., Li, H. (1995). Selective binding and removal of guests in a microporous metal–organic framework. *Nature*, 378, 703–706.
- Yang, D., Gates, B. (2019) Catalysis by Metal Organic Frameworks: Perspective and Suggestions for Future Research. *ACS Catalysis*, 9(3), 1779–1798.
- Yang, H., Ji, L., Zhang, Z., Xu, B., Liu, Z., Zhang, Q.; Cao, Y.; Nan, Z.; Zhang, M., Ohno, T. (2022). Novel cerium-based MOFs photocatalyst for photocarrier collaborative performance under visible light. *Journal of Catalysis*, 405, 74–83.
- Yang, Q., Wiersum, A. D., Llewellyn, P. L., Guillerm, V., Serre, C., Maurin, G. (2011). Functionalizing porous zirconium terephthalate UiO-66(Zr) for natural gas upgrading: a computational exploration. *Chemical Communications*, 47(34), 9603–9605.
- Yao, J., L. Dan, y H. Wang. (2013) The Application of Metal-Organic Frameworks to CO₂ Capture. *Eco- and Renewable Energy Materials*. (pp.233-257). Berlin: Springer. doi: 10.1007/978-3-642-33497-9_8
- Zhang, T., Chen, H., Liu, S., Lv, H., Zhang, X., Li, Q. (2021). Highly Robust {Ln₄}-Organic Frameworks (Ln = Ho, Yb) for Excellent Catalytic Performance on Cycloaddition Reaction of Epoxides with CO₂ and Knoevenagel Condensation. *ACS Catalysis*, 11(24), 14916–14925.

Súmula curricular

Dados pessoais

Nome: Astrid Carolina Perez Cabrera

Nacionalidade: Colombiana

Data de Nascimento: 09/02/1995

E-mail: astridperez@iq.usp.br

Formação acadêmica

Bacharelado em Química -Universidad del Atlántico, Colômbia

Experiencia profissional

- Agosto 2021- Dezembro 2021: Estágio supervisionado em docência- Escola de Ciências e Humanidades USP
- Fevereiro 2021-Julho 2021: Estágio supervisionado em docência- Instituto de Química USP
- Agosto 2019- Julho 2021: Bolsista de Mestrado, Agência CNPq
- Setembro 2018- Março 2019: Analista de laboratório- Laboratório Ortiz Martinez, Colômbia
- Abril 2017- Outubro 2017: Estágio de auxiliar de laboratório- Drummond, Colômbia