



Universidade de São Paulo  
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto  
Departamento de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

**REDUÇÃO DE FULIGEM POR CERIA OBTIDA NA DECOMPOSIÇÃO  
TÉRMICA DE POLÍMEROS INORGÂNICOS**

Viviane de Carvalho Gomes

Dissertação apresentada  
à Faculdade de Filosofia  
Ciências e Letras de Ribeirão  
Preto da Universidade de São  
Paulo, como parte das  
exigências para obtenção do  
título de mestre em ciências,  
Área: Química.

**Ribeirão Preto – SP**

**2022**



Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**REDUÇÃO DE FULIGEM POR CERIA OBTIDA NA DECOMPOSIÇÃO  
TÉRMICA DE POLÍMEROS INORGÂNICOS**

Viviane de Carvalho Gomes

Orientador: Osvaldo Antonio Serra

**Ribeirão Preto – SP**

**2022**

## Ficha Catalográfica

Gomes, Viviane de Carvalho

Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos. Ribeirão Preto, 2022.

105 p. : il. ; 30 cm.

Dissertação de Mestrado, apresentada à Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP. Área de concentração: Química.

Orientador: Serra, Osvaldo Antonio.

1. Terras Raras. 2. Cério. 3. MOFs 4. catálise. 5. céria.

**Folha de Aprovação**

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

Viviane de Carvalho Gomes

“Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos”

**Aprovado em:** 11 de janeiro de 2023.

Prof. Dr. Osvaldo Antonio Serra

Instituição: Universidade de São Paulo/FFCLRP

Assinatura:

Prof. Dr. Juliana Fonseca de Lima

Instituição: Universidade do Estado do Rio de Janeiro/UERJ

Assinatura:

Prof. Dr. Fátima Maria Zanon Zotin

Instituição: Universidade do Estado do Rio de Janeiro/UERJ

Assinatura:

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

*Ouvir estrelas*

*mergulhar os ossos  
na tinta fresca do Universo  
apanhar com a boca o voo  
dos peixes e pássaros  
arrancar da terra as palavras  
e guardá-las em algum lugar  
obscuro  
da casa  
pegar das estrelas  
seu grito de pavor e luz.*

*Roseana Murray*

*“There's a new revolution, a loud evolution that I saw  
born of confusion and quiet collusion of which mostly I've known  
a modern-day woman with a weak constitution, because I've got  
monsters still under my bed that I could never fight off  
(...)”*

*Elizabeth W. Grant*

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de  
polímeros inorgânicos*

*Dedico todas as etapas deste trabalho primeiramente à Deus*

*À dona Inês ofereço as horas aqui empregadas.  
Foram momentos em que abdiquei da sua presença,  
Uma troca necessária para completar esta jornada  
Porque já sabemos que sem sacrifício não há recompensa.*

*Ao meu irmão ofereço os momentos de leitura e escrita.  
Precisei observar e transcrever silenciosamente.  
Neste processo entendi um de seus exemplos que aprendi na vida:  
O silêncio também é um caminho eficiente.*

*Ao meu pai ofereço as horas no laboratório.  
Sempre admirei sua força e empenho  
E desejo seguir este exemplo notório.  
E finalmente nestas dedicatórias me contenho!*

## **Agradecimentos**

Em primeiro lugar agradeço a Deus pela vida e saúde para completar mais uma etapa.

Ao Professor Osvaldo Antonio Serra pela oportunidade em seu laboratório, pelas valiosas orientações e por toda paciência comigo durante este percurso.

À toda minha família, em especial: À minha mãe Inês por todo amor, sábios conselhos e por ouvir todos os meus desabafos. Ao meu irmão Vinícius pelo apoio incondicional e por sempre enxergar o melhor em mim. Ao meu pai José por me mostrar que todo trabalho bem-feito tem seu reconhecimento. À minha irmã Sabrina por seu olhar otimista, carinho e companheirismo.

Aos técnicos do Departamento de Química: Ao Cláudio pelas análises termogravimétricas e por todo suporte ao longo deste período; ao Rodrigo pelas microscopias realizadas e por toda sua cordialidade; ao Lourivaldo pela realização de várias difratometrias.

À professora Yassuko pela disponibilização de seu laboratório durante esta pesquisa. Ao professor Marcelo pelo auxílio nas espectroscopias Raman.

À Professora Juliana Fonseca de Lima da UFRJ pelos refinamentos de Rietveld realizados e por toda sua prontidão em ajudar. Ao Professor Richard I. Walton da Universidade de Warwick (Inglaterra) pelos termodifratogramas e pelas análises de adsorção de nitrogênio

À pós-doutoranda Ayla R. Serra (USP, UFPE e UFSCar) pelo auxílio e direcionamento em todas as etapas deste processo. Meu muito obrigada pela sua inestimável cooperação na formação deste trabalho.

Aos meus colegas do Laboratório de Terras Raras durante este período: Dayo, Thiago, Gabriel, Mayrla, Marrary e Andrea. A ótima convivência com vocês foi capaz de tornar este processo mais sereno e agradável. Agradeço-lhes por toda ajuda.

Aos meus amigos do departamento: Israel e Jeferson, muito obrigada pelos anos de amizade e por me mostrarem que apesar dos desafios diários da vida acadêmica, sempre há espaço para um café e uma boa conversa.

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*



Às minhas amigas Amanda, Thauany, Nayara, Carolina e Mariane. Muito obrigada por me apoiarem nesta etapa e compreenderem que as vezes a distância ou a ausência são apenas um obstáculo momentâneo que não são capazes de resumir o vínculo de anos.

Ao Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto pela oportunidade e infraestrutura fornecida.

**SUMÁRIO**

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	10
2.1. Objetivos gerais.....	10
2.2. Objetivos específicos.....	10
3. PARTE EXPERIMENTAL .....	12
3.1. Reagentes e equipamentos.....	12
3.1.1. Reagentes.....	12
3.1.2. Equipamentos .....	12
3.2. Sínteses .....	13
3.2.1. Síntese da Ce-BTC-1-pd (precipitação direta): .....	13
3.2.2. Síntese da Ce-BTC-2-pd (precipitação direta): .....	13
3.2.3. Síntese da Ce-BTC-3-pd (precipitação direta): .....	13
3.2.4. Síntese de Ce-BTC-1-s (solvotermal): .....	14
3.2.5. Síntese de Ce-BTC-2-s (solvotermal): .....	14
3.2.6. Síntese de HoxCey-BTC-pd, TbxCey-BTC-pd e PrxCey-BTC-pd (precipitação direta): .....	14
3.2.7. Síntese de HoxCey-BTC-s, TbxCey-BTC-s e PrxCey-BTC-s (solvotermal): .....	15
3.2.8. Impregnação de Ce-BTC em substrato de cordierita .....	15
3.2.9. Decomposição térmica dos MOFs.....	16
3.2.10. Decomposição térmica em atmosfera oxidante .....	16
3.2.11. Decomposição térmica em atmosfera inerte.....	17
3.2.12. Análise catalítica.....	17
3.2.13. Testes de reutilização do catalisador .....	18
3.3. Técnicas de caracterização.....	19
3.3.1. Espectrometria vibracional na região do infravermelho -FTIR .....	19
3.3.2. Análise termogravimétrica – TGA e Análise térmica diferencial - DTA.....	19
3.3.3. Difração de Raio X pelo método de pó - DRX.....	20
3.3.4. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio X (XPS).....	21
3.3.5. Microscopia eletrônica de varredura – MEV.....	21
3.3.6. Espectroscopia por dispersão de energia – EDS .....	22
3.3.7. Espectroscopia de reflectância difusa – DRS.....	22
3.3.8. Adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> .....	22
3.3.9. Espectroscopia Raman .....	23
3.3.10. Temperatura Programada de Redução -TPR.....	23

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de  
polímeros inorgânicos*

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	24
4.1. Espectroscopia na região do infravermelho .....	24
4.2. Espectroscopia Raman .....	26
4.3. Análise térmica (TGA/DSC).....	28
4.4. Difração de Raio X pelo método de pó - DRX.....	31
4.5. Microscopia eletrônica de varredura – MEV.....	37
4.6. Espectrometria de dispersão de energia – EDS .....	39
4.7. Isotermas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> .....	40
4.8. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raio X - XPS.....	43
4.9. Análise de capacidade catalítica.....	45
4.10. Temperatura Programada de Redução -TPR.....	58
5. CONCLUSÃO.....	62
6. APÊNDICE .....	74



## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

- BET- Brunauer-Emmett-Teller
- BJH- Barret-Joyner-Halenda
- BTC- Ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico desprotonado
- Ce-BTC- MOF-76 a base de cério
- Ce-MOF- MOF a base de cério
- CeO<sub>2</sub>- Céria/ Óxido de cério IV
- Cetesb- Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
- CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente
- DMF- N,N-dimetilformamida
- DPF- Diesel Particulate Filter
- DRX- Difração de Raios-X
- DSC- Calorimetria exploratória diferencial
- DTA- Análise Térmica Diferencial
- EDS- Espectroscopia por dispersão de energia
- EPIC- Instituto de Políticas de Energia da Universidade de Chigago
- FCC- Cúbica de Face Centrada
- H<sub>3</sub>BTC- Ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico
- HFC- Hidrofluorocarbonetos
- Ln- Lantanídeos
- MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura
- MOF- metal-Organic Frameworks
- MOF-76- Metal-Organica Frameworks-76
- MP- Material Particulado
- PCVC- Poluentes Climáticos de Vida Curta
- pd- Síntese por Precipitação Direta
- PM<sub>2,5</sub> – Particulate Matter 2,5µm

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

s- Síntese Solvotermal

TCD- Detector de Condutividade Térmica

TGA- Análise Termogravimétrica

TPR- Temperatura Programada de Redução

TR- Terras Raras

## **LISTA DE SÍMBOLOS**

$D_{hkl}$  – Diâmetro do cristal

$k$  – Constante de forma das partículas

$\lambda$  – Comprimento de onda

$\Theta$  - Ângulo de difração da onda

$\beta$  – Largura à meia altura do pico

$\nu$  – Estiramento

$a$  – Parâmetro de rede

$S_{BET}$  – Área superficial BET

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Substratos cerâmicos de cordierita produzidos pela Umicore® (Brasil) e amostras cortadas para uso em nossos experimentos.

Figura 1.2. Principais aplicações comerciais das Terras Raras, segundo a classificação por (a) volume utilizado e (b) valor agregado(1).

Figura 4.1. Espectros de transmitância na região do infravermelho das MOFs Ce-BTC-1, Ce-BTC-2 e Ce-BTC-3.

Figura 4.2. Espectro de transmitância na região do infravermelho do ligante H<sub>3</sub>BTC.

Figura 4.3. Espectros de transmitância na região do infravermelho dos MOFs HoCe-BTC-5%-s, HoCe-BTC-5%-pd, HoCe-BTC-10%-s e HoCe-BTC-10%-pd.

Figura 4.4. Espectro Raman CeO<sub>2</sub>-1-pd-300°C, CeO<sub>2</sub>-1-pd-400°C, CeO<sub>2</sub>-1-pd-700°C e CeO<sub>2</sub>-1-pd-900°C a) Banda F<sub>2g</sub> em destaque em 463cm<sup>-1</sup>, b) Bandas em 1350 e 1620cm<sup>-1</sup>

Figura 4.5. Análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica calorimétrica (DSC) da Ce-BTC-1-pd.

Figura 4.6. Análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica calorimétrica (DSC) da Ce-BTC-2-pd.

Figura 4.7. Análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica calorimétrica (DSC) da Ce-BTC-3-pd.

Figura 4.8. Análises termogravimétrica (TGA) e análises térmica calorimétrica (DSC) dos PrCe-BTC-5%-s, PrCe-BTC-10%-s, PrCe-BTC-5%-pd e PrCe-BTC-10%-pd.

Figura 4.9. DRX das MOFs Ce-MOF-1 (Ce-BTC-1); Ce-MOF-2 (Ce-BTC-2); Ce-MOF-3 (Ce-BTC-3) e La-BTC (MOF-76).

Figura 4.10. DRX dos óxidos termicamente decompostos (300, 400, 500, 700 e 900°C) a partir da Ce-BTC-1-pd em atmosfera oxidante.

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*



Figura 4.11. DRX dos óxidos termicamente decompostos (300, 400, 500, 700 e 900°C) a partir da Ce-BTC-2-pd em atmosfera oxidante.

Figura 4.12. DRX dos óxidos termicamente decompostos (300, 400, 500, 700 e 900°C) a partir da Ce-BTC-3-pd em atmosfera oxidante.

Figura 4.13. Termofratograma de Raio X para a amostra de Ce-BTC-1-pd se transformando-se em CeO<sub>2</sub>.

Figura 4.14. A) DRX dos óxidos HoCeO<sub>2</sub>-5%-pd-300°C, HoCeO<sub>2</sub>-5%-pd-400°C e HoCeO<sub>2</sub>-5%-pd-500°C. B) DRX dos óxidos PrCeO<sub>2</sub>-10%-s-300°C, PrCeO<sub>2</sub>-10%-s-400°C e PrCeO<sub>2</sub>-10%-s-500°C. C) DRX dos óxidos TbCeO<sub>2</sub>-10%-s-300°C, TbCeO<sub>2</sub>-10%-s-400°C e TbCeO<sub>2</sub>-10%-s-500°C. D) Análise termogravimétrica (TGA) dos MOFs HoCe-BTC-5%-pd, PrCe-BTC-10%-s e TbCe-BTC-10%-s.

Figura 4.15. Imagens de MEV dos produtos da rota 1 sobre substrato de cordierita (a) Ce-BTC-1-pd, (b) CeO<sub>2</sub>-1-300-pd, (c) CeO<sub>2</sub>-1-400-pd, (d) CeO<sub>2</sub>-1-pd-500-pd, (e) CeO<sub>2</sub>-1-700-pd, (f) CeO<sub>2</sub>-1-900-pd.

Figura 4.16. EDS mapa elementar obtido de micrografia de MEV de matriz inorgânica de cordierita impregnada com CeO<sub>2</sub>-1-400°C-pd, cujas partículas de cério estão em vermelho, oxigênio em azul, sílica em verde e magnésio em amarelo. Estas imagens foram obtidas à vácuo e voltagem de 20kV, com distância de análise de 15mm.

Figura 4.17. Isoterma obtida a partir de análises de fisissorção de nitrogênio nos óxidos obtidos do Ce-BTC-1-pd.

Figura 4.18. Análise de TGA/DSC da CeO<sub>2</sub>-1-400°C-pd misturada à fuligem do modelo Printex®.

Figura 4.19. Temperaturas de decomposição da fuligem do modelo Printex® com a presença dos catalisadores obtidos a partir das sínteses Ce-BTC-1-pd, Ce-BTC-2-pd e Ce-BTC-3-pd.

Figura 4.20. Temperaturas de decomposição da fuligem do modelo Printex® com a presença dos catalisadores obtidos a partir das sínteses solvotermais Ce-BTC-1-s e Ce-BTC-2-s.

Figura 4.21. Temperaturas de decomposição da fuligem do modelo Printex® com a presença dos catalisadores obtidos a partir das sínteses de  $\text{Ho}_x\text{Ce}_y\text{-BTC}$  através de precipitação direta e solvotermal.

Figura 4.22. Temperaturas de decomposição da fuligem do modelo Printex® com a presença dos catalisadores obtidos a partir das sínteses de  $\text{Pr}_x\text{Ce}_y\text{-BTC}$  através de precipitação direta e solvotermal.

Figura 4.23. Temperaturas de decomposição da fuligem do modelo Printex® com a presença dos catalisadores obtidos a partir das sínteses de  $\text{Tb}_x\text{Ce}_y\text{-BTC}$  através de precipitação direta e solvotermal.

Figura 4.24. Gráfico de comparação entre as temperaturas observadas nos testes de reprodutibilidade das amostras  $\text{CeO}_2\text{-1-500}^\circ\text{C-pd}$ ,  $\text{CeO}_2\text{-2-500}^\circ\text{C-pd}$  e  $\text{CeO}_2\text{-3-500}^\circ\text{C-pd}$ .

Figura 4.25. Análise termogravimétrica do catalisador  $\text{Pr}_{0,05}\text{Ce}_{0,95}\text{O}_2\text{-500}^\circ\text{C-s}$  misturado com fuligem do modelo Printex® em proporção de massa 9:1, respectivamente.

Figura 4.26. Análise termogravimétrica do catalisador  $\text{CeO}_2$  fabricado pela Aldrich, misturado com fuligem do modelo Printex® em proporção de massa 9:1, respectivamente.

Figura 4.27. Gráfico de Temperatura Programada de Redução (TPR) para os óxidos de  $\text{CeO}_2\text{-1-pd-300}^\circ\text{C}$ ,  $\text{CeO}_2\text{-1-pd-400}^\circ\text{C}$ ,  $\text{CeO}_2\text{-1-pd-500}^\circ\text{C}$ ,  $\text{CeO}_2\text{-1-pd-700}^\circ\text{C}$  e  $\text{CeO}_2\text{-1-pd-900}^\circ\text{C}$ .



## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 3.1. Reagentes utilizados.

Tabela 3.2. Relação dos MOFs sintetizados e subprodutos de calcinação.

Tabela 4.1. Parâmetro de rede e tamanho dos cristais dos óxidos obtidos a partir do MOF Ce-BTC-1

Tabela 4.2. Área superficial específica, obtida por análise BET dos óxidos obtidos a partir de decomposição térmica do MOF Ce-BTC-1.

Tabela 4.3. Resultados de XPS das proporções entre  $Ce^{3+}$  e  $Ce^{4+}$  das MOFs e seus respectivos produtos de decomposição térmica.

Tabela 4.4. Temperatura de decomposição da fuligem (Printex®) sob presença dos catalisadores obtidos via decomposição dos MOFs a base de cério.

Tabela 4.5. Resultados dos testes de reprodutibilidade das amostras  $CeO_2$ -1-500°C,  $CeO_2$ -2-500°C e  $CeO_2$ -3-500°C.

Tabela 4.6. Resultados de TPR convertidos em mmol de  $H_2$  adsorvidos por grama de óxido, para os catalisadores  $CeO_2$ -1-pd-300°C,  $CeO_2$ -1-pd-400°C,  $CeO_2$ -1-pd-500°C,  $CeO_2$ -1-pd-700°C e  $CeO_2$ -1-pd-900°C

## Resumo

A poluição por material particulado (MP) tem atraído preocupação por desencadear questões de saúde pública e redução na expectativa de vida mundial. Os grandes centros urbanos e zonas de alto fluxo rodoviário são os locais com as maiores concentrações de MP, já que uma das principais fontes de emissão deste poluente são os veículos. Dentre os automóveis utilizados comercialmente, os de sistema à diesel (Ciclo de Diesel) são os maiores responsáveis pela excessiva emissão de fuligem. Uma alternativa para a amenização da emissão de MP em sistemas à diesel é a utilização de filtros, como o filtro cerâmico de cordierita ( $2\text{MgO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{SiO}_2$ ). Os filtros comerciais retêm a fuligem expelida pelo escapamento, enquanto demais sistemas do veículo realizam a regeneração ativa, através de aumento de temperatura. O processo de regeneração tende a reduzir sua eficiência com o passar do tempo, obstruindo os canais do filtro e implicando na perda do sistema de exaustão ou até mesmo na danificação o motor do veículo. A fuligem se decompõe na ordem de  $600^\circ\text{C}$ , entretanto o escapamento de um automóvel se detém na faixa de  $300$  a  $400^\circ\text{C}$ . Uma alternativa para a solução do problema é a utilização de catalisadores para a redução da temperatura de combustão do MP. As Terras Raras (TR) têm atraído atenção por suas diversas aplicações e indispensável uso em tecnologias sustentáveis. Uma das TRs mais abundantes é o cério, cuja capacidade redox entre  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Ce}^{4+}$  torna-se atrativa à catálise. A ceria ( $\text{CeO}_2$ ) convencional tem área superficial da ordem de  $S_{\text{BET}} 60 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , entretanto uma alternativa para aumentar a área e produzir um catalisador mais eficiente é a produção de óxidos a partir da decomposição térmica de Metal-Organic-Frameworks (MOFs). Neste trabalho foram sintetizados catalisadores de óxidos a base de cério a partir da decomposição térmica do MOF-76. Na síntese do MOF Ce-BTC foram variados diversos parâmetros como: Sínteses solvotermiais, sínteses de precipitação direta, proporção entre metal e ligante, desprotonação do ligante e mistura com outras terras raras. A decomposição térmica foi realizada em diferentes temperaturas:  $300^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  e  $900^\circ\text{C}$ . Dentre os catalisadores as análises de DRX aliadas às análises de TGA/DSC e MEV demonstraram que os óxidos calcinados sob menores temperaturas ( $<500^\circ\text{C}$ ) implicam em estruturas amorfas com a predominância de

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

morfologia de nanobastões de dimensões entre 100 a 120nm, apresentando também as maiores áreas superficiais de  $S_{\text{BET}}$  de 95,05  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . Os catalisadores calcinados sob maiores temperaturas ( $>500^\circ\text{C}$ ) demonstraram estruturas mais cristalinas, próximas à ceria convencional com a coexistência entre nanobastões e nanoesferas, cuja área superficial baixou para até  $S_{\text{BET}}$  5,43  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , influenciando na ação catalítica dos materiais. A fuligem sem a presença de catalisador se decompõe em torno de  $600^\circ\text{C}$ , e na presença de ceria sintetizada pelo método de Pechini, esta temperatura chega a  $458^\circ\text{C}$ . Os testes catalíticos demonstraram que a os catalisadores sintetizados neste trabalho  $\text{CeO}_2\text{-1-pd-}400^\circ\text{C}$ ,  $\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_2\text{-s-}300^\circ\text{C}$ ,  $\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_2\text{-s-}400^\circ\text{C}$  e  $\text{Pr}_{0,05}\text{Ce}_{0,95}\text{O}_2\text{-s-}500^\circ\text{C}$  diminuíram esta temperatura para  $370^\circ\text{C}$ .

**Palavras-chave:** Terras Raras; Cério; Metal-Organic-Frameworks; Catálise; Ceria.

## **Abstract**

Pollution by particulate matter (PM) has attracted concern for causing public health issues and reduced life expectancy worldwide. Large urban centers and areas with high road flow are the places with the highest concentrations of PM, since one of the main sources of emission of this pollutant are vehicles. Among the cars used commercially, those with a diesel system (Diesel Cycle) are the most responsible for the excessive emission of soot. An alternative to reduce PM emissions in diesel systems is the use of filters, such as the cordierite ceramic filter ( $2\text{MgO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{SiO}_2$ ). Commercial filters retain the soot expelled by the exhaust, while the vehicle systems perform active regeneration, through an increase in temperature. The regeneration process tends to reduce its efficiency over time, clogging the filter channels and resulting in the loss of the exhaust system, or even damage to the vehicle's engine. Soot decomposes in the order of  $600^\circ\text{C}$ , however the exhaust of a car stays in the range of 300 to  $400^\circ\text{C}$ . An alternative to solve the problem is the use of catalysts to reduce the combustion temperature of PM. Rare Earths (TR) have attracted attention for their diverse applications and indispensable use in sustainable technologies. One of the most abundant TRs is cerium, whose redox capacity between  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Ce}^{4+}$  becomes attractive to catalysis. Conventional ceria ( $\text{CeO}_2$ ) has a surface area of the order of  $S_{\text{BET}} 60 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , however an alternative to increase the area and produce a more efficient catalyst is the production of oxides from the thermal decomposition of Metal-Organic-Frameworks (MOFs). In this work, cerium-based oxide catalysts were synthesized from the thermal decomposition of MOF-76. In the synthesis of the Ce-BTC MOF, several parameters were varied, such as: solvothermal syntheses, direct precipitation syntheses, ratio between metal and ligand, deprotonation of the ligand and mixing with other rare earths. Thermal decomposition was carried out at different temperatures:  $300^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  and  $900^\circ\text{C}$ ; resulting at the synthesis of 57 several catalysts. Among the catalysts, XRD analyzes combined with TGA/DSC and SEM analyzes showed that oxides calcined at lower temperatures ( $<500^\circ\text{C}$ ) imply amorphous structures with a predominance of nanorod morphology with dimensions between 100 and 120nm, also presenting the largest surface areas of  $S_{\text{BET}}$  of  $95.05 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . The catalysts calcined at higher temperatures ( $>500^\circ\text{C}$ ) showed more crystalline structures, close to the conventional ceramic

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

with the coexistence between nanorods and nanospheres, whose surface area dropped to  $S_{\text{BET}} 5.43 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , influencing the catalytic action of the materials. Soot without the presence of catalyst decomposes around  $600^\circ\text{C}$ , and in the presence of ceria synthesized by Pechini method, this temperature reaches  $458^\circ\text{C}$ . The catalytic tests showed that the catalysts synthesized in this work  $\text{CeO}_2\text{-1-pd-}400^\circ\text{C}$ ,  $\text{Pr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_2\text{-s-}300^\circ\text{C}$ ,  $\text{Pr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_2\text{-s-}400^\circ\text{C}$  and  $\text{Pr}_{0.05}\text{Ce}_{0.95}\text{O}_2\text{-s-}500^\circ\text{C}$  lowered this temperature to  $370^\circ\text{C}$ .

**Keywords:** Rare Earths; Cerium, Metal-Organic-Frameworks; Catalysis; Ceria.



## 1. INTRODUÇÃO

Segundo a resolução N°491 de 19/11/2018 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), define-se como poluente atmosférico: *“qualquer forma de matéria em quantidade, concentração, tempo ou outras características, que tornem ou possam tornar o ar impróprio ou nocivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade ou às atividades normais da comunidade”*. (1)

Os poluentes existentes na atmosfera são divididos em duas categorias: poluentes primários e poluentes secundários. Definem-se como poluentes primários, aqueles emitidos diretamente de sua fonte. Enquanto poluentes secundários são as substâncias advindas de reações químicas entre poluentes primários.(1,2)

Entre os principais poluentes estão os aldeídos, dióxido de enxofre, dióxido de nitrogênio, hidrocarbonetos, monóxido de carbono, ozônio; poluentes climáticos de vida curta (PCVC) como o carbono negro, o metano, o ozônio troposférico e os hidrofluorcarbonetos (HFC), e o material particulado. (2,3)

À medida que as cidades crescem demograficamente as congestionamentos no trânsito se intensificam, e conseqüentemente elevam a emissão de poluentes atmosféricos próximo às zonas de tráfego. (3,4)

Dentre os principais poluentes abundantes em zonas rodoviárias, o material particulado (MP) tem atraído preocupação pelas suas conseqüências. O material particulado de diâmetro de 2,5 µm (PM<sub>2,5</sub>) é o mais preocupante dentre as

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

emissões por seus impactos no clima, visibilidade e maior capacidade de adentrar o sistema respiratório e sanguíneo humano. (2,5-8)

O Instituto de Políticas de Energia da Universidade de Chicago (EPIC), responsável por anualmente disponibilizar o *Air Quality Life Index*, que relaciona emissão de  $MP_{2,5}$  à longevidade da população; expõe que em 2020 a expectativa vida mundial foi reduzida em mais de dois anos por habitante em decorrência do material particulado do tipo  $PM_{2,5}$  (5). Os materiais particulados, também chamados de fuligem, abrangem as partículas de poeira e fumaça suspensas no ar de até  $90\ \mu m$  ( $PM_{90}$ ). As queimadas, erupções vulcânicas e transporte de poeira pelos ventos são causas naturais de emissão de material particulado, entretanto as fontes antropológicas, como queima de combustíveis fósseis são as maiores propagadoras dessas partículas. (5,7,9)

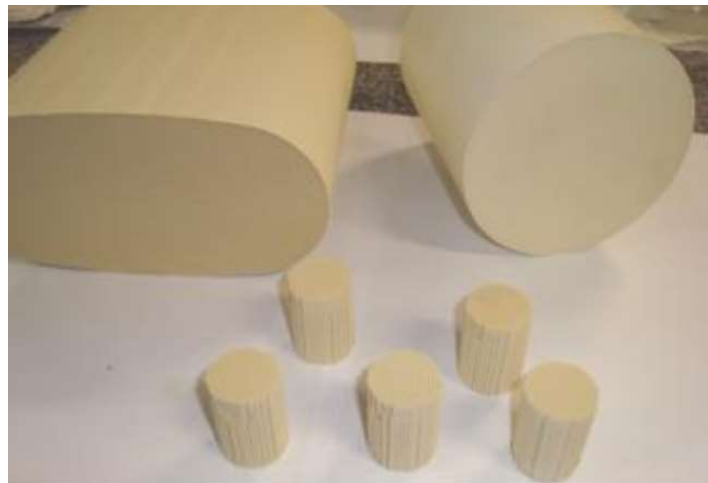
De acordo com a Cetesb (Companhia ambiental do estado de São Paulo) de todo o material particulado inalável gerado no estado de São Paulo de 1987 a 2021, 60% corresponde à fuligem do tipo  $PM_{2,5}$ , cuja sua principal fonte é a queima incompleta de combustíveis fósseis. (2)

Os dois principais sistemas de motores utilizados são os de ciclo de Otto e o ciclo de Diesel, onde o primeiro utiliza gasolina e etanol, já o segundo depende de diesel ou biodiesel. Os sistemas a diesel ganham notoriedade em contraste aos motores a gasolina pela sua alta eficiência no mercado de transportes; entretanto ele gera 20 vezes mais material particulado do que um motor movido à gasolina (10,11). Apesar das constantes melhorias empregadas nesses motores ao longo do tempo, os gases e materiais particulados emitidos agravam

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

a poluição e geram danos à saúde, sendo motivo de doenças cardiopulmonares e mortes prematuras ao redor do globo (12-14).

A fim de reduzir a emissão de material particulado de motores movidos a diesel o sistema DPF *diesel particulate filter* é amplamente comercializado. O sistema é por sua vez acoplado ao escapamento do veículo, tendo acesso à todas as substâncias excretadas do motor. O DPF conta com sensores de pressão e temperatura diferenciais, entretanto o principal componente do sistema é o filtro de cordierita ( $2\text{MgO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{SiO}_2$ ) que é um material cerâmico de estrutura monolítica com estabilidade química e térmica. (15-17)



**Figura 1.1** - Substratos cerâmicos de cordierita produzidos pela Umicore® (Brasil) e amostras cortadas para uso em nossos experimentos.

O filtro cerâmico de cordierita, apresentado na Figura 1.1, contém canais quadrados de  $1\text{ mm}^2$  por onde os gases passam ao serem expelidos pelo motor e o material particulado, por sua vez, é retido nas paredes do filtro. O material particulado, sem a presença de catalisador, é decomposto termicamente em cerca de  $600^\circ\text{C}$ ; entretanto o escapamento de um automóvel se encontra normalmente dentre a faixa de  $200$  a  $400^\circ\text{C}$ . A fuligem acumulada causa a *Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

obstrução do filtro e possível danificação do motor, sendo empregada neste ponto a regeneração ativa ou em segunda opção a regeneração forçada. (15,16)

A regeneração ativa dá-se pelo próprio automóvel dentro de determinadas condições. Os sensores de pressão diferencial do sistema DPF desencadeiam o processo de superaquecimento do escapamento, fornecendo energia térmica suficiente à combustão completa da fuligem. Para que este aquecimento ocorra o veículo necessita estar sob velocidade superior a 80 km.h<sup>-1</sup> durante tempo superior a 1 hora. Contudo nos congestionamentos das grandes cidades a regeneração ativa é prejudicada. (17-20)

A segunda alternativa é a regeneração forçada, onde os filtros são retirados e desobstruídos através de processos pneumáticos, tratamentos térmicos, ultrassonicamente, ou processos químicos. Entretanto a limpeza não é efetiva se o grau de obstrução for muito grande, levando à troca do filtro ou sistema DPF completo para evitar a pressão excessiva sobre o motor do veículo. (21,22)

Para evitar a obstrução da cordierita pode-se realizar o revestimento dos canais do filtro com catalisadores capazes de oxidar o material particulado a temperaturas mais baixas do que o habitual, impedindo que a fuligem se instale nas paredes da cordierita (23-27).

O desempenho de um catalisador é explicado através de diversas propriedades do material, como: Área superficial, distribuição dos sítios ativos, interação entre catalisador e suporte, além da morfologia do material. Na escolha de um catalisador à oxidação da fuligem deve-se levar em conta ainda outros aspectos, sendo eles: propriedade redox; armazenamento de oxigênio; aderência à superfície da cordierita; porosidade do material e interação entre

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

catalisador e o material particulado. Uma classe de elementos que atendem a tais condições, tornando-se atraentes a esta aplicação, são as terras raras.(28,29)

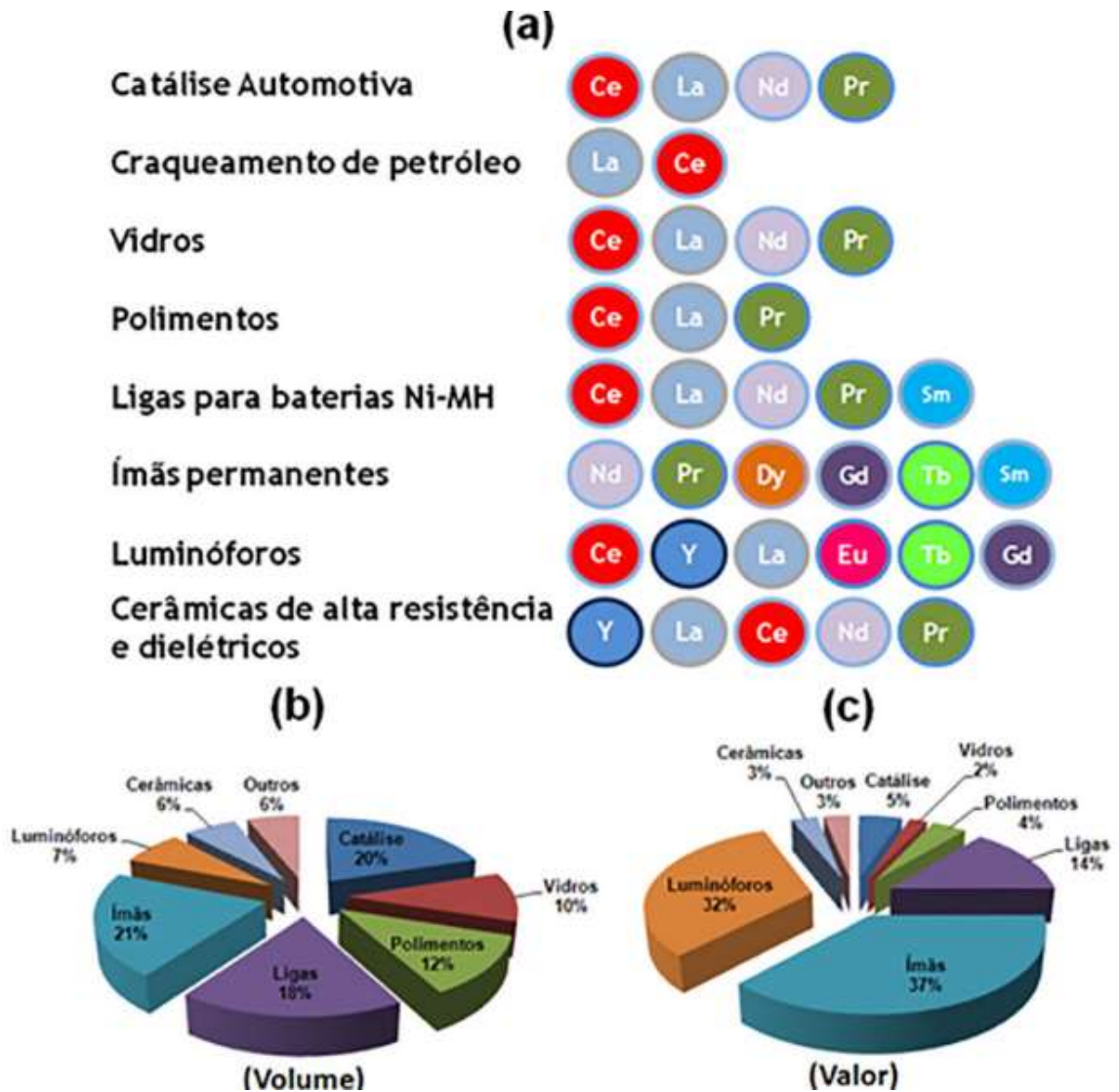
Alguns metais já foram estudados à esta aplicação, como o grupo de Zawadzki et. al. que sintetizaram  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  para a oxidação de fuligem obtendo resultados similares ao já comercializado  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$  (30). O grupo de H. Lin et. al. estudaram o  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  como catalisador reduzindo a temperatura de oxidação à  $466^\circ\text{C}$  (31). O grupo de Soloviev et al. analisaram os resultados dos catalisadores  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  e  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  ancorados sobre o filtro de cordierita, obtendo resultados próximos a  $500^\circ\text{C}$  (32). Resultados promissores foram alcançados por Zhang R. et al. que sintetizou as espécies  $\text{SrCoO}_3$  e  $\text{CeCoO}_3$  obtendo resultados entre  $435$  e  $485^\circ\text{C}$  (33). Enquanto Russo N. et al. trabalhou com estruturas de  $\text{LaCoO}_3$  obtendo em média  $400^\circ\text{C}$  para a combustão da fuligem (34).

Resultado promissores foram obtidos a partir da estrutura do óxido de cério por Nascimento com diferentes compostos a base de céria ( $\text{CeO}_2$ ), capazes de reduzir a temperatura de decomposição da fuligem sozinha ( $600^\circ\text{C}$ ) em até  $300^\circ\text{C}$  (35,36).

As terras raras têm conquistado notoriedade por suas propriedades magnéticas, óptica e redox; possibilitando a utilização em diversas áreas. Dentre as aplicações mais frequentes está a catálise, que consome cerca de 20% do volume extraído desses elementos, assim como expresso na Figura 1.2. As terras raras mais usadas na catálise são o cério e lantânio, sendo também as mais abundantes na natureza e as mais baratas (37).

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

Os lantanídeos apresentam características químicas similares como grupo, porém se destacam dos demais elementos da tabela periódica pela configuração eletrônica particular. Os elétrons *4f* conferem aplicações magnéticas e de luminescência à estas Terras Raras, essenciais à indústria atual (37).



**Figura 1.2:** (a) Principais aplicações comerciais das Terras Raras, segundo a classificação por (b) volume utilizado e (c) valor agregado (37).

Dentre os óxidos de terras raras o  $\text{CeO}_2$  é o mais utilizado para a catálise automotiva, sendo alvo de estudos desde 1980 para a oxidação da fuligem (38).

O cério apresenta determinadas propriedades, como seu processo redox entre *Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

Ce<sup>3+</sup> e Ce<sup>4+</sup>, armazenando e liberando oxigênio necessário à catálise da queima completa da fuligem, como mostrado nas equações 1, 2 e 3 (36,39-41):



Concomitante à alta capacidade de armazenamento de oxigênio, a eficiência catalítica e resistência térmica fornecem características que favorecem o uso da ceria como catalisador. Sua estrutura fluorita, (FCC) cúbica de face centrada, cujo grupo espacial é Fm3m, garante que os sítios ativos deste catalisador estejam bem distribuídos ao longo da estrutura. Por tais propriedades a ceria é amplamente utilizada tanto como óxido puro, e como óxido dopado com outros metais (38,42-44).

Quando aplicada como catalisador na oxidação de carbono elementar, a ceria obtida pelo método de Pechini (Sol-Gel), é capaz de reduzir a temperatura de decomposição de 600°C à 450°C. A morfologia e área superficial desempenham importantes papéis ao CeO<sub>2</sub> como catalisador, podendo assumir diversas morfologias, como: nanocubos, nanoesferas, feixes de palha (*straw bundles*), e nanobastões (45-48).

Os MOFs (Metal-Organic-Framework) são uma classe de estruturas constituídas por um centro metálico e coordenada à ligantes orgânicos. Este conjunto de estruturas têm ganhado notoriedade por suas diversas aplicações, tais como: Separações, reconhecimento molecular, armazenamento de gases e na catálise (49,50).

### *Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

Os MOFs apresentam infinitas possibilidades de combinações entre íons metálicos e ligantes orgânicos coordenados, permitindo o aprimoramento de características intrínsecas desta classe de acordo com a aplicação. Entre as principais características dos MOFs, estão: suas diversas morfologias, grande área superficial e porosidade, centros metálicos bem distribuídos, e sua estrutura pode se apresentar em 1, 2 e 3 dimensões. Este conjunto de propriedades torna este grupo excelentes precursores à demais nanocompostos de interesse (49-53).

A ceria como catalisador pode ter sua ação catalítica intensificada através de mudanças na síntese utilizada, substituindo o método convencional de Pechini. O CeO<sub>2</sub> sintetizado a partir da decomposição térmica de um MOF a base de cério tende a ter estrutura porosa e com grande área superficial, favorecendo a catálise. Os ligantes orgânicos do MOF estabelecem um arranjo organizado separando seus centros metálicos de cério, que após a calcinação tornam-se sítios ativos bem distribuídos no óxido (54).

Para se alcançar óxidos de cério de alta porosidade, a síntese por decomposição térmica, partindo da matriz de MOF-76 é uma alternativa vantajosa. A temperatura empregada na decomposição de uma matriz metal-orgânica tem importante papel na cristalinidade e área superficial do óxido obtido (55,56). A atmosfera e temperatura de decomposição (pirólise) tem grande influência nas propriedades físico-químicas da ceria sintetizada. Entre tais propriedades, a morfologia e vacâncias de oxigênio formadas na estrutura (defeitos da rede), são fatores determinantes no desempenho catalítico (57-59).

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*



Pretende-se sintetizar catalisadores de  $\text{CeO}_2$  a partir da decomposição de MOFs a base de cério (Ce-MOF), ancoradas sobre substrato de cordierita, que sejam capazes de atuarem como catalisadores automotivos em motores de ciclo de Diesel, reduzindo a emissão de material particulado e aumentando o tempo de vida útil do filtro cerâmico já comercializado.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivos gerais

O presente trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização de compostos a base de cério, principalmente o  $\text{CeO}_2$  para a aplicação em catalisadores automotivos de motores movidos à diesel/biodiesel. O  $\text{CeO}_2$  foi obtido a partir da decomposição térmica do MOF-76 (Ce-BTC) obtidos por diferentes sínteses: Precipitação direta, solvotermal e mistura entre Cério e outras terras raras, como Hólmio, Praseodímio e Térbio. Os materiais sintetizados foram analisados para aplicação na catálise da oxidação da fuligem.

### 2.2. Objetivos específicos

- Síntese de MOF-76 a base de  $\text{Ce}^{3+}$  sob diferentes condições;
- Síntese de Ce-BTC sob síntese de precipitação direta;
- Realização de variações para a síntese de precipitação direta;
- Síntese de Ce-BTC sob síntese solvotermal;
- Realização de variações para a síntese solvotermal;
- Síntese de Ce-BTC com mistura de terras raras;
- Síntese solvotermal e de precipitação direta entre Cério e Hólmio;
- Variação na proporção entre Cério e Hólmio;
- Síntese solvotermal e de precipitação direta entre Cério e Praseodímio;
- Variação na proporção entre Cério e Praseodímio;
- Síntese solvotermal e de precipitação direta entre Cério e Térbio;
- Variação na proporção entre Cério e Térbio;
- Caracterização das Ce-MOFs previamente selecionadas;
- Calcinação das Ce-MOFs sintetizadas em 300, 400, 500, 700 e 900°C;

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

- Caracterização dos óxidos à base de Cério sintetizados;
- Análises da superfície dos óxidos e redução em dadas temperaturas;
- Mistura dos catalisadores obtidos com fuligem do modelo Printex®;
- Análises de atividade catalítica na oxidação da fuligem.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. Reagentes e equipamentos

##### 3.1.1. Reagentes

Na Tabela 1 encontra-se os reagentes necessários às sínteses e análises executadas neste trabalho.

**Tabela 3.1** - Reagentes utilizados

Nome	Fórmula	Procedência	Pureza
Nitrato de cério (III)·6H <sub>2</sub> O	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Sigma Aldrich	99%
Ácido Trimésico (H <sub>3</sub> BTC)	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	Sigma Aldrich	95%
Álcool etílico	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	Synth	95%
Hidróxido de amônio	NH <sub>4</sub> OH	Merck	25%
N,N-Dimetilformamida (DMF)	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	Sigma Aldrich	>99,8%
Fuligem	C	Printex® Degussa	>99%
Ácido etilenodiamino (EDTA)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Sigma Aldrich	>99,9%

##### 3.1.2. Equipamentos

- Autoclaves em inox/Teflon tornearia DECAF, Ribeirão Preto, SP.
- Balança analítica Metler AE 240, carga máxima 160g.
- Bomba de vácuo Welch duo seal.
- Centrífuga clínica para 12 tubos, CentriBio.
- Chapas de aquecimento e agitação magnética Cornig-PC 351.
- Forno 1800, EDG Equipamento.
- Equipamento de análise térmica TA Instruments Q-600

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

## **3.2. Sínteses**

### **3.2.1. Síntese da Ce-BTC-1-pd (precipitação direta):**

Foram sintetizadas MOFs à base de cério através de síntese de precipitação direta. A MOF denominada por Ce-BTC (BTC = ácido benzeno tricarbóxico) foi sintetizada sob diferentes rotas, cujas respectivas sínteses estão descritas a seguir:

Ce-BTC: 2 mL de solução aquosa de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  (1 mmol) foi lentamente adicionada à solução do ligante  $\text{H}_3\text{BTC}$  (1,3,5-ácido benzeno tricarbóxico) (1 mmol), em 18 mL de mistura etanol-água (v:v = 1:1) sob agitação constante e em temperatura ambiente durante 30 min. O precipitado foi centrifugado, e lavado por diversas vezes com etanol/água e seco a 70 °C na estufa a vácuo por 12 horas. Obteve-se o composto  $\text{Ce}(\text{btc})\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , também chamado de Ce-BTC-1-pd (60-63).

A síntese padrão do Ce-BTC recebeu duas rotas distintas, sendo uma com excesso de cério e a outra com a prévia desprotonação do ligante.

### **3.2.2. Síntese da Ce-BTC-2-pd (precipitação direta):**

Síntese Ce-BTC com excesso de metal: Nesta rota de precipitação direta, o roteiro já adotado(2) variou somente a quantidade de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  de 1 mmol para 1,5 mmol visando facilitar a coordenação do ligante ao metal. O composto foi chamado de Ce-BTC-2-pd.

### **3.2.3. Síntese da Ce-BTC-3-pd (precipitação direta):**

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

Síntese Ce-BTC com prévia desprotonação do ligante (adição de base): No preparo da solução do ligante H<sub>3</sub>BTC utilizou-se 1 mmol de ácido triméssico em 18 mL de mistura de água e etanol (1:1; V:V) e 3 mL de solução de NH<sub>4</sub>OH 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. Em seguida 2 mL de solução aquosa de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (1 mmol) foi lentamente adicionada à solução desprotonada do ligante H<sub>3</sub>BTC, sob constante agitação. O processo teve continuidade como supracitado na seção 3.2.1, sem demais alterações (61). Em ambas as rotas foi obtido o produto Ce(btc)·6H<sub>2</sub>O; cujo composto foi chamado de Ce-BTC-3-pd.

#### **3.2.4. Síntese de Ce-BTC-1-s (solvotermal):**

Misturou-se 1 mmol Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (434mg) em 2 mL de água juntamente com 1 mmol H<sub>3</sub>BTC (210 mg) em 18 mL de N,N-Dimetilformamida (DMF). A mistura foi transferida à um reator revestido de teflon e então submetida à aquecimento a 130°C durante 24 horas. O precipitado foi lavado com etanol e DMF, centrifugado e seco à vácuo (70°C durante 12 horas), obtendo-se o produto Ce(btc)·DMF.

#### **3.2.5. Síntese de Ce-BTC-2-s (solvotermal):**

Nesta rota utilizou-se 1,5 mmol Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (651mg) em 3 mL de água juntamente com 1 mmol H<sub>3</sub>BTC (210 mg) em 18 mL de N,N-Dimetilformamida (DMF). A partir disto, todo o processo foi idêntico à síntese do Ce-BTC-1-s.

#### **3.2.6. Síntese de HoxCey-BTC-pd, TbxCey-BTC-pd e PrxCey-BTC-pd (precipitação direta):**

Preparou-se solução de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O e HoCl<sub>3</sub> em 2 mL de água, cujo a molaridade de cada terra rara depende da proporção desejada entre cério e hólmio. Preparou-se uma segunda solução com 1 mmol H<sub>3</sub>BTC em 18 mL de mistura água e etanol (1:1, v:v). A solução com as terras raras foi lentamente

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

gotejada sobre a solução do ligante BTC sob constante agitação a 50°C. O produto foi lavado com água e etanol, centrifugado e seco à vácuo (70°C durante 12 horas).

O  $\text{HoCl}_3$  foi substituído por  $\text{TbCl}_3$  e  $\text{PrCl}_3$ , gerando os produtos  $\text{Ho}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}$ -BTC-pd,  $\text{Ho}_{0,05}\text{Ce}_{0,95}$ -BTC-pd,  $\text{Tb}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}$ -BTC-pd,  $\text{Tb}_{0,05}\text{Ce}_{0,95}$ -BTC-pd,  $\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}$ -BTC-pd e  $\text{Pr}_{0,05}\text{Ce}_{0,95}$ -BTC-pd.

### **3.2.7. Síntese de $\text{HoxCey-BTC-s}$ , $\text{TbxCey-BTC-s}$ e $\text{PrxCey-BTC-s}$ (solvotermal):**

Misturou-se  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{HoCl}_3$  em 2 mL de água (cuja a quantidade de cada terra rara depende da proporção desejada entre cério e hólmio), juntamente com 1 mmol  $\text{H}_3\text{BTC}$  (210 mg) em 18 mL de N,N-Dimetilformamida (DMF). A mistura foi transferida à um reator de teflon e submetida à aquecimento a 130°C durante 24 horas. O precipitado foi lavado com etanol e DMF, centrifugado e seco à vácuo (70°C durante 12 horas), obtendo-se o produto  $\text{Ho}_x\text{Ce}_y(\text{btc})\text{-DMF}$ .

O  $\text{HoCl}_3$  foi também substituído por  $\text{TbCl}_3$  e  $\text{PrCl}_3$ , gerando os produtos  $\text{Ho}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}$ -BTC-s,  $\text{Ho}_{0,05}\text{Ce}_{0,95}$ -BTC-s,  $\text{Tb}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}$ -BTC-s,  $\text{Tb}_{0,05}\text{Ce}_{0,95}$ -BTC-s,  $\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}$ -BTC-s e  $\text{Pr}_{0,05}\text{Ce}_{0,95}$ -BTC-s.

### **3.2.8. Impregnação de Ce-BTC em substrato de cordierita**

Os produtos Ce-BTC-1-pd, Ce-BTC-2-pd e Ce-BTC-3-pd foram suportados em cordierita através de imersão do substrato em suspensão da respectiva MOF pronta.

Os filtros cerâmicos foram cortados em cubos (com lados de 5mm) e imergidos em solução contendo a MOF dispersada em água e etanol (v:v; 1:1). As imersões duraram 30 minutos sob constante sonicamento e aquecimento a

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

50°C, sendo adicionado mais água e etanol quando necessário. Após cada imersão, os filtros impregnados foram secos em estufa a vácuo a 70°C durante 12 horas. Todo o processo foi repetido até alcançar aumento de massa entre 5 a 10%, em relação à massa inicial do filtro (27-28; 35-36).

### **3.2.9. Decomposição térmica dos MOFs**

Após a etapa de impregnação, os filtros automotivos foram submetidos à calcinação durante 2 horas, sob diferentes temperaturas 300, 400, 500, 700 e 900°C; obedecendo taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>. Os produtos obtidos nesse processo são apresentados na Tabela 3.2.

A calcinação ocorreu por duas rotas distintas; sendo a primeira sob atmosfera ambiente e a segunda sob fluxo de argônio. Os MOFs Ce-BTC-1-pd, Ce-BTC-2-pd e Ce-BTC-3-pd foram calcinados a partir dos dois métodos para futura comparação.

### **3.2.10. Decomposição térmica em atmosfera oxidante**

As MOFs Ce-BTC-1-pd, Ce-BTC-2-pd e Ce-BTC-3-pd, foram calcinadas em ar nas temperaturas de 300°C, 400°C, 500°C, 700°C e 900°C, durante 2 horas com taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>, para formação da cérta CeO<sub>2</sub>-1-pd-x°C, CeO<sub>2</sub>-2-pd-x°C e CeO<sub>2</sub>-3-pd-x°C. Foram usadas nesta etapa as MOFs em pó e as impregnadas em cordierita (60).

Os produtos Ce-BTC-1-s e Ce-BTC-2-s foram calcinados sob as temperaturas de 300°C e 400°C em rampa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup> durante 2 horas. Obtendo-se os respectivos produtos CeO<sub>2</sub>-1-s-x°C e CeO<sub>2</sub>-2-s-x°C.

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*



Os MOFs  $\text{Ho}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{-BTC-s}$ ,  $\text{Ho}_{0,05}\text{Ce}_{0,95}\text{-BTC-s}$ ,  $\text{Tb}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{-BTC-s}$ ,  $\text{Tb}_{0,05}\text{Ce}_{0,95}\text{-BTC-s}$ ,  $\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{-BTC-s}$  e  $\text{Pr}_{0,05}\text{Ce}_{0,95}\text{-BTC-s}$  foram calcinados em 300°C, 400°C e 500°C sob rampa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup> durante 2 horas. Formando os respectivos produtos  $\text{HoCeO}_2\text{-10%-s-X}^\circ\text{C}$ ,  $\text{HoCeO}_2\text{-5%-s-X}^\circ\text{C}$ ,  $\text{TbCeO}_2\text{-10%-s-X}^\circ\text{C}$ ,  $\text{TbCeO}_2\text{-5%-s-X}^\circ\text{C}$ ,  $\text{PrCeO}_2\text{-10%-s-X}^\circ\text{C}$  e  $\text{PrCeO}_2\text{-5%-s-X}^\circ\text{C}$ .

Os MOFs  $\text{Ho}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{-BTC-pd}$ ,  $\text{Ho}_{0,05}\text{Ce}_{0,95}\text{-BTC-pd}$ ,  $\text{Tb}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{-BTC-pd}$ ,  $\text{Tb}_{0,05}\text{Ce}_{0,95}\text{-BTC-pd}$ ,  $\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{-BTC-pd}$  e  $\text{Pr}_{0,05}\text{Ce}_{0,95}\text{-BTC-pd}$  foram calcinados em 300°C, 400°C e 500°C sob rampa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup> durante 2 horas. Formando os respectivos produtos  $\text{HoCeO}_2\text{-10%-pd-X}^\circ\text{C}$ ,  $\text{HoCeO}_2\text{-5%-pd-X}^\circ\text{C}$ ,  $\text{TbCeO}_2\text{-10%-pd-X}^\circ\text{C}$ ,  $\text{TbCeO}_2\text{-5%-pd-X}^\circ\text{C}$ ,  $\text{PrCeO}_2\text{-10%-pd-X}^\circ\text{C}$  e  $\text{PrCeO}_2\text{-5%-pd-X}^\circ\text{C}$ .

As amostras resultantes deste processo estão dispostas na Tabela 3.2.

### **3.2.11. Decomposição térmica em atmosfera inerte**

As mesmas MOFs Ce-BTC-1-pd, Ce-BTC-2-pd e Ce-BTC-3-pd, foram termicamente decompostas sob atmosfera inerte (argônio) a 500°C por 2 horas, tendo igual taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>.

### **3.2.12. Análise catalítica**

Todos os óxidos obtidos por diferentes rotas e temperaturas de calcinação foram minuciosamente misturados em almofariz de ágata com fuligem do modelo Printex® (Degussa) em proporção de massa de 9:1, respectivamente. A mistura foi macerada e homogeneizada durante 10 minutos; e então submetida à análise térmica (TGA/DSC/DTA) (35,36).

## *Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

As análises termogravimétricas envolvendo a capacidade catalítica dos óxidos, foram realizadas no sistema de análises térmicas TA Instruments Q-600 – Simultaneous DTA/TGA/DSC, partindo de temperatura ambiente à 1000°C. As análises foram realizadas sob vazão de 100 mL.min<sup>-1</sup> de atmosfera sintética de N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (80%;20%), sob rampa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>.

### 3.2.13. Testes de reutilização do catalisador

A capacidade de reutilização dos óxidos obtidos como catalisadores automotivos, foi avaliada por análise térmica (TGA/DSC/DTA). Para isso os óxidos após uma, duas e três queimas com fuligem, nas proporções de massa de 9 de catalisador para 1 de fuligem foram analisados. Tais queimas ocorreram durante 1 hora a 500°C, na estufa aberta a fim de simular as condições presentes no escapamento de um veículo. Após o término de cada queima os óxidos foram novamente misturados com fuligem, de acordo com o processo descrito no item 3.2.12.,9 e submetidos à análise termogravimétrica para aferir sua capacidade catalítica após a realização de cada ciclo.

**Tabela 3.2:** Relação dos MOFs sintetizados e subprodutos de calcinação.

MOFs sintetizadas	Produtos obtidos a partir de calcinação em atmosfera ambiente		
Ce-BTC-1-pd Ce-BTC-2-pd Ce-BTC-3-pd (precipitação direta)	CeO <sub>2</sub> -1-pd-300°C CeO <sub>2</sub> -1-pd-400°C CeO <sub>2</sub> -1-pd-500°C CeO <sub>2</sub> -1-pd-700°C CeO <sub>2</sub> -1-pd-900°C	CeO <sub>2</sub> -2-pd-300°C CeO <sub>2</sub> -2-pd-400°C CeO <sub>2</sub> -2-pd-500°C CeO <sub>2</sub> -2-pd-700°C CeO <sub>2</sub> -2-pd-900°C	CeO <sub>2</sub> -3-pd-300°C CeO <sub>2</sub> -3-pd-400°C CeO <sub>2</sub> -3-pd-500°C CeO <sub>2</sub> -3-pd-700°C CeO <sub>2</sub> -3-pd-900°C
Ce-BTC-1-s Ce-BTC-2-s (solvotermal)	CeO <sub>2</sub> -1-s-300°C CeO <sub>2</sub> -1-s-400°C		CeO <sub>2</sub> -2-s-300°C CeO <sub>2</sub> -2-s-400°C

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

Ho <sub>0,05</sub> Ce <sub>0,95</sub> -BTC-pd Ho <sub>0,1</sub> Ce <sub>0,9</sub> -BTC-pd (Precipitação direta)	HoCeO <sub>2</sub> -5%-pd-300°C HoCeO <sub>2</sub> -5%-pd-400°C HoCeO <sub>2</sub> -5%-pd-500°C	HoCeO <sub>2</sub> -10%-pd-300°C HoCeO <sub>2</sub> -10%-pd-400°C HoCeO <sub>2</sub> -10%-pd-500°C
Tb <sub>0,05</sub> Ce <sub>0,95</sub> -BTC-pd Tb <sub>0,1</sub> Ce <sub>0,9</sub> -BTC-pd (Precipitação direta)	TbCeO <sub>2</sub> -5%-pd-300°C TbCeO <sub>2</sub> -5%-pd-400°C TbCeO <sub>2</sub> -5%-pd-500°C	TbCeO <sub>2</sub> -10%-pd-300°C TbCeO <sub>2</sub> -10%-pd-400°C TbCeO <sub>2</sub> -10%-pd-500°C
Pr <sub>0,05</sub> Ce <sub>0,95</sub> -BTC-pd Pr <sub>0,1</sub> Ce <sub>0,9</sub> -BTC-pd (Precipitação direta)	PrCeO <sub>2</sub> -5%-pd-300°C PrCeO <sub>2</sub> -5%-pd-400°C PrCeO <sub>2</sub> -5%-pd-500°C	PrCeO <sub>2</sub> -10%-pd-300°C PrCeO <sub>2</sub> -10%-pd-400°C PrCeO <sub>2</sub> -10%-pd-500°C
Ho <sub>0,05</sub> Ce <sub>0,95</sub> -BTC-s Ho <sub>0,1</sub> Ce <sub>0,9</sub> -BTC-s (Solvotermal)	HoCeO <sub>2</sub> -5%-s-300°C HoCeO <sub>2</sub> -5%-s-400°C HoCeO <sub>2</sub> -5%-s-500°C	HoCeO <sub>2</sub> -10%-s-300°C HoCeO <sub>2</sub> -10%-s-400°C HoCeO <sub>2</sub> -10%-s-500°C
Tb <sub>0,05</sub> Ce <sub>0,95</sub> -BTC-s Tb <sub>0,1</sub> Ce <sub>0,9</sub> -BTC-s (Solvotermal)	TbCeO <sub>2</sub> -5%-s-300°C TbCeO <sub>2</sub> -5%-s-400°C TbCeO <sub>2</sub> -5%-s-500°C	TbCeO <sub>2</sub> -10%-s-300°C TbCeO <sub>2</sub> -10%-s-400°C TbCeO <sub>2</sub> -10%-s-500°C
Pr <sub>0,05</sub> Ce <sub>0,95</sub> -BTC-s Pr <sub>0,1</sub> Ce <sub>0,9</sub> -BTC-s (Solvotermal)	PrCeO <sub>2</sub> -5%-s-300°C PrCeO <sub>2</sub> -5%-s-400°C PrCeO <sub>2</sub> -5%-s-500°C	PrCeO <sub>2</sub> -10%-s-300°C PrCeO <sub>2</sub> -10%-s-400°C PrCeO <sub>2</sub> -10%-s-500°C

### 3.3. Técnicas de caracterização

#### 3.3.1. Espectrometria vibracional na região do infravermelho -FTIR

As análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas em aparelho IRPrestige-21 (Shimadzu) pelo método de transmitância e amostras preparadas em pastilhas de KBr.

#### 3.3.2. Análise termogravimétrica – TGA e Análise térmica diferencial

##### - DTA

As análises termogravimétricas envolvendo caracterização das MOFs e capacidade catalítica dos óxidos, foram realizadas no sistema de análises térmicas TA Instruments Q-600 – Simultaneous DTA/TGA/DSC sob atmosfera sintética e velocidade de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>, partindo da temperatura

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

ambiente à 1000°C. A referência inerte utilizada foi de óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para as curvas de termogravimetria e análise térmica diferencial.

### **3.3.3. Difração de raios-X pelo método de pó - DRX**

As amostras de MOFs e óxidos preparadas, foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX) (Siemens D5005, difratograma com radiação Cu– Ka, 1.541 Å) sob voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA, cujo tempo de contagem das amostras foi de 2 horas partindo de 5° até 80°.

Para estudar a variação estrutural dos produtos com o aumento da temperatura, em parceria com o Prof Richard Ian Walton da University of Warwick, localizada em Coventry, UK; foi utilizado o difratômetro de Raios-X Bruker D8, equipado com detector de estado sólido VÂNTEC e reator compartimentado Anton Parr XRK 900, entre intervalos de 100°C.

Os dados obtidos foram tratados pela equação de Scherrer (1), com a finalidade de estimar as dimensões do cristal e parâmetros de rede, através do refinamento de Rietveld, utilizando o *software* MAUD e a estrutura COD 9009008 como padrão de CeO<sub>2</sub>.

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

Sendo  $D$  o diâmetro do cristal,  $K$  constante de forma das partículas,  $\lambda$  comprimento de onda empregado na análise,  $\theta$  ângulo de difração da onda, e  $\beta$  largura à meia altura do pico.

### **3.3.4. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).**

Foram realizadas análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) para a determinação da concentração de Ce<sup>3+</sup> e Ce<sup>4+</sup> nas amostras de Ce-BTC-1, Ce-BTC-2, Ce-BTC-3, e seus respectivos óxidos à 300°C, 400°C, 500°C, 700°C e 900°C, resultando em uma gama de 18 matrizes estudadas. O espectrômetro utilizado é do modelo Scienta-Omicron ESCA+, equipado com analisador hemisférico de alta performance (EAC-200 Sphere), e fonte de radiação monocromática Al K $\alpha$  ( $h\nu = 1486.6$  eV). O efeito de carregamento foi suprimido por injetor de baixa energia e as análises foram realizadas em ultra vácuo (UHV Ultra-high vacuum, 10<sup>-9</sup> mbar). Os espectros obtidos foram calibrados à energia de ligação do carbono de 284,8 eV e ajustado por função Gaussian-Lagrange. As análises foram realizadas pelo Prof. Renato Gonçalves da Universidade de São Paulo, Instituto de Física, São Carlos.

### **3.3.5. Microscopia eletrônica de varredura – MEV**

As análises em MEV foram executadas nas amostras de MOFs e óxidos suportados sobre cordierita. Os filtros impregnados foram colocados sobre o suporte apropriado à técnica e então metalizadas por uma fina camada de ouro (Baltec). As imagens foram obtidas através do microscópio FEG-SEM (Mira 3, Tescan, Czech Republic) do departamento de química (FFCLRP-USP) e microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SS-550 com filamento de tungstênio e acoplamento para EDS localizado na Universidade Federal de Pernambuco UFPE-DQF, Recife.

### **3.3.6. Espectroscopia por dispersão de energia – EDS**

As análises de EDS foram realizadas nas amostras suportadas sobre cordierita de Ce-BTC das três rotas e seus produtos decompostos termicamente. Os resultados foram obtidos em microscópio eletrônico de varredura Shimadzu (SS-550) com filamento de tungstênio e acoplamento para EDS localizado na UFPE-DQF, Recife.

### **3.3.7. Espectroscopia de reflectância difusa – DRS**

Os ensaios de reflectância difusa (DRS) das amostras foram obtidas no espectrômetro Ocean Optics USB4000, equipado com sensor de reflexão/retroespalhamento R400-7-VIS/NIR (diâmetro de fibra óptica de 400  $\mu\text{m}$ ) e fonte de luz DH-2000-BAL com lâmpadas de deutério e halogênio. O espectro foi datado de 200 a 900 nm, com tempo de integração de 3 segundos, distância de 0,5 cm da amostra e a inclinação da lâmpada foi mantida a 45°.

### **3.3.8. Adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>**

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77K foram medidas pelo sistema NOVA 4200e Quantachrome (USA). Entre 0,15 e 0,17g das amostras já calcinadas foram degaseificadas durante 3 horas a 150°C. O método de BET (Brunauer-Emmett-Teller) foi utilizado o cálculo da área superficial das amostras. A distribuição dos tamanhos dos poros foi determinada pelo método de BJH Barret-Joyner-Halenda aplicado às isotermas de dessorção, e o volume total dos poros foi calculado à  $p/p_0 = 0,99$ .

### **3.3.9. Espectroscopia Raman**

Para a identificação química das amostras sintetizadas, a espectroscopia Raman foi utilizada através do aparelho portátil do modelo TacticID-GP Plus DW TEK fabricado por B&W Tek, cuja fonte de excitação de 785 nm e laser com capacidade de 300 mW.

O equipamento foi gentilmente cedido para a realização das medidas pelo professor Dr. Marcelo Firmino de Oliveira do departamento de Química da FFCLRP-USP.

### **3.3.10. Temperatura Programada de Redução -TPR**

As análises de TPR foram realizadas em parceria com o Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro UERJ.

O pré-tratamento de todas as amostras foi realizado com ar sintético, partindo de temperatura ambiente até 300 °C, com rampa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> e vazão de 50 mL.min<sup>-1</sup>; cujo processo de tratamento durou 1 hora.

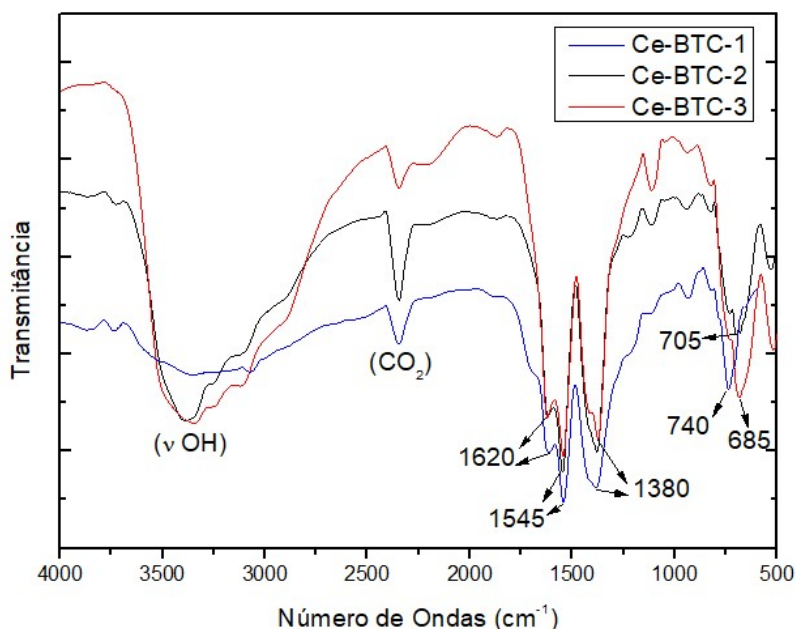
A análise TPR foi realizada de temperatura ambiente até 900 °C, com taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup> e vazão de gases de 50 mL.min<sup>-1</sup>. A composição da mistura gasosa foi de 10 % de hidrogênio em argônio.

As medidas obtidas em intensidade de corrente e temperatura foram transformadas em quantidade (em mmol) H<sub>2</sub> adsorvido por grama de catalisador em dada temperatura. Expressas em unidades mmol.g<sup>-1</sup>.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho das três MOFs sintetizadas (Ce-BTC-1-pd, Ce-BTC-2-pd e Ce-BTC-3-pd) estão dispostas na Figura 4.1. As bandas localizadas entre 3300 a 2400  $\text{cm}^{-1}$  da Figura 4.1 relacionam-se ao estiramento da ligação O-H presente nas moléculas de água coordenadas ao metal. No espectro do ligante (Figura 4.2) esta mesma região (3300 a 2400  $\text{cm}^{-1}$ ) é composta por pequenas bandas, indicando a presença de dímeros gerados através de força intermolecular do  $\text{H}_3\text{BTC}$  (64). No espectro da Figura 4.2 o notável estiramento  $\nu(\text{C}=\text{O})$  se apresenta em 1720  $\text{cm}^{-1}$ . Já no espectro da Ce-BTC (Figura 4.1) há a presença da banda correspondente ao estiramento  $\nu(\text{C}=\text{O})$  do grupo carboxílico, deslocado para 1620  $\text{cm}^{-1}$  pela presença do  $\text{Ce}^{3+}$ .

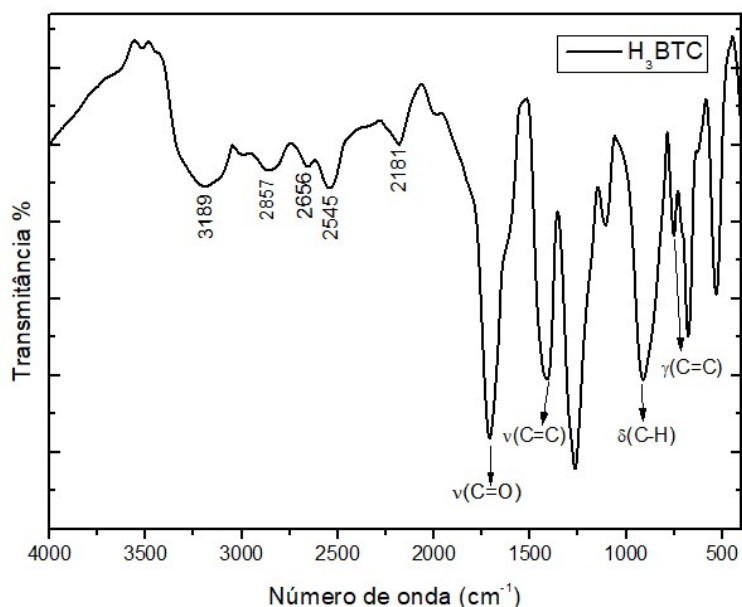


**Figura 4.1-** Espectros de transmitância na região do infravermelho das MOFs Ce-BTC-1-pd, Ce-BTC-2-pd e Ce-BTC-3-pd.

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

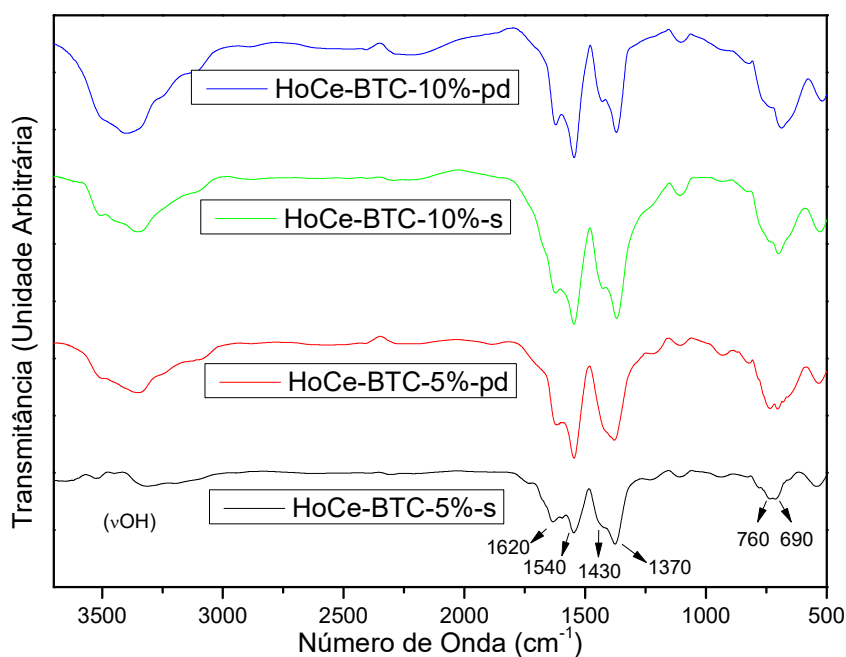


A larga banda em  $3300\text{ cm}^{-1}$  da Figura 4.1 é capaz de elucidar a presença de água na amostra, o que já era esperado (65), em decorrência das moléculas de água coordenadas à estrutura  $\text{Ce}(\text{btc})\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .



**Figura 4.2** Espectro de transmitância na região do infravermelho do ligante  $\text{H}_3\text{BTC}$ .

O espectro de transmitância na região do infravermelho da Figura 4.3 apresenta picos semelhantes aos observados na Figura 4.1. No espectro dos MOFs de  $\text{HoCe-BTC}$  o pico na região de  $\approx 3300\text{ cm}^{-1}$  aponta a presença de água nas estruturas. A notável presença da banda correspondente ao estiramento  $\nu(\text{C}=\text{O})$  do grupo carboxílico, deslocado para  $1620\text{ cm}^{-1}$  pela presença do  $\text{Ho}^{3+}$  na estrutura.



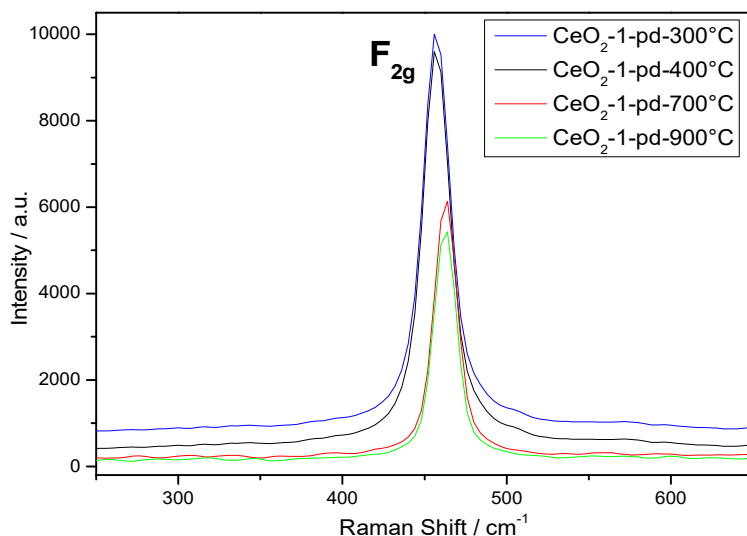
**Figura 4.3-** Espectros de transmitância na região do infravermelho dos MOFs HoCe-BTC-5%-s, HoCe-BTC-5%-pd, HoCe-BTC-10%-s e HoCe-BTC-10%-pd.

#### 4.2. Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman possibilita a identificação da estrutura química de um material. Os fótons incididos pela técnica podem sofrer espalhamento inelástico (espalhamento Raman); cuja diferença de energia entre emissão e seu retorno, coincide com a energia de vibração dos átomos envolvidos. Esta diferença energética fornece informações sobre as ligações, elucidando a estrutura da amostra estudada (66). A técnica foi empregada à identificação estrutural das amostras de  $\text{CeO}_2$  obtidas sob diferentes temperaturas de calcinação. Os resultados obtidos foram corroborados à outras análises estruturais como difração de Raios-X (DRX) e espectroscopia de dispersão de Raios-X (EDS). A Figura 4.17 apresenta os resultados obtidos acerca dos

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

catalisadores obtidos a 300, 400, 700 e 900°C a partir do MOF de precipitação direta Ce-BTC-1-pd.



**Figura 4.4** – Espectro Raman CeO<sub>2</sub>-1-pd-300°C, CeO<sub>2</sub>-1-pd-400°C, CeO<sub>2</sub>-1-pd-700°C e CeO<sub>2</sub>-1-pd-900°C banda F<sub>2g</sub> em destaque em 463cm<sup>-1</sup>.

A figura 4.4 mostra o perfil de reconhecimento do catalisador CeO<sub>2</sub> sintetizado a partir do MOF Ce-BTC-1-pd sob diferentes temperaturas de calcinação. A parte a) apresenta em destaque a banda simétrica F<sub>2g</sub> aproximadamente em 463 cm<sup>-1</sup> atribuída ao estiramento simétrico das unidades Ce-O<sub>8</sub>, encontrados na estrutura cúbica fluorita integrante do grupo espacial O<sub>h</sub> (Fm $\bar{3}$ m). A largura dos picos F<sub>2g</sub> para todas as amostras de CeO<sub>2</sub> apontam a existência de nanocristais (67).

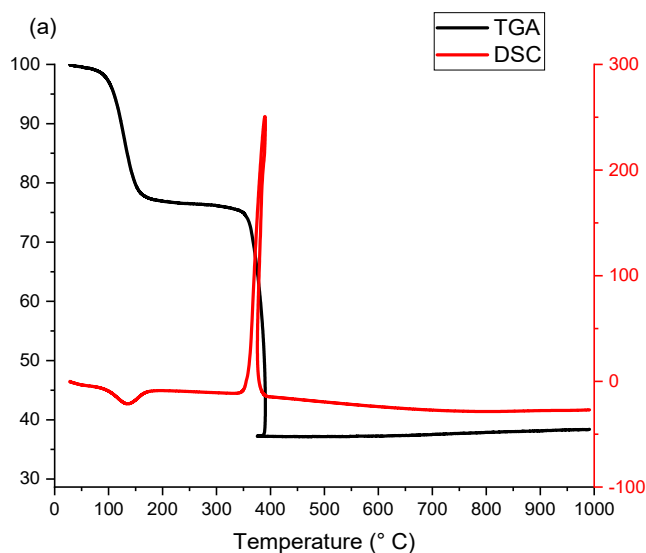
Com o aumento de temperatura de decomposição térmica dos óxidos, a banda F<sub>2g</sub> apresenta menores intensidades e deslocamento à maiores valores. A relação entre temperatura e deslocamento de bandas afeta os óxidos em

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

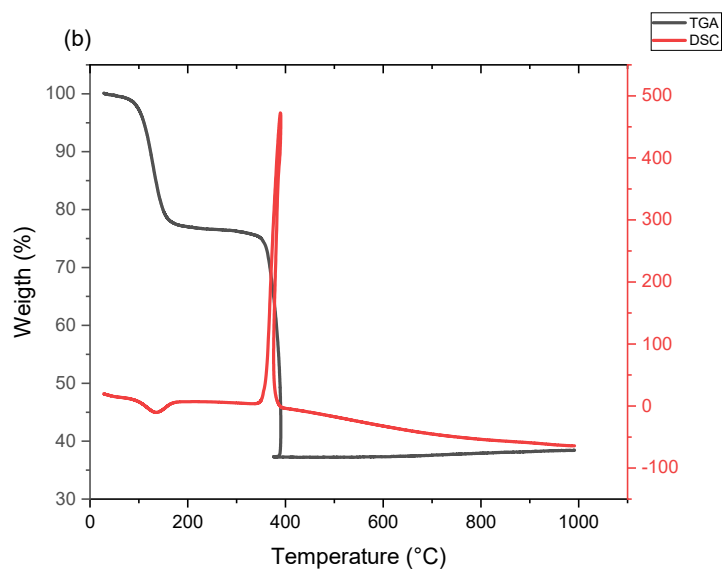
diferentes proporções, dificultando a quantificação de defeitos presentes nas estruturas (68). Nas análises não foram detectadas bandas entre 550-600  $\text{cm}^{-1}$ , relacionada aos defeitos do material (67).

### 4.3. Análise térmica (TGA/DSC)

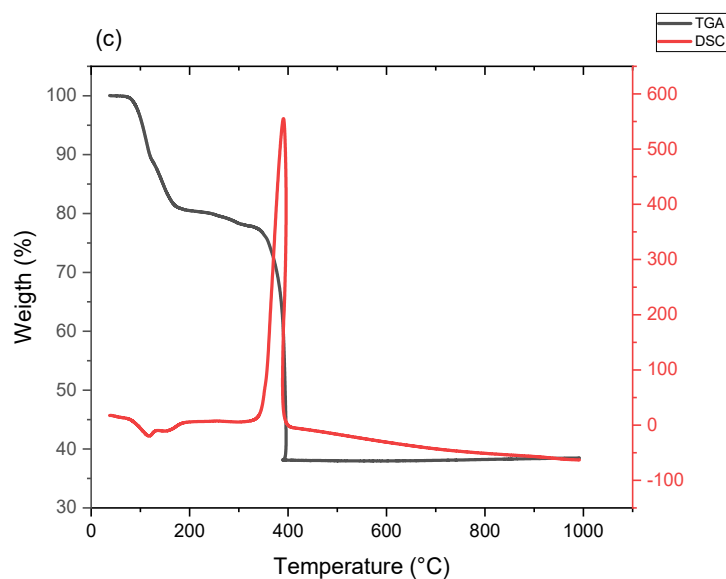
Nas Figuras 4.5, 4.6 e 4.7 estão dispostos os gráficos de análise termogravimétrica (TGA) acompanhada de calorimetria exploratória diferencial (DSC) das MOFs Ce-BTC-1-pd, Ce-BTC-2-pd e Ce-BTC-3-pd sintetizadas.



**Figura 4.5** – Análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) da Ce-BTC-1-pd.



**Figura 4.6** – Análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) da Ce-BTC-2-pd.



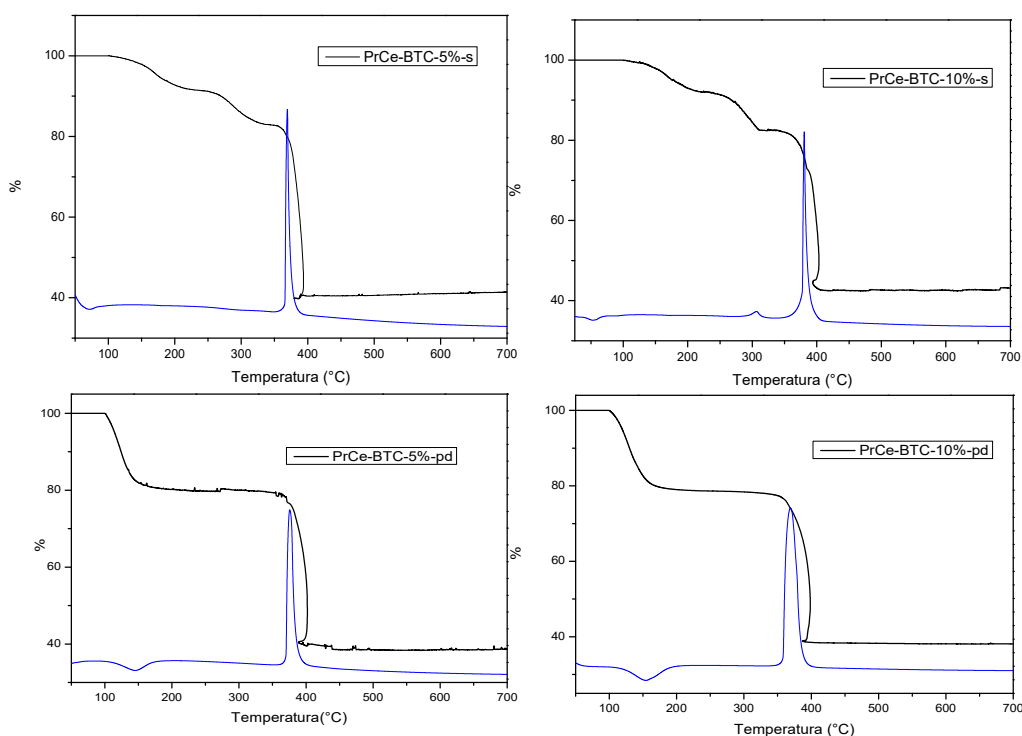
**Figura 4.7** – Análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) da Ce-BTC-3.

Nos três gráficos (Figura 4.5, 4.6 e 4.7) têm-se uma primeira perda em torno de 20% da massa, entre 100 e 200°C, devido à água de coordenação.

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

Próximo à 400°C têm-se a perda brusca de 40% da massa total atribuída à decomposição do ligante BTC coordenado ao centro metálico. A massa residual em todos os gráficos (Figuras 4.5, 4.6 e 4.7) é de 38%, correspondente ao CeO<sub>2</sub> formado durante o processo de decomposição.

As análises termogravimétricas dos MOFs de Cério e Praseodímio apresentadas na Figura 4.8 demonstram resultados semelhantes aos observados nas Figuras 4.5, 4.6 e 4.7.



**Figura 4.8** – Análises termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos PrCe-BTC-5%-s, PrCe-BTC-10%-s, PrCe-BTC-5%-pd e PrCe-BTC-10%-pd.

As amostras obtidas por rotas solvotermais apresentaram 3 perdas de massa significativas. A primeira perda de 10% a partir de 100°C corresponde a

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

saída da água da estrutura. A segunda perda de 10%, a partir de 200°C corresponde à saída da dimetilformamida utilizada como solvente durante a síntese. A terceira perda ocorre a partir de 350°C pela saída exotérmica do ligante utilizado no MOF.

As amostras obtidas por rotas de precipitação direta apresentaram duas perdas de massa significativas. A primeira perda endotérmica entre 100°C e 150°C indica a saída de água coordenada à estrutura. A partir de 350°C inicia-se o processo de saída exotérmica do ligante BTC da estrutura do MOF.

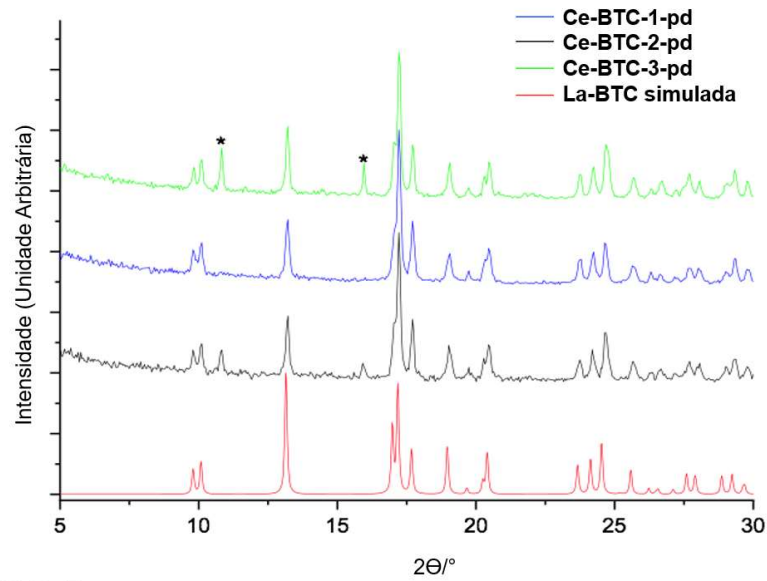
Em ambas rotas (solvotermiais e de precipitação direta) resta apenas o resíduo da mistura de CeO<sub>2</sub> e Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> de 38% em relação à massa inicial.

#### **4.4. Difração de Raios X pelo método de pó - DRX**

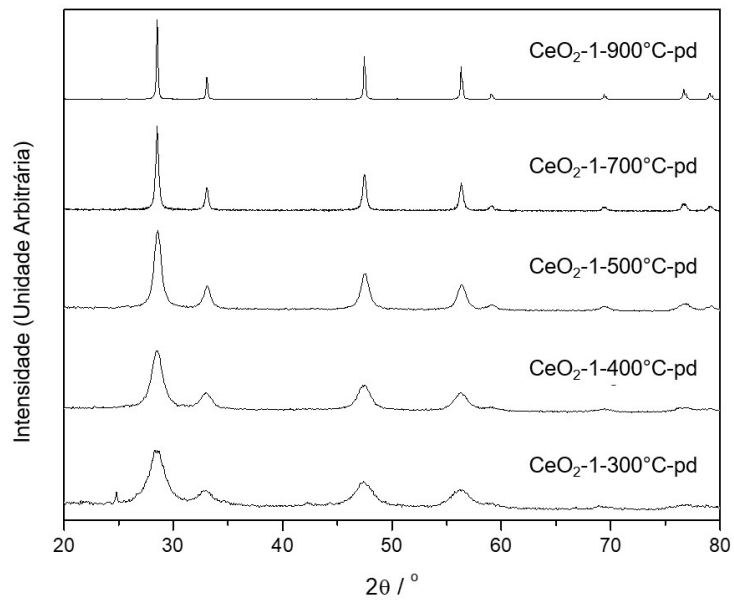
A estrutura dos compostos de precipitação direta Ce-BTC-1-pd, Ce-BTC-2-pd e Ce-BTC-3-pd foram estudadas a partir de dados obtidos através de análise de DRX de pó, apresentada na Figura 4.9. Os resultados indicam que as MOFs Ce-BTC são integrantes da família MOF-76 já estudados com outras terras raras (69-71).

No trabalho realizado por Almási et. al. (2016) (70) foram estudados as MOFs contendo hólmio e o túlio em estruturas do grupo MOF-76, onde ambos metais são ligados ao ligante BTC. Outros compostos da mesma família foram estudados por Lian et. al. (2016) (69), empregando os lantanídeos samário, európio, térbio e disprósio como centros metálicos. Em outro trabalho, elaborado por Santos et. al. (2020) (63), data a família MOF-76 com o cério; apontando que embora as MOFs-76 sejam isoestruturais, não apresentam as mesmas dimensões estruturais (69-71).

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*



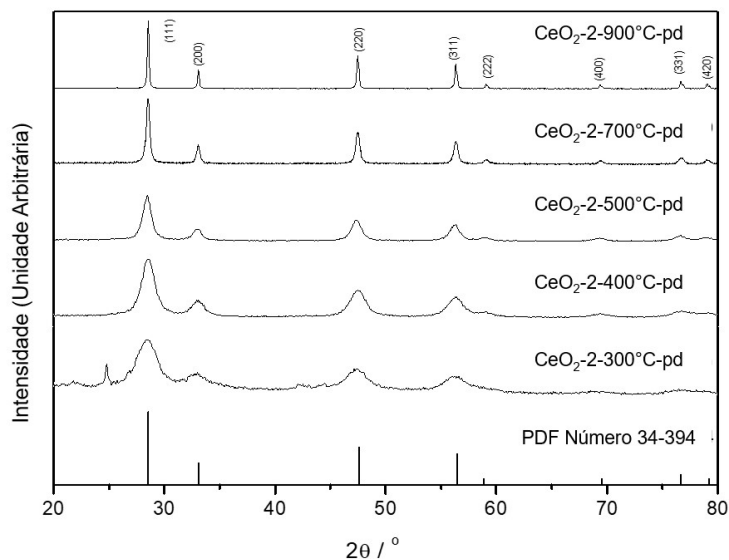
**Figura 4.9-** DRX das MOFs Ce-BTC-1-pd; Ce-BTC-2-pd; Ce-BTC-3-pd e La-BTC (MOF-76).



**Figura 4.10-** DRX dos óxidos termicamente decompostos (300, 400, 500, 700 e 900°C) a partir da Ce-BTC-1-pd em atmosfera oxidante.

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

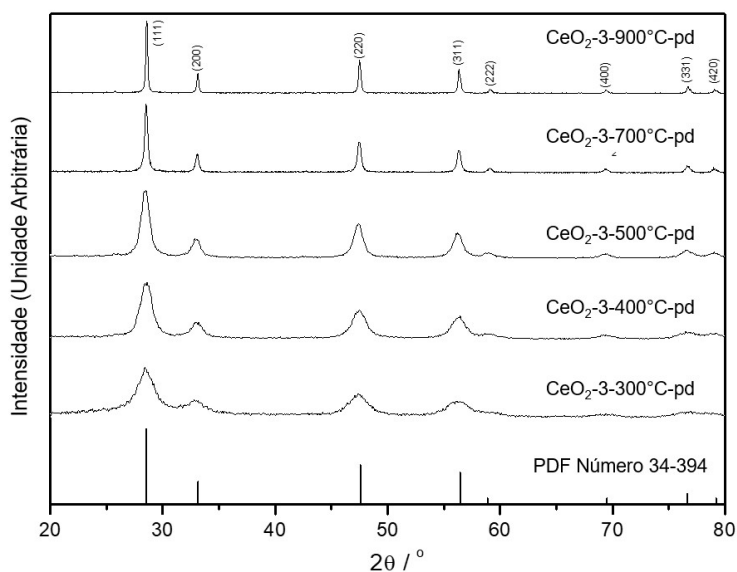




**Figura 4.11-** DRX dos óxidos termicamente decompostos (300, 400, 500, 700 e 900°C) a partir da Ce-BTC-2-pd em atmosfera oxidante.

Na Figura 4.9, as linhas do MOF-76 (CCDC 290771) se repetem em todos os Ce-MOFs sintetizados, destacando-se um pico característico da família em 10,6° (101) (69-72).

Todos os difratogramas das Figuras 4.10, 4.11 e 4.12 apresentam picos característicos do CeO<sub>2</sub> (40;73,74). Sob menores temperaturas nota-se a presença de picos mais alargados e um pequeno pico próximo a 25°, que pode estar relacionado a presença de material orgânico. Com o aumento da temperatura, há aumento de cristalinidade em todos os óxidos (63, 69, 70-71, 75).



**Figura 4.12-** DRX dos óxidos termicamente decompostos (300, 400, 500, 700 e 900°C) a partir da Ce-BTC-3-pd em atmosfera oxidante.

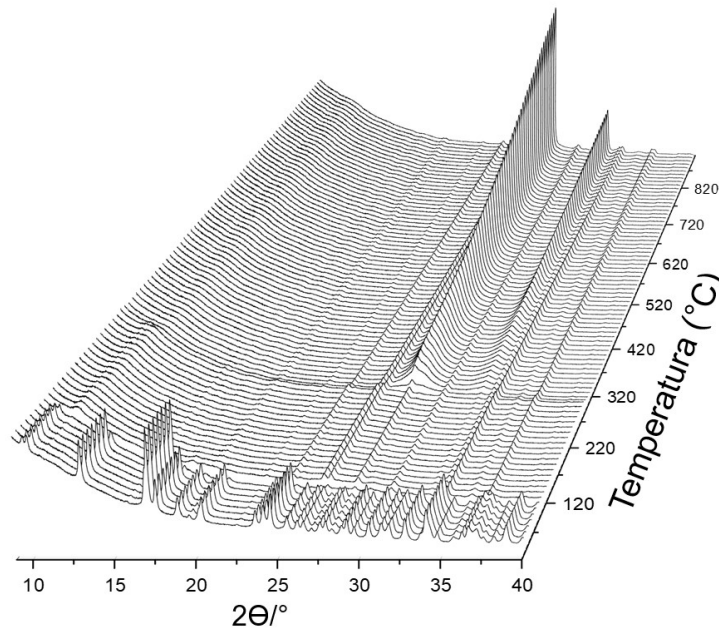
**Tabela 4.1-** Parâmetro de rede e tamanho dos cristais dos óxidos obtidos a partir do MOF Ce-BTC-1-pd.

Amostra	Temperatura / °C	$a / \text{Å}$	Dimensões do cristal / nm
CeO <sub>2</sub>	300	5.423 ± 0.003	5.08 ± 0.10
	400	5.414 ± 0.002	7.16 ± 0.15
	500	5.417 ± 0.001	11.16 ± 0.12
	700	5.415 ± 0.0003	26.42 ± 0.38
	900	5.413 ± 0.0001	45.81 ± 3.26

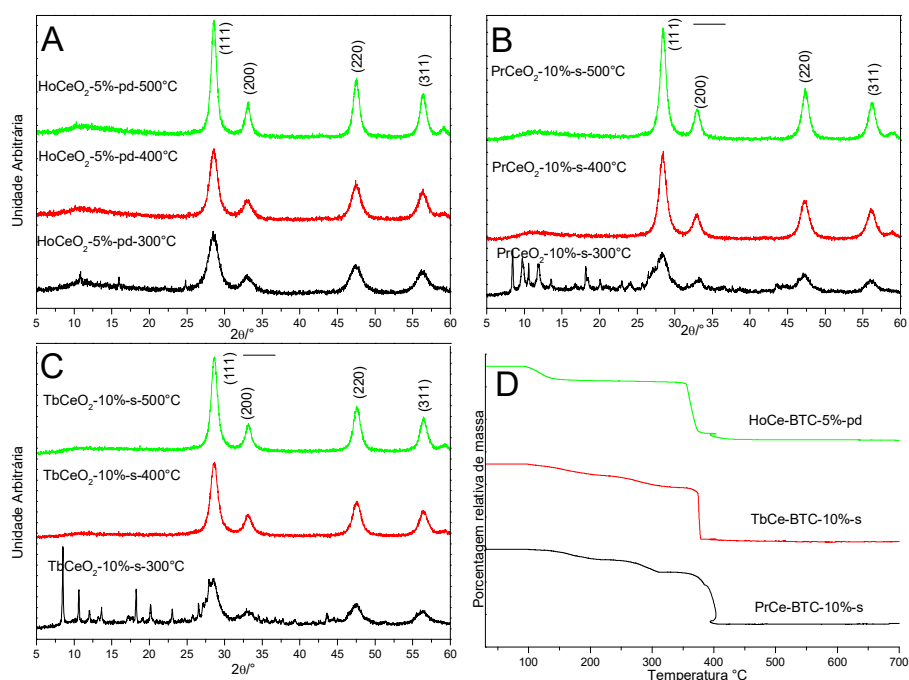
A céria pura normalmente assume a célula unitária cúbica de face centrada (FCC) de grupo espacial  $Fm-3m$  (14, 54, 60, 73, 76). De acordo com a Tabela 4.1 os valores de parâmetro de rede dos óxidos obtidos a partir da estrutura Ce-BTC-1-pd ficaram próximos ao valor reportado na literatura para a ceria cúbica de 5,41 Å (77). A Tabela 4.1 também indica relação direta entre tamanho do cristal e temperatura de calcinação, onde as dimensões aumentam à medida que a temperatura de decomposição é elevada.

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

Também foi realizada a termodifratometria de Raios-X, partindo de temperatura ambiente até 900°C, com o intuito de estudar o comportamento do Ce-BTC-1-pd tornando-se CeO<sub>2</sub> (Figura 4.13). A estrutura metal-orgânica se mantém intacta até aproximadamente 100°C, onde a perda d'água torna a estrutura amorfa a partir deste ponto. O sistema cristalino da céria toma forma a partir de 300°C, temperatura onde o ligante orgânico deixa a estrutura. Tais etapas de perda de água (100°C) e ligantes (300°C) podem ser correlacionadas às análises térmicas de TGA/DTA na Figura 4.5; já que ambas as análises apresentam estas mesmas temperaturas na transformação da estrutura.



**Figura 4.13** – Termodifratograma de Raios-X para a amostra de Ce-BTC-1-pd se transformando-se em CeO<sub>2</sub>.



**Figura 4.14** – A) DRX dos óxidos  $\text{HoCeO}_2$ -5%-pd-300°C,  $\text{HoCeO}_2$ -5%-pd-400°C e  $\text{HoCeO}_2$ -5%-pd-500°C. B) DRX dos óxidos  $\text{PrCeO}_2$ -10%-s-300°C,  $\text{PrCeO}_2$ -10%-s-400°C e  $\text{PrCeO}_2$ -10%-s-500°C. C) DRX dos óxidos  $\text{TbCeO}_2$ -10%-s-300°C,  $\text{TbCeO}_2$ -10%-s-400°C e  $\text{TbCeO}_2$ -10%-s-500°C. D) Análise termogravimétrica (TGA) dos MOFs  $\text{HoCe-BTC-5%-pd}$ ,  $\text{PrCe-BTC-10%-s}$  e  $\text{TbCe-BTC-10%-s}$ .

Os difratogramas de Raios X das Figura 4.10, Figura 4.11, Figura 4.12 e Figura 4.14 destacam a presença de picos importantes da céria, como ( $2\theta$ ) 28,5°; 33,1°; 47,5° e 56,4°, que podem ser atribuídos às fases 111, 200, 220 e 311, respectivamente (47). Partindo das estruturas amorfas das MOFs com Ho, Tb e Pr, as amostras sofrem aumento de cristalinidade com a elevação da temperatura de calcinação. Na ordem de 300°C os óxidos de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  e  $\text{Tb}_4\text{O}_7$

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

apresentam proporções entre oxigênio e terras raras de 1,83 à 1,75, respectivamente (78).

As amostras calcinadas sob 300°C apresentam picos da estrutura fluorita da céria e ângulos característicos da estrutura precursora do MOF-76 a (101) 10,6° (69-72). Na Figura 4.14 D) estão dispostas as análises termogravimétricas dos três MOFs comparados, cujo todas evidenciam a maior queda de massa entre 350°C a 400°C, correspondente à saída do grupo orgânico ácido benzeno 1,3,5-tricarboxílico. Quando as análises termogravimétricas são relacionadas aos difratogramas de Raios X, é possível apontar os produtos calcinados a 300°C como um material misto entre céria e MOF.

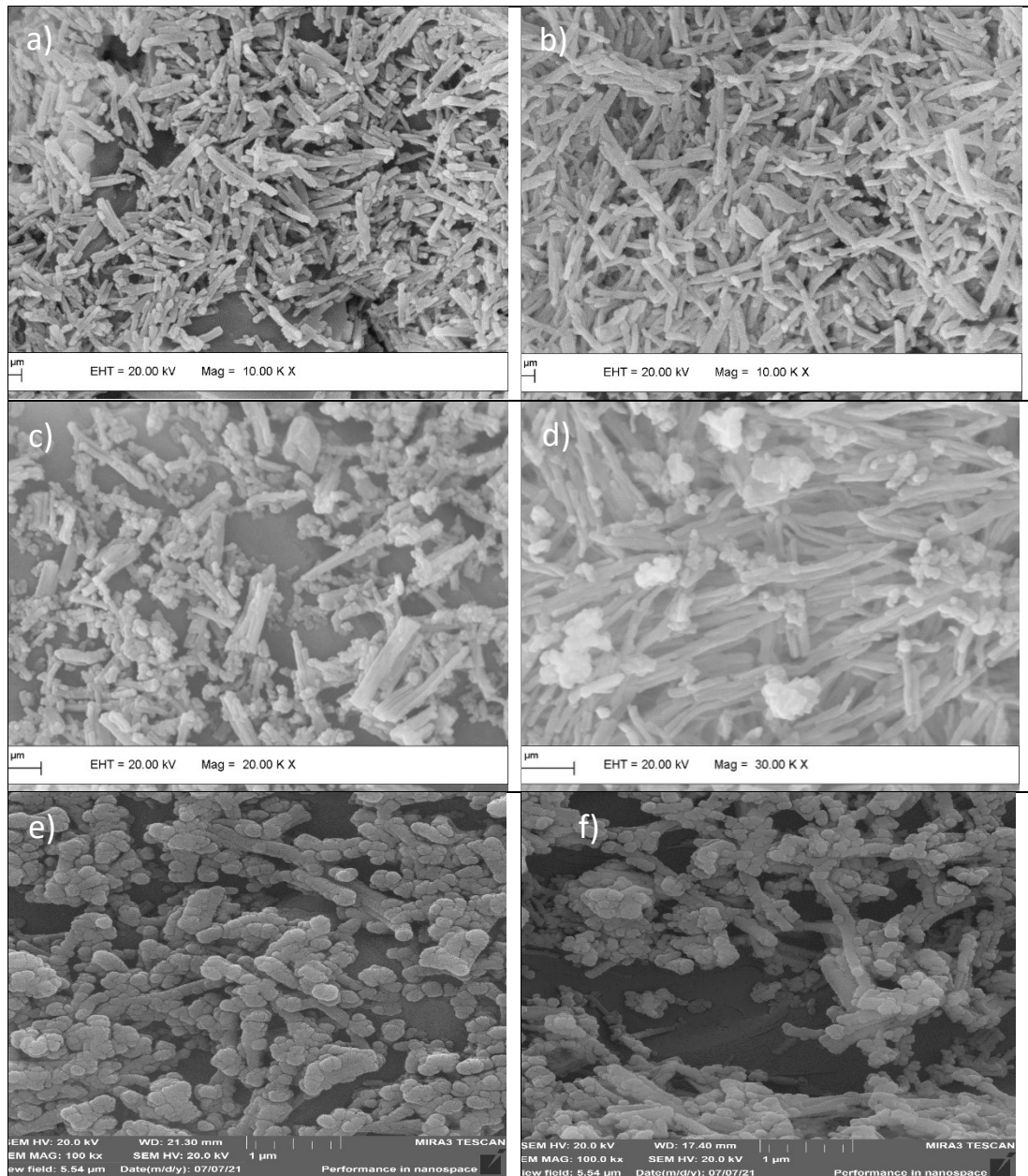
Nas amostras calcinadas a partir de 400°C, os picos característicos do MOF não estão presentes, predominando apenas a estrutura característica da céria (69-72).

#### **4.5. Microscopia eletrônica de varredura – MEV**

A morfologia dos compostos Ce-BTC-1-pd, Ce-BTC-2-pd, Ce-BTC-3-pd e seus compostos termicamente decompostos foram analisadas por MEV e estão dispostas nas imagens da Figura 4.15.

Em estudos recentes de Santos e Luz (2020) indicaram que a temperatura usada na síntese da Ce-BTC interfere na morfologia, dimensões e homogeneidade das partículas (63,79). A morfologia das partículas está relacionada aos elementos de simetria, sistema cristalino, grupo de espaço e empacotamento. Portanto mesmo MOFs isoestruturais (Ce-BTC) apresentam diferentes morfologias, organizações supramoleculares, de acordo com a temperatura a que foi submetida durante a síntese ou decomposição térmica.

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*



**Figura 4.15-** Imagens de MEV dos produtos da rota 1 sobre substrato de cordierita (a) Ce-BTC-1-pd, (b) CeO<sub>2</sub>-BTC-1-pd-300, (c) CeO<sub>2</sub>-BTC-1-pd-400, (d) CeO<sub>2</sub>-BTC-1-pd-500, (e) CeO<sub>2</sub>-BTC-1-pd-700, (f) CeO<sub>2</sub>-BTC-1-pd-900.

Zhang e colaboradores (2018) (54,60,74) relataram a Ce-BTC sintetizada sob método solvotermal a 130°C com morfologia de pequenas agulhas formando aglomerados conhecidos como *strawsheaves* (feixes de palha), que quando

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

decompostas termicamente a 500°C assumem diferentes morfologias *sword-like* (lâminas). Outros estudos como o de Chevinly (2016) (80) datou a Ce-BTC sintetizada em síntese solvotermal sob menor temperatura (100°C), com partículas de morfologia de finas hastes. Já o trabalho elaborado por Xiong et. al (2015) (81) relatou a Ce-BTC sintetizada a temperatura ambiente, em síntese de precipitação direta, com morfologia de barras e hastes, assemelhando-se às imagens obtidas das Ce-BTC-1-pd (Figura 2.15.a), Ce-BTC-2-pd e Ce-BTC-3-pd sintetizadas por precipitação direta.

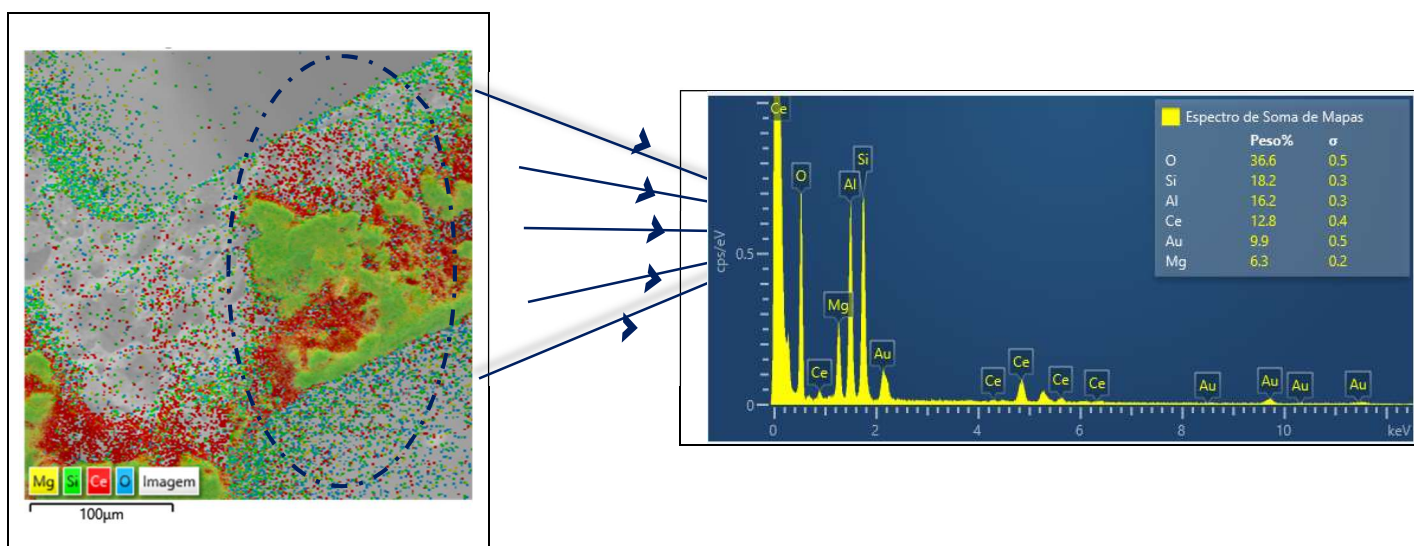
As amostras das MOFs calcinadas de 300-500°C seguem um padrão semelhante aos seus precursores (Figura 4.15.c,d) com morfologia de nano bastões (*nanorod*)(74). Conforme a temperatura de calcinação é elevada, os óxidos assumem morfologia de nanoesferas (82,83). Em temperaturas intermediárias como, 500°C e 700°C nota-se a coexistência entre as duas morfologias.

#### **4.6. Espectrometria de dispersão de energia – EDS**

Foi realizada análise de espectrometria de dispersão de energia na amostra CeO<sub>2</sub>-1-400°C impregnada em cordierita, a fim de estudar a composição da superfície do filtro com o catalisador.

A Figura 4.16 mostra as imagens de dispersão de energia do CeO<sub>2</sub>-1-pd-400°C impregnado em substrato de cordierita, reforçando a presença de elementos constituintes da cordierita 2MgO.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5SiO<sub>2</sub> (35,36,39) e confirmando a presença de cério sobre a superfície do filtro impregnado da análise de MEV (Figura 4.15).

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*



**Figura 4.16** – EDS mapa elemental obtido de micrografia de MEV de matriz inorgânica de cordierita impregnada com  $\text{CeO}_2$ -1-400°C-pd, cujas partículas de cério estão em vermelho, oxigênio em azul, sílica em verde e magnésio em amarelo. Estas imagens foram obtidas à vácuo e voltagem de 20kV, com distância de análise de 15mm.

O espectro apresentado na Figura 4.15 mostra a porcentagem em massa de cada elemento presente na superfície da cordierita impregnada com  $\text{CeO}_2$ -1-pd-400°C, cujo cério aparece em quantidade significativa de 12,8%. Outros elementos que aparecem são o silício (18,2%) e alumínio (16,2%) que fazem parte da estrutura do suporte; e oxigênio (36,6%) que está presente tanto na estrutura do filtro cerâmico como também no óxido de estudo.

#### 4.7. Isotermas de adsorção e dessorção de $\text{N}_2$

Foram realizadas as análises de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras obtidas a partir do MOF Ce-BTC-1-pd de precipitação direta nas temperaturas de 300, 400, 500, 700 e 900°C. As isotermas obtidas foram

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*



analisadas pela teoria de BET (Brunauer-Emmett-Teller) e BJH (Barrett-Joyner-Halenda).

As isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> são apresentadas na Figura 4.16. Após análise pelo método de BET, as isotermas mostram que os óxidos de cério obtidos entre 300 e 500°C apresentam maior área específica, como mostrado na Tabela 4.2. Em contrapartida, os óxidos decompostos termicamente à 700 e 900°C tem menores áreas superficiais. Dentre os dados obtidos, o óxido CeO<sub>2</sub>-1-400°C-pd apresentou a maior superfície, de 95,05 cm<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

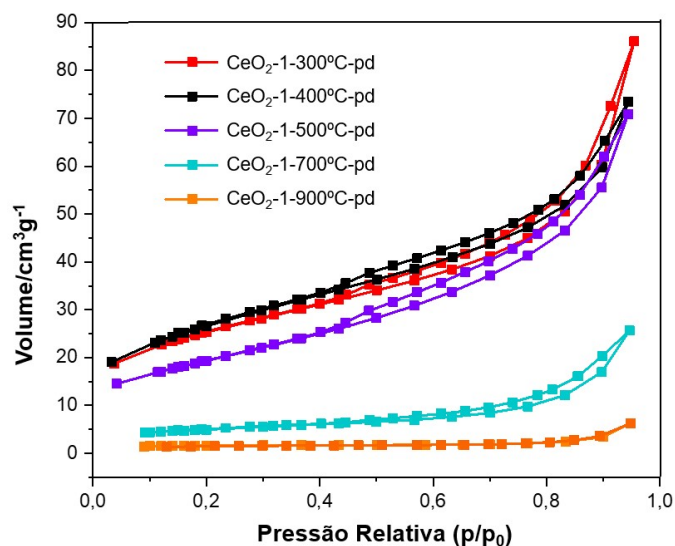
Com pressão relativa ( $p/p_0$ ) entre 0 e 0,6, a capacidade de adsorção dos óxidos sofrem pequeno aumento, indicando a presença de microporos, a partir de análise de BJH. Entre 0,8 e 1,0 as curvas demonstram elevada inclinação, indicando a existência de mesoporos. As isotermas de adsorção exibem a existência de microporos coexistindo com mesoporos.

As isotermas da Figura 4.17 demonstram dois perfis distintos aos catalisadores analisados, onde os óxidos obtidos entre 300 e 500°C trazem isotermas do tipo IV e os óxidos entre 700 e 900°C apresentam comportamento do tipo V (84).

De acordo com a classificação das isotermas de fisissorção da IUPAC, os materiais do Tipo IV realizam a adsorção dos gases em monocamadas de superfície. Estas isotermas se caracterizam pela presença de histerese, sendo semelhante à isotermas do Tipo II. A inflexão menos acentuada do início das isotermas sugere a sobreposição de monocamadas dando início à adsorção multicamadas. Os materiais do Tipo V apresentam histerese mas não

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

apresentam ponto de inflexão no início da curva, indicando a fraca interação entre gás e superfície, além de aglomeração das moléculas adsorvidas próximas aos sítios ativos da estrutura (84).



**Figura 4.17-** Isotherma obtida a partir de análises de fisissorção de nitrogênio nos óxidos obtidos a partir do MOF Ce-BTC-1-pd (precipitação direta).

Na análise da porosidade dos materiais, através da técnica de BJH, os diâmetros médios encontrados estão na faixa de 54,8Å a 126Å; enquadrando, portanto, todos os catalisadores na classe de materiais mesoporosos, segundo as classificações IUPAC e a de Dubinin (84,85).

A área superficial de um catalisador é conhecida como um parâmetro fundamental da ação catalítica, expondo os sítios ativos aos reagentes (86,87). Embora a técnica de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> seja importante na análise de superfície e poros do material de estudo; ela não é autossuficiente na determinação da ação catalítica da amostra, sendo necessário aliá-la à outras técnicas (84).

### *Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

**Tabela 4.2-** Área superficial, obtida por análise BET dos óxidos obtidos a partir de decomposição térmica do MOF Ce-BTC-1-pd.

Amostra	BET Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Porosidade (cm <sup>3</sup> /g)	BJH Tamanho dos poros (Å)
CeO <sub>2</sub> -1-300-pd	90.32	0.128	69.5
CeO <sub>2</sub> -1-400-pd	95.05	0.108	54.8
CeO <sub>2</sub> -1-500-pd	69.01	0.114	61.6
CeO <sub>2</sub> -1-700-pd	17.20	0.039	97.3
CeO <sub>2</sub> -1-900-pd	5.43	0.009	126

Em processos de decomposição térmica de MOF-76 a base de cério para a obtenção de céria, trabalhos anteriores obtiveram áreas superficiais ( $S_{BET}$ ) inferiores às observadas na Tabela 4.2. Chen, et al (2017) (73) sintetizaram o CeO<sub>2</sub>-300°C com área superficial  $S_{BET}$  de 65,7 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. O óxido obtido por Wang, et al (2021) (88) CeO<sub>2</sub>-500°C demonstrou  $S_{BET}$  de 53,6 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

A ceria obtida pelo método tradicional sol-gel tem área superficial inferior às rotas por decomposição térmica de MOFs. Em trabalho realizado por Nascimento, et al, (2016) o óxido CeO<sub>2</sub>-650°C apresentou  $S_{BET}$  32 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (28,89).

#### 4.8. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X - XPS

Nesta técnica a superfície da amostra é analisada por Raios-X e os elétrons emitidos são detectados (efeito fotoelétrico). A energia cinética destes elétrons da superfície (até 10 nm de profundidade) é medida e relacionada à energia de ligação, orbitais e ambiente químico do elemento (90).

Foram analisadas por XPS as amostras de Ce-BTC-1-pd, Ce-BTC-2-pd, Ce-BTC-3-pd e seus produtos de decomposição térmica a 300, 400, 500, 700 e 900°C. A técnica foi empregada a fim de quantificar os estados de oxidação do cério presente na superfície dos materiais.

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

**Tabela 4.3-** Resultados de XPS das proporções entre  $Ce^{3+}$  e  $Ce^{4+}$  das MOFs e seus respectivos produtos de decomposição térmica.

Amostras	Concentração (%)	
	$Ce^{3+}$	$Ce^{4+}$
Ce-BTC-1-pd	100	0
CeO <sub>2</sub> -1-300°C-pd	7,92	92,08
CeO <sub>2</sub> -1-400°C-pd	4,6	95,4
CeO <sub>2</sub> -1-500°C-pd	7,61	92,39
CeO <sub>2</sub> -1-700°C-pd	7,19	92,81
CeO <sub>2</sub> -1-900°C-pd	6,65	93,35
Ce-BTC-2-pd	100	0
CeO <sub>2</sub> -2-300°C-pd	7,22	92,78
CeO <sub>2</sub> -2-400°C-pd	8,92	91,08
CeO <sub>2</sub> -2-500°C-pd	12,18	87,82
CeO <sub>2</sub> -2-700°C-pd	6,55	93,45
CeO <sub>2</sub> -2-900°C-pd	5,58	94,42
Ce-BTC-3-pd	100	0
CeO <sub>2</sub> -3-300°C-pd	7,05	92,95
CeO <sub>2</sub> -3-400°C-pd	7,81	92,19
CeO <sub>2</sub> -3-500°C-pd	4,39	95,61
CeO <sub>2</sub> -3-700°C-pd	6,62	93,38
CeO <sub>2</sub> -3-900°C-pd	6,26	93,74

O espectro de alta resolução Ce 3d é constituído por multipletos representando transições à diferentes estados (91). Os MOFs Ce-BTC das três rotas sem tratamento térmico apresentam apenas picos  $Ce^{3+}$  nomeados  $v^0$ ,  $u^0$ ,  $v'$  e  $u'$ , cujas respectivas energias de ligação são 881,46 eV, 899,82 eV, 855,39 eV e 903,79 eV (91).

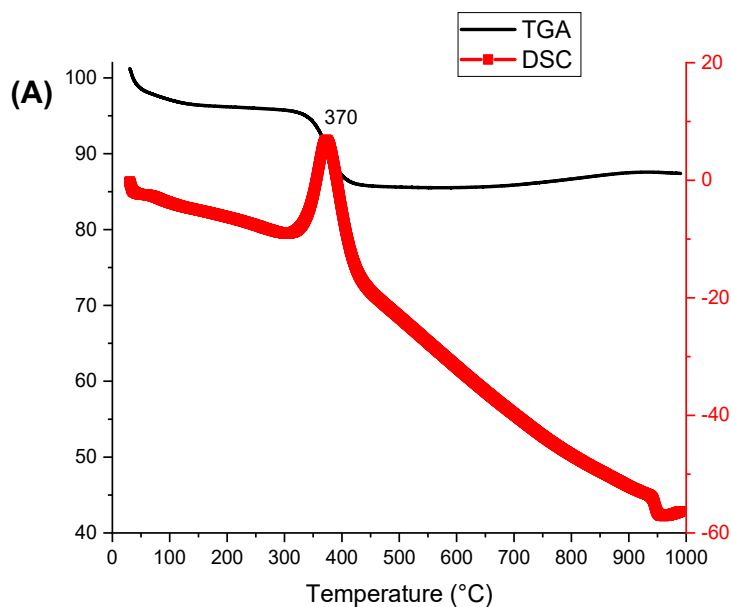
Após o processo de calcinação, o espectro Ce 3d apresenta pico adicional de energia 915,59 eV característico do  $Ce^{4+}$ , intitulado  $u'''$ . Outros picos referentes ao  $Ce^{4+}$  também são encontrados após tratamento térmico, sendo estes:  $v$  em 882,65 eV,  $u$  em 900,96 eV,  $v'''$  em 888,65 eV,  $u''$  em 906,95 eV, e  $v''''$  em 897,99 eV (91). Em suma, estes resultados apontam a ocorrência de processo oxidativo na formação do CeO<sub>2</sub>, concomitante ao tratamento térmico.

### *Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

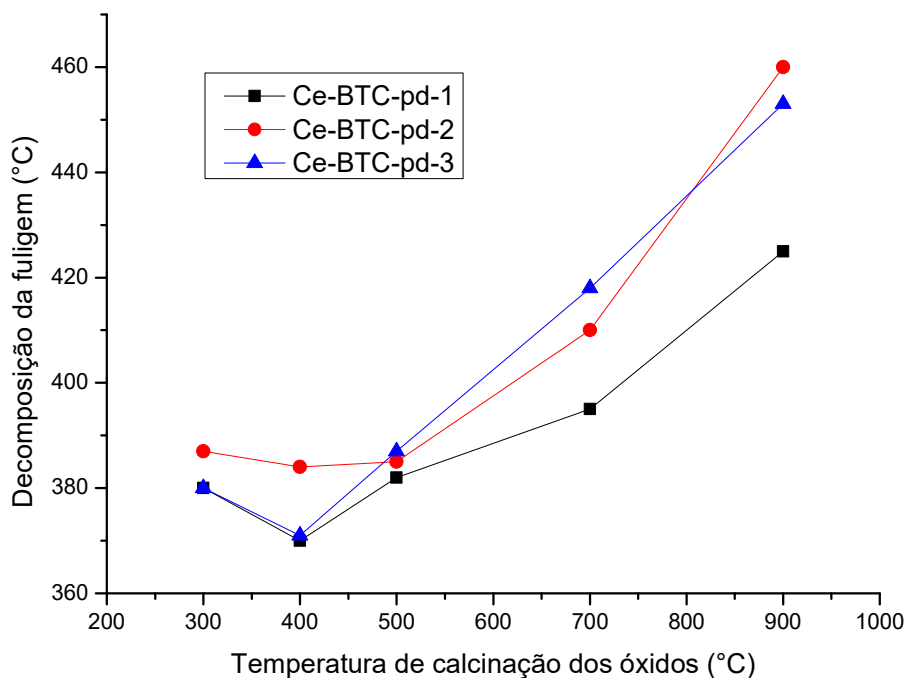
A proporção entre  $Ce^{3+}$  e  $Ce^{4+}$  apresentada na Tabela 4.3 pode ser relacionada à oxidação do Ce-BTC após tratamento térmico (91,92). A composição da superfície dos óxidos analisados apresenta porcentagens próximas ou maiores que 90% para o  $Ce^{4+}$  e pequena porcentagem de  $Ce^{3+}$ .

#### 4.9. Análise de capacidade catalítica

Como descrito na seção 3.2.12, os MOFs já calcinados foram misturados à fuligem do modelo Printex (Degussa) e submetidos à análise de TGA/DSC/DTA.



**Figura 4. 18** – Análise de TGA/DSC do  $CeO_2-1-400^\circ C-pd$  misturado à fuligem modelo Printex<sup>®</sup>.



**Figura 4.19** – Temperaturas de decomposição da fuligem do modelo Printex® com a presença dos catalisadores obtidos a partir das sínteses Ce-BTC-1-pd, Ce-BTC-2-pd e Ce-BTC-3-pd.

A fuligem, sem a presença de catalisador, inicia sua combustão a 600°C (11,93-95). Com a presença dos catalisadores, a fuligem se decompõe termicamente entre 370°C a 460°C, como mostrado na Tabela 4.4.

Nascimento et. al. (2018) (89) sintetizaram a céria pura pelo método de Pechini, e estudaram-na como catalisadora no processo de combustão da fuligem, através do teste catalítico descrito no item 3.2.12; cujo CeO<sub>2</sub> puro reduziu a temperatura de queima para 455°C.

Os resultados obtidos durante os testes de decomposição da fuligem Printex® em contato com cada catalisador sintetizado são apresentados na Tabela 4.4. Os dados são dispostos de acordo com o MOF precursor e

*Redução de fuligem por céria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

temperatura de calcinação utilizada durante a síntese dos óxidos. Todos os óxidos obtidos sob calcinação de 300°C e 400°C reduziram em média a temperatura de oxidação da fuligem para 379°C com desvio padrão entre dados de 7°C. Os óxidos obtidos sob 500°C oxidaram a fuligem em média a 383°C com desvio padrão de 9°C entre os dados. O grupo de amostras Ce-BTC-1-pd, Ce-BTC-2-pd e Ce-BTC-3-pd que foram também calcinados a 700 e 900°C expressaram médias de 408 e 446°C; com desvios de 12 e 19°C, respectivamente.

Os resultados expressos na Tabela 4.4 demonstram que todos os óxidos sintetizados a partir de variações do MOF-76, são capazes de catalisar a combustão da fuligem com resultados promissores. Dentre os resultados, os grupos mais eficientes à oxidação de material particulado são os óxidos obtidos a partir de calcinação a 300 e 400°C, que desempenharam as menores temperaturas e menores variações entre dados.

Todos os resultados obtidos (Tabela 4.4) foram próximos, entretanto os produtos obtidos a partir da Ce-BTC-1-pd se mostraram um dos mais promissores. As rotas 2 e 3 de precipitação direta obtiveram bons resultados, com desempenho similar entre ambas.

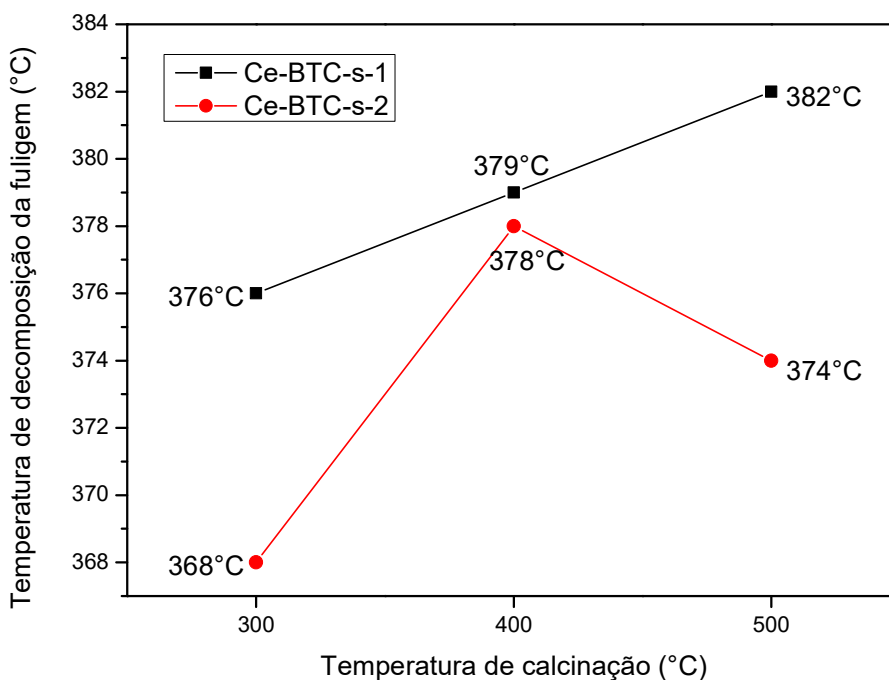
Dentre as temperaturas de calcinação das MOFs Ce-BTC-pd, os melhores resultados encontram-se nos produtos calcinados a 400°C. As amostras CeO<sub>2</sub>-1-400°C-pd e CeO<sub>2</sub>-3-400°C-pd apresentaram os melhores desempenhos catalíticos na combustão de fuligem, próximo a 370 °C (Figura 4.18).

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

**Tabela 4.4** - Temperatura de decomposição da fuligem (Printex®), obtida a partir de análise de TGA-DSC, sob presença dos catalisadores obtidos via decomposição dos MOFs a base de cério.

<b>MOFs precursoras</b>	<b>300°C</b>	<b>400°C</b>	<b>500°C</b>	<b>700°C</b>	<b>900°C</b>
Ce-BTC-1-pd	380°C	<b>370°C</b>	382°C	395°C	425°C
Ce-BTC-2-pd	387°C	384°C	385°C	410°C	460°C
Ce-BTC-3-pd	380°C	371°C	387°C	418°C	453°C
Ce-BTC-1-s	376°C	379°C	382°C	-----	-----
Ce-BTC-2-s	370°C	378°C	374°C	-----	-----
Ho <sub>0,05</sub> Ce <sub>0,95</sub> -BTC-s	384°C	385°C	392°C	-----	-----
Ho <sub>0,1</sub> Ce <sub>0,9</sub> -BTC-s	390°C	397°C	402°C	-----	-----
Tb <sub>0,05</sub> Ce <sub>0,95</sub> -BTC-s	372°C	376°C	383°C	-----	-----
Tb <sub>0,1</sub> Ce <sub>0,9</sub> -BTC-s	372°C	375°C	375°C	-----	-----
Pr <sub>0,05</sub> Ce <sub>0,95</sub> -BTC-s	376°C	374°C	370°C	-----	-----
Pr <sub>0,1</sub> Ce <sub>0,9</sub> -BTC-s	370°C	370°C	373°C	-----	-----
Ho <sub>0,05</sub> Ce <sub>0,95</sub> -BTC-pd	378°C	388°C	394°C	-----	-----
Ho <sub>0,1</sub> Ce <sub>0,9</sub> -BTC-pd	386°C	385°C	393°C	-----	-----
Tb <sub>0,05</sub> Ce <sub>0,95</sub> -BTC-pd	390°C	379°C	377°C	-----	-----
Tb <sub>0,1</sub> Ce <sub>0,9</sub> -BTC-pd	379°C	381°C	379°C	-----	-----
Pr <sub>0,05</sub> Ce <sub>0,95</sub> -BTC-pd	374°C	374°C	389°C	-----	-----
Pr <sub>0,1</sub> Ce <sub>0,9</sub> -BTC-pd	377°C	373°C	374°C	-----	-----





**Figura 4.20** – Temperaturas de decomposição da fuligem do modelo Printex® com a presença dos catalisadores obtidos a partir das sínteses solvotermiais Ce-BTC-1-s e Ce-BTC-2-s.

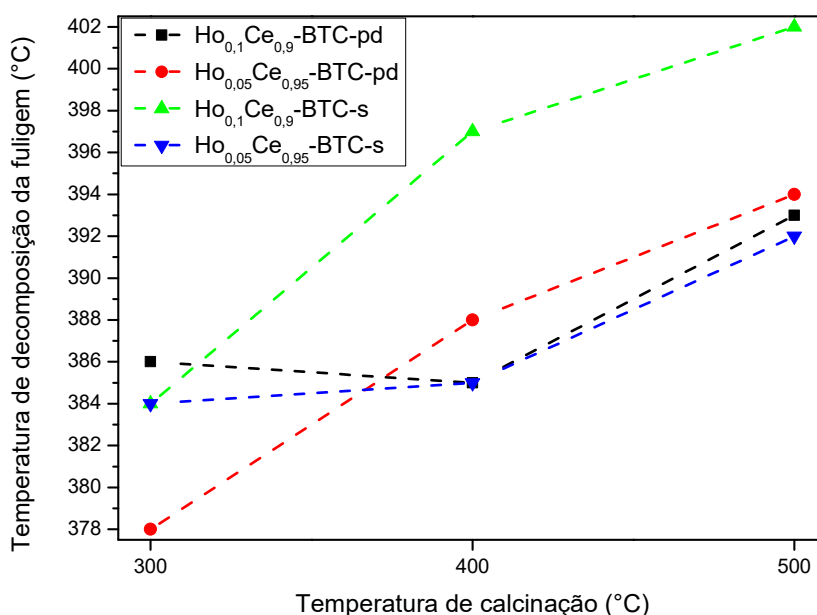
Os catalisadores apresentados na Figura 4.20 obtidos por rota solvotermal se diferenciam apenas pela proporção entre  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}_3\text{BTC}$  utilizada durante a síntese. A rota 2 utilizou excesso de cério em relação ao ligante (1,5:1 respectivamente) enquanto a rota 1 obedeceu a proporção estequiométrica da reação. A rota por excesso de cério forneceu melhores resultados em todos os testes catalíticos, variando entre 1 e 8°C em relação à síntese Ce-BTC-1-s.

Entre as misturas entre cério e hólmio, os catalisadores obtidos a partir da síntese  $\text{Ho}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{-BTC-s}$  se mostraram menos eficientes na oxidação da fuligem do que as outras rotas com Ho, como demonstrado no gráfico da Figura 4.21. As

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

demais sínteses  $\text{Ho}_{0,05}\text{Ce}_{0,95}\text{-BTC-s}$ ,  $\text{Ho}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{-BTC-pd}$  e  $\text{Ho}_{0,05}\text{Ce}_{0,95}\text{-BTC-pd}$  apresentaram resultados promissores e próximos entre si, com destaque ao catalisador  $\text{Ho}_{0,05}\text{Ce}_{0,95}\text{O}_2\text{-300}^\circ\text{C-pd}$  que forneceu o melhor resultado do conjunto Ho/Ce para a decomposição da fuligem em  $378^\circ\text{C}$ .

A classe de estruturas de MOF-76 com  $\text{Ho}^{3+}$  dispõem de alta estabilidade térmica e área superficial na faixa de  $S_{\text{BET}}$   $600 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , como já estudado por Almási, et al (2016) (70). A ampla área superficial da estrutura permite a eficiência no processo catalítico, cooperando para os resultados obtidos Figura 4.21 e na Tabela 4.4. Entretanto os resultados obtidos com as amostras de Cério e Hólmio não ultrapassam em termos de atividade catalítica às demais misturas entre terras raras estudadas (Praseodímio e Térbio).



**Figura 4.21** – Temperaturas de decomposição da fuligem do modelo Printex® com a presença dos catalisadores obtidos a partir das sínteses de  $\text{Ho}_x\text{Ce}_y\text{-BTC}$  através de precipitação direta e solvotermal.

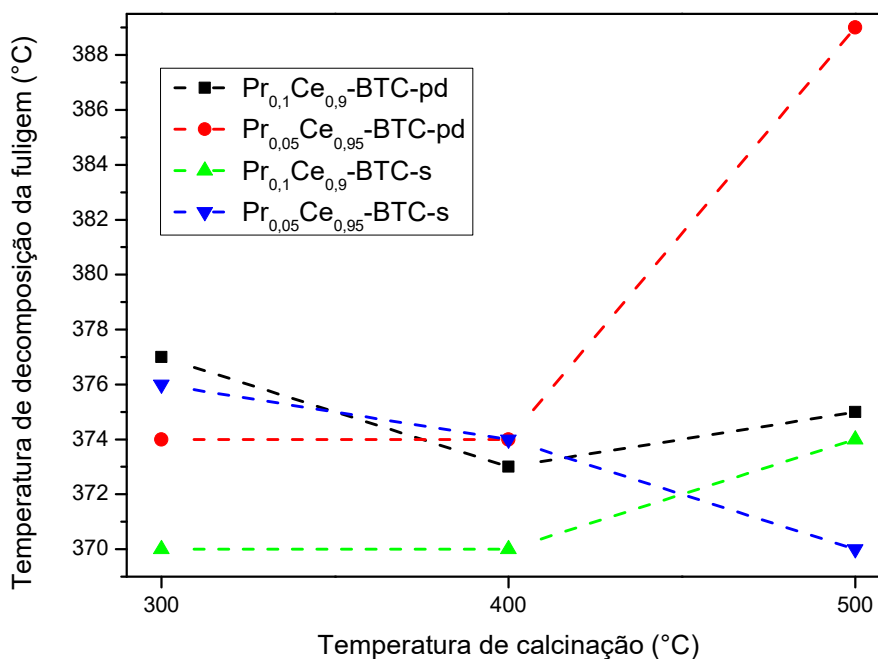
*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

Dentre os catalisadores obtidos da mistura entre praseodímio e cério apresentados na Figura 4.22, os produtos sintetizados a partir do MOF  $\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}$ -BTC-s se destacam com as menores temperaturas de decomposição de fuligem do grupo de  $370^\circ\text{C}$  para os óxidos  $\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_2$ - $300^\circ\text{C}$ -s e  $\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_2$ - $400^\circ\text{C}$ -s. O maior resultado do grupo foi alcançado a partir do MOF  $\text{Pr}_{0,05}\text{Ce}_{0,95}$ -BTC-pd, que para as calcinações a  $300$  e  $400^\circ\text{C}$ , manteve a temperatura de decomposição da fuligem em  $374^\circ\text{C}$  e no óxido à  $500^\circ\text{C}$ , o Printex® se decompôs em  $389^\circ\text{C}$ .

A mistura entre ceria e outras terras raras pode elevar a área superficial e vacâncias de oxigênio, influenciando na ação catalítica do óxido convencional. Em estudos realizados por Lee J., et al (2021), o  $\text{La}_n\text{CeO}_2$  sintetizado a partir do método de Pechini, é capaz de oxidar a fuligem Printex® em  $473^\circ\text{C}$ , enquanto a ceria sintetizada no mesmo trabalho alcançou resultados em  $529^\circ\text{C}$ . Evidenciando que a inserção de lantânio promoveu a formação de vacâncias na estrutura da ceria e conseqüente aprimoramento na ação catalítica (96).

Uma terra rara de dimensões e propriedades similares ao Lantânio é o Praseodímio, cujos raios iônicos são de  $\text{La}^{3+}$   $1,17\text{\AA}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$   $1,13\text{\AA}$  e  $\text{Ce}^{3+}$   $1,15\text{\AA}$ ; enquanto Tórbio e Hólmio se diferem mais destas dimensões  $\text{Tb}^{3+}$   $1,06\text{\AA}$  e  $\text{Ho}^{3+}$   $1,04\text{\AA}$  (97). Singhanian A. e Bhaskarwar A.N. (2018) demonstraram que assim como o lantânio, o praseodímio desencadeia características promissoras à catálise (98). Em termos de ganho de estabilidade térmica e atividade catalítica a ceria dopada com Praseodímio se destaca quando comparada com outros dopantes, como a  $\text{CeO}_2$  sintetizada pelo método de Pechini (99).

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*



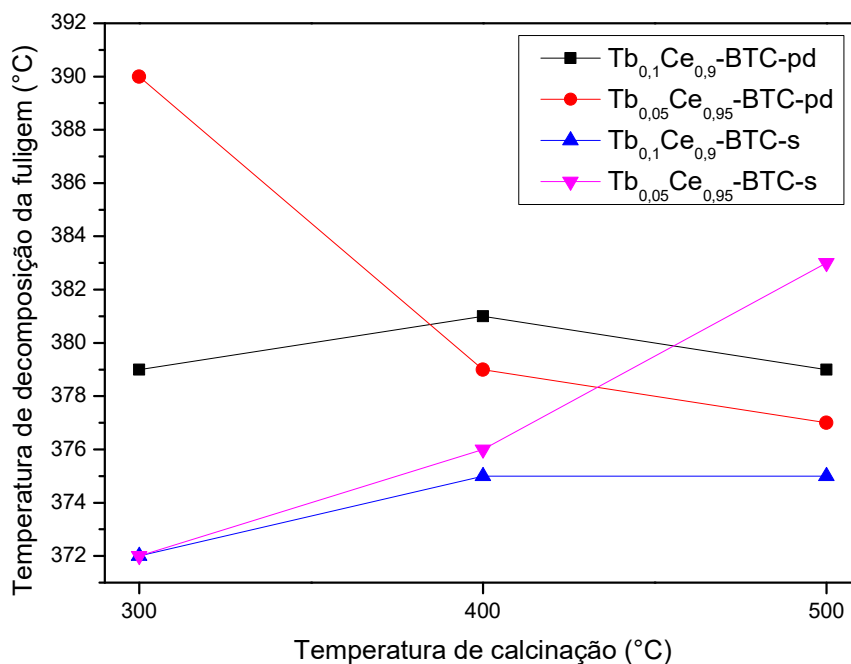
**Figura 4.22** – Temperaturas de decomposição da fuligem do modelo Printex® com a presença dos catalisadores obtidos a partir das sínteses de Pr<sub>x</sub>Ce<sub>y</sub>-BTC através de precipitação direta e solvotermal.

A Figura 4.23 apresenta os resultados da decomposição de Printex® na presença de óxidos mistos de Térbio e Cério, obtidos a partir de MOFs solvotermais e de precipitação direta. Os principais resultados deste grupo estão distribuídos entre 372 à 379°C. A amostra Tb<sub>0,05</sub>Ce<sub>0,95</sub>-BTC-s demonstrou grande variação no óxido de 500°C, com temperatura de decomposição em 383°C. Outra amostra que apresentou resultado com grande variação dos demais foi a Tb<sub>0,05</sub>Ce<sub>0,95</sub>-BTC-pd que no óxido obtida a 300°C oxidou a fuligem a 390°C.

Assim como os demais Ln-MOF-76 (100), as estruturas desta classe contendo íons térbio apresentam alta resistência térmica, mantendo sua rede até

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

600°C. O Tb-MOF-76 também conta com alta porosidade e área superficial de  $S_{BET}$  505  $m^2.g^{-1}$ . Por tais propriedades o MOF-76 a base de térbio vem sendo estudado para o armazenamento de substâncias, como o hidrogênio, por Garg e Almási, et al (2022) (70,100).



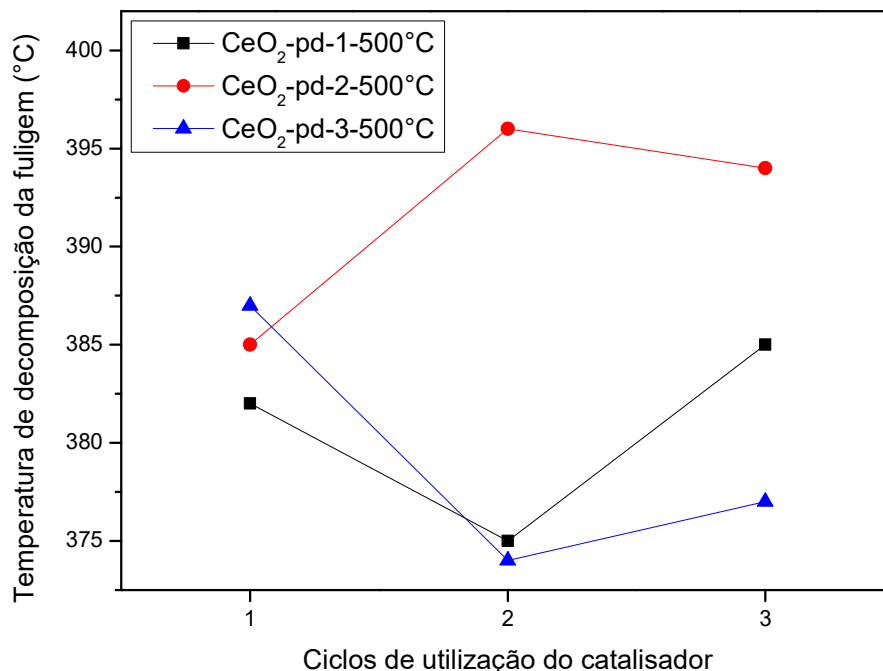
**Figura 4.23** – Temperaturas de decomposição da fuligem do modelo Printex<sup>®</sup> com a presença dos catalisadores obtidos a partir das sínteses de Tb<sub>x</sub>Ce<sub>y</sub>-BTC através de precipitação direta e solvotermal.

O bom desempenho catalítico das amostras calcinadas entre 300-500°C podem ser relacionados à coexistência de diferentes sistemas cristalinos e à morfologia de nano bastões (101).

As amostras CeO<sub>2</sub>-1-500°C-pd, CeO<sub>2</sub>-2-500°C-pd e CeO<sub>2</sub>-3-500°C-pd foram submetidas à testes de reprodutibilidade catalítica, como descrito no item

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

3.2.13. As temperaturas obtidas nas análises são apresentadas na Tabela 4.5 e comparadas na Figura 4.24.



**Figura 4.24** – Gráfico de comparação entre as temperaturas observadas nos testes de reprodutibilidade das amostras CeO<sub>2</sub>-1-500°C-pd, CeO<sub>2</sub>-2-500°C-pd e CeO<sub>2</sub>-3-500°C-pd.

Através da comparação da Figura 4.24. é possível observar que o óxido CeO<sub>2</sub>-2-500°C-pd apresentou temperaturas de decomposição da fuligem superiores aos demais catalisadores durante o segundo e terceiro ciclo.

**Tabela 4.5** – Resultados dos testes de reprodutibilidade das amostras CeO<sub>2</sub>-1-500°C-pd, CeO<sub>2</sub>-2-500°C-pd e CeO<sub>2</sub>-3-500°C-pd.

CeO <sub>2</sub> + fuligem	1° ciclo (°C)	2° ciclo (°C)	3° ciclo (°C)
CeO <sub>2</sub> -1-500°C-pd	382	375	385
CeO <sub>2</sub> -2-500°C-pd	385	396	394
CeO <sub>2</sub> -3-500°C-pd	387	374	377

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

Os resultados entre o 1° ciclo e o 3° ciclo estão dentro de um intervalo médio de 10°C, indicando que a reutilização do material não interferiu nas propriedades catalíticas das amostras.

Também foram conduzidas decomposições térmicas a 500°C sob atmosfera inerte (argônio) das amostras Ce-BTC-1-pd, Ce-BTC-2-pd e Ce-BTC-3-pd, como descrito no item 3.2.11, com a finalidade de comparar a performance catalítica entre os óxidos de atmosfera oxidante. Entretanto as novas temperaturas de catálise não apresentaram diferença significativa, sendo 375°C para o CeO<sub>2</sub>-1-500°C-pd-Ar; 377°C para o CeO<sub>2</sub>-2-500°C-pd-Ar e 372°C para CeO<sub>2</sub>-3-500°C-pd-Ar. Indicando não ser necessário a decomposição em atmosfera inerte.

Os dados apresentados na Tabela 4.4 mostram que as sínteses de CeO<sub>2</sub> misturadas à Térbio quando submetidas a análise catalítica alcançaram resultados promissores entre 372°C para Tb<sub>0,1</sub>Ce<sub>0,9</sub>O<sub>2</sub>-300°C-s e Tb<sub>0,05</sub>Ce<sub>0,95</sub>O<sub>2</sub>-300°C-s até 390°C para o catalisador Tb<sub>0,05</sub>Ce<sub>0,95</sub>O<sub>2</sub>-300°C-pd. As sínteses de ceria misturadas à Hólmio apresentaram resultados entre 378°C para o óxido Ho<sub>0,05</sub>Ce<sub>0,95</sub>O<sub>2</sub>-300°C-pd até 402°C na amostra Ho<sub>0,1</sub>Ce<sub>0,9</sub>O<sub>2</sub>-500°C-s. Já as sínteses entre Praseodímio e CeO<sub>2</sub> demonstraram as menores temperaturas entre as misturas de terras raras, com resultados de 370°C para os catalisadores Pr<sub>0,1</sub>Ce<sub>0,9</sub>O<sub>2</sub>-300°C-s, Pr<sub>0,1</sub>Ce<sub>0,9</sub>O<sub>2</sub>-400°C-s e Pr<sub>0,05</sub>Ce<sub>0,95</sub>O<sub>2</sub>-500°C-s como demonstrado nas Figuras 4.22 e 4.25; chegando até 389°C com o produto Pr<sub>0,05</sub>Ce<sub>0,95</sub>O<sub>2</sub>-500°C-pd.

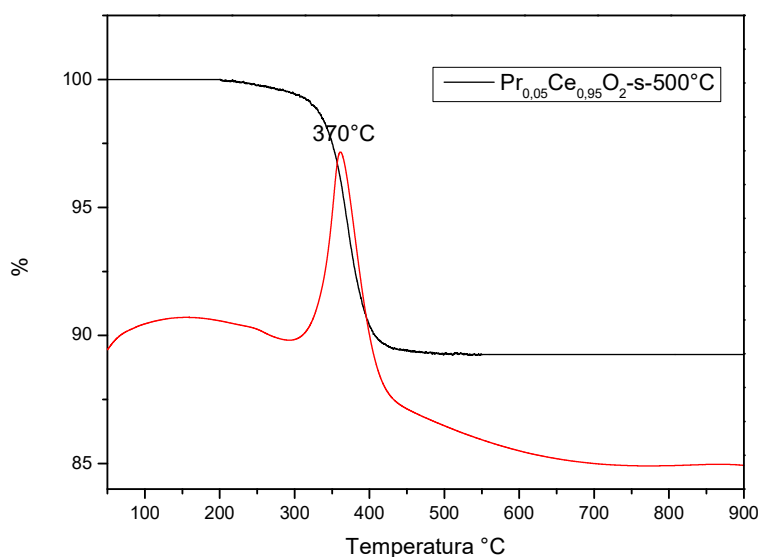
*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

Os resultados obtidos nas misturas de Cério com Praseodímio, Térbio e Hólmio são comparáveis aos resultados da céria sintetizada a partir dos MOFs Ce-BTC-1-pd, Ce-BTC-2-pd, Ce-BTC-3-pd, Ce-BTC-1-s e Ce-BTC-2-s. Entre os óxidos calcinados entre 300°C a 500°C sem a presença de outras terras raras, apresentaram faixa de decomposição da fuligem entre 370°C a 387°C, já os óxidos obtidos a partir de MOFs entre Tb/Ce, Pr/Ce e Ho/Ce, sob as mesmas temperaturas de calcinação, apresentaram oxidação da fuligem entre 370°C até 402°C. Portanto os óxidos sem a adição dos lantanídeos Tb, Pr e Ho desempenham a decomposição da fuligem dentro de um menor intervalo de temperatura, partindo de um mesmo ponto mínimo de 370°C.

Os resultados obtidos neste projeto, a partir de MOFs de misturas entre terras raras se mostraram mais promissoras do que alguns óxidos entre terras raras e metais de transição. O óxido CeO<sub>2</sub>:ZnO estudado por Nascimento L.F. et al (2014) alcançou a decomposição de fuligem, sob as mesmas condições, em 410°C (25,26). O óxido misto CeO<sub>2</sub>-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizado a partir do método sol-gel com o cério bivalente e lantânio trivalente, quando submetido ao mesmo teste catalítico, reduziu a temperatura de oxidação da fuligem para 390°C (89). Em pesquisa realizada por Rangaswamy A. et al (2015) o óxido CeO<sub>2</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizado a partir de MOF por precipitação direta e calcinado a 500°C alcançou temperatura de decomposição da fuligem em 417°C (102). Os óxidos mistos entre Ce<sup>4+</sup> e outra terra rara (TR) de nox 3+ apresentam maiores temperaturas de decomposição de fuligem quando comparados aos óxidos Ce<sup>4+</sup>/TR<sup>4+</sup>.

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

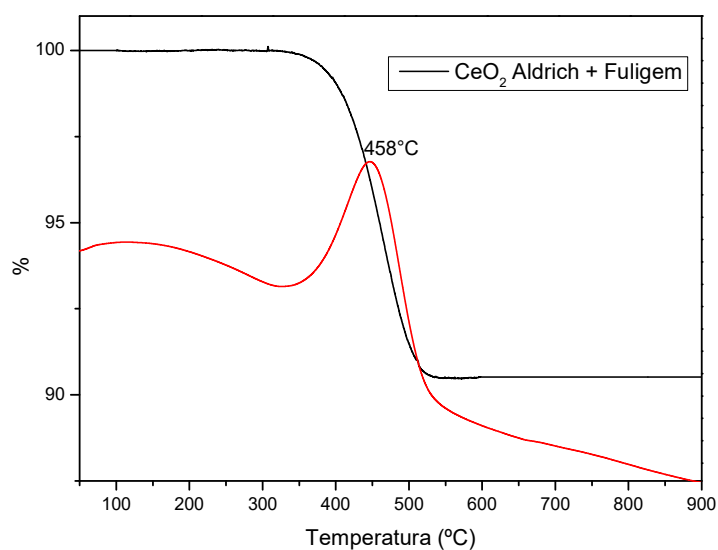




**Figura 4.25** – Análise termogravimétrica do catalisador  $\text{Pr}_{0,05}\text{Ce}_{0,95}\text{O}_2\text{-s-500}^\circ\text{C}$  misturado com fuligem do modelo Printex<sup>®</sup> em proporção de massa 9:1, respectivamente.

Dentre os 57 catalisadores sintetizados, dispostos na Tabela 4.4, 56 óxidos demonstraram maior eficiência na oxidação da fuligem do que a céria comercializada pela Aldrich<sup>®</sup>. O  $\text{CeO}_2$  comercial, quando misturado com fuligem Printex<sup>®</sup>, pelo processo descrito na seção 3.2.12, demonstrou a decomposição de fuligem em  $458^\circ\text{C}$  através de análises de TGA/DTA apresentadas na Figura 4.26. A céria já comercializada é comparável ao resultado do catalisador  $\text{CeO}_2\text{-2-900}^\circ\text{C-pd}$  que desempenhou a oxidação da fuligem em  $460^\circ\text{C}$ . Os outros óxidos apresentaram resultados próximos à céria Aldrich<sup>®</sup>, sendo  $425^\circ\text{C}$  à  $\text{CeO}_2\text{-1-pd-900}^\circ\text{C}$  e  $453^\circ\text{C}$  à  $\text{CeO}_2\text{-3-pd-900}^\circ\text{C}$ , sendo também, as maiores temperaturas de decomposição dentre todos os catalisadores sintetizados. Os óxidos formados a partir de calcinação a  $900^\circ\text{C}$  são os que mais se assemelham com a céria Aldrich<sup>®</sup> em termos de temperatura de oxidação de fuligem.

*Redução de fuligem por céria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

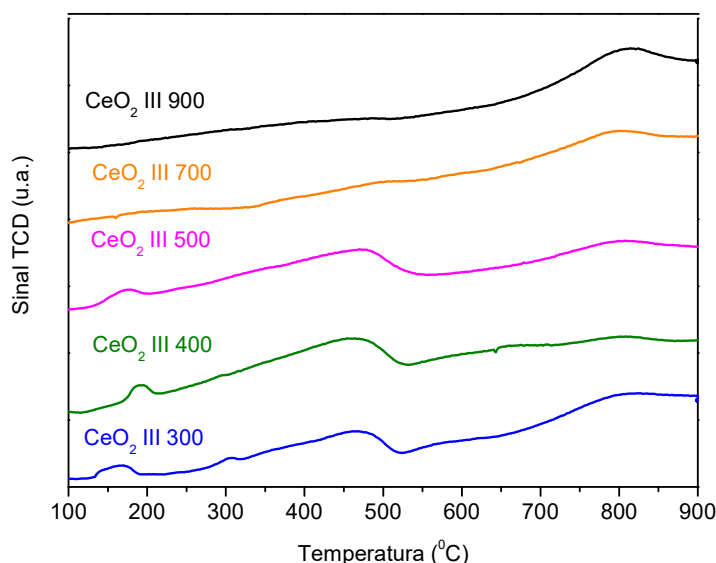


**Figura 4.26** - Análise termogravimétrica do catalisador  $\text{CeO}_2$  fabricado pela Aldrich, misturado com fuligem do modelo Printex<sup>®</sup> em proporção de massa 9:1, respectivamente.

#### 4.10. Temperatura Programada de Redução -TPR

Após a realização de tratamento térmico prévio, as amostras de catalisadores  $\text{CeO}_2$ -1-300°C-pd,  $\text{CeO}_2$ -1-400°C-pd,  $\text{CeO}_2$ -1-500°C-pd,  $\text{CeO}_2$ -1-700°C-pd e  $\text{CeO}_2$ -1-900°C-pd foram submetidas à análise de Temperatura Programada de Redução (TPR). Os testes acompanharam a capacidade de redução dos óxidos dentro o intervalo de temperatura ambiente e 900°C, sob rampa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>, e vazão de 50 mL.min<sup>-1</sup>, cuja típica mistura de gases foi de 10% de H<sub>2</sub> em 90% de Ar.

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*



**Figura 4.27** – Gráfico de Temperatura Programada de Redução (TPR) para os óxidos de CeO<sub>2</sub>-1-300°C-pd, CeO<sub>2</sub>-1-400°C-pd, CeO<sub>2</sub>-1-500°C-pd, CeO<sub>2</sub>-1-700°C-pd e CeO<sub>2</sub>-1-900°C-pd.

Através de detector de condutividade térmica (TCD) as análises de TPR relacionam temperatura à corrente elétrica, sendo transformados em mmol de H<sub>2</sub> adsorvidos por grama de catalisador em dada temperatura °C. Os dados das análises em unidades de mmol.g<sup>-1</sup> estão apresentados na Tabela 4.6.

**Tabela 4.6** – Resultados de TPR convertidos em mmol de H<sub>2</sub> adsorvidos por grama de óxido, para os catalisadores CeO<sub>2</sub>-1-300°C-pd, CeO<sub>2</sub>-1-400°C-pd, CeO<sub>2</sub>-1-500°C-pd, CeO<sub>2</sub>-1-700°C-pd e CeO<sub>2</sub>-1-900°C-pd.

Amostras de CeO <sub>2</sub> -1-°C-pd	300°C	400°C	500°C	700°C	900°C
Pico 1 (mmol.g <sup>-1</sup> )	0,42	0,65	0,62	0,07	0,07
Pico 2 (mmol.g <sup>-1</sup> )	0,60	0,07	0,36	0,57	0,79
Pico 1 + Pico 2 (mmol.g <sup>-1</sup> )	1,02	0,72	0,98	0,64	0,86

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

Os perfis de TPR da Figura 4.27 estão de acordo com diferentes trabalhos publicados na literatura (28,103-105). Os perfis apresentam dois picos principais para as amostras analisadas, sendo o primeiro na região entre 300 a 600°C e o segundo na faixa de 650 a 900°C. Tais picos são característicos à espécie CeO<sub>2</sub>, cujo primeiro pico caracteriza-se à região superficial, enquanto o segundo à região de bulk; podendo ter pequena variação de temperatura entre diferentes publicações.

Dentre os catalisadores estudados em TPR, o CeO<sub>2</sub>-1-300°C-pd indicou a eliminação de benzeno, também observado no espectrômetro de massas em  $m/z = 78$ . Pela baixa temperatura usada no processo de calcinação do óxido, o ligante orgânico tereftalato ainda pode apresentar traços de sua presença, sendo eliminado em forma de benzeno.

As amostras de CeO<sub>2</sub>-1-700°C-pd e CeO<sub>2</sub>-1-900°C-pd se assemelham à ceria obtida pelo convencional método de Pechini. Estas não apresentam espécies redutíveis em superfície, assim como nos resultados alcançados por Zhang et al. 2020 (105). O aumento de temperatura de calcinação implica na diminuição de área superficial, interferindo também na adsorção de H<sub>2</sub> durante a análise de TPR (105). Relacionando o menor armazenamento de H<sub>2</sub> para espécies calcinadas sob elevadas temperaturas.

## 5. CONCLUSÕES

Os sistemas de nanopartículas de CeO<sub>2</sub> sintetizadas a partir da decomposição térmica de MOFs se provaram eficientes na diminuição da temperatura de combustão da fuligem de 600°C para 370°C. Para a catálise da combustão completa de material particulado, os sistemas de CeO<sub>2</sub>, Pr<sub>x</sub>Ce<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, Tb<sub>x</sub>Ce<sub>y</sub>O<sub>z</sub> e Ho<sub>x</sub>Ce<sub>y</sub>O<sub>z</sub> apresentaram resultados semelhantes entre si. Dentre os sistemas destacam-se os óxidos de Pr<sub>x</sub>Ce<sub>y</sub>O<sub>z</sub> pela maior incidência de baixas temperaturas à catálise. Análises de DRX indicaram que os óxidos obtidos apresentam sistema cristalino cúbico *Fm-3m*. De acordo com os dados obtidos por DRX com variação de temperatura, há uma transição de fase (amorfo-cristalino) em torno de 300 °C, que deve estar relacionado a eficiência catalítica do material. A morfologia também se mostrou diretamente interligada à capacidade catalítica destes óxidos. As imagens de MEV demonstraram que as partículas calcinadas a baixas temperaturas assumem morfologia de nanobastões, de dimensões entre 100 a 120 nm. Com o aumento da temperatura de decomposição das MOFs a partir de 500°C, há a coexistência com a morfologia de nanoesferas, influenciando na diminuição da capacidade catalítica destes óxidos. A coexistência dos estados Ce<sup>3+</sup> e Ce<sup>4+</sup> na superfície dos produtos estudados contribuem para a ação catalítica, mas não explicam a capacidade destes catalisadores. A fuligem (Printex®) é decomposta a temperatura muito inferior quando catalisada ceria via decomposição de MOFs (370°C) se comparada às obtidas via Pechini ou Sol-gel (458°C).

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- (1) Conselho Nacional do Meio Ambiente CONAMA. Resolução nº491, de 19 de novembro de 2018, Padrões de Qualidade do Ar. Diário Oficial da União 22 de nov de 2018; seção 1, 223, 155.
- (2) CETESB. Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo 2020. 2020. [Internet]. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. [Cited 2023 fev 17]. Available from: <https://cetesb.sp.gov.br/ar/wp-content/uploads/sites/28/2021/05/Relatorio-de-Qualidade-do-Ar-no-Estado-de-Sao-Paulo-2020.pdf>.
- (3) Lu J, Li B, Li H, Al-Barakani A. Expansion of city scale, traffic modes, traffic congestion, and air pollution. *Cities*. 2021;108:102974.
- (4) Zhang R, Wang G, Guo S, Zamora ML, Ying Q, Lin Y, et al. Formation of Urban Fine Particulate Matter. *Chem Rev*. 2015;115(10):3803–55.
- (5) Lee K, Michael G, Hasenkopf C. Air Quality Life Index AQLI. Annual Update. Energy Policy Institute at the University of Chicago (EPIC). 2022;(jun): 1–30.
- (6) Ehsanifar M, Tameh AA, Farzadkia M, Kalantari RR, Zavareh MS, Nikzaad H, et al. Exposure to nanoscale diesel exhaust particles: Oxidative stress, neuroinflammation, anxiety and depression on adult male mice. *Ecotoxicol Environ Saf*. 2019;168:338–47.
- (7) Rodrigues Teixeira AC, Borges RR, Machado PG, Mouette D, Dutra Ribeiro FN. PM emissions from heavy-duty trucks and their impacts on human health. *Atmos Environ*. 2020;241(April):117814.
- (8) Kwon HS, Ryu MH, Carlsten C. Ultrafine particles: unique physicochemical properties relevant to health and disease. *Exp Mol Med*. 2020;52(3):318–28.
- (9) Ramachandran S, Rajesh TA, Cherian R. Black carbon aerosols over source vs. background region: Atmospheric boundary layer influence, potential source regions, and model comparison. *Atmos Res*. 2021;256(December 2020):105573.

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

- (10) Müller JO, Su DS, Jentoft RE, Wild U, Schlögl R. Diesel engine exhaust emission: Oxidative behavior and microstructure of black smoke soot particulate. *Environ Sci Technol*. 2006;40(4):1231–6.
- (11) Matti Maricq M. Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: A review. *J Aerosol Sci*. 2007;38(11):1079–118.
- (12) Shindell D, Kuylensstierna JCI, Vignati E, Van Dingenen R, Amann M, Klimont Z, et al. Simultaneously mitigating near-term climate change and improving human health and food security. *Science*. 2012;335(6065):183–9.
- (13) Pope CA, Burnett RT, Thurston GD, Thun MJ, Calle EE, Krewski D, et al. Cardiovascular Mortality and Long-Term Exposure to Particulate Air Pollution: Epidemiological Evidence of General Pathophysiological Pathways of Disease. *Circulation*. 2004;109(1):71–7.
- (14) Venkataswamy P, Jampaiah D, Rao KN, Reddy BM. Nanostructured  $Ce_{0.7}Mn_{0.3}O_{2-\delta}$  and  $Ce_{0.7}Fe_{0.3}O_{2-\delta}$  solid solutions for diesel soot oxidation. *Appl Catal A Gen*. 2014;488:1–10.
- (15) Koltsakis G, Haralampous O, Depcik C, Ragone JC. Catalyzed diesel particulate filter modeling. *Rev Chemical Engineering*. 2013;29:1–61.
- (16) Yang S, Deng C, Gao Y, He Y. Diesel particulate filter design simulation: A review. *Advances in Mechanical Engineering*. Hindawi Publishing Corporation. 2016;8:1–14.
- (17) Kurien C, Srivastava AK, Gandigudi N, Anand K. Soot deposition effects and microwave regeneration modelling of diesel particulate filtration system. *Journal of the Energy Institute [Internet]*. 2020;93(2):463–73. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.07.005>
- (18) Tang T, Zhang J, Cao D, Shuai S, Zhao Y. Experimental study on filtration and continuous regeneration of a particulate filter system for heavy-duty diesel engines. *J Environ Sci (China) [Internet]*. 2014;26(12):2434–9. [Cited 2023 fev 17]. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2014.04.004>
- (19) You H, Gao R, Hu P, Liang K, Zhou X, Huang X, et al. Sensitivity analysis of diesel particulate filters to geometric parameters during soot loading and its *Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

multi-objective optimization. *Process Safety and Environmental Protection* [Internet]. 2022;159:251–65. [Cited 2023 fev 17]. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.12.040>.

(20) Zerboni A, Rossi T, Bengalli R, Catelani T, Rizzi C, Priola M, et al. Diesel exhaust particulate emissions and in vitro toxicity from Euro 3 and Euro 6 vehicles. *Environmental Pollution*. 2022;297:118767.

(21) Fox JT, Yang K, Hunsicker R. Diesel Particulate Filter Cleaning Effectiveness: Estimated Ash Loading, Quantified Particulate Removal, and Post-cleaning Filter Pressure Drop. *Emission Control Science and Technology*. 2020;6(1):75–85.

(22) Professional Cleaning Technology, Particle Filters and SCR Retrofit Systems COMPANY PROFILE [Internet]. Advanpure Group; 2021. [Cited 2023 fev 17]. Available from: [https://advanpure.com/wp-content/uploads/2021/03/Brochure\\_Company\\_Presentation\\_EN\\_web\\_v2.pdf](https://advanpure.com/wp-content/uploads/2021/03/Brochure_Company_Presentation_EN_web_v2.pdf).

(23) Zhou T, Li L, Cheng J, Hao Z. Preparation of binary washcoat deposited on cordierite substrate for catalytic applications. *Ceram Int*. 2010;36(2):529–34.

(24) Neyertz CA, Miró EE, Querini CA. K/CeO<sub>2</sub> catalysts supported on cordierite monoliths: Diesel soot combustion study. *Chemical Engineering Journal*. 2012;181–182:93–102.

(25) Nascimento LF, Martins RF, Silva RF, De Sousa Filho PC, Serra OA. Ru-doped ceria-zirconia mixed oxides catalyze soot combustion. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2014;111(1):149–65.

(26) Nascimento LF, Martins RF, Silva RF, Serra OA. Catalytic combustion of soot over ceria-zinc mixed oxides catalysts supported onto cordierite. *J Environ Sci (China)*. 2014;26(3):694–701.

(27) Nascimento LF, Serra OA. Washcoating of cordierite honeycomb with ceria-copper mixed oxides for catalytic diesel soot combustion. *Process Safety and Environmental Protection*. 2016;101:134–143.

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*



- (28) Nascimento LF, Lima JF, de Sousa Filho PC, Serra OA. Control of diesel particulate emission based on Ag/CeO<sub>x</sub>/FeO<sub>y</sub> catalysts supported on cordierite. *Chemical Engineering Journal*. 2016;290:454–64.
- (29) Martínez-Munuera JC, Serrano-Martínez VM, Giménez-Mañogil J, Yeste MP, García-García A. Unraveling the nature of active sites onto copper/ceria-zirconia catalysts for low temperature CO oxidation. *Catal Today*. 2022;384–386:246–56.
- (30) Zawadzki M, Walerczyk W, López-Suárez FE, Illán-Gómez MJ, Bueno-López A. CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel catalyst for soot combustion with NO<sub>x</sub>/O<sub>2</sub>. *Catal Commun*. 2011;12(13):1238–1241.
- (31) Lin H, Li Y, Shanguan W, Huang Z. Soot oxidation and NO<sub>x</sub> reduction over BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst. *Combust Flame*. 2009;156(11):2063–2070.
- (32) Soloviev SO, Kapran AY, Kurylets YP. Oxidation of diesel soot on binary oxide CuCr(Co)-based monoliths. *J Environ Sci (China)*. 2015;28:171–177.
- (33) Zhang R, Luo N, Chen B, Kaliaguine S. Soot combustion over lanthanum cobaltites and related oxides for diesel exhaust treatment. *Energy and Fuels*. 2010;24(7):3719–3726.
- (34) Russo N, Furfori S, Fino D, Saracco G, Specchia V. Lanthanum cobaltite catalysts for diesel soot combustion. *Appl Catal B*. 2008;83(1–2):85–95.
- (35) Nascimento LF, Martins RF, Silva RF, Serra OA. Catalytic combustion of soot over ceria-zinc mixed oxides catalysts supported onto cordierite. *J Environ Sci (China)*. 2014;26(3):694–701.
- (36) Nascimento LF, Serra OA. Washcoating of cordierite honeycomb with ceria-copper mixed oxides for catalytic diesel soot combustion. *Process Safety and Environmental Protection*. 2016;101:134–143.
- (37) Sousa Filho PC, Serra OA. Terras raras no brasil: Histórico, produção e perspectivas. *Quim Nova*. 2014;37(4):753–60.
- (38) Kas İpar J, Fornasiero P, Graziani M. Use of CeO<sub>2</sub>-based oxides in the three-way catalysis.

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

- (39) Nascimento FL. Estudo e desenvolvimento do compósito micro-nanoestruturado a base de nanotubos de carbono como suporte catalítico em reações orgânicas. Tese [Doutorado]. Universidade de São Paulo; 2011.
- (40) Miceli P, Bensaid S, Russo N, Fino D. Effect of the morphological and surface properties of CeO<sub>2</sub>-based catalysts on the soot oxidation activity. *Chemical Engineering Journal*. 2015;278:190–8.
- (41) Ai L, Li L, Zhang C, Fu J, Jiang J. MIL-53(Fe): A metal-organic framework with intrinsic peroxidase-like catalytic activity for colorimetric biosensing. *Chemistry - A European Journal*. 2013;19(45):15105–8.
- (42) Krishna K, Bueno-López A, Makkee M, Moulijn JA. Potential rare-earth modified CeO<sub>2</sub> catalysts for soot oxidation. In: *Topics in Catalysis*. 2007;42:221–228.
- (43) Kurien C, Srivastava AK, Gandigudi N, Anand K. Soot deposition effects and microwave regeneration modelling of diesel particulate filtration system. *Journal of the Energy Institute*. 2020;93(2):463–73.
- (44) Grieshammer S, Momenzadeh L, Belova I v., Murch GE. Ionic and thermal conductivity of pure and doped ceria by molecular dynamics. *Solid State Ion*. 2020;355:115424
- (45) Tsai YC, Lee J, Kwon E, Huang CW, Huy NN, You S, et al. Enhanced catalytic soot oxidation by ce-based MOF-derived ceria nano-bar with promoted oxygen vacancy. *Catalysts*. 2021;11(9):1128.
- (46) Zhang W, Niu X, Chen L, Yuan F, Zhu Y. Soot Combustion over Nanostructured Ceria with Different Morphologies. *Sci Rep*. 2016;6:29062.
- (47) Chen Z, Chen L, Jiang M, Gao X, Huang M, Li Y, et al. Controlled synthesis of CeO<sub>2</sub> nanorods and their promotional effect on catalytic activity and aging resistibility for diesel soot oxidation. *Appl Surf Sci*. 2020;510:145401.
- (48) Aneggi E, Wiater D, de Leitenburg C, Llorca J, Trovarelli A. Shape-dependent activity of ceria in soot combustion. *ACS Catal*. 2014;4(1):172–181.

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

- (49) Hussain MZ, Pawar GS, Huang Z, Tahir AA, Fischer RA, Zhu Y, et al. Porous ZnO/Carbon nanocomposites derived from metal organic frameworks for highly efficient photocatalytic applications - A correlational study. *Carbon N Y*. 2019;146:348–363.
- (50) Furukawa H, Cordova KE, O’Keeffe M, Yaghi OM. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science. American Association for the Advancement of Science*; 2013;341(6149):1230444.
- (51) Tang J, Yamauchi Y. Carbon materials: MOF morphologies in control. *Nature Chemistry*. Nature Publishing Group; 2016;8:638–639.
- (52) Cao X, Tan C, Sindoro M, Zhang H. Hybrid micro-/nano-structures derived from metal-organic frameworks: Preparation and applications in energy storage and conversion. *Chemical Society Reviews*. Royal Society of Chemistry; 2017;46:2660–2677.
- (53) Hailian Li;, Mohamed E, O’Keeffe M, Yaghi OM. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature*. 1999;402:276–279.
- (54) Liu X, Li X, Qian H, Chi J, Chen B, Wang S, et al. Preferential CO oxidation over CuO–CeO<sub>2</sub> catalyst synthesized from MOF with nitrogen-containing ligand as precursor. *Int J Hydrogen Energy*. 2018;43(52):23299–309.
- (55) Geranmayeh S, Mohammadnezhad F, Abbasi A. Preparation of ceria nanoparticles by thermal decomposition of a new two dimensional Ce(III) coordination polymer. *J Inorg Organomet Polym Mater*. 2016;26(1):109–116.
- (56) Chen G, Guo Z, Zhao W, Gao D, Li C, Ye C, et al. Design of Porous/Hollow Structured Ceria by Partial Thermal Decomposition of Ce-MOF and Selective Etching. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2017;9(45):39594–39601.
- (57) Chen Z, Chen Z, Farha OK, Chapman KW. Mechanistic Insights into Nanoparticle Formation from Bimetallic Metal-Organic Frameworks. *J Am Chem Soc*. 2021;143(24):8976–8980.

- (58) Sun JL, Chen YZ, Ge B di, Li JH, Wang GM. Three-Shell Cu@Co@Ni Nanoparticles Stabilized with a Metal-Organic Framework for Enhanced Tandem Catalysis. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2019;11(1):940–947.
- (59) Zhu X, He H, Li Y, Wu H, Fu M, Ye D, et al. CeO<sub>2</sub>-supported pt catalysts derived from mofs by two pyrolysis strategies to improve the oxygen activation ability. *Nanomaterials*. 2020;10(5):983.
- (60) Zhang X, Hou F, Li H, Yang Y, Wang Y, Liu N, et al. A strawsheave-like metal organic framework Ce-BTC derivative containing high specific surface area for improving the catalytic activity of CO oxidation reaction. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2018;259:211–219.
- (61) Liu K, You H, Zheng Y, Jia G, Huang Y, Yang M, et al. Room-temperature synthesis of multi-morphological coordination polymer and tunable white-light emission. *Cryst Growth Des*. 2010;10(1):16–19.
- (62) Lammert M, Glißmann C, Reinsch H, Stock N. Synthesis and Characterization of New Ce(IV)-MOFs Exhibiting Various Framework Topologies. *Cryst Growth Des*. 2017;17(3):1125–1131.
- (63) Santos PF, Luz PP. Synthesis of a CE-based MOF-76 with high yield: A study of reaction parameters based on a factorial design. *J Braz Chem Soc*. 2020;31(3):566-573.
- (64) Mahalakshmi G, Balachandran V. FT-IR and FT-Raman spectra, normal coordinate analysis and ab initio computations of Trimesic acid. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*. 2014;124:535–547.
- (65) Amorim HIS. Estudo de condições da síntese para a obtenção da rede benzenotricarboxílico. Dissertação [Mestrado]. UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA. Vitória; 2017. 70 p.
- (66) Mitsutake H, Poppi RJ, Breitzkreitz MC. Raman Raman imaging imaging spectroscopy: Spectroscopy: History, history, fundamentals fundamentals and current and current scenario scenario of the oftechnique the technique. *Journal*

of the Brazilian Chemical Society. Sociedade Brasileira de Química; 2019;30(11): 2243–2258.

(67) Loridant S. Raman spectroscopy as a powerful tool to characterize ceria-based catalysts. *Catal Today*. 2021;373:98–111.

(68) Sartoretti E, Novara C, Giorgis F, Piumetti M, Bensaid S, Russo N, et al. In situ Raman analyses of the soot oxidation reaction over nanostructured ceria-based catalysts. *Sci Rep*. 2019;9:3875.

(69) Lian X, Yan B. A lanthanide metal-organic framework (MOF-76) for adsorbing dyes and fluorescence detecting aromatic pollutants. *RSC Adv*. 2016;6(14):11570–11576.

(70) Almáši M, Zeleňák V, Kuchár J, Bourrelly S, Llewellyn PL. New members of MOF-76 family containing Ho(III) and Tm(III) ions: Characterization, stability and gas adsorption properties. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*. 2016;496:114–124.

(71) Duan TW, Yan B. Hybrids based on lanthanide ions activated yttrium metal-organic frameworks: Functional assembly, polymer film preparation and luminescence tuning. *J Mater Chem C Mater*. 2014;2(26):5098–5104.

(72) Zhou L, Li X, Yao Z, Chen Z, Hong M, Zhu R, et al. Transition-Metal Doped Ceria Microspheres with Nanoporous Structures for CO Oxidation. *Sci Rep*. 2016;6:23900.

(73) Chen G, Guo Z, Zhao W, Gao D, Li C, Ye C, et al. Design of Porous/Hollow Structured Ceria by Partial Thermal Decomposition of Ce-MOF and Selective Etching. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2017;9(45):39594–39601.

(74) Wang Y, Yang Y, Liu N, Wang Y, Zhang X. Sword-like CuO/CeO<sub>2</sub> composites derived from a Ce-BTC metal-organic framework with superior CO oxidation performance. *RSC Adv*. 2018;8(58):33096–33102.

(75) Garg A, Almáši M, Rattan Paul D, Poonia E, Luthra JR, Sharma A. Metal-Organic Framework MOF-76(Nd): Synthesis, Characterization, and Study of Hydrogen Storage and Humidity Sensing. *Front Energy Res*. 2021;8:1–6.

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

- (76) Grieshammer S, Momenzadeh L, Belova I V., Murch GE. Ionic and thermal conductivity of pure and doped ceria by molecular dynamics. *Solid State Ion.* 2020;355:115424.
- (77) Calvache-Muñoz J, Prado FA, Tirado L, Daza-Gomez LC, Cuervo-Ochoa G, Calambas HL, et al. Structural and Optical Properties of CeO<sub>2</sub> Nanoparticles Synthesized by Modified Polymer Complex Method. *J Inorg Organomet Polym Mater.* 2019;29(3):813–826.
- (78) Puche SR, Caro P. *Rare Earths.* 1 ed. Vol. 1. Madrid: Editorial Complutense; 1998. 332 p.
- (79) Santos PF, Ribeira J, Luz PP. Physicochemical and electrochemical characterization of Ce/carbonaceous matrices-based composites. *Solid State Science.* 2020;110:106479.
- (80) Chevinly AS, Mobtaker HG, Yousefi T, Shirani AS, Aghayan H. {[Ce(BTC)(H<sub>2</sub>O)]·DMF}<sub>n</sub>metal organic framework as a new adsorbent for removal of neodymium ions. *Inorganica Chim Acta.* 2017;455:34–40.
- (81) Xiong Y, Chen S, Ye F, Su L, Zhang C, Shen S, et al. Synthesis of a mixed valence state Ce-MOF as an oxidase mimetic for the colorimetric detection of biothiols. *Chemical Communications.* 2015;51(22):4635–4638.
- (82) Liu X, Yang H, Han L, Liu W, Zhang C, Zhang X, et al. Mesoporous-shelled CeO<sub>2</sub> hollow nanospheres synthesized by a one-pot hydrothermal route and their catalytic performance. *CrystEngComm.* 2013;15(38):7769–7775.
- (83) Santiago AAG, Andrade Neto NF, Longo E, Paskocimas CA, Motta F V., Bomio MRD. Fast and continuous obtaining of Eu<sup>3+</sup> doped CeO<sub>2</sub> microspheres by ultrasonic spray pyrolysis: characterization and photocatalytic activity. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* 2019;30(12):11508–11519.
- (84) Thommes M, Kaneko K, Neimark A v., Olivier JP, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry.* 2015;87(9–10):1051–1069.

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

- (85) Zdravkov BD, Čermák JJ, Šefara M, Janků J. Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective. *Central European Journal of Chemistry*. 2007;5(2):385–95.
- (86) Hendriksen BLM, Ackermann MD, van Rijn R, Stoltz D, Popa I, Balmes O, et al. The role of steps in surface catalysis and reaction oscillations. *Nat Chem*. 2010;2(9):730–4.
- (87) Vita A. Catalytic applications of CeO<sub>2</sub>-based materials. *Catalysts*. 2020;10(5):576.
- (88) Wang Y, Bi F, Wang Y, Jia M, Tao X, Jin Y, et al. MOF-derived CeO<sub>2</sub> supported Ag catalysts for toluene oxidation: The effect of synthesis method. *Molecular Catalysis*. 2021;515(1):111922.
- (89) Nascimento LF, Lima JF, de Sousa Filho PC, Serra OA. Effect of lanthanum loading on nanosized CeO<sub>2</sub>-ZnO solid catalysts supported on cordierite for diesel soot oxidation. *J Environ Sci*. 2018;73:58–68.
- (90) Words K. K-Alpha: A new concept in XPS. [Internet]. Thermo Fisher Scientific Inc. 2008. [Cited 2023 fev 17]]. Available from: <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CAD/Application-Notes/D16110~.pdf>.
- (91) Bera P, Anandan C. XRD and XPS studies of room temperature spontaneous interfacial reaction of CeO<sub>2</sub> thin films on Si and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> substrates. *RSC Adv*. 2014;4(108):62935–9.
- (92) Bêche E, Charvin P, Perarnau D, Abanades S, Flamant G. Ce 3d XPS investigation of cerium oxides and mixed cerium oxide (Ce<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>z</sub>). In: *Surface and Interface Analysis*. 2008;40(3-4):264–267.
- (93) Apicella B, Tregrossi A, Ciajolo A, Abrahamson J, Vander Wal RL, Russo C. The Effect of Temperature on Soot Properties in Premixed Ethylene Flames. *Combustion Science and Technology*. 2019;191(9):1558–1570.
- (94) Frank B, Schlögl R, Su DS. Diesel soot toxification. *Environ Sci Technol*. 2013;47(7):3026–3027.

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

- (95) Millo F, Vlachos T, Piano A. Physicochemical and mutagenic analysis of particulate matter emissions from an automotive diesel engine fuelled with fossil and biofuel blends. *Fuel*. 2021;285:119092.
- (96) Lee J, Lee MW, Kim MJ, Lee JH, Lee EJ, Jung CH, et al. Effects of La incorporation in catalytic activity of Ag/La-CeO<sub>2</sub> catalysts for soot oxidation. *J Hazard Mater*. 2021;414: 33676254.
- (97) Shannon RD. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst*. 1976;32(A):751-767.
- (98) Singhanía A, Bhaskarwar AN. Effect of rare earth (RE – La, Pr, Nd) metal-doped ceria nanoparticles on catalytic hydrogen iodide decomposition for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018;43(10): 4818-4825.
- (99) Bueno-López A. Diesel soot combustion ceria catalysts. *Appl Catal B*. 2014;146:1–11.
- (100) Garg A, Almáši M, Saini R, Paul DR, Sharma A, Jain A, et al. A highly stable terbium(III) metal-organic framework MOF-76(Tb) for hydrogen storage and humidity sensing. *Environmental Science and Pollution Research*. 2022; 35688971.
- (101) Liu L, Corma A. Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles. *Chem Rev*. 2018;118(10):4981–5079.
- (102) Rangaswamy A, Sudarsanam P, Reddy BM. Rare earth metal doped CeO<sub>2</sub>-based catalytic materials for diesel soot oxidation at lower temperatures. *Journal of Rare Earths*. 2015;33(11):1162–1169.
- (103) Lykaki M, Stefa S, Carabineiro SAC, Pandis PK, Stathopoulos VN, Konsolakis M. Facet-dependent reactivity of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> nanocomposites: Effect of ceria morphology on CO oxidation. *Catalysts*. 2019;9(4):371.
- (104) Wang X, Liu D, Li J, Zhen J, Zhang H. Clean synthesis of Cu<sub>2</sub>O@CeO<sub>2</sub> core@shell nanocubes with highly active interface. *NPG Asia Mater*. 2015;7(1):e158.

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

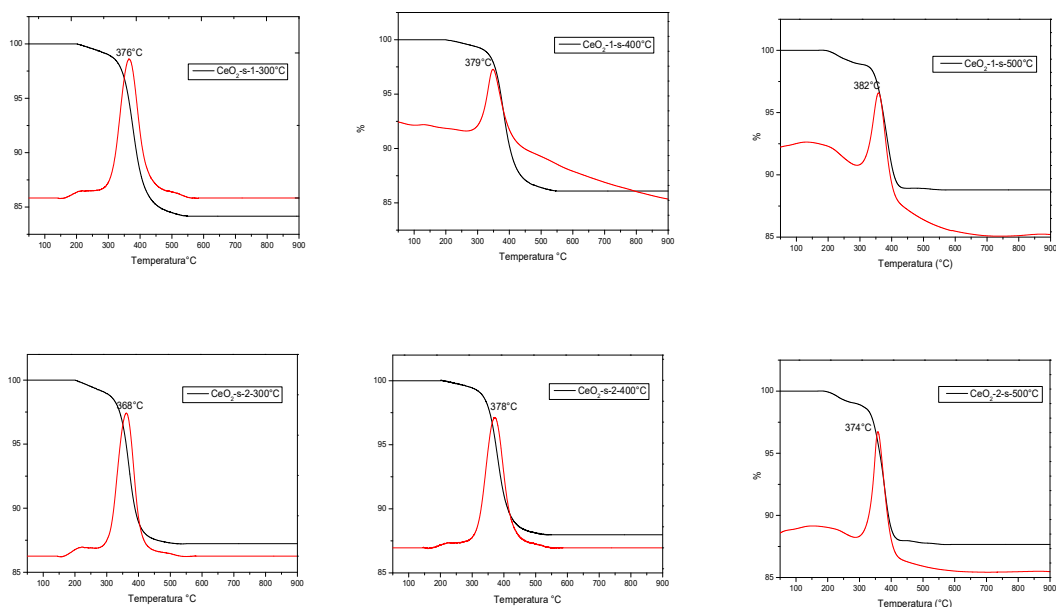


(105) Zhang S, Lee J, Kim DH, Kim T. NO reduction by CO over CoO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> catalysts: Effect of support calcination temperature on activity. *Molecular Catalysis*. 2020;482:110703.

## 7. APÊNDICE

### A) Testes catalíticos em TGA/DSC entre ceria obtida por rotas solvotermiais e fuligem do modelo Printex®

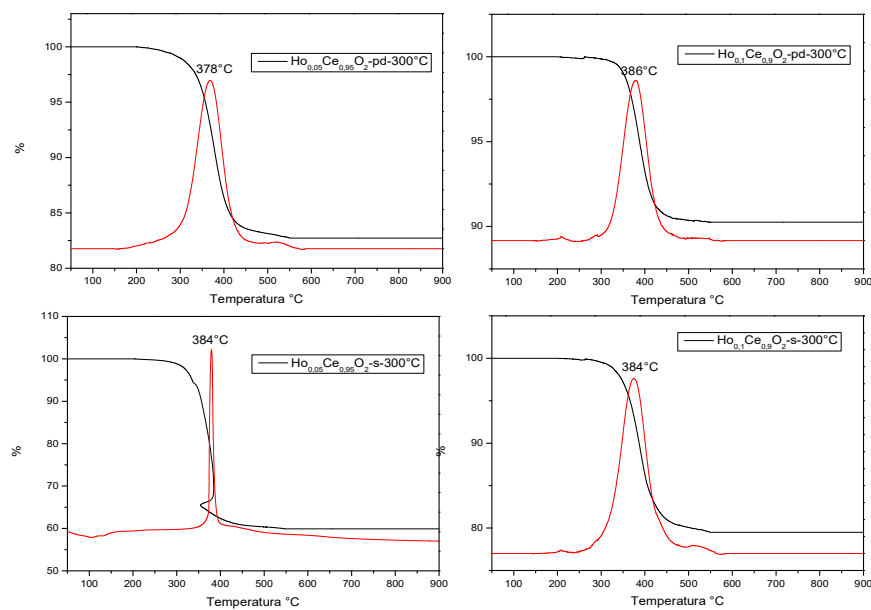
#### A1. TGA/DSC CeO<sub>2</sub>-1-300°C-s, CeO<sub>2</sub>-1-400°C-s, CeO<sub>2</sub>-1-500°C-s, CeO<sub>2</sub>-2-300°C-s, CeO<sub>2</sub>-2-400°C-s e CeO<sub>2</sub>-2-500°C-s.



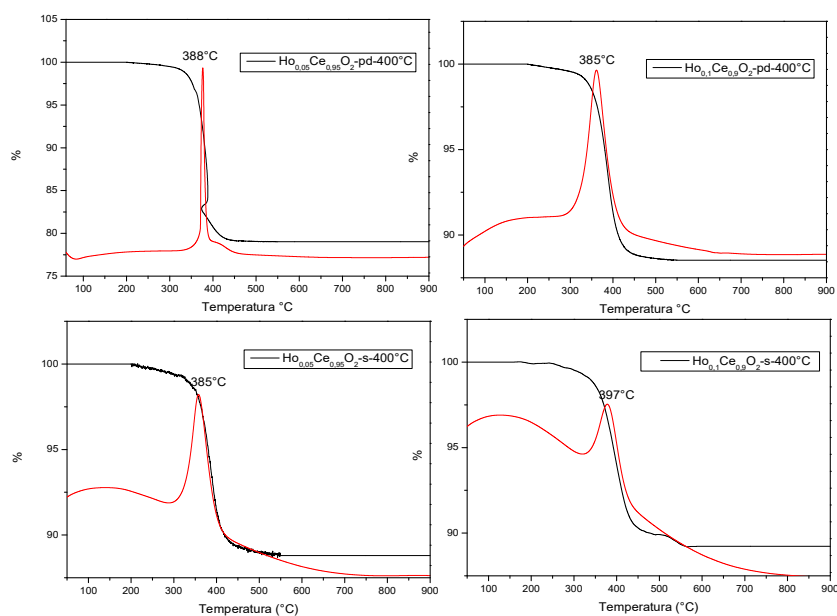
### B) Testes catalíticos em TGA/DSC entre óxidos a base de cério e hólmio com fuligem do modelo Printex®

#### B1. TGA/DSC Ho<sub>0,05</sub>Ce<sub>0,95</sub>O<sub>2</sub>-300°C-pd, Ho<sub>0,1</sub>Ce<sub>0,9</sub>O<sub>2</sub>-300°C-pd, Ho<sub>0,05</sub>Ce<sub>0,95</sub>O<sub>2</sub>-300°C-s e Ho<sub>0,1</sub>Ce<sub>0,9</sub>O<sub>2</sub>-300°C-s.

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

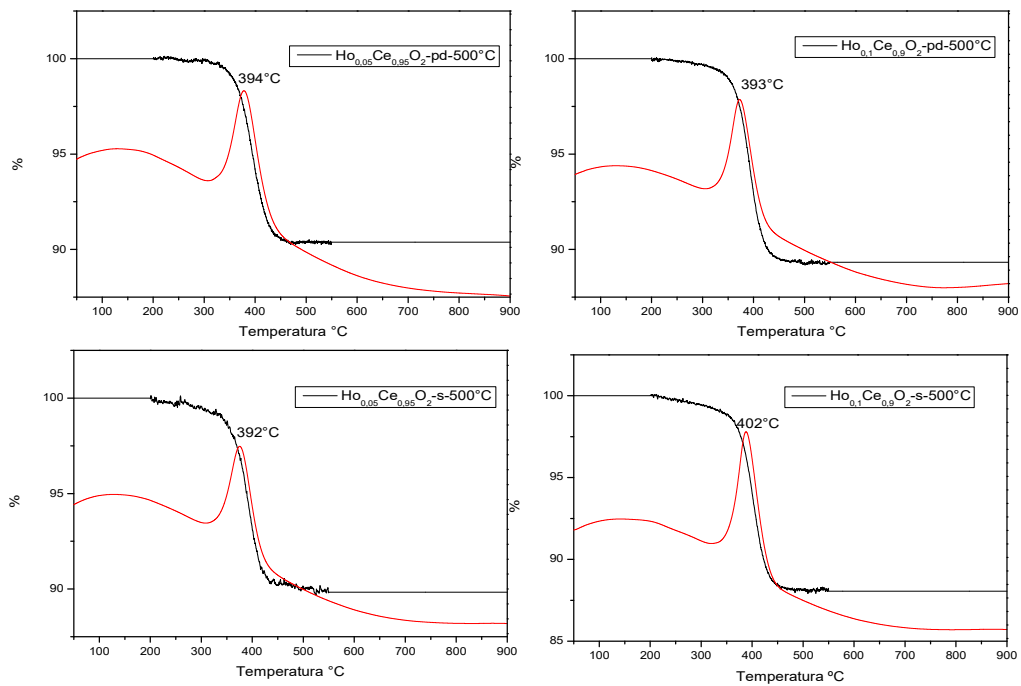


**B2. TGA/DSC  $\text{Ho}_{0,05}\text{Ce}_{0,95}\text{O}_2\text{-400}^\circ\text{C-pd}$ ,  $\text{Ho}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_2\text{-400}^\circ\text{C-pd}$ ,  $\text{Ho}_{0,05}\text{Ce}_{0,95}\text{O}_2\text{-400}^\circ\text{C-s}$  e  $\text{Ho}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_2\text{-400}^\circ\text{C-s}$ .**



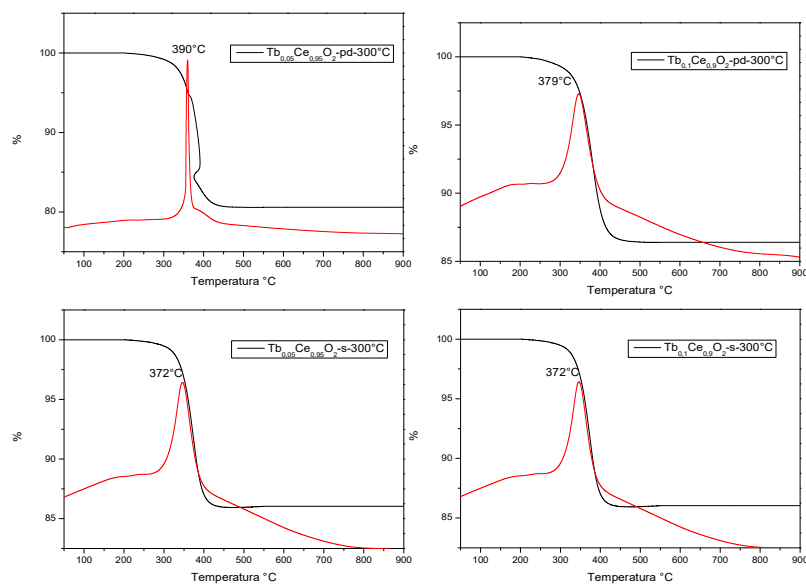
**B3. TGA/DSC  $\text{Ho}_{0,05}\text{Ce}_{0,95}\text{O}_2\text{-500}^\circ\text{C-pd}$ ,  $\text{Ho}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_2\text{-500}^\circ\text{C-pd}$ ,  $\text{Ho}_{0,05}\text{Ce}_{0,95}\text{O}_2\text{-500}^\circ\text{C-s}$  e  $\text{Ho}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_2\text{-500}^\circ\text{C-s}$ .**

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*



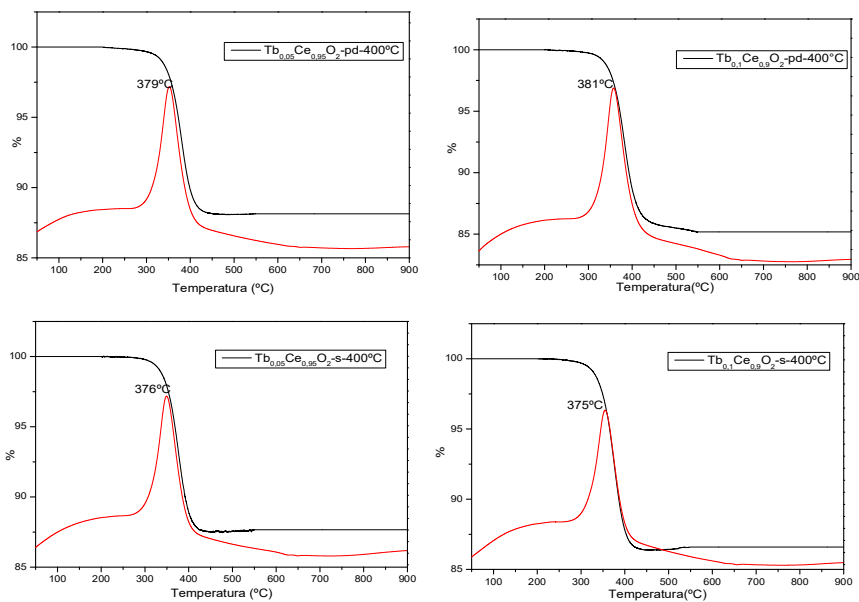
**C) Testes catalíticos em TGA/DTA entre óxidos a base de cério e térbio com fuligem do modelo Printex<sup>®</sup>**

**C1. TGA/DSC Tb<sub>0,05</sub>Ce<sub>0,95</sub>O<sub>2</sub>-300°C-pd, Tb<sub>0,1</sub>Ce<sub>0,9</sub>O<sub>2</sub>-300°C-pd, Tb<sub>0,05</sub>Ce<sub>0,95</sub>O<sub>2</sub>-300°C-s e Tb<sub>0,1</sub>Ce<sub>0,9</sub>O<sub>2</sub>-300°C-s.**

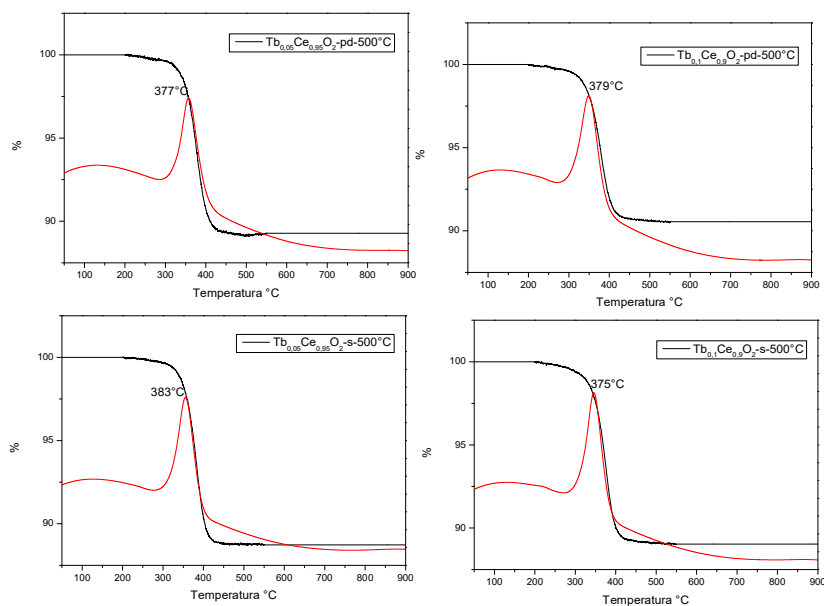


**C2. TGA/DSC Tb<sub>0,05</sub>Ce<sub>0,95</sub>O<sub>2</sub>-400°C-pd, Tb<sub>0,1</sub>Ce<sub>0,9</sub>O<sub>2</sub>-400°C-pd, Tb<sub>0,05</sub>Ce<sub>0,95</sub>O<sub>2</sub>-400°C-s e Tb<sub>0,1</sub>Ce<sub>0,9</sub>O<sub>2</sub>-400°C-s.**

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*



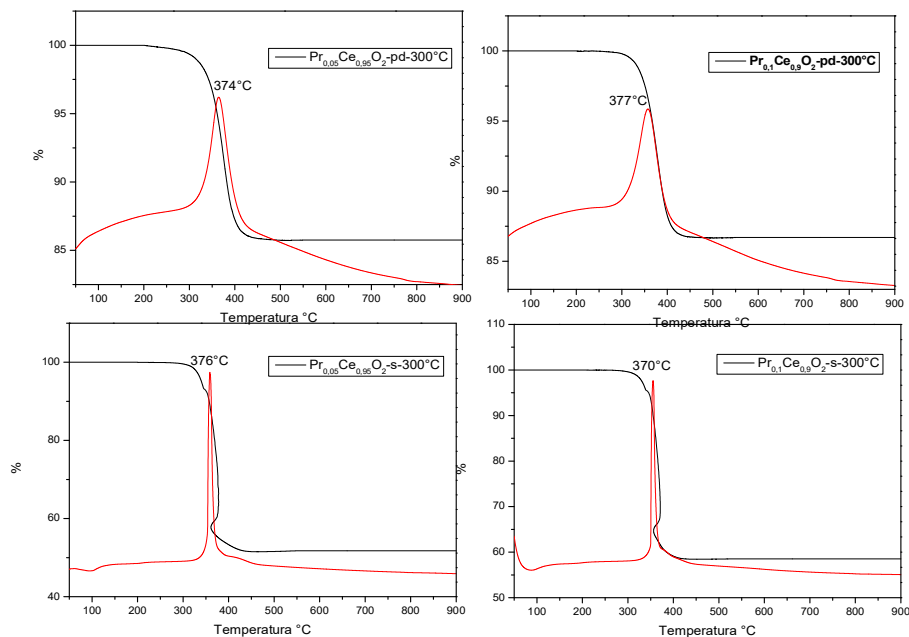
**C3. TGA/DSC Tb<sub>0,05</sub>Ce<sub>0,95</sub>O<sub>2</sub>-500°C-pd, Tb<sub>0,1</sub>Ce<sub>0,9</sub>O<sub>2</sub>-500°C-pd, Tb<sub>0,05</sub>Ce<sub>0,95</sub>O<sub>2</sub>-500°C-s e Tb<sub>0,1</sub>Ce<sub>0,9</sub>O<sub>2</sub>-500°C-s.**



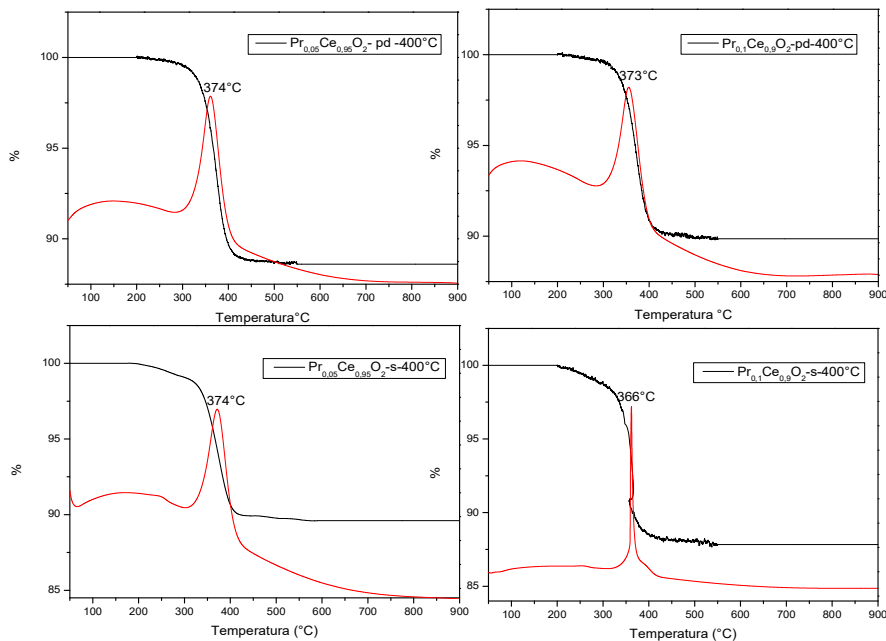
**D) Testes catalíticos em TGA/DTA entre óxidos a base de cério e praseodímio com fuligem do modelo Printex®**

**D1. TGA/DSC Pr<sub>0,05</sub>Ce<sub>0,95</sub>O<sub>2</sub>-300°C-pd, Pr<sub>0,1</sub>Ce<sub>0,9</sub>O<sub>2</sub>-300°C-pd, Pr<sub>0,05</sub>Ce<sub>0,95</sub>O<sub>2</sub>-300°C-s e Pr<sub>0,1</sub>Ce<sub>0,9</sub>O<sub>2</sub>-300°C-s.**

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*

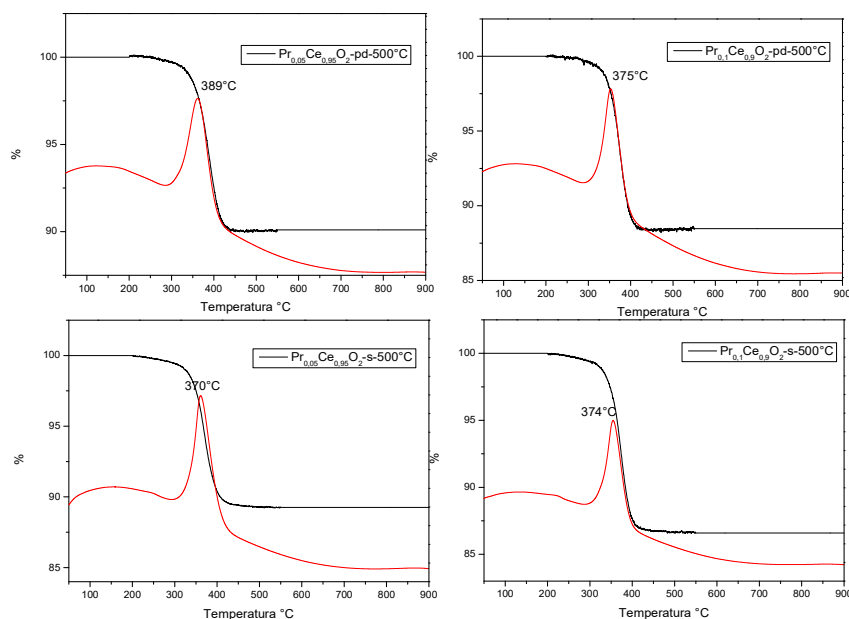


**D2. TGA/DSC  $\text{Pr}_{0,05}\text{Ce}_{0,95}\text{O}_2\text{-}400^\circ\text{C-pd}$ ,  $\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_2\text{-}400^\circ\text{C-pd}$ ,  $\text{Pr}_{0,05}\text{Ce}_{0,95}\text{O}_2\text{-}400^\circ\text{C-s}$  e  $\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_2\text{-}400^\circ\text{C-s}$ .**



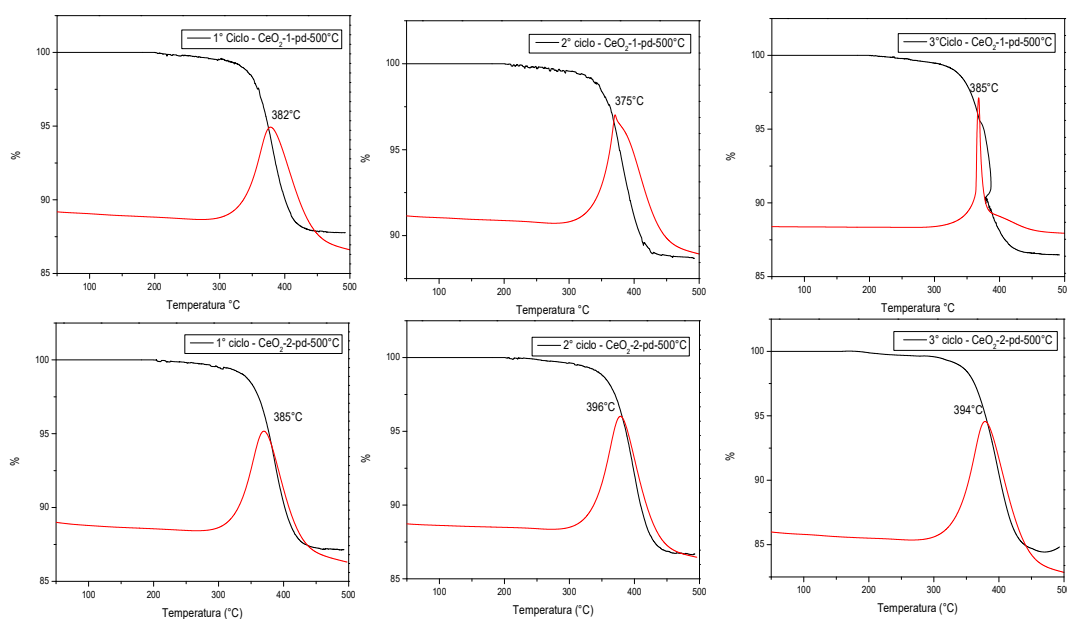
**D3. TGA/DSC  $\text{Pr}_{0,05}\text{Ce}_{0,95}\text{O}_2\text{-}500^\circ\text{C-pd}$ ,  $\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_2\text{-}500^\circ\text{C-pd}$ ,  $\text{Pr}_{0,05}\text{Ce}_{0,95}\text{O}_2\text{-}500^\circ\text{C-s}$  e  $\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_2\text{-}500^\circ\text{C-s}$ .**

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*



**E) Testes catalíticos de reutilização do CeO<sub>2</sub>-1-pd-500°C**

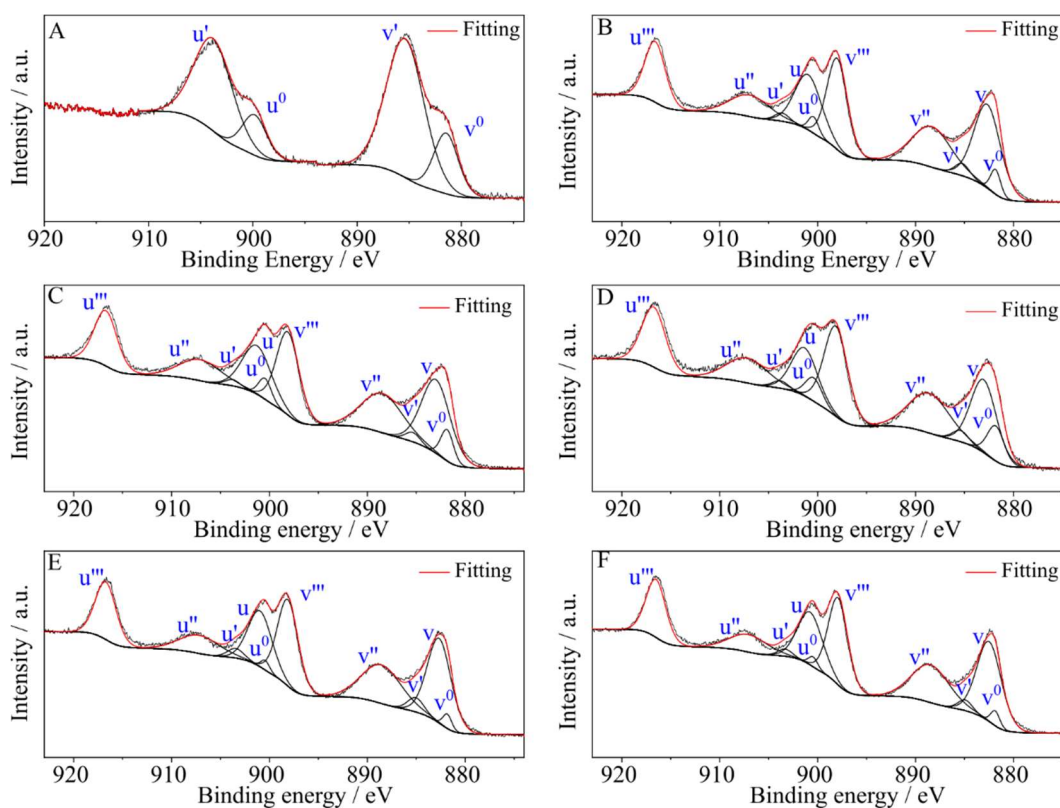
**E1. Primeiro, segundo e terceiro ciclos de catálise das amostras CeO<sub>2</sub>-1-500°C-pd e CeO<sub>2</sub>-2-500°C-pd.**



**F) Espectros de XPS dos óxidos a partir de decomposição térmica dos MOFs Ce-BTC-1-pd.**

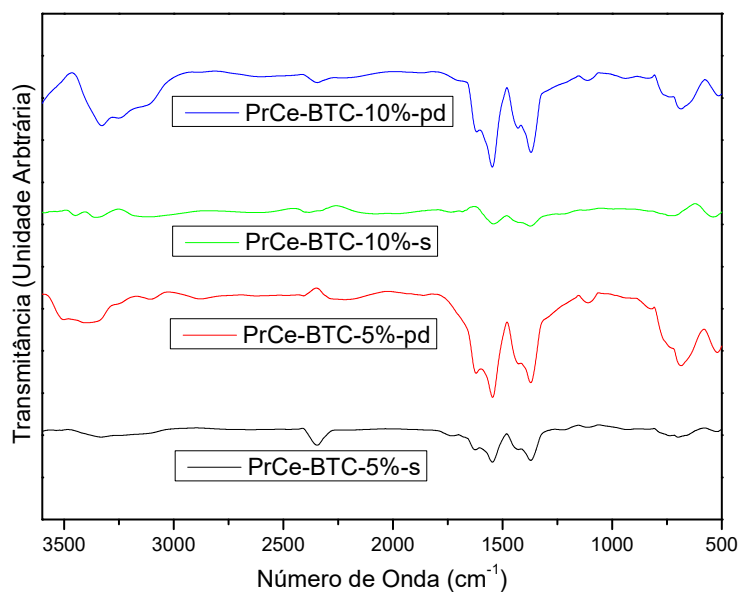
**F1. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X: Ce 3d A) Ce-BTC-1-pd, B) CeO<sub>2</sub>-1-300°C-pd, C) CeO<sub>2</sub>-1-400°C-pd, D) CeO<sub>2</sub>-1-500°C-pd, *Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos***

**E) CeO<sub>2</sub>-1-700°C-pd e F) CeO<sub>2</sub>-1-900°C-pd.**



**G) Espectros de FTIR dos MOFs à base de mistura entre Pr/Ce e Tb/Ce.**

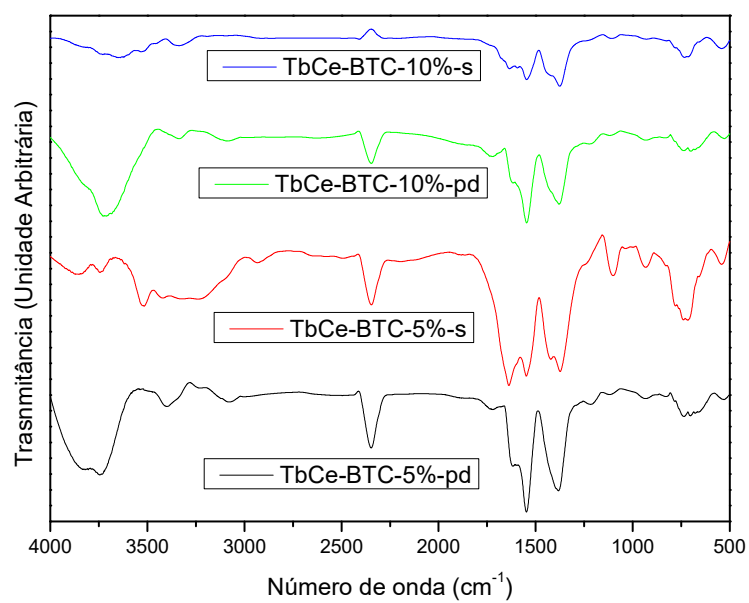
**G1. Espectros FTIR dos MOFs PrCe-BTC-5%-pd, PrCe-BTC-10%-pd, PrCe-BTC-5%-s e PrCe-BTC-10%-s.**



**G2. Espectros FTIR dos MOFs TbCe-BTC-5%-pd, TbCe-BTC-10%-pd, TbCe-BTC-5%-s e TbCe-BTC-10%-s.**

*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*





*Redução de fuligem por ceria obtida na decomposição térmica de polímeros inorgânicos*