

# UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI CAMPUS ALTO PARAOPEBA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

# INFLUÊNCIA DO PRECURSOR POLIMÉRICO NA SÍNTESE VIA POLIMERIZAÇÃO EM UMA ETAPA DE CATALISADORES CuO/CeO2 E AVALIAÇÃO NA OXIDAÇÃO CATALÍTICA SELETIVA DA ACETONITRILA

MARCELA MAGALHÃES DE PAULA

OURO BRANCO - MG 2022

# UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI CAMPUS ALTO PARAOPEBA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MARCELA MAGALHÃES DE PAULA

## INFLUÊNCIA DO PRECURSOR POLIMÉRICO NA SÍNTESE VIA POLIMERIZAÇÃO EM UMA ETAPA DE CATALISADORES CuO/CeO2 E AVALIAÇÃO NA OXIDAÇÃO CATALÍTICA SELETIVA DA ACETONITRILA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São João Del-Rei, como pré-requisito para a obtenção do grau de mestre.

Orientadores: Prof. Dr. JORGE DAVID ALGUIAR BELLIDO

OURO BRANCO – MG 2022

### Ficha catalográfica elaborada pela Divisão de Biblioteca (DIBIB) e Núcleo de Tecnologia da Informação (NTINF) da UFSJ, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

l

Mli	Magalhães de Paula, Marcela. INFLUÊNCIA DO PRECURSOR POLIMÉRICO NA SÍNTESE VIA POLIMERIZAÇÃO EM UNA ETAPA DE CATALISADORES CuO/CeO2 E AVALIAÇÃO NA OXIDAÇÃO CATALÍTICA SELETIVA DA ACETONITRILA / Marcela Magalhães de Paula; orientador Jorge David Alguiar Bellido Ouro Branco, 2022. 132 p.
	Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Quimica) Universidade Federal de São João del-Rei, 2022.
	<ol> <li>Desenvolvimento e caracterização de materiais metálicos para aplicação na catálise.</li> <li>Reação Catalítica Gasosa.</li> <li>Síntese vía Polimerização em Una Etapa de óxidos de cério e catalisadores de cério e cobre.</li> <li>Reação de Oxidação Catalítica Seletiva da Acetopitrila.</li> <li>Reopersos incorgânicos, complexação e</li> </ol>
	polimerização. I. David Alguiar Bellido, Jorge , orient. II. Titulo.

13/07/2022 19:07

https://sipac.ufsj.edu.br/sipac/protocolo/documento/documento\_visualizacao.jst?imprimir=true&idDoc=716349



#### MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

#### NOMEAÇÃO DE BANCA EXAMINADORA Nº 32 / 2022 - PPGEQ (13.13)

Nº do Protocolo: 23122.025973/2022-94

Ouro Branco-MG, 05 de julho de 2022.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE MARCELA MAGALHÃES DE PAULA, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI, EM 29 DE JUNHO DE 2022.

BANCA EXAMINADORA:

(Assinado digitalmente em 06/07/2022 16:49 ) JORGE DAVID ALGUIAR BELLIDO COORDEMADOR DE CURSO - TITULAR PPGEQ (13.13) Matrícula: 1759475 (Assinado digitalmente em 05/07/2022 21:10 ) MARCELO DA SILVA BATISTA PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR COENQ (12.57) Matrícula: 1435340

(Assinado digitalmente em 05/07/2022 20:57 ) ADRIANO LOPES DE SOUZA ASSINANTE EXTERNO CPF: 215.166.248-90

Para verificar a autenticidade deste documento entre em

https://sipac.ufsj.edu.br/public/documentos/index.jsp informando seu número: 32, ano: 2022, tipo: NOMEAÇÃO DE BANCA EXAMINADORA, data de emissão: 05/07/2022 e o código de verificação: 3937dad4e8

"A persistência é o caminho do êxito. " Charles Chaplin

## Agradecimentos

Agradeço, principalmente, a Deus, por sempre ter me dado toda a força e confiança necessária para persistir mesmo quando tudo pareceu tão difícil. Aos meus pais, Maria Aparecida e Paulo Roberto, que mesmo distantes fisicamente, se fizeram presentes a todo o momento, citando palavras de conforto durante as minhas noites em claro devido as preocupações, dando todo o suporte emocional para que eu prosseguisse com os meus objetivos em meio a um cenário atípico em que a pandemia de COVID se fazia presente, afetando fisicamente e mentalmente toda a população mundial. Eles que desde sempre acreditaram em meu potencial e torceram pelo meu sucesso.

Ao meu orientador Prof. Dr. Jorge David Alguiar Bellido que desde o primeiro período vem sendo uma grande referência como Engenheiro Químico e que veio a se tornar meu mentor desde então, por todas as conversas, conselhos, ensinamentos, e que agregou minha vida acadêmica com toda sua experiência e competência.

Aos meus chefes, especialmente o Zezinho que foi minha inspiração sobre persistência e resiliência, e a Elizângela minha mãezona na empresa (aconselhando, apoiando e corrigindo quando necessário), que foram meus incentivadores ao viabilizar formas para que eu pudesse conciliar as demandas da empresa com a pesquisa.

Agradeço aos técnicos do laboratório de Engenharia Química do CAP que sempre se dispuseram em ajudar nos momentos em que precisei.

A todos funcionários do CAP, em especial os vigilantes, que sempre me auxiliaram e apoiaram para que eu prosseguisse com minha jornada acadêmica, sendo as minhas fiéis e únicas companhias dos finais de semanas no Campus.

A todos os amigos, com destaque Flaviana, Renan, Natália e Iole, colegas de trabalho e minha querida psicóloga Nicole, que de certa forma contribuíram direto ou indiretamente com a conclusão satisfatória de mais esta etapa desafiadora em minha vida.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Universidade Federal de São João del Rei (UFSJ) pela a exitência do programa.

#### Resumo

Diante da crescente preocupação com a poluição atmosférica provocada pela emissão de gases do efeito estufa e compostos orgânicos voláteis, como amônia, monóxido de carbono e gases nitrilados, tem surgido diversas alternativas para contê-la. Frente as tecnologias já implementadas, no presente trabalho aplicou-se a oxidação catalítica seletiva para tratar a acetonitrila e analisar quimicamente os óxidos CeO<sub>2</sub> e catalisadores CuO/CeO<sub>2</sub> sintetizados pelo método de polimerização em uma etapa. O enfoque foi avaliar a influência dos ácidos aplicados como agentes quelantes (variando-se em: cítrico, málico e oxálico) e a presença do cobre II nas propriedades finais dos compostos sintetizados, bem como o desempenho catalítico durante a reação e as suas respectivas seletividades em formação de N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. Por fim, os efeitos dessas variantes sobre os óxidos e catalisadores foram averiguados através de técnicas de caracterização físicas, como Análise Termogravimétrica (ATG), Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Difração de raio X (DRX), Fisissorção com N<sub>2</sub> (método B.E.T.), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Redução a Temperatura Programada (RTP-H<sub>2</sub>) e Dessorção a Temperatura Programada (DTP-CO<sub>2</sub>). A partir dos difratrogramas de DRX identificou-se a presença de CeO<sub>2</sub> nos catalisadores preparados, notouse ainda que a deposição de CuO nos materiais sintetizados não alterou a sua estrutura. As análises de fisissorção com N2 mostraram perfis de isotermas que variaram entre os óxidos e os catalisadores, além de demonstrarem que aqueles sintetizados com ácido málico (CeMa e CeMaCu) e cítrico (CeCi e CeCiCu) apresentaram maiores volumes e tamanhos de poros, que foram relacionados a estabilidade de seus respectivos precursores poliméricos demonstrada pelo ATG e FTIR. Ademais, nos testes catalíticos, identificou-se 100% de conversão de acetonitrila para todos os óxidos e catalisadores em temperaturas inferiores a 350 °C, que foi relacionada a superfície redutível evidenciada pelo RTP-H<sub>2</sub> e devido a presença de sítios básicos ativos conforme DTP-CO2. Com elevada seletividade em N2 e CO2 para CeMa e CeMaCu.

*Palavras-chaves:* oxidação catalítica seletiva; acetonitrila; método de polimerização em uma etapa.

#### Abstract

Given the growing concern about air pollution caused by the emission of greenhouse gases and volatile organic compounds, such as ammonia, carbon monoxide and nitrided gases, several alternatives have emerged to contain it. In view of the technologies already implemented, in the present work selective catalytic oxidation was applied to treat acetonitrile and chemically analyze the CeO<sub>2</sub> oxides and CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts synthesized by the one-step polymerization method. The focus was to evaluate the influence of acids applied as chelating agents (varying in: citric, malic and oxalic) and the presence of copper II in the final properties of the synthesized compounds, as well as the catalytic performance during the reaction and their respective selectivities in formation of N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>. Finally, the effects of these variants on oxides and catalysts were investigated through physical characterization techniques, such as Thermogravimetric Analysis (ATG), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD), Physisorption with N<sub>2</sub> (B.E.T. method), Transmission Electron Microscopy (TEM), Temperature Programmed Reduction (TPR-H<sub>2</sub>) and Temperature Programmed Desorption (TPD-CO<sub>2</sub>). From the XRD diffratrograms, the presence of CeO<sub>2</sub> in the prepared catalysts was identified, it was also noted that the deposition of CuO in the synthesized materials did not change their structure. The physisorption analyzes with N<sub>2</sub> showed isotherm profiles that varied between the oxides and the catalysts, in addition to demonstrating that those synthesized with malic (CeMa and CeMaCu) and citric acid (CeCi and CeCiCu) presented larger volumes and pore sizes, which were related to the stability of their respective polymeric precursors demonstrated by ATG and FTIR. Furthermore, in the catalytic tests, 100% acetonitrile conversion was identified for all oxides and catalysts at temperatures below 350 °C, which was related to the reducible surface evidenced by TPR-H<sub>2</sub> due to the presence of active basic sites according to TPD-CO<sub>2</sub>. With high selectivity in N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> for CeMa and CeMaCu.

*Keywords*: selective catalytic oxidation; acetonitrile; one-step polymerization method.

LISTA	DE FIGURAS	XI
LISTA	DE TABELAS	XIV
LISTA	DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XV
1.	INTRODUÇÃO	21
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1.	Acetonitrila	24
2.2.	Oxidação Catalítica Seletiva	
2.3.	Óxido de Cério	
2.4.	MÉTODO DE POLIMERIZAÇÃO EM UMA ETAPA	
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1.	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	45
3.2.	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	46
3.2.1	. Análise Termogravimétrica	46
3.2.2	<i>Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier</i>	47
3.2.3	Difratometria de raios X	48
3.2.4	Fisissorção com N2	49
3.2.5	. Redução a Temperatura Programada com hidrogênio	
3.2.6	. Dessorção a temperatura programada de gás carbônico	
3.2.7	. Microscopia Eletrônica de Transmissão	51
3.2.8	2. Testes catalíticos	51
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	
4.1.	Síntese	53
4.2.	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	59
4.2.1	. Análise Termogravimétrica	59
4.2.2	E. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier	64
4.2.3	2. Difratometria de raios X	70
4.2.4	Fisissorção com N2	76
4.2.5	. Microscopia Eletrônica de Transmissão	85
4.2.6	. Redução a Temperatura Programada com Hidrogênio	
4.2.7	. Dessorção a Temperatura Programada de Gás Carbônico	94

# SUMÁRIO

R	EFERÊ	NCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117
6.	SU	JGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	116
5.	CO	ONCLUSÕES	115
	4.3.2.	Seletividade	
	4.3.1.	Conversões	
	4.3.	TESTES CATALÍTICOS	

# Lista de Figuras

Figura 1. Reação de amoxidação da acroleína para formar acetonitrila (BRACHT, 2019)23
Figura 2. Diagrama do perfil de energia de ativação da reação de oxidação de COV's com e
sem catalisador (JIANG, 2016)
Figura 3. Esquema ilustrativo do mecanismo de Mars-van Krevelen (JIANG, 2016)27
Figura 4. Abundância relativa de elementos na crosta continental superior da Terra em
função do número atômico (MONTINI, 2016 apud UNITED STATES GEOLOGICAL
SURVEY, 2002)
Figura 5. Célula unitária de CeO <sub>2</sub> , em que as esferas pretas são o Ce coordenado as esferas
brancas representando o O (MULLINS, 2014)
Figura 6. Formação de vacâncias de oxigênio: os dois elétrons do orbital p do oxigênio
fornecidos pelo cério são deixados no sistema quando o átomo de oxigênio deixa sua posição
na rede, retornando para os átomos de cério e ocupando o orbital 4f (FERREIRA, 2013) 32
Figura 7. Relaxação estrutural como consequência da remoção de um átomode oxigênio
(GAO, 2010)
<b>Figura 8.</b> (a) Estrutura de céria pura (b) Estrutura da ceria dopada com um metal $M^{n+}$ que
leva a formação de vacâncias $V_0^{oo}$ (BARBOSA, 2018)
Figura 9. Reações de complexação e poliesterificação no método de polimerização em uma
etapa (VARGAS-BERECIL, 2014)
Figura 10. Representação esquemática da ditribuição do cátions metálicos
durante a poliesterificação (CHEN, 2018)40
Figura 11. Fluxograma para a preparação dos óxidos e catalisadores via polimerização em
uma etapa (AUTORIA PRÓPRIA, 2021)44
Figura 12. Equipamentos utilizados para a efetuar os testes catalíticos, medidor de vazão,
forno, e espectrômetro de massas (AUTORIA PRÓPRIA, 2021)50
Figura 13. Fórmula química estrutural dos ácidos hidrocarboxílicos, (a) ácido málico, (b)
ácido cítrico e (c) ácido oxálico (ADPATADO DE WIKIPEDIA, 2021)51
Figura 14. Curvas de dissociação ácida em função de Ka, (a) ácido málico, (b) ácido cítrico e
(c) ácido oxálico (AUTORIA PRÓPRIA, 2021)53
Figura 15. Precursores poliméricos dos óxidos (a) CeMa, (b) CeCi, (c) CeOx e catalisadores
(d) CeMaCu, (e) CeCiCu, (f) CeOxCu (AUTORIA PRÓPRIA, 2021)

Figura 16. Oxidos (a) CeMa, (b) CeCi, (c) CeOx e catalisadores (d) CeMaCu, (e) CeCiCu, (f)
CeOxCu (AUTORIA PRÓPRIA, 2021)
Figura 17. Diferença de densidade entre os óxidos (a) CeMa, (b) CeCi, (c) CeOx e
catalisadores (d) CeMaCu, (e) CeCiCu, (f) CeOxCu (AUTORIA PRÓPRIA, 2021)58
Figura 18. Termogramas dos precursores poliméricos dos óxidos CeMa CeCi e CeOx
(AUTORIA PRÓPRIA, 2022)
Figura 19. Termogramas dos precursores poliméricos dos catalisadores (a) CeMaCu (b)
CeCiCu e (c) CeOxCu (AUTORIA PRÓPRIA, 2022)61
Figura 20. Espectrograma dos precursores poliméricos dos óxidos (a) CeMa (b) CeCi e (c)
CeOx (AUTORIA PRÓPRIA, 2022)64
Figura 21. Espectrograma dos precursores poliméricos dos catalisadores (a) CeMaCu (b)
CeCiCu e (c) CeOxCu (AUTORIA PRÓPRIA, 2022)
Figura 22. Difratograma de raios X dos óxidos CeMa, CeCi, CeOx e catalisadores CeMaCu,
CeCiCu,CeOxCu (AUTORIA PRÓPRIA, 2021)70
Figura 23. Ampliação do pico mais intenso, $2\theta = 28,6^{\circ}$ , do difratograma de raios X dos os
óxidos CeMa, CeCi e CeOx, e catalisadores CeMaCu, CeCiCu e CeOxCu (AUTORIA
PRÓPRIA, 2021)73
Figura 24. Isotermas dos óxidos CeMa, CeCi, e CeOx (AUTORIA PRÓPRIA, 2021)76
Figura 25. Isotermas dos catalisadores CeMaCu, CeCiCu, e CeOxCu (AUTORIA PRÓPRIA,
2021)
2021)
2021)
<ul> <li>2021)</li></ul>
<ul> <li>78</li> <li>Figura 26. Distribuição do tamanho de poros dos óxidos CeMa, CeCi, e CeOx (AUTORIA</li> <li>PRÓPRIA, 2021)</li></ul>
78         Figura 26. Distribuição do tamanho de poros dos óxidos CeMa, CeCi, e CeOx (AUTORIA         PRÓPRIA, 2021).       82         Figura 27. Distribuição do tamanho de poros dos catalisadores CeMaCu,CeCiCu, e CeOxCu         (AUTORIA PRÓPRIA, 2021).       83         Figura 28. Imagens obtidas do MET para o catalisador CeMaCu (AUTORIA PRÓPRIA,         2022).       85         Figura 29. Imagens obtidas do MET para o catalisador CeCiCu (AUTORIA PRÓPRIA,         2022).       86         Figura 30. Imagens obtidas do MET para o catalisador CeOxCu (AUTORIA PRÓPRIA,
78 Figura 26. Distribuição do tamanho de poros dos óxidos CeMa, CeCi, e CeOx (AUTORIA PRÓPRIA, 2021)
2021)

Figura 32. Perfis de RTP-H2 dos catalisadores CeMaCu, CeCiCu e CeOxCu (AUTORIA
PRÓPRIA, 2022)
Figura 33. Perfis de DTP- CO2 dos óxidos CeMa, CeCi e CeOx (AUTORIA PRÓPRIA,
2022)
Figura 34. Perfis de DTP- CO2 dos catalisadores CeMaCu, CeCiCu e CeOxCu (AUTORIA
PRÓPRIA, 2022)96
Figura 35. Conversão da acetonitrila para os óxidos CeMa, CeCi, e CeOx (AUTORIA
PRÓPRIA, 2022)
Figura 36. Conversão da acetonitrila para os catalisadores CeMaCu, CeCiCu, e CeOxCu
(AUTORIA PRÓPRIA, 2022)102
Figura 37. Formação de água versus consumo de oxigênio durante a reação de oxidação da
acetonitrila sobre (I) óxidos CeMa,CeCi, e CeOx (II) catalisadores CeMaCu,CeCiCu, e
CeOxCu (AUTORIA PRÓPRIA, 2022)106
Figura 38. Produtos da oxidação de acetonitrila sobre os óxidos (CeMa, CeCi e CeOx) e
catalisadores (CeMaCu,CeCiCu, e CeOxCu) (AUTORIA PRÓPRIA, 2022)108

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Valores de $pH_0$ inicial e pHr reacional das soluções aquosas dos ácidos málico,
cítrico e oxálico (AUTORIA PRÓPRIA, 2021)54
Tabela 2. Tamanho de cristalitos dos catalisadores identificados para os ângulos 28,6°, 33,1°,
47,3° e 56,4°; o diâmetro médio (Dm) e o deslocamento do ângulo de maior intensidade
(28,6°) (AUTORIA PRÓPRIA, 2021)7
Tabela 3. Parâmetros texturais das amostras de catalisadores, como área específica (S <sub>BET</sub> ),
Volume total de poros (Vp) e Tamanho médio de poros (Dp) (AUTORIA PRÓPRIA, 2021).

## Lista de Abreviaturas e Símbolos

Å - Angstrom;

**AC** - Agente complexante;

Ag - Prata;

Al – Alumínio;

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Óxido de alumínio;

Au - Ouro;

AQ - Agente quelante;

BaCO<sub>3</sub> - Carbonato de bário;

BET - método de Brunauer, Emmett e Teller - para determinar a área específica;

**BJH** – método de Barret-Joyner-Halenda - para determinara a distribuição de tamanhos dos poros;

BiFeO<sub>3</sub> - Óxido de ferro e bismuto;

Ca - Cálcio;

CaF<sub>2</sub> - Fluoreto de cálcio;

Ce - Cério;

CeCi - Catalisador com céria e ácido cítrico;

CeCiCu - Catalisador com céria, ácido cítrico e cobre;

Ce-Co - Óxido formado por cério e cobalto;

Ce-Cu/CeCu - Óxido formado por cério e cobre;

CeMa - Catalisador com céria e ácido málico;

CeMaCu - Catalisador com céria, ácido málico e cobre;

CeOx - Catalisador com céria e ácido oxálico;

CeO<sub>2-x</sub> - Óxido de cério não estequiométrico;

CeOxCu - Catalisador com céria, ácido oxálico e cobre;

CeO2 - Óxido de cério/Céria;

## CeO2-S - Nanoesfera de Óxido de cério/Céria;

Ce<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> - Óxido de céria e estanho;

CH<sub>3</sub>CN – Acetonitrila;

C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O – Acroleína;

C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>CN – Acrinonitrila;

CH<sub>3</sub>COOH - Ácido acético;

**Cl** – Cloro;

**Cl<sup>-</sup>** - Íon cloreto;

Co(NO3)2.6H2O - Nitrato de cobalto (II) hexa-hidratado;

Co(OH)<sub>2</sub> - Hidróxido de cobalto (II);

**Co** – Cobalto;

CO - Monóxido de carbono;

CONH<sub>2</sub> – Amida;

**COOH -** Grupo carboxílico;

COO<sup>-</sup> - Íon carboxilato;

CO<sub>2</sub> - Dióxido de carbono;

**Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** - Óxido de cobalto;

**COPROX -** Oxidação preferencial de CO;

Co-Beta - Cobalto beta;

COV's - Compostos orgânicos voláteis;

CoV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> - Óxido de vanádio e cobalto;

**Cr** – Cromo;

Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>3H<sub>2</sub>O - Nitrato de cobre (II) tri-hidratado;

Cu(OH)<sub>2</sub> - Hidróxido de cobre (II);

Cu – Cobre;

CuxCeyOz - Fórmula para óxido de cério e cobre;

Cu-Beta - Cobre beta;

Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>3H<sub>2</sub>O - Nitrato de cobre II;

CuO - Óxido de cobre;

CuOx - Fórmula para óxidos de cobre;

CWAO/OCAU - Oxidação catalítica de ar úmido;

DAS - Ânodos Dimensionalmente Estáveis;

**DRX -** Difratometria de raios X;

EDTA - Ácido etilenodiamino tetra-acético;

**EG** – Etilenoglicol;

**ENiYSZ** - Catalisador de níquel suportado em óxido de zircônio e ítrio sintetizado via polimerização em uma etapa com EDTA;

Fe(NO3)3.9H2O - Nitrato de ferro (III) non-hidratado;

Fe(OH)3 - Hidróxido de ferro (III);

**Fe** – Ferro;

Fe<sup>0</sup> - Ferro elementar;

**Fe<sup>2+</sup> -** Íon ferroso;

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Óxido de férrico;

Fe<sup>3+</sup> - Íon férrico;

Fe-Beta - Ferro beta;

FeO - Óxido ferroso;

Gd<sup>3+</sup> - Íon de gadolínio;

H<sub>2</sub> - hidrogênio molecular;

 $H_2O - Agua;$ 

HCN - Ácido cianídrico;

HCNO - Ácido ciânico;

Ka - Constante de formação ácida;

Kf - Constante de formação;

La<sup>3+</sup> - Íon de lantânio;

LaCoO<sub>3</sub> - Óxido de lantânio e cobalto;

LaMnO<sub>3</sub> - Óxido de lantânio e manganês;

LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - Óxido de manganês e lítio;

LiNO<sub>3</sub> - Nitrato de lítio;

**M** – Metal;

MET – microscopia eletrônica de transmissão;

Mg – Magnésio;

MgBr<sub>2</sub> - Brometo de magnésio;

Mn – Manganês;

Mn-Ce - Óxido formado por manganês e cério;

MnO<sub>x</sub> - Fórmula para óxidos de manganês;

Mo – Molibidênio;

NaNO3 - Nitrato de sódio;

Ni – Níquel;

Nd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> - Óxido de zircônio e neodímio;

NH<sub>3</sub> – Amônia;

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>) - Nitrato de cério;

NH4OH - Hidróxido de amônio;

NiO - Óxido de níquel;

NiTiO<sub>3</sub> - Óxido de titânio e níquel;

N2 - Nitrogênio molecular;

- Nm Nanômetro;
- N<sub>2</sub>O Óxido nitroso;
- NO Óxido nítrico;
- NO<sub>2</sub> Dióxido de nitrogênio;
- **NO**<sup>3</sup> Íon nirato;
- NO<sub>x</sub> Fórmula para óxidos de nitrogênio;
- O<sub>2</sub>-Oxigênio;
- OC Oxidação catalítica;
- OCS Oxidação catalítica seletiva;
- **OH** Hidroxila;
- **pH**<sup>0</sup> pH inicial;
- **pH**<sub>r</sub> pH reacional;
- PILC Argila intercalada com pilares;
- **Pd** Paládio;
- **Pt** Platina;
- RCS Redução catalítica seletiva;
- **Rh** Ródio;
- Ru Rutênio;
- RuO<sub>2</sub> Óxido de rutênio;
- **S** Enxofre;
- **S**<sup>-</sup> Íon sulfeto;
- Sb Antimônio;
- SBA-15 Sílica mesoporosa ordenada;
- Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Pentóxido de antimônio;
- Si Silício;

SiO<sub>2</sub> - Dióxido de silício;

Sn – Estanho;

SO<sub>2</sub> - Dióxido de enxofre;

Sr – Estrôncio;

Ti – Titânio;

TiO<sub>2</sub> - Óxido de titânio;

UV - Ultra violeta;

V – Vanádio;

V2O5 - Pentóxido de vanádio;

 $\mathbf{Y}^{3+}$  - Íon de ítrio;

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> - Óxido de cobre, bário e ítrio;

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Óxido de ítrio/Ítria;

Zr – Zircônia;

ZrO<sub>2</sub> - Óxido de zircônio;

## 1. INTRODUÇÃO

Os compostos orgânicos voláteis (COV's) apresentam características de fácil difusividade, toxicidade e volatilidade que ao serem liberados ao meio ambiente se constituem um fator crítico para a poluição do ar (PÖSCHL; SHIRAIWA, 2015). Dentre os compostos tem-se a amônia, monóxido de carbono, gases nitrilados e os demais gases de efeito estufa que podem desencadear alguns problemas ambientais graves, como chuva ácida, neblina, aquecimento global e até mesmo a morte de seres vivos (ZHANG *et al.*, 2016).

Sendo eles emitidos por uma grande variedade de fontes, incluindo fontes externas (processos industriais e transporte) e fontes internas (produtos domésticos, como materiais de construção, produtos de consumo, móveis, subprodutos da combustão e cozinha) (JEONG *et al.*, 2017). Logo, a preocupação com esse cenário tem incentivado pesquisas direcionadas para novas possibilidades de controle desses poluentes (ZHAO *et al.*, 2020).

Dentre os COV's, tem-se a acetonitrila (CH<sub>3</sub>CN), que é um composto orgânico volátil, classificado como resíduo perigoso de classe 1, reativo e tóxico, podendo se decompor em cianeto de hidrogênio ou ácido cianídrico. Os quais são altamente tóxicos aos seres humanos, sendo nocivos por inalação pelo sistema respiratório ou pelo contato com a pele (CONAMA, 2020). Tendo em vista as diferentes fontes de acetonitrila para atmosfera, a que apresenta maior expressividade é proveniente do gás residual das plantas industriais de acrilonitrila (ALIHOSSEINI *et al.*, 2017).

Uma das técnicas utilizadas para o tratamento das emissões da acetonitrila é a combustão convencional, porém como está sujeita a geração de quantidades significativas de subprodutos indesejáveis, tais como os óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), bem como a alta demanda de energia para fornecer elevadas temperaturas, ela se torna desvantajosa (ZHANG *et al.*, 2016). Contudo, diversas tecnologias foram desenvolvidas como alternativa para a remoção dos COV's, tais como a adsorção, degradação biológica e oxidação catalítica (LIU *et al.*, 2018).

Dentre elas, a oxidação catalítica (OC) tem sido amplamente utilizada devido ao seu baixo consumo de energia e ausência de poluição secundária, sendo por isso considerada como um dos métodos mais eficazes (CHEN *et al.*, 2018). Em especial, tem-se observado que grandes esforços vêm sendo promovidos para encontrar catalisadores eficientes, econômicos e duráveis para serem aplicados na decomposição ou redução seletiva de poluentes atmosféricos (BI *et al.*, 2020).

O foco tem sido a busca por catalisadores que apresentem elevada atividade e seletividade em  $N_2$  e CO<sub>2</sub>. Segundo Wahid e Tatarchuk (2013), catalisadores de metais nobres e óxidos de metal fornecem a possibilidade de produção seletiva dos produtos químicos alvo sob condições relativamente brandas. Além disso, óxidos de metais não nobres, óxidos de manganês, cobre e cério também têm sido amplamente estudados na oxidação catalítica seletiva (OCS) (FIGUEREDO *et al.*, 2020). Sua alta atividade, abundância na terra e baixo custo, tornam o CeO<sub>2</sub> uma excelente escolha de catalisador para a oxidação (DAI *et al.*, 2018).

Entretanto, o desempenho dos catalisadores de óxidos metálicos é influenciado pelo material de suporte e pelos métodos de preparação (LIN; WANG; BAI, 2015). Geralmente, esses óxidos de metal mistos são preparados via co-precipitação (LUO *et al.*, 2017). Wan e colaboradores (2014), identificaram que NiO-MnOx preparado pelo método de co-precipitação alcançou 100% de conversão de NO entre 100 e 240 °C. Xie, Fan e Yang (2016), sintetizaram uma variedade de óxidos metálicos mistos de Co-Cu e constataram as suas eficiências para a oxidação seletiva de etilbenzeno, bem como atribuíram o aumento significativo do desempenho catalítico ao efeito sinérgico entre as espécies ativas de Co e Cu altamente dispersas.

Jie e colaboradores (2018), também identificaram alta dispersão dos metais em seus catalisadores sintetizados via Pechini na OCS do etilbenzeno e atribuíram essa propriedade ao elevado desempenho da reação. Sedmak, Hocevar e Levec (2003), identificaram uma excelente atividade e seletividade para oxidação preferencial de CO através de catalisadores de  $Cu_{0,1}Ce_{0,9}O_{2-y}$  sintetizados pelo método sol-gel.

O método de polimerização em uma etapa baseia-se no método de Pechini, que possibilita sintetizar o catalisador metal/suporte em uma única etapa, envolvendo a quelação de cátions metálicos que, ao reagir com ácidos hidroxicarboxílicos forma-se complexos estáveis (BELLIDO *et al.*, 2009). Com a adição de um poliálcool, inicia-se a reação de poliesterificação, resultando em uma resina polimérica com cátions uniformemente distribuídos (LIMA, 2016). Posteriormente, submete-se a um tratamento térmico adequado a fim de eliminar a parte orgânica e obter a fase cerâmica pretendida. Geralmente, se comparado aos métodos convencionas, as temperaturas necessárias são mais baixas, além de possibilitar a obtenção de pós com elevada pureza (MAIA, 2012).

Este método propicia uma alta dispersão dos componentes e boa homogeneidade química dos cátions metálicos, o que tem justificado o interesse de vários pesquisadores em comparação com outros métodos, como de precipitação, co-precipitação, impregnação (BELLIDO, 2008). Há uma gama de fatores que podem influenciar a etapa de síntese, dentre

eles, a proporção ácido cítrico/metal, ácido cítrico/etilenoglicol, pH, quantidades em excesso dos reagentes a serem utilizados, entre outros. Logo, com a finalidade de melhorar o método, tem sido realizada modificações nessas variáveis de processo para obter uma ampla faixa de materiais e estruturas, tais como a substituição do ácido cítrico (agente quelante) por outros di-, tri-, ou tetra-ácidos carboxílicos e/ou do etilenoglicol por outros polióis (DANKS *et al.*, 2016).

### **Objetivos:**

Ante o exposto, no presente trabalho o objetivo principal foi avaliar a influência do precursor polimérico sobre os óxidos CeO<sub>2</sub> e catalisadores CuO/CeO<sub>2</sub> pelo método de polimerização em uma etapa.

### **Objetivos específicos:**

- Analisar a influência dos ácidos utilizados como agentes quelantes nos óxidos e catalisadores;
- Analisar a influência da adição de CuO nos catalisadores;
- Avaliar a atividade e seletividade dos compostos sintetizados na oxidação catalítica seletiva da acetonitrila.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Acetonitrila

A acetonitrila ou, também, cianeto de metila, é a mais simples nitrila orgânica existente. Sendo caracterizada como um componente orgânico translúcido e inflamável sobre condições de temperatura de fusão e ebulição, respectivamente -45 °C e 81,6 °C. É miscível em água, metanol, acetatos de metila e etila, acetona, éter etílico, hidrocarbonetos insaturados, clorofórmio, tetracloreto de carbono e cloreto de vinila. Além de possuir a capacidade, de dissolver sais inorgânicos, como NaNO<sub>3</sub>, LiNO<sub>3</sub> e MgBr<sub>2</sub> (BRACHT, 2011).

A importância química da acetonitrila é proveniente de sua polaridade particular, afinidade com líquidos orgânicos e água e, ponto de ebulição relativamente alto (TRIPODI *et al.*, 2018). Sendo, portanto, amplamente utilizada como solvente (KARAKAS; SEVINC, 2019). Além disso, é aplicada como um extratante fino, sendo considerada uma importante matéria-prima usada em muitas áreas laboratoriais, como na indústria farmacêutica (MCCONVEY *et al.*, 2012).

A acetonitrila é sintetizada, principalmente, através da reação de amoxidação da acroleína, a qual utiliza-se de amônia e oxigênio. Na Figura 1 tem-se expressa uma das rotas que gera a acetonitrila, neste caso, como subproduto da produção de acrilonitrila, onde a acroleína ( $C_3H_4O$ ) é oxidada no meio contendo amônia ( $NH_3$ ), originando, por fim, a acetonitrila ( $CH_3CN$ ) e água (BRACHT, 2011).



 $\longrightarrow O \xrightarrow{\text{NH}_3} \text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}$ 

Outra rota de síntese da acetonitrila é como principal subproduto da amoxidação de propileno em acrilonitrila (TRIPODI *et al.*, 2018). Pode também ser formada durante a pirólise de outros compostos de nitrogênio (RASKO; KISS, 2006). Além disso, está presente no alcatrão de carvão em pequenas quantidades, detectada em gases vulcânicos e quantificada em emissões provenientes da combustão de madeira e demais biomassas (TOXNET, 2020). Ao longo da

decomposição de polímeros contendo N em condições oxidativas e pirolíticas podem ser encontrados como produtos o ácido cianídrico, acetonitrila, acrilonitrila e benzonitrila (METCALF *et al.*, 1983).

Durante a produção e aplicação da acetonitrila pode haver a sua liberação mediante uma série de vias residuárias para o meio ambiente. Isso resultaria em impactos negativos visto que é um composto tóxico e teratogênico (anomalias que levam à má formação fetal), e quando em contato com diversos fluxos de absorção leva a sérias complicações. Dentre os efeitos sistêmicos causados por sua ingestão incluem convulsões, náuseas e acidose metabólica. Em complemento, os vapores de acetonitrila são rapidamente absorvidos pelo trato respiratório e metabolizado pelo fígado, porém essa metabolização leva a formação de cianeto e tiocianato e possível formação de ácido fórmico e formaldeído (BRACHT, 2011).

Por isso, esse composto é considerado um dos principais COV's tóxicos contendo nitrogênio (RASKO; KISS, 2006). Os compostos orgânicos voláteis (COV's) são nada mais que um tipo de poluente atmosférico à base de carbono com pontos de ebulição variando de 50 a 260 °C em temperatura ambiente e sob pressão atmosférica (LI; WANG; GON, 2009). São poluentes onipresentes encontrados no ar interno e externo, sendo os COV's externos os principais precursores do ozônio ao nível do solo e da poluição fotoquímica que abala as grandes cidades, já aqueles presentes no ar interno podem causar irritação sensorial, sensibilização alérgica, distúrbios respiratórios agudos e crônicos em seus ocupantes (WANG; YEUNG; BAÑARES, 2020).

E por apresentar alto potencial toxicológico e carcinogênico (COLMAN LERNER *et al.*, 2012) foi listado como um dos mais perigosos pela agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (WAHID; TATARCHUK, 2013). Tem-se também, como agravante, que os propósitos de controle de sua emissão ainda permanecem desafiadores (KARAKAS; SEVINC, 2019). Logo, defronte dos impactos negativos desencadeados tanto para à atmosfera quanto para os seres humanos em contato com a acetonitrila, é de suma importância o desenvolvimento de métodos que promovam a mitigação e contenção de sua emissão.

Embora seja possível de haver uma degradação natural da acetonitrila, através de reação com radicais hidroxila produzidos fotoquimicamente ou por reação com o ozônio, o tempo de meia vida é muito elevado para conseguir suprimir a grande quantidade que é emitida para a atmosfera (TOXNET, 2020). Além disso, a combustão tradicional é um processo utilizado para conter tal emissão. Contudo, demanda elevadas temperaturas (acima de 850 °C), acarreta o aumento do consumo de combustíveis e energias, e por desencadea a geração de

grandes quantidades de NO<sub>x</sub>, causando assim, uma poluição secundária do ar (ZHANG *et al.*, 2015).

Diante disso, há um gama de estudos que buscam alternativas de tratamento desse poluente, dentre os quais, tem-se a recuperação adsortiva, absorção, biofiltração e a catálise (CHIANG; CHIANG; HUANGET, 2001). Em relação à catálise, sabe-se que os catalisadores possibilitam acelerar o processo reacional, que em termos da termodinâmica, significa reduzir a energia de ativação (EA) necessária para a reação ocorrer sem que haja modificações sobre a energia livre de Gibbs (Figura 2). Neste contexto, a oxidação catalítica seletiva de compostos contendo nitrogênio, como combustíveis, resíduos e biomassa, tem tido um papel importante no controle da poluição, combustão, incineração e produção de ácido nítrico (KARAKAS; SEVINC, 2019).

**Figura 2.** Diagrama do perfil de energia de ativação da reação de oxidação de COV's com e sem catalisador (JIANG, 2016).



Processo de reação

### 2.2. Oxidação Catalítica Seletiva

A oxidação catalítica seletiva (OCS) seria uma alternativa assertiva para a decomposição de poluentes, pois com a aplicação de catalisadores, é necessária uma temperatura de trabalho muito mais baixa que a da combustão tradicional (850 °C) e é a rota mais eficiente para a transformação de nitrilas gasosas em N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> (ZHANG *et al.*, 2015). Zhang e colaboradores (2021) destacam que dentre as diversas tecnologias direcionadas para a eliminação de gases de exaustão com cianeto, a combustão catalítica seletiva é considerada um dos processos mais promissores tendo em vista o seu baixo custo de operação, alta eficiência de purificação, e poucos poluentes secundários.

As reações redox catalíticas são processadas com as transferências eletrônicas entre os óxidos metálicos, reagentes e espécies intermediárias formadas (JIANG; ZHANG; SHANGGUAN, 2016). Entretanto, a taxa de conversão dos componentes é altamente dependente dos nanomateriais catalíticos durante a sua degradação (MIAO; WANG; ZHANG, 2019), bem como pelas condições operacionais aplicadas, tais como o tipo de COV's, a concentração de oxigênio, taxa de fluxo geral de gás, tipo de reator (reator catalítico de leito fixo, reator de membrana de fluxo contínuo) e temperatura, que são variáveis de processo que podem interferir na performance da reação (LIOTTA, 2010).

A oxidação catalítica (OC) visa a destruição completa de COV's, em vez de transferílos para outra fase como ocorre em outras técnicas, como na condensação e adsorção. Nesta metodologia, os contaminantes são oxidados na presença de um catalisador adequado e sobre temperaturas de processo inferiores (KAMAL; RAZZAK, S. A., HOSSAIN, 2016). Ela normalmente opera em temperaturas mais baixas entre 200-500 °C, ou até mais baixa (TANG *et al.*, 2015).

Gluhoi, Bogdanchikova e Nieuwenhuys (2005) utilizaram o catalisador Au suportado por CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a oxidação de propano, alcançando uma conversão completa em 250 °C. De acordo com Zhang e colaboradores (2016), a OC em baixa temperatura (20-400 °C) tem sido amplamente estudada para a remoção de COV's em campos de pesquisa e aplicação, pois possibilita uma produção rápida e seletiva dos produtos (CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O) em condições relativamente brandas. Além de ser uma tecnologia altamente competitiva de purificação de gases de combustão que pode dessulfurar e desnitrificar simultaneamente, também pode produzir subprodutos econômicos (ZHANG *et al.*, 2020). O estabelecimento de rotas reacionais para estimar o comportamento da oxidação catalítica é útil para desenvolver catalisadores ativos conforme necessário (JIANG; ZHANG; SHANGGUAN, 2016). Ante o exposto, para as reações catalíticas heterogêneas envolvendo gás-sólido, o processo de degradação se procede em três etapas (GUO *et. al.*, 2020):

- I. Os reagentes são adsorvidos e ativados na superfície dos catalisadores.
- II. Alguns intermediários são produzidos através da oxidação dos reagentes nos catalisadores.
- III. Os produtos finais depois de gerados são dessorvidos dos catalisadores.

Para tanto, são citados na literatura três mecanismos cinéticos, que são Eley-Rideal (E-R), Langmuir Hinshelwood (L-H) e Mars-van Krevelen (MVK). A Figura 3 esquematiza o MVK sobre um catalisador, em que as espécies de COV's são oxidadas pelo oxigênio da superfície e, em seguida, deixam espaços vazios de oxigênio, e os centros de metal são reduzidos. Posteriormente, as vacâncias de oxigênio são eliminadas quando os centros de metal são reoxidados (JIANG; ZHANG; SHANGGUAN, 2016).

Figura 3. Esquema ilustrativo do mecanismo de Mars-van Krevelen (JIANG, 2016).



Contudo, a validade de cada mecanismo cinético oxidativo para a oxidação de COV's reside em sua natureza e na propriedade dos catalisadores aplicados (YANG *et al.*, 2019). Por outro lado, em estudos conduzidos por Zhang e colaboradores (2016) acerca da OCS dos gases nitrílicos (HCN, CH<sub>3</sub>CN e C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>CN) sobre uma serie de catalisadores suportados em zeólitas, foram listados dois mecanismos para essa reação, a saber, o de hidrólise e o de oxidação, com o intuito de explicar as diferentes rotas de reações, conforme Equações 1,2,3 e 4, abaixo:

$$4C_{x-1}H_yCN + (4x+y)O_2 \to 2yH_2O + 4xCO_2 + 2N_2$$
(1)

(OCS para NO)

$$(OCS para N_2)$$

$$4C_{x-1}H_yCN + (4x + y + 1)O_2 \rightarrow 2yH_2O + 4xCO_2 + 2N_2O$$
(2)  
(OCS para N<sub>2</sub>O)

$$4C_{x-1}H_yCN + (4x + y + 2)O_2 \to 2yH_2O + 4xCO_2 + 4NO$$
(3)

$$4C_{x-1}H_{y+3}CN + (4x+y)O_2 \rightarrow 2yH_2O + 4xCO_2 + 4NH_3$$
(4)  
(OCS para NH<sub>3</sub>)

Conforme observado, uma série de produtos podem ser formados durante a oxidação da acetonitrila a depender da natureza química dos metais aplicados como catalisadores (ZHANG *et al.*, 2016). Além disso, Guo e colaboradores (2021) identificaram que as propriedades físico-químicas e sítios ácidos do catalisador têm uma influência crítica na atividade catalítica para a oxidação de COV's contendo nitrogênio.

Logo, encontrar materiais catalíticos para a redução de poluentes orgânicos não é trivial, visto que sua atividade depende de moléculas específicas em sua composição, das condições de reação e demais parâmetros que podem afetar também a resistência do catalisador (LIOTTA, 2010). Sendo assim, o principal esforço de muitos pesquisadores está no desenvolvimento de catalisadores de oxidação catalítica ativos, estáveis e seletivos na formação de N<sub>2</sub> (DU *et al.*, 2019). He e colaboradores (2019) publicaram uma revisão expondo o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para a oxidação catalítica de COV's. Destacase que ambas as classes de catalisadores, metais nobres e óxidos de metais de transição têm sido amplamente exploradas.

Os catalisadores à base de metais nobres, apesar dos custos mais elevados, apresentam alta atividade específica, resistência à desativação e capacidade de regeneração. No entanto, tem mais risco de sinterização sobre placas térmicas irregulares, envenenamento fácil em casos de longa duração (LIOTTA, 2010), baixa estabilidade térmica e baixa resistência a enxofre e cloro (YANG *et al.*, 2019). E quando suportados sobre um material, o desempenho deles é influenciado pelo método de preparação, tipo de precursor, carga de metal e tamanho de partícula, bem como a natureza do suporte (LIOTTA, 2010). Por apresentar um excelente desempenho catalítico, metais nobres de Pt, Pd, Ru, Rh, Ag e Au são os mais usados como

Por outro lado, segundo experimentos de Yang e colaboradores (2019), catalisadores de óxidos metálicos apresentaram propriedades de excelente resistência aos intermediários Cl<sup>-</sup>, S<sup>-</sup> em comparação aos catalisadores suportados por metais nobres para a degradação de COV contendo Cl e S. Além disso, os catalisadores à base de óxido metálico são mais baratos, mais resistentes ao envenenamento (BASTOS *et al.*, 2009). Sendo os mais utilizados aqueles derivados de elementos dos grupos III-B a II-B da tabela periódica, tais como, Ti, Cu, Mn, Al, Ce, Co, Fe (JIANG; ZHANG; SHANGGUAN, 2016), bem como Cr, Mn, Sb, Co, Fe, V e Ni cuja a fase ativa é costuma ser carregada em alguns suportes de zeólita,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> e argila intercalada com pilares (PILC) (HE *et al.*, 2019).

Em geral, os catalisadores à base de óxidos metálicos têm sido considerados candidatos promissores por apresentar vantagens de desempenho catalítico (LIU *et al.*, 2016). Além da vantagem em oxidar a matéria orgânica, oferecem um material reduzido que pode ser reoxidado para fechar o ciclo (SILVA *et al.*, 2020). Os óxidos de perovskita, por exemplo, demonstraram uma excelente atividade durante a oxidação, chegando a atingir 90% de conversão de tolueno a 223 ° C ao aplicar LaCoO<sub>3</sub> melhorado tratado com ácido nítrico diluído (YANG *et al.*, 2018).

Kamal, Razzak e Hossain (2016) destacaram que os óxidos de manganês, cobre e cério têm sido largamente estudados. Nos estudos de Zhang e colaboradores (2014) o cobre suportado por zeólita ou titânia exibiu desempenho catalítico ideal para nitrilas. Por outro lado, Karakas e colaboradores (2019), identificaram que os catalisadores Cu e Cu-Ce/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentaram maior seletividade para N<sub>2</sub>. Durante a metanação de CO<sub>2</sub>, as propriedades redox do catalisador de CeO<sub>2</sub> e a sua basicidade influenciaram tanto no dióxido de carbono quanto a ativação do hidrogênio, desempenhando um papel fundamental no mecanismo reacional (BRANCO *et al.*, 2021).

## 2.3. Óxido de Cério

O cério é o mais abundante entre os elementos de terras raras (KAMAL; RAZZAK; HOSSAIN, 2016) representando cerca de 0,0046% em peso da crosta terrestre, conforme Figura 4 (MONTINI *et al.*, 2016). Possui propriedades físicas e químicas interessantes, como elevada estabilidade térmica e química, bem como alta condutividade iônica e absorção ultravioleta (UV) (BARBOSA, 2018).

**Figura 4.** Distribuição de elementos na crosta continental superior da Terra em função do número atômico (MONTINI, 2016 apud UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY, 2002).



Apresenta a configuração eletrônica  $[Xe]4f^{1}5d^{1}6s^{2}$ , podendo exibir os estados de oxidação +3 e +4, e os dados termodinâmicos indicam que o metal cério é instável na presença de oxigênio (SHUANG *et al.*, 2015). A oxidação do metal Ce por O<sub>2</sub>, promove a formação de óxidos intermediários que variam com as condições de temperatura e pressão do oxigênio.

Dentre os possíveis estados de oxidação, as composições extremas são Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CeO<sub>2</sub>, sendo a formação desses compostos espontânea com  $\Delta G^{o}_{298} = -1796$  e -1089 kJ/mol, respectivamente, expresso por mol de composto (MONTINI *et al.*, 2016). Entretanto, CeO<sub>2</sub> possui maior estabilidade que seu sesquióxido Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, visto que este diverge de sua estrutura, apresentando-se em forma hexagonal com grupo de simetria espacial P3m1 (FERREIRA, 2013). O dióxido de cério (CeO<sub>2</sub>), um pó amarelo claro/branco, é um dos compostos de cério mais conhecido, formado pela calcinação de oxalato ou hidróxido de cério (MONTINI *et al.*, 2016). Ele possui uma estrutura cristalina de fluorita cúbica ou fluoreto de cálcio (CaF<sub>2</sub>) e grupo espacial Fm $\overline{3}$ m com um comprimento de célula unitária de 5,41 Å (0,541 nm), e os três planos de cristal de baixo índice são {111}, {100} e {110} (HUANG; GAO, 2014). Segundo Xiao e colaboradores (2009), sua morfologia e os planos de cristal expostos podem impactar diretamente nas características redox e atividades catalíticas do material.

Conforme mostrado na Figura 5, os cátions de Ce são dispostos em uma estrutura cúbica de face centrada (fcc) com os ânions de O embutidos na célula unitária em um arranjo cúbico simples (MULLINS, 2014). Nesta estrutura, oito ânions de oxigênio ( $O^{2-}$ ) vizinhos mais próximos equivalentes são coordenados em torno de cada cátion (Ce<sup>4+</sup>) nos cantos de um cubo, com cada ânion coordenado por quatro cátions formando um tetraedro (MONTINI *et al.*, 2016).

Figura 5. Célula unitária de CeO<sub>2</sub>, em que as esferas pretas são o Ce coordenado as esferas brancas representando o O (MULLINS, 2014)



A capacidade do cério de alternar facilmente entre os estados de oxidação  $Ce^{4+}$  e  $Ce^{3+}$  ocasiona a formação de vacâncias de oxigênio em sua estrutura de fluorita cúbica, resultando em  $CeO_{2-x}$  estável e não estequiométrico motivada pela liberação de oxigênio da sub-rede aniônica em conjunto com a redução de  $Ce^{4+}$  (ÖZKAN *et al.*, 2020). Elas se formam durante a redução, na qual os elétrons do átomo de oxigênio são transferidos para dois átomos de cério adjacentes, em seguida eles são reduzidos para  $Ce^{3+}$  e um vazio de oxigênio é formado, conforme a Figura 6 (TROVARELLI; LLORCA, 2017).

**Figura 6.** Formação de vacâncias de oxigênio: os dois elétrons do orbital p do oxigênio fornecidos pelo cério são deixados no sistema quando o átomo de oxigênio deixa sua posição na rede, retornando para os átomos de cério e ocupando o orbital 4f (FERREIRA, 2013).



Com o aparecimento da vacância no arranjo molecular da céria, os cátions se repelem sobre ação das forças Coulombianas, o que favorece o surgimento de um caminho para a migração de átomos de oxigênio, como pode ser observado na Figura 7 (GAO *et al.*, 2010). No que se refere a estrutura, os autores indicam que essa variação de oxigênio provoca uma dilatação estrutural no CeO<sub>2</sub>, proporcionada pelo campo eletrostático positivo centrado na vacância que acarreta na repulsão dos cátions de cério da vizinhança e atrai ânions de oxigênio ao entorno. Eles afirmaram que essa relaxação é que deve favorecer a reversibilidade do processo redox (FERREIRA, 2013).

Figura 7. Relaxação estrutural como consequência da remoção de um átomo de oxigênio (GAO, 2010).



Podem ser geradas em condições elevadas de temperatura, no vácuo ou em um gás inerte, Equação 5, ou ainda em temperaturas moderadas na presença de um redutor (H<sub>2</sub>, CO, hidrocarbonetos. A Equação 6 é escrita com CO (VIVIER; DUPREZ, 2010):

$$2CeO_2(s) \to 2CeO_{2-x}(s) + xO_2(g)$$
 (5)

$$2CeO_2(s) + 2xCO(g) \rightarrow 2CeO_{2-x}(s) + 2xCO_2(g)$$
 (6)

A fase não estequiométrica  $CeO_{2-x}$  pode ser melhor descrita como:  $[Ce^{IV}_{1-2x}Ce^{III}_{2x}] [O_{2-x} (V_0^{OO})_x]$ , em que  $V_0^{OO}$  representa uma vacância de oxigênio. E a Equação 6 pode ser reescrita de uma maneira mais estequiométrica, mostrando que um oxigênio em cada quatro está envolvido no processo de redução  $Ce^{IV}/Ce^{III}$ :

$$2Ce^{IV} + 40^{-II} + CO(g) \to 2Ce^{III} + 30^{-II} + V_0^{00} + CO_2(g)$$
(7)

As vacâncias são locais reativos móveis que permitem o aprisionamento de elétrons para inibir a recombinação de portadores de carga (LIU *et al.*, 2017), são excepcionalmente estáveis, atuam como centros para a ativação do oxigênio em reações de oxidação, como reações catalíticas de três vias, reações gás-água de deslocamento, reações de detecção de oxigênio, reações de células de combustível, redução de CO<sub>2</sub>, oxidação de CO e reações fotocatalíticas (BUI *et al.*, 2021). Além disso, são o ingrediente chave no processo de armazenamento de oxigênio (TROVARELLI; LLORCA, 2017).

A atenção sobre o CeO<sub>2</sub> nos campos acadêmico e industrial foi motivada pelas vacâncias de oxigênio em sua estrutura que podem ser rapidamente formadas e eliminadas, conferindo uma excelente capacidade de armazenamento de oxigênio (BUI *et al.*, 2021). Isto é, a capacidade de doar oxigênio temporariamente para reações que são catalisadas pelo metal e de aceitar oxigênio após a conclusão da reação. Este fenômeno pode ser entendido genericamente como oxigênio sendo liberado pela redução de Ce<sup>4+</sup> para Ce<sup>3+</sup> e oxigênio sendo reabsorvido durante a reoxidação (FIGUEREDO *et al.*, 2020).

A céria também possui propriedades ácido-base versáteis, a depender da natureza e da temperatura do pré-tratamento, essas propriedades de superfície também contribuem para que ela catalise inúmeras reações orgânicas que requerem esses tipos de centros ativos (VIVIER; DUPREZ, 2010). Em resumo, sua eficácia na catálise foi associada às suas propriedades redox e capacidade de armazenamento de oxigênio (ZHANG *et al.*, 2014).

Segundo Kamal, Razzak e Hossain (2016) a sua alta atividade para a combustão catalítica do tricloroetileno foi atribuída à elevada mobilidade do oxigênio, basicidade e capacidade de fornecimento de oxigênio do CeO<sub>2</sub>. Özkan e colaboradores (2020) também apontaram essa capacidade de armazenar/liberar oxigênio, como um dos principais fatores para elevada reatividade catalítica do CeO<sub>2</sub> em reações como a oxidação de HCl e CO e redução de NO. Além disso, em decorrência de sua excelente capacidade de armazenamento de oxigênio é

usado como promotores estruturais e eletrônicos (HUANG *et al.*, 2015). Outros autores, sugerem que sua atividade catalítica demonstra uma forte correlação com a razão  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  do catalisador, no qual os trivalentes  $Ce^{3+}$  se localizam nas regiões do sesquióxido  $Ce_2O_3$  ou em torno das vacâncias de oxigênio no  $CeO_2$  (WANG; YEUNG; BAÑARES, 2020).

As propriedades apresentadas a priori pelo óxido de cério, além de promoverem seu bom desempenho sendo a fase ativa, valem também para sua aplicação como suporte. Em destaque, Scirè, Riccobene e Crisafulli (2010) identificaram que Au/CeO<sub>2</sub> e Ag/CeO<sub>2</sub> como os sistemas mais ativos para a combustão do COV (mistura de metanol, etanol e acetona). Dai e colaboradores (2018), também defendem que o CeO<sub>2</sub> é uma excelente escolha de catalisador para a oxidação de COV's-Cl em condições moderadas, tendo em vista a sua alta atividade, abundância e baixo custo. Prova de seu bom desempenho é ressaltado por Su e colaboradores (2020), que constataram 90% de conversão de tolueno ao utilizar CeO<sub>2</sub>-S.

Entretanto, há alguns meios eficazes para melhorar ainda mais o desempenho catalítico da céria, dentre os quais estão o aumento da área de superfície específica e a introdução de componentes metálicos adicionais (SUN *et al.*, 2021). Como já constatado por Lopéz e colaboradores (2015), a atividade do catalisador de céria para a oxidação de COV é sensível ao número de defeitos de oxigênio contidos em sua superfície.

Todavia, o controle preciso das qualidades de defeito de um material, ou "engenharia de defeito", é uma estratégia que vem sendo difundida para que seja possível adaptar as propriedades intrínsecas dos catalisadores, visto que particularmente, a engenharia de vacância de oxigênio permite o ajuste fino específico do poder de oxidação de catalisadores semicondutores (BUI *et al.*, 2021). Logo, o foco está sendo em alternativas que aumentam as vacâncias de oxigênio superficiais, de modo que aumentem a mobilidade do oxigênio e assim seja possível obter catalisadores eficientes para o tratamento de COV's (WANG; YEUNG; BAÑARES, 2020).

Somado a isso, um estudo mostrou que a etapa determinante da taxa na oxidação total de COV's é a taxa de remoção de oxigênio do óxido metálico, indicando que a redutibilidade do óxido metálico é o aspecto relevante (KAMAL; RAZZAK; HOSSAIN, 2016). E, uma forma de melhorar a redutibilidade de sua superfície se dá mediante a presença de duas ou mais fases de óxidos (por exemplo, CeO<sub>2</sub> juntamente com MnO<sub>x</sub>, CuO<sub>x</sub>) (PIUMETTI; BENSAID; ANDANA, 2017). Ocorre que a substituição aliovalente cria defeitos na céria, Figura 8, que provocam impactos importantes em suas propriedades catalíticas (WANG; YEUNG; BAÑARES, 2020).

He e colaboradores (2015), em seus estudos sobre a oxidação catalítica do clorobenzeno deduziram que a formação de  $M^{n+}$ -O-Ce<sup>4+</sup> (M = Co, Cu, Fe, Mn ou Zr) diminui o potencial redox do  $M^{n+}$  melhorando o ciclo redox e a redutibilidade dos sítios catalíticos. Segundo Yao e colaboradores (2014), a modificação da estrutura de rede da céria através de dopagem com cátions de metal estranho (por exemplo: Zr<sup>4+</sup>, Hf<sup>4+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Mn<sup>x+</sup>) pode aumentar a área específica, melhorar o comportamento de redução e a estabilidade térmica efetivamente.

**Figura 8.** (a) Estrutura de céria pura (b) Estrutura da ceria dopada com um metal  $Mn^+$  que leva a formação de vacâncias  $V_0^{00}$  (BARBOSA, 2018).



Zhang e colaboradores (2012) apontaram a alta capacidade do CeO<sub>2</sub> em mudar seu estado de oxidação na presença do íon dopante, e consequentemente formar vacâncias de oxigênio. Hu e Metiu (2011) estudaram o efeito da inserção de dopantes com valência menor por exemplo, La<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup> e Gd<sup>3+</sup> e também identificaram a diminuição da energia de formação de vacância gerada tanto nas proximidades dos dopantes quanto distante dele. Konsolakis (2016) ressalta que uma gama de defeitos (principalmente lacunas de oxigênio ou relacionados a dopantes) estabelecem um grande número de sítios ativos para a condução iônica e um caminho de alta difusão para cinética de reação rápida.

Os catalisadores Mn-Ce têm sido investigados em termos de NH<sub>3</sub>-RCS, CWAO, Amoxidação, dentre outras, devido à sua excelente eficiência catalítica em baixas temperaturas (ZHONG *et al.*, 2019). Óxidos bimetálicos CeCu também têm sido aplicados no campo da catálise (ZHOU *et al.*, 2014). Sendo utilizados em várias reações, como oxidação preferencial de CO, decomposição de N<sub>2</sub>O e oxidação de metano, etc. (AGUILAB; GUERREROB; ARAYA, 2013). Zhang e colaboradores (2015) obtiveram melhores atividades catalíticas e melhor seletividade e rendimento em N<sub>2</sub> durante a combustão catalítica seletiva (CCS) de acrilonitrila utilizando catalisador de Cu/SBA-15. Em complemento, catalisadores substituídos com cobre apresentaram uma boa performance durante a remediação oxidativa de compostos
orgânicos clorados (isto é, tri cloroetileno e clorobenzeno). E, se demonstraram eficientes também nas oxidações de metanol, benzeno, para-tolueno, bem como naftaleno (WANG; YEUNG; BAÑARES, 2020).

Portanto, o Cu poderia ser facilmente escolhido como um segundo componente, visto que a introdução deste elemento altamente disperso poderia efetivamente melhorar a atividade catalítica. No entanto, é difícil preparar Cu altamente uniforme em CeO<sub>2</sub> através de métodos de introdução comuns, como o método de impregnação úmida (SUN *et al.*, 2021).

E, como o intuito é adquirir catalisadores que tenham suas propriedades otimizadas de modo a promover o melhor desempenho durante a reação, é necessário salientar que o método de preparação e a natureza de precursores de metal usados, tais como sais clorados ou nitratos, podem afetar as propriedades do catalisador (LIOTTA, 2010). No que se refere ao tipo de processamento, ele pode ser decisivo para determinar as propriedades físico-químicas dos catalisadores, como a atividade, seletividade, regeneração e estabilidade (CARVALHO *et al.*, 2016).

Dentre os métodos de preparação usuais, tem-se, co-precipitação, impregnação, sol-gel, métodos de moagem mecânica, dentre outros (SHUANG *et al.*, 2015). Wang e colaboradores (2020) avaliaram positivamente o desempenho da OCS utilizando Ce-Co sintetizado pelo método de eletrodeposição. Eles sugeriram que a eletrodeposição é adequada para obter catalisadores com estrutura porosa especial para obter uma oxidação de COV eficiente. Shang e colaboradores (2017), sintetizaram CuO/CeO<sub>2</sub> via diferentes métodos incluindo impregnação, co-precipitação e mistura mecânica, e concluíram que o método de impregnação exibe a maior atividade devido ao alto CuO disperso e fortes interações sinérgicas entre CuO e CeO<sub>2</sub>.

Ademais, Wu e colaboradores (2015), provaram que o óxido composto de Mn-Ce preparado via sol-gel exibiu excelente redutibilidade em baixa temperatura, maior razão  $Ce^{3+}/Mn^{4+}$  e espécies de oxigênio adsorvidas, e consequentemente atividades catalíticas superiores para a oxidação de vários COV's (como o benzeno, tolueno e acetato de etilo).

#### 2.4. Método de polimerização em uma etapa

O método de Pechini, foi apresentado em 1967 por Magio Pechini e, desde então, tem passado por modificações para se adequar à produção de um vasto número de materiais (MARCOS; GOUVÊA, 2004). E veio a se tornar popular em 1970 com a síntese de perovskita para formarção de eletrodos magnéticos hidrodinâmicos, sendo desde então amplamente utilizado na síntese de óxidos mistos (LESSING, 1989). O método de polimerização em uma etapa constitui-se como uma variante do método de Pechini, que possibilita sintetizar o catalisador metal/suporte em uma única etapa (BELLIDO *et al.*, 2009).

Baseia-se na quelação de metais por ácido alfa-hidróxido carboxílico e solventes orgânicos a fim de formar uma cadeia de metal (OTGONBAYAR; OH, 2020), apresentando uma transformação controlada da solução em um gel polimérico, seguida da remoção da matriz polimérica e desenvolvimento de um precursor de óxido com alto grau de homogeneidade (TAO *et al.*, 2013). A esterificação do complexo de metal produzido usando um álcool poli-hidroxílico é que forma uma resina polimérica e reticulada (NASSAR; ALI; AMIN, 2017).

Se comparada com as técnicas mais convencionais, a polimerização em uma etapa oferece algumas vantagens focadas em produzir um material sólido desde um precursor quimicamente homogêneo, um melhor controle sobre o tamanho da partícula e sua morfologia, além de sintetizar catalisadores complexos com três ou quatro tipos de óxidos aproveitando a aleatoriedade mantida nesta solução. Garantindo, desta forma, misturas dos reagentes em nível atômico a baixa temperatura e curtos períodos de síntese (KAKIHANA,1996).

Zinatloo-Ajabshi e Salavati-Niasari (2017), afirmam que o método de polimerização em uma etapa é uma metodologia prática, confiável e de baixo custo para controle de nanopartículas. Além disso, apresenta aspectos favoráveis para sua aplicação na catálise, incluindo a mistura de muitos componentes em escala atômica, elevada homogeneidade, bom controle estequiométrico, alta pureza, e baixas temperaturas de processamento (FARHIKHTEH; MAGHSOUDIPOUR; RAISSI, 2010). Este método propicia uma alta dispersão dos componentes e boa homogeneidade química dos cátions metálicos (CARVALHO *et al.*, 2016).

Utiliza-se de diversos sais de cátions, tais como cloretos, carbonatos, nitratos e hidróxidos, dissolvidos em uma solução aquosa, que são adicionados a um ácido hidroxicarboxílico (ácido cítrico, por exemplo, costuma ser o mais aplicado na química solgel). Tendo a contribuição do ácido que desempenha o papel de agente complexante, promovendo a união química com os cátions metálicos, formando então, um citrato metálico (reação de quelação) (BRITO, 2009).

Uma reação de complexação acontece com a combinação de um íon metálico com um elétron doador, neste caso, os ácidos orgânicos funcionam como ligantes, pois contêm espécies doadoras de elétrons, e formam quelatos ao reagirem com o metal. Um quelato é produzido quando um íon metálico se coordena com dois ou mais grupos doadores de um único ligante para formar um anel heterocíclico de cinco ou seis membros (SKOOG *et al.*, 2015).

Entretanto, o pH é um fator fundamental, na reação de quelação, visto que irá interferir na desprotonação do ácido utilizado. Logo, para a síntese de catalisadores via polimerização em uma etapa deve-se atentar para o controle do pH, o qual influencia a homogeneidade do gel e o tamanho de partícula no produto final (DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016). Segundo Xu e colaboradores (2005), o grau de quelação dos íons metálicos, pelos grupos carboxílicos (-COOH), na solução inicial é responsável pela uniformidade dos constituintes metálicos no éster precursor. Desta forma, obtém-se uma boa dispersão do metal no catalisador (PATRA *et al.*, 2011).

O grau de quelação pode ser atribuído às diferentes constantes de estabilidade do complexo M-AC em diferentes valores de pH (LOGHMAN-ESTARKI; EDRIS; RAZAVI, 2013). O pH ideal, adquirido mediante adição de bases como amônia, hidróxido de amônia, ureia, etc., favorece o aumento das ligações cátion/citrato (DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016) e pode também prevenir a precipitação de hidróxidos metálicos individuais (HAJIZADEH-OGHAZ; RAZAVI; GHASEMI, 2016).

Sheen e colaboradores (1997), descreveram a importância da estabilidade dos íons metálicos na solução depois da evaporação do solvente. Eles pontuaram que o maior problema associado a este processo é a ocorrência de uma reação de precipitação durante a evaporação. Conforme expresso na Equações 8 e 9, abaixo, duas reações podem estar envolvidas durante a formação do precursor polimérico:

1) Precipitação:

$$\mathbf{M}^{\mathbf{n}+} + \mathbf{n}\mathbf{O}\mathbf{H}^{-} \rightarrow \mathbf{M}(\mathbf{O}\mathbf{H})_{\mathbf{n}}$$
(8)

2) Formação do complexo metal:

$$M^{n+} + AC^{3+} \rightarrow M(AC)_{n-3}$$

39

(9)

O pH da solução precursora tem sido relatado como um parâmetro importante para controlar a morfologia do pó, as características de densificação e o desenvolvimento da estrutura cristalina (PATRA *et al.*, 2011). Segundo Hajizadeh-Oghaz, Razavi e Ghasemi (2016) o principal efeito do valor do pH sobre método de polimerização é que ele pode influenciar na esterificação entre o ácido cítrico e etilenoglicol, além de afetar na formação dos complexos M-AC.

Estudos detalhados sobre o comportamento do sistema contendo  $Ce^{3+}$  confirmaram que os complexos  $Ce^{4+}$  são formados em um aquecimento acima de 85 °C quando  $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$  ou  $Ce(NO_3)_3$  são usados como fontes de cério (GETSOVA *et al.*, 2007). Após a quelação dos cátions adiciona-se um álcool poliálcool (como exemplo, o etilenoglicol) que atua como agente polimerizante, ou seja, irá criar conexões com os citratos metálicos e espécies livres de ácido, gerando uma resina polimérica, onde os cátions estarão distribuídos atomicamente (reação de polimerização) (NATIVIDADE, 2017).

De acordo com Amaral (2007) a esterificação de ácido cítrico, esteja na forma livre ou na forma de complexo, procede facilmente em temperaturas moderadas entre 100 e 150 °C. E um aquecimento prolongado da solução, leva a evaporação do excesso do álcool, produzindo, por fim, uma resina polimérica transparente (RANGEL *et al.*, 2011). Com a presença de aquecimento constante durante essa reação são geradas fortes interações de coordenação associadas ao complexo, de maneira que os íons metálicos continuem no mesmo *locus* na matriz orgânica, corroborando para a distribuição homogênea (LESSING, 1989). Na Figura 9 encontram-se um esquema das reações de complexação e poliesterificação:

**Figura 9.** Reações de complexação e poliesterificação no método de polimerização em uma etapa (VARGAS-BERECIL, 2014).



A formação de poliéster é considerada um fator decisivo para a obtenção da resina intermediária e a morfologia dos materiais finais obtidos. Anderson, Pennel e Guha (1987) identificaram que o processo se dá mediante a distribuição uniforme dos cátions na rede estrutural do precursor polimérico, em decorrência da pouca segregação desses cátions, que é dificultada pela elevação da viscosidade do sistema. O precursor polimérico homogêneo contém exatamente a mesma estequiometria metálica do produto desejado. Isso é possível porque os complexos metal-CA são termicamente estáveis em temperaturas médias (~130 °C) e podem ser "congelados" em uma rede de polímeros, preservando as razões estequiométricas iniciais de íons metálicos na solução inicial (RAZPOTNIK; MACEK, 2007).

Diante disso, tem-se o aprisionamento dos cátions, em virtude da diminuição da mobilidade dos mesmos dentro do polímero, conforme representação da Figura 10. Acontece que a presença da matriz orgânica durante as primeiras fases da síntese pode garantir que, quando ocorre a nucleação, os sítios ficam uniformemente dispersos e numerosos, garantindo um pequeno tamanho de cristalito. No caso de sistemas ternários ou quaternários, o outro propósito da matriz é garantir que os diferentes metais permaneçam misturados em escala atômica (DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016). Foi reportado por Amaral (2007), que a resina polimérica de aluminato de cálcio sintetizada via polimerização em uma etapa, teria capacidade de acomodar um grande número de cátions quanto possíveis que a solução poderia quelar.

Figura 10. Representação esquemática da distribuição dos cátions metálicos durante a poliesterificação (CHEN, 2018).



Resina de complexo citrato metálico e etilenoglicol

Rede poliesterificada com íons de metal presos

A formação de poliésteres é um equilíbrio químico e um importante aspecto desse processo a ser avaliado, diz respeito ao efeito da razão EG/AQ (etilenoglicol/ácido quelante) sobre a formação da resina intermediária no processo de obtenção do material. Loghman-Estarki, Edris e Razavi (2013) observaram que a cristalinidade dos produtos é melhorada com o aumento de EG/AQ. Adicionalmente, um fator também considerado importante, seria a proporção molar entre o ácido e os cátions metálicos escolhidos para análise. De modo que este parâmetro venha a influenciar na pureza, morfologia e demais propriedades (GAKI *et al.*, 2008). Em relação à proporção de AC:M, para a síntese de catalisadores de Ni/ZrO2-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, via método de polimerização em uma etapa, Bellido e Assaf (2009) utilizram uma proporção de 3:1 e produziram um material que apresentou um bom desempenho catalítico na reforma seca do metano.

A mistura de alcóxido formada é submetida a banho de areia à aproximadamente 100 °C para promover a remoção de toda a água e excesso de etilenoglicol (CARVALHO *et al.*, 2016). Posteriormente, com um tratamento térmico adequado (calcinação) que promove a remoção do material orgânico do polímero, obtém-se a fase óxido desejada. Finalmente, temse que a decomposição térmica de poliéster envolve uma mudança gradual na coordenação dos cátions metálicos do grupo COO<sup>-</sup> do complexo bidentado ao monodentado. E é em decorrência deste comportamento que a síntese via polimerização em uma etapa viabiliza a obtenção de pós com elevada área específica, tamanho de partícula reduzido, elevada homogeneidade química e distribuição de fases controladas (DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016).

Sabe-se que a metodologia de polimerização em uma etapa vem sendo amplamente difundida na síntese de catalisadores e óxidos. Por exemplo, Pham, Kang e Shin (2017) procederam com a dopagem de Mo de redes de NiTiO<sub>3</sub>, utilizando o método Pechini modificado, o qual gerou interconexões entre poros, seguidas por quebras nas nanopartículas, resultando em reduções de tamanho de grão nos materiais MNT. Eles constataram que os materiais preparados por esse método exibiram nanopartículas bem definidas e altas porosidades, aumentando as propriedades estruturais dos materiais. Dreifus (2016), avaliou a produção dos policristais  $V_2O_5$ ,  $CoV_2O_6$  e  $Co_3O_4$ , via polimerização, e também adquiriram materiais com boa estabilidade.

Já Bellido, Tanabe e Assaf (2009) utilizaram a técnica de polimerização em uma etapa para a síntese do catalisador Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> aplicado na reforma de etanol, levando em consideração a vantagem de ser um método rápido e fácil de se realizar a deposição de níquel no suporte. E tiveram como resultado, partículas de metal mais dispersas do que aquelas geradas por intermédio da até então, metodologia mais difundida, a impregnação úmida. Além disso, Rodríguez, Rivero e González (2018) usaram modificações nesse método para sintetizar eletrodos DAS (Ânodos Dimensionalmente Estáveis) de RuO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> dopados com Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, sobre placas de titânio.

Tem-se alguns relatos de catalisadores sintetizados por esse método que foram aplicados na oxidação catalítica seletiva. Por exemplo, catalisadores CuO/CeO<sub>2</sub> foram preparados pelo método e aplicados na oxidação preferencial do CO (COPROX), e apresentaram a maior conversão e seletividade na faixa de temperatura 100–250°C (REIS *et al.*, 2020). Segundo Zhijian e colaboradores (2014), a conversão de NO sobre o LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> preparado pelo método estava acima de 90% na faixa de 130–260°C. Jie e colaboradores (2018), atribuíram o alto desempenho catalítico à área de superfície relativamente alta e a interface CeO<sub>2</sub>-CuO altamente dispersa dos catalisadores sintetizados via polimerização na OCS do etilbenzeno.

Sedmak, Hocevar e Levec (2003) usaram o método sol-gel para preparar um catalisador Cu<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>2-y</sub> nanoestruturado com excelente atividade e seletividade para oxidação preferencial de CO em excesso de H<sub>2</sub> (PROX) oxidação catalítica que foca preferencialmente em CO em baixa temperatura. Solsona e colaboradores (2017), verificaram que a maior atividade na oxidação total do propano foi alcançada por catalisadores de cério contendo Cu, sintetizados usando um polímero como molde. Alegaram que isso foi possível pelo fato de o método aplicado promover o rendimento de materiais de alta área específica.

O método dispões de grande versatilidade para a obtenção de diversos óxidos munidos de estruturas variadas, com base em simples ajustes das variáveis que regem sua implementação (CÂMARA, 2004). Logo, com intuito de se aprofundar sobre os efeitos da aplicação do método de polimerização, têm sido realizadas variações nos seus parâmetros para modificar as propriedades dos catalisadores, dentre os fatores que podem influenciar a síntese, tem-se: como o valor de pH, a base utilizada, a natureza dos agentes quelantes, os polimerizantes empregados, a proporção ácido cítrico/metal, ácido cítrico/etilenoglicol, quantidades em excesso dos reagentes a serem utilizados, entre outros (MAIA, 2012).

A maioria dos pesquisadores se concentrou na substituição do ácido cítrico por outros ácidos di-, tri- ou tetra-carboxílicos e do etilenoglicol por outros polióis (DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016). Monteiro e colaboradores (2018), sintetizaram o BiFeO<sub>3</sub> a partir de EDTA como quelante e etilenoglicol, cujo o objetivo era degradar fotocatalíticamente o corante amarelo de tartrazina, através da fotocatálise heterogênea, e com base nisso detectaram a formação de corpos cavernosos irregulares com alta porosidade no catalisador, relacionando-os à rápida liberação de gases de combustão. Zinatloo-Ajabshi e Salavati-Niasari (2017), produziram com eficácia nanopartículas de Nd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, utilizando ácido succínico como agente

quelante e e 1,2-proanodiol (etilenoglicol) como agente ligante, e obteram entre 84 e 88% de degradação fotocatalítica do corante Negro de Eriocromo T. Motta e colaboradores (2008), sintetizaram YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>, procedendo modificações no método focadas na aplicação de diferentes precursores poliméricos como agentes quelantes, sendo estes os ácidos tartárico, cítrico e EDTA, em que foi observada menor formação da fase secundária e indesejável BaCO<sub>3</sub>, ao utilizar como quelante o EDTA.

Mohassel e colaboradores (2018), por exemplo, observaram que a quantidade de grupos carboxila presentes na estrutura do ácido precursor influencia no agrupamento e no tamanho de partícula, ao estudar, comparativamente, a síntese de Gd<sub>2</sub>CoMnO<sub>6</sub> pelo método de polimerização em uma etapa, utilizando os ácidos succínico, maleico e cítrico na formação dos álcoxidos metálicos. Eles identificaram que, ao se aumentar a quantidade de carboxilas na estrutura do ácido quelante, se diminuíam o tamanho de partícula e o grau de agregação das mesmas. Hernández e González (2002) também observaram uma contribuição dos grupos funcionais no desenvolvimento do método. Em seus estudos o ácido citrato pode formar complexos polidentados com os cátions metálicos de uma maneira maior do que com ácido láctico. Assim, concluíram que o número de arranjos possíveis dentro dos géis amorfos aumenta com o aumento da funcionalidade do ácido.

O ácido cítrico é um ácido tribásico fraco que contém três porções de ácidos carboxílicos, que em solução aquosa podem se dissociar em:  $C_6H_7O_7^-$ ,  $C_6H_6O_7^{2-}$  e  $C_6H_5O_7^{3-}$  a depender do pH do meio (DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016). Apresenta três grupos COOH e um grupo hidroxila ligado a um carbono terciário em uma cadeia multi substituída de seis carbonos (HERNÁNDEZ; GONZÁLEZ, 2002). Como já citado, é parte do método tradicional desenvolvido por Pechini, servindo de parâmetro comparativo para a aplicação de outros agentes quelantes. O ácido málico tem três sítios de quelação, onde se encontra uma hidroxila primária e os dois ácidos carboxílicos nas pontas da cadeia. Petrov, Angelov e Lovchinov (2010) sintetizaram SmAlO<sub>3</sub> de estrutura nanocristalina pelo método de polimerização, aplicando o ácido málico como agente quelante. E encontraram redução expressiva na temperatura de preparo do aluminato de samário, passando inicialmente de 1650 °C através do método de reação em estado sólido, para 950 °C. O ácido oxálico é um agente quelante bidentado, e conforme os autores Faccio e colaboradores (2015) sugerem, que sua molécula é muito curta e assim a formação de uma coordenação em forma de anel com o íon metálico envolve muita tensão em sua estrutura, formando então, apenas complexo linear.

# 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Preparação dos catalisadores

No presente trabalho foram preparados os óxidos de Ce e catalisadores Cu-Ce pelo método de polimerização em uma etapa, para fins comparativos de suas estruturas desenvolvidas ao aplicar agentes quelantes distintos e suas influências na performance da reação de oxidação catalítica seletiva da acetonitrila.

Com base nisso, os agentes complexantes (ácido cítrico, ácido oxálico e ácido málico) foram dissolvidos em 25 mL de água, separadamente. Posteriormente, ajustou-se o pH destas soluções com NH<sub>4</sub>OH (Vetec, 30%). Sendo que o pH ideal foi obtido mediante a aplicação da metodologia apresentada em 15H: Composição de soluções de um ácido poliprótico em função do pH, retirada de Skoog e colaboradores (2015).

Em seguida, adiciona-se a solução aquosa de nitrato de cério (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>) (Synth, 98%) em cada uma das amostras ácidas, neste caso para a produção apenas do óxido de céria. Além disso, o mesmo processo é repetido, desta vez, com a adição de 1% m/m de nitrato de cobre II Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>3H<sub>2</sub>O em conjunto com o sal de cério. Essas soluções ficaram sobre agitação durante 15 minutos. Adiante, foi adicionado o etilenoglicol para iniciar a etapa de polimerização, mantendo a solução sobre agitação a 60 °C por 15 minutos. A relação molar utilizada foi de 3 mol de complexante por 1 mol de cátion e a relação mássica de 60:40 g de complexante e etilenoglicol (BELLIDO *et al.*, 2009).

As soluções formadas foram deixadas em banho de areia a 100 °C até que toda a água fosse removida, durante 24 horas. Após este período o material obtido foi levado para estufa, permanecendo 24 horas sob 100 °C, em seguida foi calcinado em mufla a 650 °C por 2 horas sob taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

A Figura 11 apresenta o esquema da preparação dos Sendo os óxidos CeO<sub>2</sub> nomeados como CeMa, CeCi e CeOx, referentes respectivamente aos ácidos málico, cítrico e oxálico. Enquanto os catalisadores com 1%m/m de CuO, foram denominados CeMaCu, CeCiCu e CeOxCu.



**Figura 11.** Fluxograma para a preparação dos catalisadores via polimerização em uma etapa (AUTORIA PRÓPRIA, 2021).

Para estimar e explicar o desempenho dos óxidos sintetizados foi necessário utilizar técnicas de caracterização físicas dos materiais.

#### 3.2. Caracterização dos catalisadores

A caracterização dos catalisadores se consagra como uma etapa importante, visto que proporciona informações a respeito da superfície, estrutura e arranjo do material, possibilitando interpretar o seu desempenho durante a reação, sendo ainda mais precisa mediante a combinação de tipos de análises. Desta forma, as amostras (CeOx; CeMa; CeCi; CeOxCu; CeMaCu; CeCiCu) poliméricas foram submetidas a análise termogravimétrica (ATG) espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (*FTIR*) e os óxidos /catalisadores foram submetidos à difratometria de raios X (DRX), fisissorção com  $N_2$  (método B.E.T.), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), redução a temperatura programada com  $H_2$  (RTP- $H_2$ ), dessorção de CO<sub>2</sub> à temperatura programada (DTP-CO<sub>2</sub>) e por fim ao teste catalítico.

#### 3.2.1. Análise Termogravimétrica

É técnica aplicada para avaliar a variação de massa de uma amostra em função da temperatura enquanto submetida a uma programação controlada. Tal técnica permite observar as principais perdas de massa durante a decomposição do precursor polimérico (MATA, 2019).

As análises de TG foram feitas no Instituto de Química de São Carlos (LATEQS) da Universidade de São Paulo, sendo utilizado um Shimadzu TGA-50. Os parâmetros utilizados para a análise foram:

- Atmosfera de N<sub>2</sub> com vazão de 40 mL.min<sup>-1</sup>;
- Rampa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>;
- Intervalo de temperaturas de 20 a 1000 °C;
- 6 mg de amostra.

## 3.2.2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

A espectrofotometria na faixa do infravermelho apresenta-se como uma poderosa ferramenta na identificação de compostos orgânicos e inorgânicos puros, sendo capaz de identificar diferentes ligações químicas entre átomos pelas deformações rotacionais e vibracionais, as quais absorvem energia em determinada frequência de ressonância, de acordo com as características químicas dos átomos envolvidos (SKOOG *et al.*, 2015).

Fornece informações sobre a estrutura molecular e atômica, na forma de espectros resultantes da interação da radiação com o material. Um espectro de infravermelho é obtido ao se fazer a passagem de radiação através de uma amostra, e determina qual a fração da radiação incidente é absorvida numa determinada frequência (SCHMAL, 2011).

Os espectros geralmente são representados como o inverso do comprimento de onda, expresso como cm<sup>-1</sup>, e podem ser divididos em três regiões: tais como, a de infravermelho-distante (< 400 cm<sup>-1</sup>) de infravermelho-médio (400 < cm<sup>-1</sup> < 4000) e de infravermelho-próximo (4000 < cm<sup>-1</sup> < 13000).

Quanto ao espectro de infravermelho médio, pode ser dividido em quatro zonas e, em que a natureza da frequência de um grupo funcional pode ser determinada pela zona em que o mesmo estiver localizado. As zonas são generalizadas como: a zona de estiramento X-H (2500  $< \text{cm}^{-1} < 4000$ ), a zona da ligação tripla (2000  $< \text{cm}^{-1} < 2500$ ), a zona da ligação dupla (1500  $< \text{cm}^{-1} < 2000$ ) e a zona da impressão digital, *fingerprint*, (600  $< \text{cm}^{-1} < 1500$ ) (LEITE, 2008).

As análises de FTIR foram realizadas no Laboratório de Alta de Tensão da Universidade Federal de Itajubá, sendo usado um espectrômetro um espectrofotômetro

Shimadzu, modelo IRTracer-100 Fourier Transform Infrared Spectrophotometer equipado com acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) do PIKE MIRacle As amostras foram analisadas na faixa de número de ondas de 4000 cm<sup>-1</sup> a 600 cm<sup>-1</sup>, o que tornou possível observar as bandas de absorção dos grupos funcionais presentes nas amostras.

#### 3.2.3. Difratometria de raios X

A técnica de DRX foi empregada com a finalidade de determinar as fases cristalinas presentes nos catalisadores. Neste caso, a amostra na forma de pó, é submetida a um feixe monocromático de raios X, os quais interagem com os elétrons da rede cristalina, provocando várias difrações e também interferências construtivas e destrutivas. Por meio desses efeitos de interferência causados pela difração de radiações eletromagnéticas a técnica permite identificar a estrutura cristalina dos sólidos. Nas análises por DRX foi verificada a estrutura dos catalisadores, e avaliada a presença dos compostos de óxidos de cobre e óxido de cério.

As análises de DRX foram realizadas no Laboratório da Engenharia Química da Universidade Federal de São João Del Rei – Campus Alto Paraopeba, em difratômetro da marca RIGAKU (Miniflex 600) com tubo de Cu e filtro de níquel operando com radiação CuK $\alpha$ . A velocidade de análise do goniômetro foi de 2°(2 $\theta$ ).min<sup>-1</sup>, com variação de ângulo entre 5° a 80°(2 $\theta$ ).

O tamanho médio dos cristalitos foi determinado utilizando a equação de Scherrer pela Equação 10:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta cos\theta} \tag{10}$$

Sendo:

D = diâmetro médio das partículas;

k = constante que depende da geometria das partículas (para esferas <math>k = 0.94);

 $\lambda$  = comprimento de onda da radiação utilizada na análise (1,54178Å);

 $\theta$  = ângulo de difração considerado;

 $\beta$  = largura medida à meia altura do pico de difração (rad).

#### 3.2.4. Fisissorção com $N_2$

A área específica é uma característica importante no estudo de catalisadores heterogêneos, visto que esta área pode influenciar na disponibilidade dos seus sítios ativos, influenciando, desta forma, em sua atividade catalítica. Para avaliar esse parâmetro foi realizado ensaios de fisissorção com  $N_2$  no Quantachrome NovaWin ©1994-2012, Quantachrome Instruments v11.02 da Universidade Federal de São João del Rei, Campus Ouro Branco – MG.

Segundo a técnica, a medida de área específica dos catalisadores baseia-se na medida do volume de nitrogênio adsorvido necessário para formar uma monocamada de moléculas fisissorvidas na superfície do material. Este volume pode ser calculado a partir do volume de gás adsorvido em diversas pressões relativas  $p/p_0$ , na temperatura do nitrogênio líquido (77 K). Para os valores  $p/p_0$  têm-se os volumes adsorvidos V, e por meio da equação de B.E.T. elaborada por Brunauer, Emmet e Teller, obtem-se o volume de N<sub>2</sub>, adsorvido para formar a monocamada (Equação 11):

$$\frac{p}{v(p_0-p)} = \frac{1}{Cv_m} + \frac{c-1}{Cv_m}(p/p_0)$$
(11)

Sendo:

 $p_0 = pressão de saturação de N_2 líquido;$ 

v = volume de N<sub>2</sub> adsorvido em p/p<sub>0</sub>;

 $v_m$  = volume de N<sub>2</sub> necessário para preencher a monocamada de adsorbato;

C = constante do sistema gás-sólido (BET).

A curva de  $\frac{p}{v(p_0-p)}$  versus (p/p\_0) é caracterizada como isoterma de adsorção, na qual, os coeficientes angular e linear são definidos com base nos valores encontrados para v<sub>m</sub> e C. Utilizando o v<sub>m</sub> (cm<sup>3</sup>) obtido, determina-se a área superficial específica (S<sub>BET</sub>) do catalisador recorrendo à Equação 12:

$$S_{BET} = n \cdot \sigma \cdot V_m / m_a \ (m^2 / g_{cat}) \tag{12}$$

Sendo:

n = número de moléculas necessárias para a formação da monocamada;

 $\sigma$  = área de cobertura de uma molécula de N<sub>2</sub> adsorvido (0,162 nm);

 $m_a = massa da amostra em g.$ 

#### 3.2.5. Redução a Temperatura Programada com hidrogênio

Esta técnica, possibilita a identificação de fases ativas e redutíveis, bem como a verificação da estabilidade térmica da amostra. Sua metodologia baseia-se no monitoramento do consumo de hidrogênio de uma corrente gasosa contendo um gás redutor (H<sub>2</sub>) e um diluente (He) que escoa pelo catalisador sólido, enquanto a temperatura da amostra é aumentada linearmente (ROSSET, 2017). O perfil de RTP-H<sub>2</sub> gerado apresenta picos que estão associados à redução de espécies oxidadas presentes no catalisador, caracterizados por uma temperatura máxima de consumo. A área sob o pico é proporcional à quantidade total de gás redutor consumido no processo (NATIVIDADE, 2017).

As análises de RTP-H<sub>2</sub> foram realizadas no Laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal de São João Del Rei (LEQ) utilizando um reator em "U" de quartzo com leito fixo de lã de vidro e acoplado na entrada do espectrômetro de massas modelo Thermo Star GSD 320 T (Pfeiffer Vacuum®). Em que 100 mg do catalisador foram inseridas e submetidas a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min sob fluxo gasoso de 30 mL/min de uma mistura contendo 2% de H<sub>2</sub>/He, desde a temperatura ambiente até 1000 °C.

#### 3.2.6. Dessorção a temperatura programada de gás carbônico

No fenômeno de dessorção ocorre a liberação de partículas adsorvidas por uma substância para o meio. As técnicas de dessorção térmica têm como um dos objetivos encontrar a temperatura na qual esse fenômeno ocorrerá, e para que isso ocorra é necessário um aumento gradual na temperatura. Através dessa técnica é possível quantificar a superfície ácida ou básica de sólidos (BALZER, 2014).

Para a análise, inicialmente, 150 mg de catalisador foram purificados com N<sub>2</sub> (50 mL min<sup>-1</sup>) durante 30 min a temperatura ambiente. A adsorção com CO<sub>2</sub> (20 mL min<sup>-1</sup>) ocorreu por 1 h em temperatura ambiente e uma etapa de purificação adicional foi realizada por 1 h. A etapa de dessorção foi avaliada até 700 ° C a uma taxa de 10 ° C min<sup>-1</sup> e com fluxo de N<sub>2</sub> a 50 mL min<sup>-1</sup>.

Um analisador de gás Pfeifer Vacuum, modelo Thermo Star GSD320T, foi utilizado na quantificação de moléculas de CO<sub>2</sub> dessorvidas. As análises foram realizadas no Laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal de São João del Rei, Campus Ouro Branco – MG.

#### 3.2.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão fornece imagens da estrutura morfológica da superfície do material (SILVA, 2018). Através da análise das imagens geradas é possível avaliar detalhes da porosidade superficial e interna das amostras (REIS, 2013)

A análise de MET foi realizada no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais, em microscópio eletrônico de transmissão Tecnai G2-20 - FEI SuperTwin 200 kV. Coeficiente de aberração esférica Cs=2,0 mm; Modos de operação por transmissão convencional e de varredura por sonda (TEM/STEM Microscopia Eletrônica de Transmissão por Imagem Filtrada (EFTEM); Câmaras (Gatan) CCDs Erlangshen ES500W, Orius SC200, US1000FTXP, detector STEM ADF BF/DF, e câmera de negativos; Resolução de linha: 0,10 nm; resolução de ponto: 0,24 nm, aumento: de 25X a 1.100.000X.

#### 3.2.8. Testes catalíticos

A atividade catalítica dos catalisadores de CeMa, CeCi, CeOx, CeMaCu, CeCiCu, CeOxCu, foi avaliada na reação de oxidação seletiva catalítica para a acetonitrila. Os testes catalíticos foram realizados no Laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal de São João Del Rei no Campus Alto Paraopeba.

Os testes foram conduzidos em fase gasosa em um reator em "U" de quartzo com leito fixo de lã de vidro e acoplado na entrada do espectrômetro de massas modelo Thermo Star GSD 320 T (Pfeiffer Vacuum®), conforme Figura 12 contendo 50 mg de catalisador, à pressão atmosférica local, em faixa de temperatura entre 100 – 600 °C.

**Figura 12.** Equipamentos utilizados para a efetuar os testes catalíticos, medidor de vazão, forno, e espectrômetro de massas (AUTORIA PRÓPRIA, 2021).



Sendo realizados passando uma corrente de mistura gasosa de ar sintético e acetonitrila 5,9% (m/m), a uma vazão de 50 mL·min<sup>-1</sup>, a -1 °C (temperatura do banho termostático) e uma taxa de aquecimento no reator de 10 °C·min<sup>-1</sup>, entre 100 – 600 °C. A conversão do reagente acetonitrila foi calculada a partir da Equação 13.

$$X_{\rm CH_3CN(\%)} = \frac{C_{entrada} - C_{saida}}{C_{entrada}} \times 100\%$$
(13)

Sendo:

X<sub>CH3CN</sub> = conversão de acetonitrila;

C<sub>entrada</sub> = concentração de entrada da acetonitrila;

 $C_{saída}$  = concentração de saída da acetonitrila.

# 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1. Síntese

Os ácidos hidrocarboxílicos escolhidos foram, o ácido cítrico, já comumente difundido no método, além dos ácidos málico e oxálico. Os quais se diferenciam pela quantidade de grupos carboxilatos presentes em suas estruturas, como pode ser percebido na Figura 13, a seguir. Fey e colaboradores (2004) identificaram em seus estudos um aumento linear na temperatura de decomposição dos géis com o aumento do comprimento do ácido dicarboxílico. Dessa forma, induz-se que os polímeros formados por precursores de longas cadeias formariam estruturas de redes bem definidas e assim mais estáveis termicamente.

**Figura 13.** Fórmula química estrutural dos ácidos hidrocarboxílicos, (a) ácido cítrico, (b) ácido málico e (c) ácido oxálico (ADPATADO DE WIKIPEDIA, 2021).



Outro aspecto relevante sobre o método de polimerização diz respeito ao pH, pois o mesmo interfere na desprotonação do ácido e, consequentemente, na reação de quelação. Tendo em vista que em pH baixo é favorável a protonação do citrato e em alto pH, pode haver precipitação dos hidróxidos metálicos (DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016). Portanto, para a síntese dos óxidos e catalisadores preparou-se soluções aquosas de ácidos, se atentando para o controle do pH. Em que o pH ideal, foi adquirido mediante adição de NH<sub>4</sub>OH e em conformidade com as suas respectivas constantes de dissociação ácida (Ka), como exposto na Figura 14.

**Figura 14.** Curvas de dissociação ácida em função de Ka, (a) ácido málico, (b) ácido cítrico e (c) ácido oxálico (AUTORIA PRÓPRIA, 2021).



Na Tabela 1, estão reunidos os valores de  $pH_0$  iniciais das soluções aquosas dos ácidos, além de seus valores finais  $pH_r$  reacionais, após adição de  $NH_4OH$ . Diante do exposto, percebeu-se que a solução aquosa com ácido oxálico foi a mais ácida (apresenta menor pH entre as demais), isso deduz que foram necessárias grandes quantidades de base para promover a desprotonação dos catalisadores sintetizados com esse ácido.

**Tabela 1.** Valores de  $pH_0$  inicial e  $pH_r$  reacional das soluções aquosas dos ácidos málico, cítrico e oxálico (AUTORIA PRÓPRIA, 2021).

Ácidos	pH <sub>0</sub>	pHi	pHr
Málico	1,49	8,0	8,06
Cítrico	1,39	9,0	9,03
Oxálico	1,02	7,5	7,58

Com base nisso, tem-se que os ácidos podem quelar de formas distintas conforme o pH do meio, a quantidade de grupos ligantes e o tipo de metal a ser quelado. Sendo importante considerar a funcionalidade ou, em outras palavras, o número de sítios reativos que os possíveis ácidos  $\alpha$ -poli-hidroxicalboxílicos podem se ligar aos cátions metálicos (HERNÁNDEZ; GONZÁLEZ, 2002). Os diferentes íons metálicos possuem as mais diferentes constantes de formação (K<sub>f</sub>) para complexos, ocasionando múltiplas estequiometrias em solução para a razão EG/AQ. Com base nisso, o cátion selecionado tem um efeito pronunciado sobre o equilíbrio do reagente na poliesterificação.

Neste trabalho, foi utilizado  $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$  como fonte de cério dos óxidos e  $Cu(NO_3)_23H_2O$  como fonte de cobre, utilizado apenas nos catalisadores. Segundo Getsova e colaboradores (2007), a natureza dos íons lantanídeos (III) influencia a composição dos complexos, e que esta influência é revelada indiretamente, nomeadamente através da sua eficiência como catalisadores de esterificação.

Posteriormente, adicionou-se o etilenoglicol que foi o agente polimerizador dos complexos para formar o poliéster metálico. Essas reações somente são possíveis entre os grupos carboxílico e hidroxila livres, dando origem a estruturas esféricas e de cadeia longa quando se utiliza ácido cítrico (HERNÁDEZ *et al.*, 2002). A alta estabilidade do complexo formado reduz a concentração de íons metálicos livres na solução, porém quando o pH da solução inicial se torna muito alto, o processo de polimerização pode ser inibido resultando em uma mistura amorfa de citratos metálicos (DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016).

Na Figura 15 estão representados os polímeros formados utilizando apenas os ácidos málico, cítrico e oxálico em combinação com Ce e os mesmos com a adição de Cu. Com base nela, é possível identificar visualmente variações nas estruturas poliméricas desenvolvidas particularmente para cada ácido. Sendo que aqueles formados com málico e cítrico se apresentam com um aspecto de polímero amorfo frente ao gerado com oxálico, especificamente para este ácido, com a adição de cobre, o polímero formado remete a uma separação de fases.



**Figura 15.** Precursores poliméricos dos óxidos (a) CeMa, (b) CeCi, (c) CeOx e catalisadores (d) CeMaCu, (e) CeCiCu, (f) CeOxCu (AUTORIA PRÓPRIA, 2021).

Este comportamento, conforme relatado em trabalho de Rudisill e colaboradores (2013), envolve nucleação e crescimento dentro da solução ou decomposição espinodal em uma rede bicontínua. Eles citam como exemplo os alcoxissilanos, em que após a hidrólise do material de partida, as cadeias de sílica começam a crescer por condensação de grupos Si-OH.

E através do consumo dessas ligações polares (Si-OH) tem-se a diminuição gradual da polaridade das cadeias crescentes, levando à separação de fases dentro da mistura. Outro fator, seria altas concentrações de átomos dopantes ou em temperaturas mais altas, a separação de fases pode ocasionalmente ser observada no material, à medida que áreas ricas em dopante e áreas pobres em dopante se desenvolvem (RUDISILL *et al.*, 2013).

Após a polimerização, a solução foi submetida a um tratamento térmico, iniciado pelo banho de areia a 100 °C durante 24 horas para remoção de água e excesso de etilenoglicol, seguido de aquecimento em estufa a 100 °C. Rudisill e colaboradores (2015) apontaram que a principal vantagem deste método é que os cátions metálicos, ligados ao polímero, permanecem isolados uns dos outros e não se agregam ou produzem produtos cristalinos antes da queima do poliéster.

Por fim, com a etapa de calcinação que promove a remoção do material orgânico do polímero, obtém-se a fase óxido desejada. Segundo Amaral (2007) o aquecimento da resina polimérica, em temperaturas superiores à 300 °C, desencadeia a quebra do polímero. E, mesmo com a termoplasticidade do polímero, supõe-se que uma segregação menos organizada de vários cátions sucederia ante a pirólise em virtude da baixa mobilidade dos mesmos nas ligações de polímeros saturados (AMARAL, 2007).

Na Figura 16, foram reunidos os pós de óxidos sintetizados, sendo que visualmente todos eles apresentaram coloração amarelada sobre influência do Ce. Rudisill e colaboradores (2015) apontaram que os íons NO<sup>3-</sup> participam de uma reação redox durante a etapa de gelificação, promovendo a oxidação de Ce<sup>3+</sup> a Ce<sup>4+</sup> em que os íons Ce<sup>3+</sup> são incolores, enquanto os íons Ce<sup>4+</sup> são amarelos, isso explicaria a coloração dos pós resultantes após a calcinação. E considerando que o uso de nitratos metálicos na mistura inicial gera espumas através da liberação de óxidos nitrosos durante a reação (DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016) isso pode ter contribuido com a porosidade dos óxidos e catalisadores sintetizados.





Além disso, pela Figura 17, verificou-se que ao fixar uma massa de 0,210 g, os óxidos e catalisadores com ácido cítrico e málico, foram os que tiveram maior volume. Isso deduz que foram sólidos mais leves e expansivos indicando a presença de uma estrutura porosa, enquanto aqueles com oxálico foram mais densos.

**Figura 17.** Diferença de densidade entre os óxidos (a) CeMa, (b) CeCi, (c) CeOx e catalisadores (d) CeMaCu, (e) CeCiCu, (f) CeOxCu (AUTORIA PRÓPRIA, 2021).



Chen e colaboradores (2018) afirmam que os pós sintetizados por polimerização são diferenciados, pelo fato de serem aglomerados arredondados compostos de partículas muito menores. E ainda, destacam que há grande volume de poros entre esses aglomerados.

Por fim, os resultados de suas investigações indicaram que as características morfológicas do pó, como o tamanho e a forma da partícula, estão atreladas às condições de preparação, como natureza do precursor, solvente, modificador de superfície e quantidades deles. Logo, fazendo um paralelo com o presente trabalho, é possível sugerir que estes parâmetros do método também tenham contribuído para obtenção de materiais com suas respectivas particularidades observadas visualmente.

Para complementar a interpretação dos efeitos gerados em virtude das mudanças realizadas nessas variáveis, foram feitas caracterizações físico-químicas com o intuito de alcançar explicações mais refinadas.

# 4.2. Caracterização dos catalisadores

## 4.2.1. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi aplicada para avaliar a estabilidade térmica dos polímeros precursores com o intuito de compreender a degradação das amostras e a influência do metal adicional (cobre) durante este processo. Portanto, na Figura 18 estão dispostos os termogramas dos polímeros CeMa, CeCi e CeOx.

Figura 18. Termogramas dos precursores poliméricos dos óxidos CeMa, CeCi e CeOx (AUTORIA PRÓPRIA, 2022).



Os géis precursores são poliésteres de crescimento escalonado formados por uma reação de condensação entre etilenoglicol e o agente quelante (RUDISILL *et al.*, 2015). Ao comparar as curvas TG, tem-se que o curso da decomposição térmica desses polímeros é semelhante no intervalo de 20-1000 °C, variando em termos da quantidade de massa perdida e temperatura de degradação. Sendo que as várias grandes perdas podem ser divididas entre três e quatro regiões, em que as amostras com ácido málico e cítrico dispuseram de uma decomposição adicional, sendo elas, 25-120 °C, 120-285 °C, 240-340 °C e superior a 400 °C.

A primeira região abrange a faixa de temperatura ambiente até aproximadamente 120 °C que pode ser relacionada a presença de componentes voláteis, como NH<sub>4</sub>OH aplicado na síntese, além de água, a qual seria proveniente da reação de poliesterificação entre o ácido carboxílico e o etilenoglicol, ou por evaporação de líquido residual proveniente da preparação das amostras (MATA, 2019). Motta e colaboradores (2008), identificaram em seus trabalhos uma perda de massa em torno de 100 °C pela redução de cerca de 5 a 10% do peso e atribuíram à evaporação da água adsorvida.

Ficou evidente o maior percentual (5%) de decomposição em baixa temperatura para CeCi. Isso pode estar relacionado a elevada quantidade de base necessária para alcançar o pH de equilíbrio igual a 9 ou devido a formação de água tendo em vista sua tendência em polimerizar devido a maior quantidade de carboxilas. Seguido de CeMa (~2,4%) e CeOx (<1%).

Quanto a segunda região, esta abrange a faixa entre 120-285 °C e pode ser associada ao excesso de etilenoglicol ou não reagido cujo ponto de ebulição é 197,6 °C, a eliminação de água presa ao gel e do nitrato (NATIVIDADE, 2017). Nesta faixa de temperatura, as curvas TG revelaram perdas de peso acentuadas entre 48 e 57%. Sendo que o composto com ácido málico apresentou menor temperatura de degradação, em 248 °C, se comparado aos demais, acompanhado de uma maior perda de massa (superior a 50%).

Em estudos anteriores de Danks e colaboradores (2016), eles associaram a perda de massa em torno de 200 °C a uma combustão rápida e autopropagante, onde o nitrato atua como oxidante e o citrato como combustível orgânico. Nassar e colaboradores (2017), constataram que os polímeros sintetizados na metodologia de polimerização em uma etapa, exibiram perdas de peso na faixa de temperatura de 50-200 °C e também atribuíram à remoção das moléculas de água adsorvidas fisicamente.

Para CeMa e CeCi, identificou-se uma terceira região de degradação que abrange as temperaturas 240-340 °C. Particularmente para o CeMa, foi possível identificar uma subdivisão entre 248-277 °C e 277-340 °C. Em contrapartida, a degradação final observada para CeOx iniciou dentro deste intervalo, 275 °C. Segundo estudos de Rosário (2002) as perdas de massa ocorridas entre 200 e 300 °C, pode ser um indicativo de decomposição inicial das cadeias poliméricas e a possível evaporação de etilenoglicol retido no interior da rede.

Finalmente, tem-se a última região abrangendo temperaturas superiores de decomposição cuja ordem foi  $T_{CeMa} > T_{CeCi}$ , todas superiores a 400 °C e  $T_{CeOx}=397$  °C. Nos trabalhos de Farhikhteh e colaboradores (2010), eles associaram a perda de massa a partir de 300 °C à decomposição de compostos organometálicos. Duran, Capel e Tartaj (2004) afirmam que de 190 °C a 600 °C, ocorrem principalmente as reações de combustão e oxidação.

Logo, deduziram que as perdas de massa observadas podem estar relacionadas a quebra das ligações que formam o polímero, liberando CO<sub>2</sub>, CO e H<sub>2</sub>O. Nassar e colaboradores (2017), relacionaram as bandas TG observadas para seus géis na faixa de temperatura de 250–500 °C, à decomposição do resíduo orgânico remanescente após o processo de combustão.

Com base nas temperaturas de degradação, tem-se a seguinte ordem CeMa (444,53 °C)>CeCi (423,01 °C)>CeOx (397 °C). Em que o precursor com ácido málico e cítrico apresentaram as maiores temperaturas de decomposição, as quais podem ser relacionadas a estrutura desses compostos e consequentemente em suas formas de quelar e polimerizar. Sugere-se que o processo de quelação aumenta a interação dos íons metálicos com os grupos carboxila de modo a formar complexos estáveis como os citratos metálicos.

E este comportamento propicia uma maior estabilidade térmica ao metal dificultando a decomposição da rede polimérica (NATIVIDADE, 2017). Além disso, foi constatado que ácidos polifuncionais como lático, cítrico e tartárico aumentam a temperatura de decomposição do polímero (MATA, 2019).

Para CeMaCu, CeCiCu e CeOxCu, tem-se os termogramas dispostos na Figura 19, nos quais foi possível identificar mudanças quanto a perda de massa e temperatura de decomposição frente aos óxidos.





Com a presença do metal adicional, percebeu-se uma elevação da perda de massa para CeOxCu na faixa de baixa temperatura 25-285 °C, exceto para o CeMaCu e CeCiCu que tiveram um decaimento. Em estudo realizado por Arsalani & Hosseinzadeh (2005) foi observado que ao se complexar cátions numa estrutura polimérica de poliacrilonitrila, etilenodiamina e EDTA, teve uma diminuição na perda de massa de acordo com a temperatura, ao se comparar polímeros quelados e não quelados. Eles constataram que os polímeros com cátions imersos em sua matriz, chegaram a reter 23 % de sua massa a mais quando comparados aos polímeros não quelados. Diante disso, pode-se sugerir que o observado para CeOxCu, evidencia que o ácido oxálico não formou quelato e que a presença do cobre favoreceu a degradação polimérica em baixa temperatura. No entanto, tem-se que o mesmo finalizou o processo sobre maior temperatura, 427 °C, que o precursor de seu óxido CeOx. E como essa temperatura remete a faixa de decomposição dos organometálicos, deduz-se que os complexos formados com a adição do cobre foram mais estáveis e dificultaram a decomposição de sua cadeia polimérica.

Segundo Rudissil e colaboradores (2015) o cátion selecionado tem um efeito pronunciado no balanço de reagentes na poliesterificação devido às diferenças na formação do complexo. Agarwal e Liu (1997) e Laberty-Robert e colaboradores (2001) em seus estudos, ao prepararem compostos pelo método de polimerização, também verificaram uma perda de massa mais acentuada em temperatura menor no gel que continha íons metálicos adicionais. E sugeriram que os metais em solução podem atuar como um catalisador na decomposição do gel. O mesmo pode ter desencadeado a diminuição da temperatura de decomposição dos precursores após adição do CuO, CeMa: 444,53 °C  $\rightarrow$  CeMaCu: 436,46 °C e CeCi: 423,01 °C  $\rightarrow$  CeCiCu: 412,25 °C. Isso reflete a diferença no comportamento de complexação e polimerização pelos ácidos aplicados.

Em síntese, os polímeros compostos por ácido málico foram os que apresentaram maiores temperaturas de decomposição, indicando, portanto, serem os precursores mais estáveis termicamente. Isso possivelmente estaria relacionado a forma de complexação deste ácido frente aos demais, a qual impacta tanto na etapa de quelação quanto na esterificação. Além disso, sabe-se que a polimerização pode ocorrer tanto com o ácido livre como por ele coordenado ao metal e que isso pode influenciar na estabilidade do polímero final.

Razpotnik e Macek (2007) também avaliaram a influência do agente complexante em seus estudos e sugeriram que a presença de complexos metal-ácido carboxílico nas amostras teve um efeito redutor na pirólise de orgânicos. Logo, a menor temperatura de decomposição dos demais ácidos, pode ser um indicativo de que tiveram a labilidade dos grupos funcionais de seus ácidos reduzida para a esterificação ou que os complexos formados por eles foram menos estáveis que aqueles com málico.

Vale ressaltar que, de acordo com os resultados da análise térmica, pode-se deduzir que a temperatura de calcinação de 650 °C aplicada na metodologia de síntese foi certamente suficiente para eliminar qualquer concentração de matéria orgânica e umidade de modo a propiciar a produção dos óxidos CeO<sub>2</sub> e CuO/CeO<sub>2</sub>. Além disso, foi possível notar que a porcentagem de perda de massa foi maior para a amostra com maior peso molecular, neste caso, aquelas contendo ácido cítrico, seguidas por málico e por último oxálico, indicando que a eliminação de grande parte do componente orgânico ocorre em temperatura superior a 200 °C, até valores de 400 °C.

Isso corrobora com hipótese de que o tamanho da cadeia tem relação com estabilidade térmica da rede polimérica, a qual é desejável, uma vez que poderá reduzir a segregação dos íons metálicos durante a calcinação (HAJIZADEH-OGHAZ; SHOJARAZAVI; KHAJELAKZAY, 2015). Sabe-se também, que quanto maior o grau de polimerização da amostra, maior é a quantidade de carbono agregado ao material e em consequência, maior é a perda de massa e menor é o resíduo inorgânico após a queima (SANTOS, 2018).

Relacionando ao presente estudo, tem-se que os resíduos inorgânicos ficaram na seguinte ordem CeCi<CeCiCu <CeMa<CeMaCu<CeOxCu<CeOx. Logo, percebe-se que a porcentagem de resíduo inorgânico decai com o aumento da estrutura do ácido, sendo que para o ácido oxálico compreendeu em mais de 20 % e para o ácido cítrico ficou em 13 %. Ademais, Mata (2019) relacionou o alto teor de inorgânicos na resina polimérica, à grande área obtida para o catalisador correspondente, o que sugere uma maior área para CeOx e CeOxCu.

### 4.2.2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Para fins de avaliação da influência de cada ácido complexante sobre polímero precursor formado, bem como o efeito do metal adicional (cobre), utilizou-se a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Essa técnica pode ser usada como uma impressão digital para identificar diferentes moléculas através da comparação de bandas vibracionais (MERSIAN; ALIZADEH; HADI, 2018). A Figura 20 mostra os espectros no infravermelho dos polímeros precursores dos óxidos, obtidas de diferentes precursores poliméricos.

Figura 20. Espectrogramas dos precursores poliméricos CeMa, CeCi e CeOx (AUTORIA PRÓPRIA, 2022).



Em todos os precursores foi identificada a banda entre 3600 e 3200 cm<sup>-1</sup> referente a presença de OH associado. Na região de estiramento OH podem ser observadas as seguintes bandas: hidroxilas isoladas (3710-3700 cm<sup>-1</sup>), hidroxilas em ponte (3660-3640 cm<sup>-1</sup>), hidroxilas ligadas múltiplas (3550-3500 cm<sup>-1</sup>) e hidroxilas em ponte de hidrogênio (banda larga em 3400-3100 cm<sup>-1</sup>) (PIUMETTI; BENSAID; ANDANA, 2017). Logo, as bandas expressas na Figura 20 encontram-se no intervalo relacionado a presença de hidroxila com pontes, indicando a presença de água. Morassaei, Zinatloo-Ajabshir, Salavati-Niasaria (2018) em seus trabalhos verificaram que a banda em 3426 cm<sup>-1</sup> pode ser correspondente à vibração de estiramento OH das moléculas de H<sub>2</sub>O adsorvidas na superfície.

Neste trabalho, demonstra a associação polimérica, pois conforme expresso na análise termogravimétrica foi detectada a formação de água que é o principal produto formado durante a esterificação. Segundo Motta e colaboradores (2008), a banda intensa e larga em 3700-3200 cm<sup>-1</sup> é devido à frequência de estiramento simétrico e assimétrico do grupo OH sobreposto com a vibração de estiramento de –CO-OH, vibrações do metal ligado ao grupo –OH e suas interações, como pontes de hidrogênio, entre a água e moléculas de álcool presentes na estrutura do gel, provenientes de ácidos hidroxicarboxílicos e etilenoglicol.

Além disso, especificamente para CeMa e CeCi foi observada a banda no intervalo de 3200-2600 relacionada a presença de OH quelato, em que há ligação intramolecular com C=O. As bandas observadas por Hassanzadeh-Tabrizi (2012) no espectro do gel indicaram a presença de íons citrato em 1450 e 2960 cm<sup>-1</sup>. Mata (2019) em seu trabalho também identificou que as amostras apresentaram as bandas de OH associado a cátion metálico no intervalo mencionado, sendo pelas bandas 3173 cm<sup>-1</sup> para o composto com málico e 3166 cm<sup>-1</sup> para com cítrico. Com base neste resultado, foi possível evidenciar a formação de quelatos por esses ácidos conforme deduzido a priori. E como esperado, a formação desse composto não foi favorecida ao utilizar o ácido oxálico.

Entre 2960-2850 cm<sup>-1</sup> é possível observar uma banda de baixa intensidade para CeMa e CeCi, a qual pode ser relacionada ao C-H alifático presente na cadeia polimérica. Mersian, Alizadeh e Hadi (2018) identificaram um número de onda próximo a 2900 cm<sup>-1</sup> e também associaram à vibração de alongamento correspondente ao grupo funcional C-H alifático. Devese notar que as bandas de absorção localizadas na região de 2300-3000 cm<sup>-1</sup> podem ser atribuídas aos modos de estiramento de hidrocarbonetos (C-H) e mostram a reatividade da céria com essas espécies, ao nível de superfície (CALVACHE-MUÑOZ; PRADO; RODRÍGUEZ-PÁEZ, 2017). Sani, Ghodsi e Mazloom (2017) explicaram para as amostras contendo cério e cério-cobre, que os picos dentro de 2850-2935 cm<sup>-1</sup> podem ser devidos às ligações C–H dos precursores e aos grupos NO<sub>2</sub> residuais, que foram usados no processo.

Na região entre 2500-2000 cm<sup>-1</sup> detectou-se uma banda de baixa intensidade. Motta e colaboradores (2008) também identificaram uma pequena banda nesta região, aproximadamente em 2350 cm<sup>-1</sup> e associaram ao dióxido de carbono da atmosfera (CO<sub>2</sub>). Hernandez e Gonzalez (2002) ao constatarem a banda em 2341 cm<sup>-1</sup> e seu aumento com a temperatura também associaram essa banda ao CO<sub>2</sub> adsorvido nos cátions metálicos. Adicionalmente, Calvache-Muñoz, Prado e Rodríguez-Páez (2017) observaram em seus trabalhos bandas ~2340-2370 e 1000-1500 cm<sup>-1</sup> e relacionaram com espécies do tipo carbonato

interligadas à superfície das partículas de óxido, como  $CO_2$  atmosférico por exemplo, que podem interagir com os cátions de cério e gerar espécies que se decompõem após o tratamento do sólido em altas temperaturas.

Identificou-se também bandas entre 1750-1500 cm<sup>-1</sup>, as quais foram de menor intensidade para o composto com oxálico (1640 cm<sup>-1</sup>) frente ao CeMa (1705 cm<sup>-1</sup>) e CeCi (1716 cm<sup>-1</sup>). Motta e colaboradores (2008) apontaram que as bandas entre 1700 e 1550 cm<sup>-1</sup> poderiam estar associadas à vibração de alongamento dos grupos –COO- com os íons metálicos. Thangaraju e colaboradores (2011) destacaram que o alongamento assimétrico de COO da amostra por eles estudada, apareceu em 1630 e 1558 cm<sup>-1</sup>, e que seria devido ao complexo não identificado e um complexo em ponte (formas entre o ácido cítrico e os íons metálicos).

Eles atribuíram as duas bandas intensas de 1272 a 1800 cm<sup>-1</sup>, ao alto grau de quelação com íons metálicos. No trabalho de Mata (2019) a estrutura COO-M<sup>+</sup> foi detectada nos catalisadores com málico e cítrico formando estruturas salinas com os cátions e identificados entre 1500 e 2000 cm<sup>-1</sup>. Logo, relacionando com o que foi evidenciado nos espectros, tem-se que as bandas indicam a formação dos quelatos para CeMa e CeCi e remetem apenas a formação de um complexo metálico para o CeOx.

Ainda sobre este intervalo, tem-se que podem ser associadas a presença de bandas com N, através do íon nitrato proveniente dos sais aplicados como fonte dos metais e o NH<sub>4</sub>OH usado na desprotonação do ácido. Neste caso, relacionado ao nitrato estaria as bandas em 1537, 1568 e 1557 cm<sup>-1</sup>, para CeOx, CeMa e CeCi. Martinez, Meneses e Silva (2014) para a síntese de polímeros com gadolínio e céria encontraram a banda 1384 cm<sup>-1</sup> referente ao NO<sub>3</sub>.

Arabaci e Serin (2015) em seus estudos, identificaram bandas em torno de 1540 e 1430  $\text{cm}^{-1}$ , e relacionaram a presença de nitratos e outros compostos orgânicos. Nos estudos de Osman e colaboradores (2022), os picos em 1440-1460  $\text{cm}^{-1}$  da banda N–O foram relacionados a incorporação de agentes quelantes contendo N durante a síntese, bem como ao uso de uma grande quantidade de solução de NH<sub>4</sub>OH para obter uma solução precursora neutralizada.

As bandas na região 1500-1000 cm<sup>-1</sup> foram observadas em todas as amostras, sendo mais expressiva para CeMa em 1302 cm<sup>-1</sup> e CeCi - 1299 cm<sup>-1</sup>, e menos intensa para CeOx - 1331 cm<sup>-1</sup>, as quais podem ser relacionadas a ligação C-O de ésteres. Segundo Motta e colaboradores (2008) picos em 1338 e 1093 cm<sup>-1</sup> foram referências para verificar a eficiência do processo de esterificação, sendo eles relacionados a presença de alongamento assimétrico dos grupos =C-O-C e C-O-C. Eles também identificaram a banda em 1180-1230 cm<sup>-1</sup> quando

o ácido cítrico foi aplicado como agente complexante, a qual seria um indicativo da ocorrência de esterificação a 90 °C, temperatura utilizada para remover a água para formar gel.

Sobre a mesma região, pode-se destacar o intervalo de 1200-1050 cm<sup>-1</sup> relacionado a presença de álcoois. A banda em 1180 cm<sup>-1</sup> é devido à estrutura C–C–O do etilenoglicol no processo de polimerização (BOUREMMAD *et al.*, 2009). WU e WANG (2011) em seus trabalhos, apontaram que a presença das bandas em 1390 e 1168 cm<sup>-1</sup> para –COO<sup>-</sup> e C–O sugeriram fortemente que alguns grupos –COOH no ácido cítrico reagiram com polietilenoglicol ou com íons metálicos, enquanto outros não.

Foram encontradas bandas em 1086 cm<sup>-1</sup> para CeCi, 1089 cm<sup>-1</sup> para CeMa e 1100 cm<sup>-1</sup> para CeOx, sendo que este apresentou uma banda larga e mais intensa. Portanto, isso seria um indicativo da presença de etilenoglicol livre em solução, que somado ao fato de sua banda referente a formação éster ser menos intensa, deduz-se que o processo de esterificação não foi favorecido para o ácido oxálico, provavelmente, por influência de sua menor cadeia (menor número de OH disponíveis para a esterificação). E, isso justificaria o aspecto diferenciado de seu polímero frente aos demais precursores (CeMa e CeCi), evidenciado na Figura 19.

De acordo com Farhikhteh e colaboradores (2010) observa-se que o espectro inferior a 800 cm<sup>-1</sup>, são ocasionados pelo estiramento entre o metal e oxigênio (M-O), gerados por ligações entre o ácido e os íons metálicos. Calvache-Muñoz, Prado e Rodríguez-Páez (2017) observaram em seus estudos com céria, uma grande banda em torno de 400-630 cm<sup>-1</sup>, que foi atribuída ao modo vibracional de tensão do Ce-O, confirmando assim, a presença do metal no sólido.

Além disso, identificaram uma pequena banda em 1060 cm<sup>-1</sup> e atribuíram às vibrações de estiramento do Ce-O-C. Relacionando aos espectros expostos na Figura 19, tem-se que em todas as amostras foram constatadas bandas em torno de 1040-1060 cm<sup>-1</sup> e inferior a 800 cm<sup>-1</sup> que podem ser associadas a mesma vibração envolvendo a céria. Bharathi e Sankar (2018) em seus estudos, também atribuíram as bandas fracas centradas em 1012 cm<sup>-1</sup> aos grupos cério-oxigênio com um caráter de ligação dupla maior e as bandas em 554 cm<sup>-1</sup> ao modo de vibração de estiramento simétrico de (Ce-O-Ce).

Ao comparar os espectros tomando como parâmetro o tipo de agente complexante utilizado, percebe-se que as bandas são mais intensas para os precursores com ácido málico e cítrico frente ao oxálico. Com destaque para as bandas referentes ao OH e C-O de ésteres, que por apresentarem forte intensidade naqueles compostos reforçam a suposição de formarem polímeros mais estáveis como já apontada pela análise de TG. Somado a isso, destacam-se também as bandas que evidenciam a formação de quelatos exclusivamente por estes dois ácidos, demonstrado assim, o elevado grau de quelação sobre os metais.

No que se refere as amostras com adição de cobre, não houve aparecimento de pico adicional nos espectros de IR, conforme pode ser observada na Figura 21. Fato este, que pode ser atribuído ao baixo teor de CuO (1% m/m) acrescentado ao CeO<sub>2</sub>.

Figura 21. Espectrogramas dos precursores poliméricos dos óxidos CeMaCu, CeCiCu e CeOxCu (AUTORIA PRÓPRIA, 2022).



Entretanto, obteve-se uma mudança considerável na intensidade das bandas, sendo mais intensas para CeMaCu frente ao CeMa. Sani, Ghodsi e Mazloom (2017) também verificaram um pequeno deslocamento nos picos característicos Ce-O com a introdução do cobre, o qual associaram à diferença no comprimento de ligação devido à substituição de íons Ce por íons Cu. Vats e Ahlawat (2021) observaram que nos espectros de suas amostras dopadas, a absorção foi intensificada, o que indicaria a melhora da cristalinidade.

Para o precursor com ácido cítrico e cobre, também se observou um aumento na intensidade das bandas, na região 3000-2500 (C-H alifático) com a presença do metal adicional. Winck e colaboradores (2017) também constataram que ocorreu aumentos na proporção das ligações C-H e C-C com a adição de codopante (Gd) na mistura de Ce-Sm. E que, mesmo com a calcinação, a adição de um segundo dopante dificultou a remoção completa dessas ligações, comprometendo assim, a sinterabilidade do material.

Identificou-se também bandas mais intensas no intervalo de 2500-2000 que estão relacionadas a interação entre  $CO_2$  atmosférico e os metais. Em oposição, houve uma sobreposição de bandas entre 1750-1500, sendo elas mais estreitas e de baixa intensidade, as quais remetem as ligações  $COO^-M^+$ , podendo também ser associada a presença do C=O de ácido carboxílico (1760-1710). Mersian, Alizadeh e Hadi (2018) em seus estudos utilizando o ácido cítrico encontraram uma banda em 1740 cm<sup>-1</sup> e relacionaram à vibração do grupo funcional carbonila (C=O) que está junto com o grupo hidroxila. Logo, isso deduz que a interação dos cátions com o gás carbônico foi mais expressiva que sua complexação.

Foi também constatado um aumento na intensidade das bandas do CeOxCu se comparado ao CeOx com destaque para os intervalos 1750-1500 cm<sup>-1</sup>, 1500-1000 cm<sup>-1</sup>. Especialmente para este último, obteve-se bandas mais expressivas em 1317 cm<sup>-1</sup> referente a esterificação e em 1100 cm<sup>-1</sup>. O que evidencia que embora tenha havido moléculas de etilenoglicol não reagida, ele apresentou um maior número de ligações éster frente ao seu óxido.

Por fim, em todos os espectros de amostras que tiveram a adição de cobre observouse bandas mais intensas na região de <1000 cm<sup>-1</sup>, a qual está relacionada as ligações M<sup>+</sup>-O. Isso pode ser um indicativo da interferência do Cu-O na rede da céria, a qual será avaliada mediante análise de DRX. Vargas e colaboradores (2021) também constataram mudanças nas bandas Zn-O e Zn-OH em baixo número de onda e associaram a presença de Mg incorporado na estrutura cristalina do ZnO após a dopagem.

#### 4.2.3. Difratometria de raios X

É sabido que as reações gás-sólido geralmente ocorrem na superfície dos catalisadores. Portanto, o entendimento das informações de superfície desses materiais é importante para estimar os resultados a serem encontrados para a reação (YAO *et al.*, 2014).

A seguir, as propriedades estruturais dos materiais são descritas através da técnica de DRX que permite determinar sua composição e seu o tamanho de partícula. A Figura 22 mostra os difratogramas dos óxidos CeMa, CeCi e CeOx, e catalisadores CeMaCu, CeCiCu, e CeOxCu em que foi identificada fase CeO<sub>2</sub> com os picos de difração  $2\theta = 28,6^{\circ}$ ,  $33,1^{\circ}$ ,  $47,3^{\circ}$ ,  $56,4^{\circ}$ ,  $59,3^{\circ}$ ,  $69,6^{\circ}$ ,  $76,7^{\circ}$  e  $79,1^{\circ}$ , correspondendo à fase fluorita do óxido de cério (IV) (JCPDS Card No. 34-0394) (SUN *et al.*, 2021), com uma estrutura cúbica centrada na face contendo orifícios octaédricos e hexaédricos preenchidos com íons de oxigênio.

Adicionalmente, para os óxidos binários com 1% m/m de CuO os picos correspondentes foram 35,5°; 38,6°; 48,7°; 61,4°, 66,2° e 68° (código de referência 01-081-0792) (FIGUEREDO *et al.*, 2020).

**Figura 22.** Difratograma de raios X dos óxidos CeMa, CeCi e CeOx, e catalisadores CeMaCu, CeCiCu e CeOxCu (AUTORIA PRÓPRIA, 2021).



Pode-se observar que os difratogramas de todas as amostras foram similares, diferindo apenas na intensidade relativa dos picos, o que é um indicativo que diferentes tamanhos de cristalitos foram formados em função da alteração do agente quelante durante a síntese.

Conforme a Tabela 2, tem-se os tamanhos dos cristalitos para os picos mais representativos calculados pela equação de *Scherrer*, e a média entre eles. Bem como os valores do deslocamento do ângulo referente ao pico mais intenso após adição do CuO.

Amostra	28,6°	33,1°	47,3°	56,4°	D <sub>m</sub> (nm)	Deslocamento
						(28,6°)
СеМа	13,26	13,88	12,83	11,45	12,85	28,50
CeCi	14,18	15,12	14,58	12,37	14,06	28,48
CeOx	10,32	10,84	9,99	9,90	10,26	28,15
CeMaCu	15,75	15,36	14,25	13,48	14,71	28,56
CeCiCu	8,74	9,27	8,92	8,70	8,91	28,40
CeOxCu	8,30	9,95	6,67	6,02	7,73	28,44

**Tabela 2.** Tamanho de cristalitos dos óxidos e catalisadores identificados para os ângulos 28,6°, 33,1°, 47,3° e 56,4°; o diâmetro médio (Dm) e o deslocamento do ângulo de maior intensidade (28,6°) (AUTORIA PRÓPRIA, 2021).

De maneira geral, a principal vantagem do método de polimerização em uma etapa reside nos cátions metálicos ligados ao polímero, permanecerem isolados uns dos outros, impedindo a agregação ou a formação de produtos cristalinos antes da queima do poliéster (RUDISILL *et al.*, 2015). Desse modo, cristalitos menores e homogêneos são favorecidos, visto que grão fino é uma característica intrínseca ao método, a qual associam à expulsão gasosa durante a decomposição da resina (KANG; GWON; CHO, 2020). Além disso, esses autores ainda destacam que o grau de polimerização controla não apenas o tamanho da microesfera, mas também a morfologia do material.

Logo, dentre os óxidos era esperado que aqueles sintetizados com os agentes quelantes que continham maior quantidade de grupos carboxila presentes em sua estrutura (CeMa e CeCi) dispusessem dos menores tamanhos de cristalito, tendo em vista que, esses grupos interferem na uniformidade dos metais no precursor na solução inicial, sendo responsável pela uniformidade dos constituintes metálicos no éster precursor (Xu *et al.*, 2005), bem como, na estabilidade da cadeia polimérica, como evidenciado por Mohassel e colaboradores (2018) ao aplicarem os ácidos succínico, maleico e cítrico.

No entanto, embora a diferença entre os tamanhos não tenha sido tão expressiva, ambos apresentaram os maiores tamanhos de cristalito, CeMa: 12,85 nm e CeCi: 14,06 nm. Kohli, Anand e Singh (2012) ao estudarem cristalitos de CrO<sub>2</sub>, verificaram que a temperatura de reação do polímero também influencia no tamanho dos cristalitos. Os núcleos de cristalitos de pequenos tornam-se instáveis em solução e vão se depositando na superfície de outros cristalitos, criando um cristalito maior (GAO, 2004). Portanto, algo semelhante pode ter ocorrido com os catalisadores mencionados.

Outra possível justificativa, estaria relacionada ao processo de quelação, que como apontado nas análises de TG e FTIR, estes ácidos apresentaram uma forte tendência em formar quelatos. Entretanto, Getsova e colaboradores (2007), afirmaram que uma quelação mais forte de Ce<sup>4+</sup> pode resultar em labilidade reduzida dos grupos de ácido carboxílico. Logo, esses grupos podem se tornar indisponíveis para a etapa de condensação, e assim, o equilíbrio do reagente seria modificado, resultando em alterações não intencionais no peso molecular e, consequentemente em sua estrutura morfológica.

Já o CeOx, apresentou menores intensidades para os picos de CeO<sub>2</sub>, e mediante uma observação mais atenta sobre o pico 28°,6 foi possível perceber uma mudança em direção ao ângulo inferior se comparada com o valor referencial. Portanto, isso seria um indicativo de que, embora o seu padrão de DRX se enquadrasse na fase de CeO<sub>2</sub>, sua fase em particular, seria um tanto desordenada (PATRA *et al.*, 2011). Além disso, apresentou um menor tamanho de cristalito (10,28 nm), o que poderia sugerir que, neste caso, o metal estaria mais disperso e com maior área específica (Yao *et al.*, 2014).

Entretanto, considerando que o pH inicial das soluções aquosas do ácido oxálico eram muito baixo (1,02), se fez necessário adicionar maior volume de NH<sub>4</sub>OH para adequar seu valor de modo a garantir sua desprotonação (pH ~ 7,85). Logo, o comportamento observado pode ser relacionado à contribuição da amônia na reação de combustão e à produção de maiores volumes de gases. Isso porque, o escoamento dos gases pode dissipar o calor de combustão e, com isso, evitar a sinterização dos pós (FARHIKHTEH *et al.*, 2009).

Para os catalisadores, vale ressaltar que nenhum pico de difração individual de óxidos de cobre pode ser encontrado. O mesmo foi identificado por Zhou e colaboradores (2014), visto que nenhum pico de CuO ou Cu<sub>2</sub>O em fase cristalina foi observado a priori nos padrões de DRX de suas amostras Cu-Ce. Sendo a intensidade desses picos aumentada apenas com aumento da razão molar Cu/Ce. Yao e colaboradores (2014) em seus estudos, ao incorporaram com Sn<sup>4+</sup> no CeO<sub>2</sub> para redução de NO por CO, também não identificaram linhas características extras atribuídas ao dopante SnO<sub>2</sub> quando a razão molar de Ce/Sn foi inferior a 2:1. Somente, para razões mais elevadas é que foi possível identificar uma série de novos picos de difração atribuídos à estrutura de rutilo tetragonal SnO<sub>2</sub>.

A fim de comprovar a influência do metal adicional, foi feita uma ampliação parcial na região de  $2\theta = 28,6^{\circ}$ , Figura 23. Embora não tenha sido utilizado um padrão, concluiu-se que
houve um deslocamento do plano CeO<sub>2</sub>-CuO se comparado com os óxidos. Esse comportamento foi um indicativo de que a espécie Cu provocaram distorções na rede da CeO<sub>2</sub>, de maneira mais evidente para os catalisadores CeOxCu e CeCiCu.

Reis e colaboradores (2020) explicaram em seus trabalhos que além de uma possível formação de solução sólida com a céria, pode ocorrer a presença de espécies de Cu altamente dispersas. Araújo e colaboradores (2012) também propuseram que a ausência dos picos de CuO indicaria que o cobre pode estar altamente disperso (volume e/ou superfície) nos interstícios da céria ou que uma solução sólida é formada, com espécies de Cu<sup>2+</sup> substituindo Ce<sup>4+</sup>.

**Figura 23.** Ampliação do pico mais intenso,  $2\theta = 28,6^{\circ}$ , do difratograma de raios X dos óxidos CeMa, CeCi, e CeOx, e catalisadores CeMaCu, CeCiCu e CeOxCu (AUTORIA PRÓPRIA, 2021).



Logo, baseando-se nestes relatos, para este trabalho sugere que o método de preparação proporcionou sólidos com a estrutura desejada e tamanho de partícula pequeno com fase metálica altamente dispersa. Branco e colaboradores (2021) avaliaram a influência do método de síntese em seu trabalho e constataram, também, que através do método de polimerização obtiveram óxidos de metal d (NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) com tamanhos de cristalito inferior ao método de adição de epóxido. Fato este, que também foi associado ao seu melhor comportamento catalítico, o que sugere que os catalisadores tenham melhor atividade que os óxidos.

Com a adição do Cu, os catalisadores CeCiCu e CeOxCu tiveram uma redução mais expressiva no tamanho de cristalitos, com diâmetros médios iguais a 8,91 e 7,73 nm respectivamente, e picos de DRX de CeO<sub>2</sub> cristalinos relativamente fracos se comparados aos

seus óxidos. Isso pode ser indicativo de que o CuO incorporado na rede desses catalisadores, tenha desencadeado uma ação inibidora sobre o crescimento de seus grãos. Yao e colaboradores (2014) também identificaram uma diminuição do tamanho de cristalito dos óxidos mistos  $Ce_xSn_{1-x}O_2-450$ , e a relacionaram com o fato da introdução de  $Sn^{4+}$  na rede de  $CeO_2$  impedir o crescimento do cristal da fase cúbica.

Há relatos de que várias fases de Cu em catalisadores de óxido composto de CuO-CeO<sub>2</sub>, como CuO, são incorporadas à rede CeO<sub>2</sub> para formar uma solução sólida de óxido CeCu e espécies de CuO bem dispersas na superfície dos catalisadores de óxido CeCu (SHAN *et al.*, 2004). Sua introdução na rede CeO<sub>2</sub> pode ser explicada pelo fato do CuO e CeO<sub>2</sub> apresentarem a mesma estrutura cristalina (fcc) e um ambiente de coordenação octaédrico (SHANG *et al.*, 2017).

Bem como, devido à similaridade dos raios iônicos Ce<sup>4+</sup> e Cu<sup>1+</sup>, que possibilitaria a substituição do Cu<sup>1+</sup> na interface das duas fases óxidas (AVGOUROPOULOS *et al.*, 2005). Além disso, partes de Ce<sup>4+</sup> na rede também podem ser substituídas por Cu<sup>2+</sup>, desencadeando ligeiramente uma diminuição do parâmetro da rede, pois este íon com raio (0,072 nm) é menor que o do Ce<sup>4+</sup> (0,097 nm) (SHAN *et al.*, 2004). Assim o CuO parcialmente incorporado à rede da CeO<sub>2</sub> conduz a formação da solução sólida Cu<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> (LUO *et al.*, 2007).

No entanto, quando metais estranhos (= raios diferentes) são introduzidos na estrutura da céria induzem efeitos de deformação juntamente com defeitos estruturais na rede CeO<sub>2</sub> (FIGUEREDO *et al.*, 2020). Dentre os possíveis defeitos, incluem-se lacunas de oxigênio que podem fornecer centros ativos para a formação de espécies reativas de oxigênio.

O CeMaCu apresentou picos mais intensos, fenômeno este, que pode ser associado a uma melhor cristalização. Neste caso, o baixo teor de Cu levou a uma condição de CeO<sub>2</sub> excessivo, a qual propiciou a formação de fases de CeO<sub>2</sub> isoladas e altamente cristalinas na solução sólida sintetizada de Cu-Ce (ZHOU *et al.*, 2014). E, consequentemente acarretou em tamanhos de cristalitos maiores em todos os ângulos, sendo o valor médio 14,71 nm.

Mata (2019), em seus estudos constatou picos expressivos de NiO no catalisador ENiYSZ sintetizado via polimerização, se comparado com os demais analisados e constatou que nem todo o níquel participou da formação da solução sólida Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Logo, deduz-se que nem toda a céria interagiu para formar a solução sólida Ce-Cu.

Marcos e Gouvea (2004) apontaram que o aumento do tamanho das partículas preparadas pelo método de polimerização em uma etapa pode ser descrito pelo modelo de maturação de Ostwald, resultando em áreas específicas menores com o aumento do tamanho das partículas. O que sugere que os óxidos e catalisadores que apresentaram maiores tamanhos de cristalitos apresentem menor área específica.

## 4.2.4. Fisissorção com N<sub>2</sub>

Com intuito de analisar as propriedades texturais dos catalisadores sintetizados, tais como avaliar área específica ( $S_{BET}$ ) volume de poros ( $V_p$ ) e diâmetro médio dos poros ( $D_{p}$ ), foi feita a medição de adsorção-dessorção de nitrogênio. Em que primeiramente, procede com a interpretação das isotermas de fisissorção, identificando o tipo de isoterma e, portanto, a natureza do (s) processo (s) de adsorção aos quais os materiais se enquadram, a saber: adsorção em monocamada-multicamadas, condensação capilar ou preenchimento de microporos (SING *et al.*, 1985).

O formato das isotermas geradas sobre influência desses processos é função do tipo de porosidade do sólido, portanto, concede informações relevantes para caracterizar o material em relação ao tipo de poro (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001). Na Figura 24 estão representadas as isotermas dos óxidos.

# Figura 24. Isotermas dos óxidos CeMa, CeCi e CeOx (AUTORIA PRÓPRIA,





Neste caso, todas elas podem ser classificadas como isotermas do tipo IV de acordo com a classificação IUPAC, a qual é típica de sólidos mesoporosos e macroporosos, nos quais a etapa de evaporação difere da condensação (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001). Sendo que a parte inicial desta isoterma, assim como ocorre com as isotermas do tipo II, é atribuída à adsorção de múltiplas camadas em monocamada, e caracteriza-se pela presença de um ciclo de histerese, que está associado à condensação capilar que ocorre nos mesoporos, e à captação limitante ao longo de uma faixa de  $p/p_0$  elevado (SING *et al.*, 1985).

A condensação capilar ocorrerá durante a adsorção precedendo o estado de fluído metaestável no interior dos mesoporos. Com o seu efeito, desencadeia a liquefação do gás nos poros, o que evidencia a presença dominante de mesoporos (SING *et al.*, 1985). Por outro lado, a dessorção por evaporação capilar se dá mediante uma interface, ou seja, um menisco hemisférico, que separa o vapor do condensado capilar.

Desta maneira, forma-se a histerese, já que poros de determinado tamanho na condição de altas pressões estarão completos e sobres baixas pressões se esvaziarão (ÁLVAREZ *et al.*, 1998). À medida que a pressão aumenta, o gás condensa primeiro nos poros com as menores dimensões (SING *et al.*, 1985).

Todos os óxidos desenvolveram histerese do tipo H3, que de acordo com Sing e colaboradores (1985), não exibe adsorção limitante em altos valores de p/p0. Sendo geralmente comum em sólidos constituídos por agregados ou aglomerados de partículas formando poros em forma de fenda (placas ou partículas com arestas como cubos), com tamanho e/ou forma. (REZAEI *et al.*, 2009).

Em especial o CeCi apresentou menor efeito de histerese e baixa adsorção, logo, é provável que seus poros não sejam favoráveis a condensação capilar (MATA, 2019). Como explicitado por Reis (2013) em seus estudos, a histerese é decorrente de diferenças entre os mecanismos de condensação e evaporação, e sua forma é determinada principalmente pela geometria dos poros.

Portanto, diante da Figura 24, é possível inferir que o agente complexante influencia nas propriedades texturais dos materiais, visto que sobre as mesmas condições experimentais e modificando-se apenas o tipo de ácido, foi possível observar isotermas com perfis variados. E que as histereses surgiram em diferentes valores de  $p/p_0$  demonstrando diferentes volumes de adsorção de N<sub>2</sub> dentre os óxidos.

Como o fenômeno de histerese foi mais pronunciado no CeOx, seguido por CeMa, isso seria um indicativo de que eles possuem maior distribuição do tamanho de poros, conforme explicado por Teixeira e colaboradores (2001) em seus estudos. Logo, conclui-se que a variação dos ácidos utilizados na síntese dos materiais afetou a estrutura dos mesoporos das amostras de Ce.

Com a adição do Cu, observou-se mudanças nas configurações das histereses das isotermas, ainda que todas tenham se mantido enquadradas no tipo IV, conforme Figura 25. Mas, a quantidade de adsorção de N<sub>2</sub> foi menor para os catalisadores em comparação aos óxidos. Provavelmente, devido ao bloqueio dos poros do CeO<sub>2</sub> pelo óxido metálico

incorporado, desencadeando assim, alteração nos valores das propriedades físicas do catalisador (BALI *et al.*, 2021).

Figura 25. Isotermas dos catalisadores CeMaCu, CeCiCu e CeOxCu (AUTORIA PRÓPRIA, 2021).



Para CeOxCu houve transição para uma histerese do tipo H2, mostrando uma baixa inclinação do ramo de adsorção e uma inclinação acentuada do ramo de dessorção, indicando uma estrutura mesoporosa complexa. Este tipo de histerese é típico de sólidos porosos que podem ser constituídos por partículas atravessadas com canais quase cilíndricos, agregados (consolidados) ou aglomerados (não consolidados) de partículas esferoidais (REZAEI *et al.*, 2009).

Neste caso, os mesoporos têm tamanho ou forma não uniforme (REZAEI *et al.*, 2009). Além disso, como forneceu a menor quantidade adsorvida de N<sub>2</sub>, isso pode ser interpretado como um material com estrutura de poros que não foi bem desenvolvida (JOMJAREE *et al.*, 2020).

Para os demais catalisadores (CeMaCu e CeCiCu) suas histereses se mantiveram enquadrados no tipo H3, e em especial, para o CeCiCu o ponto de fechamento do loop de histerese mudou para o valor alto, o que indica que partículas grandes bloquearam a passagem de seus poros, resultando na redução dos orifícios (WEI *et al.*, 2021).

A avaliação dos ramos de adsorção e dessorção dessas isotermas e a histerese entre elas revela informações sobre o tamanho, volume e área das amostras analisadas (SING *et al.*, 1985). Sendo que as isotermas com elevado volume de N<sub>2</sub> adsorvido para CeOx entre os óxidos e CeMaCu para aqueles com metal adicional, pode ser um indicativo de uma estrutura morfológica com elevado volume de poros. Para as amostras analisadas no presente trabalho, essas informações texturais encontram-se na Tabela 3:

**Tabela 3.** Parâmetros texturais das amostras de catalisadores, como área específica (S<sub>BET</sub>), Volume total de poros ( $V_p$ ) e Tamanho médio de poros ( $D_p$ ) (AUTORIA PRÓPRIA, 2021).

Amostra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm³/g)	D <sub>p</sub> (nm)
CeMa	34,53	0,1057	6,12
CeCi	26,21	0,0766	5,85
CeOx	45,65	0,1270	5,58
CeMaCu	35,87	0,0974	5,43
CeCiCu	42,74	0,0788	3,69
CeOxCu	47,23	0,0517	2,19

A partir dos dados expostos, referente aos óxidos, tem-se que o CeCi apresentou a menor área específica (26,21 m<sup>2</sup>/g), seguido pelo CeMa que apresentou a segunda maior área específica (34,53 m<sup>2</sup>/g), sendo inferior apenas ao CeOx. Embora não tenha havido tanta discrepância entre os valores obtidos, era esperado, que aqueles apresentassem as menores áreas tendo em vista os maiores tamanhos de cristalito constatados no DRX.

Segundo estudos de Mata (2019), uma provável explicação para a obtenção de catalisadores sintetizados pelo método de polimerização em uma etapa com áreas menores, é o possível excesso de polietilenoglicol ligado às moléculas do precursor polimérico, o qual interfere na habilidade do polímero de interagir com suas próprias cadeias.

Em que os grupos polares (-OH) presentes ao longo da cadeia polimérica podem gerar ligações de hidrogênio entre suas cadeias, refazendo as interações polímero-polímero (YANG; PAULSON, 2000). Entretanto, Turhan, Sahbaz e Güner (2001) observaram em seus estudos, que essas ligações de hidrogênio decrescem com o aumento da massa molecular do polietilenoglicol.

Sendo assim, a grande quantidade de grupos OH presente nas cadeias de ácidos málico e cítrico possibilitaram a formação de um polímero maior e mais complexo, conforme evidenciado pelas elevadas temperaturas de decomposição no TG. E isso pode ter promovido o aumento da massa molecular do polietilenoglicol, diminuindo assim, as ligações cruzadas entre cadeias e consequentemente formando uma cadeia menos homogênea. A qual pode ter facilitado a agregação das partículas e desencadeou a geração de materiais com menor área específica.

Por outro lado, o CeOx, apresentou a maior área (45,65 m<sup>2</sup>/g). Uma vez que a área específica é influenciada pelo tamanho da partícula, o mecanismo de crescimento durante a calcinação das partículas preparadas pelo método de síntese interfere na estrutura dos compostos formados (ARAÚJO *et al.*, 2012). Logo, deduz-se que a sua área foi influenciada pelo desenvolvimento de partículas menores durante o aquecimento, conforme evidenciado pelo DRX.

Além disso, seus elevados valores de volume de poro (0,1270 cm<sup>3</sup>/g) e tamanho de poro (5,58 nm) confirmam a alta porosidade de sua estrutura sugerida na discussão anterior sobre o excesso de NH4OH aplicado para equilibrar o pH reacional. Chen e colaboradores (2018) reforçam que as microestruturas dos pós de polimerização em uma etapa e suas áreas específica crescentes são geradas pela ruptura da microestrutura pela eliminação de gás durante a decomposição da resina de poliéster.

Todavia, o CeMa assumiu maior diâmetro médio de poros, com um  $D_p$ : 6,12 nm seguido pelo CeCi ( $D_p$ : 5,85 nm). Uma possível explicação, se refere ao grau de emaranhamento do polímero linear durante a reação, visto que quanto mais expandidas estiverem as cadeias do polímero, maiores serão os poros formados (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001).

O pH também poderia influenciar, pois conforme observado por Yue e colaboradores (2000), na síntese de ferrita NiCuZn a partir de precursores de nitrato/citrato, um aumento do pH na solução do precursor resultou em produtos óxidos com uma estrutura de rede mais aberta e porosa, características estas, que também foram identificadas para os materiais hora citados neste estudo, os quais foram sintetizados em pH mais elevado (acima de 8).

Outra causa em potencial, seria a eliminação de alto volume de gases liberados com o aquecimento durante a calcinação. Visto que, em virtude do elevado peso molecular do percursor, somado a presença de nitrato, amônia e vapor d'água, podem pode ter provocado o colapso dos pequenos orifícios, elevando assim o tamanho médio total (WU *et al.*, 2015).

Segundo a Tabela 3, percebeu-se que a incorporação de 1% de cobre favorece a mesoporosidade em relação ao óxido, o que levou a um aumento da área específica dos óxidos com metal adicional. O mesmo comportamento foi identificado por Figueredo e colaboradores (2019), que ao adicionarem menores teores de metais na céria, observaram que as áreas de específicas para amostras de óxidos mistos aumentaram com as cargas de Mn/Cu. Solsona e

colaboradores (2017), também constataram que ao dopar com 5% em peso de CuO os catalisadores de céria, desencadeou um aumento em sua área específica de 120 para 154 m<sup>2</sup>/g.

Uma vez que Cu<sup>2+</sup> foi introduzido para formar CeOxCu, sua área específica sofreu um aumento. Entretanto, de forma semelhante ao CeMaCu, eles apresentaram um menor ganho de área. Neste caso, pode ser associada à sua maior cristalinidade desenvolvida, como evidenciado por seu difratograma.

Ning e colaboradores (2003), verificaram que quando se tem óxidos compostos, a nucleação e o crescimento de fases intermediárias podem interromper a homogeneidade do sistema e resultar em impurezas ou irregularidade no tamanho de partícula no produto final. Figueredo e colaboradores (2019) também identificaram comportamento semelhante em seus estudos, e apontaram a formação de grandes cristalitos, como fator determinante para uma menor área.

Contudo, para materiais preparados sobre as mesmas condições de tempo/temperatura, o coeficiente de difusão e a energia de superfície são fatores que podem influenciar no crescimento das partículas. Sabe-se que a solubilização de um dopante de menor valência na céria pode conduzir à formação de vacâncias de oxigênio. Além disso, consequentemente, pode promover um aumento do coeficiente de autodifusão, resultando em partículas maiores do que em material puro (menores áreas).

Por outro lado, a segregação de íons na superfície resulta em redução da energia de superfície e, consequentemente, menor tamanho de partícula (e, portanto, maior área de superfície) (ARAÚJO *et al.*, 2012). Assim, embora CeMaCu tenha indicando uma melhora na segregação dos metais envolvidos, deduz-se que o fenômeno de autodifusão foi o mais proeminente durante a sua síntese se comparado aos demais catalisadores.

Para o CeCiCu, a presença do cobre provocou o aumento mais expressivo de área frente ao óxido, (mais de 60% frente ao CeCi). Entende-se, que a introdução do Cu reduziu os prováveis comportamentos de sinterização que o meio reacional mais básico estaria sujeito, bem como promoveu a redução do tamanho dos grãos como previamente apontado pelo difratograma da amostra.

Quanto a porosidade, todos eles obtiveram poros com diâmetros menores sobre influência do metal adicional. Zhang e colaboradores (2021) ao avaliarem as propriedades de textura de seus catalisadores (yCuCeO<sub>x</sub>-HZSM-5) também constataram que à medida que o teor de Cu-Ce aumentava, sua área específica e o volume de poros diminuíam gradualmente. E

sugeriram que pudesse decorrer do acúmulo de mais espécies de Cu-Ce com maior teor de carga nos poros do óxido.

A redução da porosidade, pode ser um indicativo de que nanopartículas de Cu cobrem e/ou entram no canal dos poros, conforme pontuado por Huang e colaboradores (2020) em seus estudos. Além disso, foi possível perceber que enquanto a área específica desses catalisadores aumentou, o tamanho do poro de adsorção tornou-se menor. Isso indicou que há uma relação inversa entre o tamanho do poro de adsorção e a área de específica dos óxidos.

Os tamanhos de poros foram analisados pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) e são apresentados na Figura 26, os óxidos apresentaram elevados valores de distribuição até 20 nm, incluindo diâmetro de poro menor centrado em 1,75 nm para todos, bem como a presença de um pico estreito centrado em 3,0 nm para o CeOx. O qual se repetiu também para CeMa e CeCi, porém de maneira menos intensa e mais deslocada em direção a valores maiores, indicando que eles exibiram estruturas mesoporosas mais heterogêneas, o que conforme indicado nos estudos de Zhao e colaboradores (2020) pode impactar positivamente na atividade.

O CeOx, se destacou por apresentar maior distribuição de microporos (0-2 nm) e mesoporos de menor tamanho (2-10 nm), seguido de CeMa que desenvolveu a formação de microporos e de mesoporos maiores (>10 nm) e macroporos (50-65 nm) e de CeCi que apresentou a menor distribuição.





Com a adição de cobre, observou-se um único pico centrado em 1,8 nm e um pico de distribuição menos intenso para CeOxCu centrado em 3,0 nm, conforme expresso na Figura 27.

O que sugere que todas essas amostras possuem distribuições de tamanho de mesoporos uniformes (YAO *et al.*, 2014).

Contudo, considerando os loops de histerese maiores e picos mais altos de distribuição de tamanho de poro para CeMaCu e CeCiCu, pressupõe-se que a mesoporosidade foi relativamente maior para eles (JOMJAREE *et al.*, 2020). Sendo que CeCiCu apresentou maior distribuição de microporos (1-2 nm) que o CeMaCu, e este maior distribuição de mesoporos a partir de 2 nm.

**Figura 27.** Distribuição do tamanho de poros dos catalisadores CeMaCu, CeCiCu e CeOxCu (AUTORIA PRÓPRIA, 2021).



De uma maneira geral, os pós provenientes do método de polimerização são reconhecidos por possuírem partículas muito pequenas e com grande porosidade entre os aglomerados (CHEN *et al.*, 2018). O que de fato condiz com os resultados descritos no presente trabalho, sendo identificada a formação de redes mesoporosas para todos os óxidos e catalisadores, com tamanhos variando de 2-6 nm, embora acompanhada por certas particularidades influenciadas pelos agentes complexantes escolhidos.

O efeito específico de diferentes precursores teve contribuição de alguns trabalhos de Rudisill e colaboradores (2015). Eles mostraram que a estrutura da céria dopada, CeO<sub>2</sub> e Mg/Ca/Sr, poderia ser ajustada para formar microesferas mesoporosas ou uma rede mesoporosa bicontínua, sobre influência do equilíbrio do grupo funcional.

A distribuição do tamanho dos poros indicou que a presença de microporos e mesoporos sobre a superfície de Cu/CeO<sub>2</sub> contribuiu para a dispersão relativamente mais fina de partículas de Cu sobre CeMaCu e CeCiCu. E sabe-se que a mesoporosidade é favorável para reações específicas, proporcionando grande capacidade de adsorção e poros acessíveis para

certas moléculas (JOMJAREE et al., 2020). O que pode sugerir melhor desempenho reacional sobre estes catalisadores.

Geralmente, materiais que possuem alta área específica e volume de poro podem fornecer mais sítios ativos catalíticos e permitir o contato eficiente entre os sítios ativos e substratos, o que implicaria na melhoria da atividade (JIE *et al.*, 2018). Logo, levando esses fatores em consideração, o CeMaCu poderia ter seu desempenho catalítico facilitado, tendo em vista que apresentou um pequeno aumento da área em paralelo a um pequeno decréscimo de sua porosidade, frente aos demais, em que a diminuição foi mais significativa com o aumento da área.

Contudo, nos processos catalíticos analisados por Ferreira (2013) foi constatado que a área específica e o tamanho de poros do CeO<sub>2</sub> não foram necessariamente os fatores mais importantes para se ter um catalisador eficiente.

## 4.2.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão

Diante das variadas configurações identificadas visualmente tanto nos precursores poliméricos quanto nos catalisadores sintetizados, somada às diferentes densidades ocasionadas com a mudança do agente quelante, fez-se necessário uma averiguação apurada acerca da estrutura dos catalisadores CeMaCu, CeCiCu e CeOxCu.

Assim, suas morfologias e microestruturas foram avaliadas pelo MET e estão dispostas nas Figuras 28, 29 e 30. No CeMaCu, identificou-se dispersão homogênea das partículas. Ele desenvolveu uma estrutura ordenada de placas lisas e arredondadas com diâmetros entorno de 20 nm.

Figura 28. Imagens obtidas do MET para o catalisador CeMaCu (AUTORIA **PRÓPRIA**, 2022)

50 nm 20 nn Dimitar e colaboradores (2010) também aplicaram ácido málico na síntese de SmAlO<sub>3</sub> pelo método sol-gel e observaram a formação de um aglomerado denso e de superfície granular esférica. Zhou e colaboradores (2020) identificaram em seus estudos, mediante imagens MET, que todos os catalisadores xCu/CeO<sub>2-d</sub> preparados exibiram uma estrutura mesoporosa de

arranjo cúbico tridimensional ordenada desenvolvida com tamanhos de poros uniformes. Mediante a aproximação 50-20 nm, foi possível constatar um distanciamento entre

suas partículas gerando vazios que remetem a uma disposição menos compacta das mesmas. O



que está em conformidade com o que foi observado visualmente, acerca de sua menor densidade mássica. E que contribuiu para o maior volume de  $N_2$  adsorvido. Somado a isso, como exposto no BET, além de apresentar o maior o volume de poros, eles tiveram o maior diâmetro médio (> 5 nm). Portanto, tem-se que a sua estrutura mesoporosa altamente ordenada foi confirmada.

O isolamento espacial através da introdução de espaço vazios gerados por defeitos na estrutura, tem se mostrado eficiente na redução do comportamento de sinterização em reações de alta temperatura (RUDISILL *et al.*, 2015). Em que o espaçamento desenvolvido sobre influência do Cu remete a uma forte interação entre os metais envolvidos na interface Ce-Cu. O que seria um indicativo de que a existência de espécies metálicas Cu e CeO podem melhorar a estrutura da interface do catalisador a ser formado (ZHOU *et al.*, 2020).

Quanto ao CeCiCu, assim como o CeMaCu, desenvolveu uma estrutura ordenada de placas lisas, mas com partículas mais aglomeradas e sobrepostas entre si. Portanto, essa disposição de suas partículas pode ter contribuído para desencadear maior distorção na rede da céria, como evidenciado pelo deslocamento angular no DRX e redução dos cristalitos, sendo que apresentou os menores tamanhos de partículas (< 20 nm). Isso desencadeou também um ganho mais expressivo de área, em paralelo ao aumento do volume de poros, conforme apontado pelos parâmetros texturais do BET.

Figura 29. Imagens obtidas do MET para o catalisador CeCiCu (AUTORIA PRÓPRIA, 2022)



Mata (2019) ao utilizar o ácido cítrico na síntese de polimerização em uma etapa, identificou estruturas maciças que remetem a corpos cavernosos com grãos arredondados, tendendo a formas esféricas.

O catalisador CeOxCu, diferente dos demais, apresentou uma estrutura rugosa com elevadas concentrações de partículas com dimensões inferiores na superfície. Esse aspecto rugoso, também foi observado no trabalho de Mata (2019) quando utilizou o mesmo ácido.

No entanto, percebeu-se a formação de partículas aglomeradas como esferóides, cujo tamanho foi superior a 40 nm. Esse arranjo mais compacto entre as partículas gerou pós com elevada densidade, como expressado na pesagem deste catalisador. Evidenciando assim, uma estrutura que não desenvolveu a formação de poros regulares, conforme indicado a priori pela interpretação de sua isoterma com histerese H2 e por sua redução mais expressiva (~50%) nos valores de volume e diâmetro de poros.

# Figura 30. Imagens obtidas do MET para o catalisador CeOxCu (AUTORIA PRÓPRIA, 2022)



#### 4.2.6. Redução a Temperatura Programada com Hidrogênio

As medições de redução a temperatura programada com hidrogênio (RTP-H<sub>2</sub>), são frequentemente usadas para determinar a redutibilidade dos átomos de oxigênio na rede da céria e indicar sua reatividade. Geralmente, consiste em dois processos de redução de fase: a baixa temperatura, tem-se a redução das espécies de superfície Ce<sup>4+</sup>/oxigênio de superfície mais facilmente redutíveis e, em seguida, a uma temperatura relativamente mais alta, a redução da céria do bulk/ espécies de oxigênio do bulk (AFZAL; QUAN; LU, 2019).

A redução do oxigênio reticular na céria ocorre em temperaturas superiores a 700 °C, enquanto que o oxigênio de cobertura superficial se dá em cerca de 500 °C (WANG; YEUNG; BAÑARES, 2020). Assim, tanto o óxido quanto os catalisadores foram submetidos a técnica de RTP. E conforme a literatura, o CuO puro preparado por métodos convencionais dispõe de um único pico de redução em cerca de 300 °C, enquanto o catalisador CeO<sub>2</sub> puro exibe picos de redução em 450 e 900 °C, respectivamente (ZHOU *et al.*, 2014). Os perfis de RTP-H<sub>2</sub> dos óxidos encontram-se na Figura 31.

Figura 31. Perfis de RTP-H<sub>2</sub> dos óxidos CeMa, CeCi e CeOx (AUTORIA PRÓPRIA, 2022).



O comportamento redutivo investigado neste trabalho foi relacionado às modificações apenas do ácido quelante inicial e da adição de cobre. Quanto aos óxidos, eles exibiram três processos de redução, sendo que o CeMa apresentou picos bem definidos em 98 °C, 550 °C e 850 °C, enquanto o CeCi, além do pico em 98 °C teve em 420 °C e 830 °C. Já o CeOx, apresentou o pico em baixa temperatura centralizado em aproximadamente 96 °C, mas em oposição aos demais dispôs de picos com menor intensidade para temperaturas de 510 e 810 °C.

É sabido que para os óxidos CeO<sub>2</sub>, os picos abaixo de 600 °C podem ser atribuídos à redução do oxigênio de superfície, oxigênio de subsuperfície e espécies de Ce<sup>4+</sup> de superfície (GUO; ZHOU, 2015). O CeO<sub>2</sub> comercial puro mostrou picos redutíveis a 300 °C, 372 °C, 486 °C e 786 °C que foram associados à redutibilidade do oxigênio de superfície e de rede da CeO<sub>2</sub> (BALI *et al.*, 2021).

Neste trabalho, todos os catalisadores apresentaram um pico mais fraco em temperatura mais baixa (T<100 °C), temperatura inferior a encontrada na literatura. Branco e colaboradores (2021) em seus estudos sobre CeO<sub>2</sub> também identificaram picos em baixa temperatura (~200 °C), e atribuíram à redução das espécies de oxigênio adsorvidas e formação de água.

Figueredo e colaboradores (2020), também observaram dois picos de redução da céria em baixa temperatura, o primeiro com baixa intensidade em 194 °C associaram à redução do oxigênio de superfície enquanto o segundo mais intenso em 517 °C à redução das espécies de Ce. Portanto seria um indicativo de que os catalisadores apresentaram mobilidade de oxigênio nessa faixa de temperatura.

Entretanto, para o processo de redução das amostras estudadas foi considerado o pico mais intenso na faixa 200-600 °C, conforme descrito em outros estudos. Sobre os picos em temperatura intermediária (400-500 °C), os mesmos podem ser atribuídos à redução de Ce<sup>4+</sup> nas camadas superiores da partícula de CeO<sub>2</sub> (AFZAL; QUAN; LU, 2019).

Logo, o CeOx apresentar pico mais fraco nessa faixa de temperatura pode estar relacionado ao menor teor de Ce<sup>4+</sup> de superfície redutível. Outro fator, pode ser relacionado ao tamanho de partícula diferente, visto que quanto menor o diâmetro da partícula, maior a extensão da interação e, portanto, mais fácil sua redutibilidade (SCIRÈ; RICCOBENE; CRISAFULLI, 2010).

Em contrapartida, a maior intensidade do segundo pico de redução dos catalisadores CeMa e CeCi indica um maior consumo de H<sub>2</sub> se comparado ao CeOx. Sabe-se que as intensidades e áreas de pico de RTP aumentam com o aumento da quantidade de espécies redutíveis, e melhor redutibilidade corresponde a temperaturas de redução mais baixas (ZHOU *et al.*, 2014). Diante disso, deduz-se que os picos mais intensos apresentados para CeMa e CeCi indicariam a presença de mais espécies redutíveis. E apesar de o CeOx apresentar a maior área específica (S<sub>BET</sub> = 45,65 m<sup>2</sup>/g), o CeMa inicia o processo de redução em temperatura inferior (~250 °C), o qual pode ter sido favorecido pela elevada porosidade de sua estrutura (V<sub>p</sub>=0,1057 cm<sup>3</sup>/g e  $D_p = 6,12$  nm), fator este que facilitaria a difusão e contato do H<sub>2</sub> com o metal (ZHOU *et al.*, 2014).

Por outro lado, o pico de temperatura elevada estaria associado a redução na região do *bulk*, conforme relatado em trabalhos anteriores. Em que CeMa e CeCi tiveram as maiores temperaturas de redução, 850 e 830 °C respectivamente, fato este que também pode ser associado a elevada cristalinidade desses materiais.

Yao e colaboradores (2014) também identificaram reduções semelhantes para o catalisador de céria pura, sendo o primeiro pico em 500 °C, o qual relacionaram a redução na superfície do composto, e o segundo em 786 °C no *bulk*. Bem como, Zhang e colaboradores (2020) que além de associarem o pico na faixa de 275<T<500 °C ao processo de redução parcial para o mesmo óxido, também identificaram pico de redução em 750 °C e relacionaram a redução no *bulk*.

Diante do que foi evidenciado na Figura 30 tem-se que CeMa e CeCi expressaram uma redução mais intensa na faixa mais baixa temperatura (T<500 °C), a qual pode estar associada à remoção mais fácil de oxigênio das superfícies expostas (TROVARELLI; LLORCA, 2017). Portanto, isso indicaria um potencial de maior redutibilidade de suas superfícies.

No que se refere os catalisadores cujos perfis de redução foram dispostos na Figura 32, percebe-se notavelmente que suas reduções ocorreram em temperaturas mais baixas que as observadas para CeO<sub>2</sub> ou CuO.





Assim, a presença de cobre na estrutura da céria parece promover redutibilidade na faixa de temperatura de 90 a 350 °C. Além disso, em especial para o CeMaCu e CeCiCu

apareceram picos sobrepostos no intervalo de 200-300 °C, o que tornaria os perfis de RTP mais complexos de interpretação, conforme pontuado por Piumetti, Bensaid e Andana (2017) acerca da redução de óxidos  $Ce_xCu_y$ .

Com base nos estudos de Zhang e colaboradores (2021) sobre óxidos compostos de cério e cobre, o primeiro pico de redução em aproximadamente 150 °C (pico 1) pode ser atribuído a espécies de cobre altamente dispersas ( $Cu^{2+}/Cu^{1+}$ ) que interagiram fortemente com CeO<sub>2</sub>, o pico de redução em cerca de 200 °C (pico 2) estaria relacionado a íons Cu<sup>2+</sup> isolados com reduções ( $Cu^{2+}/Cu^{1+}$  e Cu<sup>1+</sup>/Cu<sup>0</sup>), e o pico de redução em 220-250 °C (pico 3) pode ser associado à redução de partículas maiores de CuO *clusters* que não tiveram forte interação com CeO<sub>2</sub>, e Ce<sup>4+</sup> superficial na interface CuO-CeO<sub>2</sub> (ARAÚJO *et al.*, 2012).

Logo, relacionando os picos esboçados na Figura 31, tem-se que o CeOxCu apresentou o pico 1 (~130 °C) o que poderia ser associado a presença de espécies de cobre dispersas no catalisador devido ao aumento de sua área específica ( $S_{BET} = 47,23 \text{ m}^2/\text{g}$ ), o que favoreceu a interação entre cobre e céria. Estudos anteriores relataram que tais espécies de cobre que interagiram fortemente com CeO<sub>2</sub> eram mais fáceis de serem reduzidas do que íons de cobre em peneiras moleculares devido ao sinergismo entre os ciclos redox Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup> e Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> (ZHANG *et al.*, 2021).

No entanto, o pico 3 (~308 °C) se deu no extremo da temperatura redução de CuO em massa, relatada entre 200 e 300 °C (SCIRÈ; RICCOBENE; CRISAFULLI, 2010), disposto em temperatura mais que os demais catalisadores. Isso poderia indicar que existem mais espécies de cobre no bulk tendo em vista as partículas altamente aglomeradas evidenciada no MET. Pode ser também, devido a presença de maior proporção de Cu<sup>2+</sup> que são espécies mais difíceis de reduzir que Cu<sup>+</sup> (SUN *et al.*, 2021).

Além disso, foram identificados picos relacionados a céria pura, o primeiro centralizado em ~430 °C que, diferentemente do que foi retratado para o CeOx, se apresentou em formato mais definido. Este comportamento pode ter sido favorecido pela presença do cobre, que promoveu o aumento da área específica e a interação entre Ce e Cu, ambos fatores que contribuem com o processo de redução. Piumetti e colaboradores (2017), também identificaram pico de redução de óxidos compostos de Ce e Cu na faixa de temperatura de 400-500 °C, o qual explicaram ser uma consequência do CeO<sub>2</sub> fortemente polarizado pela interação com átomos de Cu vicinais.

O segundo pico se deu em ~830 °C e assim como o observado para os outros catalisadores, a presença do segundo metal não gerou modificações significativas nos perfis de

redução. Sun e colaboradores (2021) também constataram para os óxidos combinados Cu-CeO<sub>x</sub> que durante o processo de redução não houve diferenças expressivas na temperatura de redução de oxigênio CeO<sub>2</sub> no *bulk* (800 °C). Adicionalmente, Scirè, Riccobene e Crisafulli (2010) identificaram em seus estudos envolvendo catalisadores de céria dopados que a redução ocorrendo em T > 700 °C não é afetada pela adição de metais nobres ou de transição.

Para os catalisadores CeCiCu e CeMaCu, constatou-se que o processo de redução abrangeu os múltiplos picos na região de baixa temperatura (< 300 °C), ou seja, inferior a redução do cobre padrão. Isso pode ser um indício de arranjos variados do metal dentro dos polímeros formados na síntese, os quais foram propiciados pelo aumento da funcionalidade dos ácidos aplicados. Por outro lado, segundo Zhou e colaboradores (2014), que também avaliaram amostras de Ce-Cu, apontam que a presença de vários picos próximos a esta temperatura pode estar relacionada com as espécies redutíveis complexas e aos estados existentes das espécies redutíveis, bem como a redução de óxidos multicamadas na superfície ou corpo dos catalisadores correspondentes.

Nos estudos de Górecka e colaboradores (2020), envolvendo catalisadores Ce-Cu-Fe-Mg foi observado que para a maioria das amostras, o pico de redução registrado em ~260 °C representa uma etapa de redução direta de cobre (CuO  $\rightarrow$  Cu). Paralelamente, observaram também, a divisão do pico de baixa temperatura (~200 °C) e associaram a presença de espécies de Cu com diferentes níveis de dispersão.

Ademais, correlacionaram os picos divididos à redução de Cu em duas etapas ((i) CuO  $\rightarrow$  Cu<sub>2</sub>O e (ii) Cu<sub>2</sub>O  $\rightarrow$  Cu). Logo, considerando as diferentes espécies de cobre, tem-se que para os catalisadores hora citados, o pico entorno de 260 °C poderia ser atribuído a redução direta para Cu. Ao passo que aqueles dispostos em 200-250 °C seriam associados a redução em duas etapas que poderiam ser referentes a presença do metal com grau de dispersão variado.

Contudo, atentando-se para o efeito de combinação entre os óxidos Ce/Cu tem-se que CeMaCu e CeCiCu apresentaram picos 1,2 e 3 mais evidentes e iniciaram a redução em menor temperatura frente ao CeOxCu. Neste caso, os picos de redução em baixa temperatura seriam um indicativo de fortes interações entre Cu e Ce (SUN *et al.*, 2021). Visto que, segundo estudo de Górecka e colaboradores (2020), a presença de picos em menor temperatura pode estar relacionada à formação de espécies de CuO pequenas ou amorfas que têm mais contato com o suporte CeO<sub>2</sub>. O que está conformidade com o observado para o CeCiCu que possui o menor diâmetro de partículas, como evidenciado no MET.

Também vale ressaltar que o pico de redução em ~510 °C observado na céria pura não foi expressivo para este catalisador. Logo, pode-se deduzir que a redução dos oxigênios de capeamento superficial da céria ocorrem na mesma faixa de temperatura do CuO. Isso seria um indício de interação mútua entre a céria e o óxido de cobre que resultaria em uma redução mais fácil tanto da CeO<sub>2</sub> quanto do CuO (SCIRÈ; RICCOBENE; CRISAFULLI, 2010).

Para CeMaCu, observou-se que a presença do cobre conduziu o processo de redução para menor temperatura frente ao demais catalisadores. Os picos definidos abrangendo a faixa de 130 a 260 °C podem ser atribuídos à redução da superfície da solução sólida devido a fenômenos de *spillover* de H<sub>2</sub>. Neste caso, enquanto o CuO finamente disperso na superfície do catalisador fosse reduzido, o hidrogênio atômico gerado dissociativamente pelo H<sub>2</sub> adsorvido na superfície metálica (Cu), também iria reagir com os íons Cu<sup>2+</sup> da superfície do Ce-Cu, acarretando a diminuição da temperatura de redução evidenciada pela divisão do pico (XIONG *et al.*, 2017).

O hidrogênio também pode ser ativado na interface metal óxido-suporte, assim o perfil de redução desses catalisadores pode ser influenciado tanto pelo ambiente em que as espécies de óxido de cobre estão localizadas quanto pela forma como ocorre as interações entre essas espécies e o CeO<sub>2</sub> (TAKEGUCHI; FURUKAWA; INOUE, 2001). Takeguchi, Furukawa e Inoue (2001), em seus estudos de catalisadores NiO/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, mostraram por RTP que a presença de NiO modificou o comportamento do suporte CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> promovendo a redução de Ce<sup>4+</sup> em temperaturas mais baixas (em torno de 250 °C) por efeitos de *spillover* de hidrogênio.

Além disso, a presença do cobre em CeMaCu fez com que o pico de redução referente a céria pura (~550 °C) fosse mais amplo que o CeMa. Isso sugere que mais espécies de oxigênio adsorvidas na superfície podem ter sido geradas neste catalisador em virtude da incorporação de Cu (WANG *et al.*, 2020). Sabe-se que aumento na redutibilidade de oxigênios de rede de CeO<sub>2</sub> na presença de metais de transição está bem documentado na literatura. Sendo relacionado à capacidade do metal de enfraquecer a ligação Ce-O localizada próxima aos átomos ativos do metal. Assim, aumentaria a mobilidade do oxigênio na sua rede como consequência de defeitos estruturais (SCIRÈ; RICCOBENE; CRISAFULLI, 2010).

# 4.2.7. Dessorção a Temperatura Programada de Gás Carbônico

A basicidade dos óxidos e catalisadores foi avaliada pela dessorção de dióxido de carbono em temperatura programada (CO<sub>2</sub>-DTP) que permite avaliar a força dos centros ativos de adsorção de CO<sub>2</sub> e a influência do óxido adicional na ativação do mesmo. Muitos fatores podem influenciar na formação de espécies de CO<sub>2</sub> quimicamente adsorvidas, como o caráter alcalino da superfície, as propriedades eletrônicas do catalisador e a função trabalho associada à transferência de elétrons e a geometria local (SPADARO; PALELLA; ARENA, 2021). Logo, o comportamento da dessorção pode permitir interpretar propriedades dos catalisadores inerentes a estes fatores.

É sabido que as moléculas de CO<sub>2</sub> têm a primeira energia de ionização alta (13,79 eV) e é difícil doar elétrons. Por outro lado, suas moléculas têm as órbitas vazias com baixo nível de energia e alta afinidade eletrônica (38 eV), logo há uma facilidade em aceitar elétrons. Além disso, como é um gás ácido espera-se que seja adsorvido no sítio básico (ZHOU *et al.*, 2020). E, por ser uma molécula que contém oxigênio, tem-se que através do comportamento da adsorção de CO<sub>2</sub> é possível medir a capacidade de armazenamento de oxigênio do material (JAOUDE *et al.*, 2016). Os perfis de dessorção para os óxidos são mostrados na Figura 33.

Figura 33. Perfis de DTP-CO<sub>2</sub> de óxidos CeMa, CeCi e CeOx (AUTORIA PRÓPRIA, 2022).



O CO<sub>2</sub> pode ser quimicamente adsorvido na superfície do catalisador via coordenação de carbono ou oxigênio, atuando como doador ou aceptor de elétrons. Assim, quando o processo envolver o par solitário de elétrons do oxigênio, forma-se a ligação com os sítios ácidos de

Lewis (isto é, coordenação do oxigênio), ou por coordenação do carbono, em que há o ganho de elétrons dos sítios básicos de Lewis, gerando espécies semelhantes a carbonatos (SPADARO; PALELLA; ARENA, 2021).

A classificação dos sítios básicos pode ser feita de acordo com a natureza química das moléculas de CO<sub>2</sub> adsorvidas, sendo, portanto: fracos, que correspondem a espécies de bicarbonato; médios, devido ao carbonato bidentado; e fortes, em relação ao carbonato não identificado, formado por ânions de baixa coordenação ( $O_2^-$ ) (SILVA *et al.*, 2019). Em que, a temperatura de dessorção reflete a força do sítio e a área do pico do CO<sub>2</sub> dessorvido é proporcional à quantidade de sítios básicos no catalisador (SANTOS, 2016).

A maioria dos autores concorda em classificar a força dos sítios básicos da superfície dos catalisadores em correlação com as temperaturas de dessorção, conforme: (i) locais fracos correspondentes aos picos de dessorção situados abaixo de 200–250 °C; (ii) locais básicos médios para o CO<sub>2</sub> dessorvido entre 250 °C e 550–600 °C; (iii) e fortes sítios básicos para os picos situados acima de 600 °C (MIHET *et al.*, 2021).

Neste caso, os óxidos CeCi e CeOx apresentaram um único pico em 300 °C e 390 °C, respectivamente, cujos sítios podem ser classificados como de força média. Os quais, remetem a presença de pares metal-oxigênio que funcionam como ácido-base de Lewis e formam espécies de carbonatos bidentados na superfície (DAROUGHEGIA; MESHKANI; REZAEI, 2020). A alta intensidade de seus picos seria um indicativo de quantidades elevadas de sítios básicos médios disponíveis para adsorção. O que está em conformidade com o apontado nos estudos de Koh, Wong e Mohamed (2021), onde sugeriram que uma maior dessorção de CO<sub>2</sub> estaria relacionado a presença de sítios de adsorção mais acessíveis.

Em contrapartida, o CeMa apresentou dois picos de baixa intensidade, um em 150 °C e 350 °C, sendo o primeiro referente ao sítio fraco e outro médio. No qual o pico em baixa temperatura é atribuído ao CO<sub>2</sub> adsorvido nos grupos hidroxilas, formando espécies de bicarbonatos (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) (SANTOS, 2016). Liu e colaboradores (2019) também identificaram dois picos de dessorção de CO<sub>2</sub> dos óxidos de CeO<sub>2</sub>, sendo o primeiro, em 100 °C, correspondente aos sítios básicos fracos e 290 °C que relacionaram aos médios. Além disso, apontaram que o pico expressivo atribuído aos sítios básicos fracos, seria um indicativo de que é mais propícia à dessorção de CO<sub>2</sub> em baixas temperaturas.

Estudos relatados anteriormente, mostraram que a presença de vacâncias de oxigênio induz a produção de grupos  $O^{2-}$  ou OH na superfície devido à adsorção de água (MA *et al.*,

2022). E como a capacidade de adsorção de  $CO_2$  de um catalisador está relacionada a presença dessas espécies no óxido, tem-se que diferente dos demais catalisadores, o CeMa também apresentaria uma tendência em adsorver sobre essas condições de baixa temperatura sobre influência das vacâncias.

A partir dos estudos de Mihet e colaboradores (2021) sobre a metanação de  $CO_2$ , deduz-se que os sítios básicos moderados seriam favoráveis ao desenvolvimento da reação, visto que o  $CO_2$  fracamente fisicamente adsorvido pode ser insuficientemente ativado, enquanto o  $CO_2$  quimicamente adsorvido aos sítios fortes não participaria da reação. No presente trabalho, tem-se como destaque a presença dos sítios médios e especificamente para o CeMa a presença de sítio fraco com maior intensidade. Evidenciando que a basicidade total desses óxidos foi afetada pelo tipo de ácido complexante aplicado.

Por outro lado, para os catalisadores foram identificadas algumas mudanças, conforme expressa na Figura 34.

**Figura 34.** Perfis de DTP-CO<sub>2</sub> de catalisadores CeMaCu, CeCiCu e CeOxCu (AUTORIA PRÓPRIA, 2022).



Nos estudos de Jaoude e colaboradores (2016) constatou-se que as modificações na estrutura eletrônica do CeO<sub>2</sub> devido à adição de Sm (desequilíbrio de carga localizado nas ligações Ce-O-Sm formadas no óxido misto) modificaram suas propriedades ácidas e básicas. A partir dos perfis, também se observou que os catalisadores CeCiCu e CeMaCu apresentaram picos de dessorção em maiores temperaturas que seus óxidos, bem como o aumento da força e o número de sítios básicos. Já para o CeOxCu, observou-se um único pico de dessorção em temperatura inferior ao CeOx. Logo, deduz-se que a adição do Cu nos catalisadores também provocou mudanças na basicidade da céria.

Mudanças nos picos de dessorção de CO<sub>2</sub> também foram encontradas no trabalho de Zhou e colaboradores (2020) com a adição de quantidades variadas de cobre sobre o suporte CeO<sub>2</sub> que abrangeram o intervalo de 152-450 °C. Para os catalisadores CeCiCu e CeMaCu os múltiplos picos de dessorção observados a partir de 100 °C, podem estar relacionados a diferentes estados adsortivos das moléculas de CO<sub>2</sub> em suas superfícies. Sendo que particularmente para o CeCiCu em oposição ao seu respectivo óxido CeCi foi constatado um pico em baixa temperatura, referente ao sítio fraco, e três picos relacionados aos sítios moderados. Sugerindo que a adição de CuO levou a formação de centros básicos fracos adicionais no catalisador e que a proporção de sítios básicos médios foi mais intensa.

Quanto ao CeMaCu, assim como observado para seu óxido CeMa, apresentou sítios fraco e moderados, e apresentou pico adicional em temperatura mais elevada ~650 °C, que remete ao sítio forte. Santos (2016) em seu trabalho também relacionou os picos de dessorção em temperaturas variadas às diferentes espécies (bicarbonatos e carbonatos) propostas serem geradas na superfície da alumina por interação com o CO<sub>2</sub>.

Essas variações nos picos de dessorção observadas para os catalisadores podem estar relacionadas a interação Cu-Ce. Dado que as propriedades eletrônicas do óxido metálico e as espécies adsorvidas nos catalisadores interferem na ativação do dióxido de carbono (MA *et al.*, 2022). No trabalho de Daroughegia, Meshkani e Rezaei (2020), identificou-se que a propriedade básica foi melhorada com a incorporação de Zr e Ce aos catalisadores de Ni. Eles atribuíram esse comportamento à formação de uma nova fase (combinação entre os metais) e também à presença das vacâncias de oxigênio nos catalisadores, que seriam benéficas no aumento da capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub>.

Zhou e colaboradores (2020) constataram que nos catalisadores Cu/CeO<sub>2</sub> as fortes interações entre Cu e CeO<sub>2</sub> podem levar às transições eletrônicas *d*-*d*, ou seja, elétrons *d* de Cu  $(3d^{10}4s^1)$  fluindo para as órbitas *d* de espécies Ce  $(5d^16s^2)$ , e assim, elevaria a capacidade de doação de elétrons desses catalisadores. Logo, tendo em vista que a ativação das moléculas de CO<sub>2</sub> requer o fornecimento de elétrons, como resultado, essa maior disponibilidade também poderia favorecer o desempenho da adsorção do gás sobre CeMaCu e CeCiCu.

Para o CeOxCu, a presença do cobre promoveu o deslocamento do pico para menor temperatura e diminuiu a intensidade, frente ao seu óxido CeOx. Liu e colaboradores (2019) em seus estudos, também constataram que os picos de dessorção de CO<sub>2</sub> em alta temperatura (300 °C) do suporte CeO<sub>2</sub> sofreram mudanças com a adição do metal Ru, sendo transferidos para baixa temperatura (120 °C). Eles indicaram que a densidade básica do local do catalisador Ru/CeO<sub>2</sub> promoveu a transferência de elétrons do suporte para Ru. Logo, para o presente trabalho, remete que as transferências de elétrons seriam mais direcionadas ao Cu.

Benedetto, Landi e Lisi (2018) também identificaram em seus estudos, a redução de dessorção sobre o pico em cerca de 450 °C com a adição de cobre sobre a céria, mas uma contribuição adicional significativa sobre o pico disposto entre 130 e 320 °C. Então sugeriram que a adição do metal inibiu os centros de adsorção de suporte dessorvendo  $CO_2$  em altas temperaturas, mas aumentaram a quantidade de centros de adsorção dessorvendo  $CO_2$  em temperaturas intermediárias.

Por fim, sabe-se que as propriedades ácido-básicas do catalisador podem ter um impacto no desempenho de um catalisador (NEVANPERÄ *et al.*, 2019). Assim, com base nos variados comportamentos de dessorção apresentados para as amostras espera-se resultados distintos durante a reação de oxidação da acetonitrila. E deduz-se que a maior variedade de picos de dessorção desenvolvida pelo óxido CeMa e catalisadores CeMaCu e CeCiCu representem sítios ativos para a reação.

#### 4.3. Testes Catalíticos

#### 4.3.1. Conversões

Na Figura 35 estão representadas as curvas de conversões da acetonitrila em função da temperatura de reação para os óxidos CeMa, CeCi e CeOx. Todos eles foram ativos durante a reação, mas identificou-se diferentes atividades que podem ser classificadas conforme três faixas de temperatura, a primeira 100-250 °C, 250-300 °C, para T>310 °C.

Figura 35. Conversão da acetonitrila para os óxidos CeMa, CeCi e CeOx. (AUTORIA PRÓPRIA, 2022).



Na temperatura de 100 °C observou-se adsorção do reagente sobre todos os óxidos, sendo de aproximadamente 5%, sobre o CeMa, no qual por volta de 250 °C inicia-se a conversão. Contudo, a partir de 240 °C a conversão torna-se expressiva para o CeCi que entre 250-260 °C foi de 80% e alcançou 100% em aproximadamente 300 °C. Por outro lado, nessa mesma condição, CeMa apresentou 80% de conversão, a qual se elevou com o aumento da temperatura chegando ao total aproximado de 99% em 600°C. Já para o CeOx, a conversão foi expressiva a partir de 300°C, sendo que em 320 °C foi de 85%, valor superior ao apresentado sobre o CeMa, e alcançou 100% em aproximadamente 475 °C.

Sabe-se que embora a combustão convencional de acetonitrila seja uma alternativa para decompor este tipo de poluente, a necessidade de operar sobre temperatura superior a 800 °C, encarece o processo. Por outro lado, ao aplicar a combustão catalítica seletiva, Zhang e colaboradores (2014) verificaram que a conversão de CH<sub>3</sub>CN sobre o suporte SBA-15 foi 0% em T<500 °C e abaixo de 20% entre 600-700 °C. Zhang e colaboradores (2022), também utilizaram o mesmo processo, mas usando HZSM-5 como suporte, e o mesmo exibiu a menor conversão de CH<sub>3</sub>CN, sendo 0% de 100-200 °C e 90% apenas em T=500 °C. Entretanto, com a dopagem de Ce, a temperatura de conversão completa do CH<sub>3</sub>CN foi reduzida para 400 °C para Ce<sub>5</sub>/ZSM-5.

Logo, ao comparar com as informações relatadas na literatura, no presente trabalho obteve-se óxidos que propiciaram altas conversões em temperaturas inferiores a 350 °C. No que se refere aos bons rendimentos apresentados sobre os óxidos CeMa e CeCi, especialmente em baixa temperatura (100-300 °C), sugere que podem estar relacionados a forte tendência em formar quelatos, a qual foi evidenciada pelas bandas características e intensas identificadas no FTIR, bem como a elevada temperatura de decomposição dos precursores poliméricos evidenciada no TG, que também remetem a interação do metal com a estrutura desses ácidos e a elevada estabilidade da rede polimérica. Segundo Fey e colaboradores (2004), tem-se que os polímeros constituídos por precursores de longas cadeias formariam estruturas de redes bem definidas e assim mais estáveis termicamente. Sabe-se, também, que o número de arranjos possíveis dentro dos géis aumenta proporcionalmente com a funcionalidade do ácido aplicado, conforme exposto por Hernández e González (2002).

Tem-se que o CeMa, além de possuir o segundo menor tamanho de cristalito (12,85 nm) e a segunda maior área específica (34,53 m<sup>2</sup>/g), apresentou uma melhor performance na oxidação da acetonitrila. Sendo seguido pelo CeCi, que embora tenha apresentado o maior tamanho de cristalito (14,06 nm) e menor área S<sub>BET</sub> (26,21 m<sup>2</sup>/g), também expressou conversões em baixas temperaturas. Todavia, o que ambos os óxidos têm em comum além do elevado número de grupos funcionais, foi que ambos apresentaram os maiores diâmetros de poros, bem como elevado volume de poros, conforme expresso na Tabela 3. Huang, Zuo e Zhou (2010) constataram que a atividade catalítica pode ser influenciada pelo tamanho dos poros. Eles sinalizaram que em poros maiores haveria uma menor resistência à difusão de reagentes/produtos para dentro e para fora dos poros, possibilitando assim, uma maior atividade catalítica. Logo, neste trabalho, a alta porosidade dos óxidos CeMa e CeCi também contribuiu com atividade durante a reação.

Além disso, sabe-se que as propriedades redox do catalisador podem influenciar no grau de conversão das reações em que venha a ser aplicado (JOUINI *et al.*, 2018). Assim, mediante análise de RTP-H<sub>2</sub>, verificou-se que a redutibilidade sobre as superfícies de CeMa e CeCi foram as mais elevadas na faixa de baixa temperatura (T<500 °C) devido à alta mobilidade de espécies reativas de oxigênio. Sendo que especificamente para o óxido CeMa, percebeu-se que o destaque para seu desempenho catalítico se limitou até 300 °C, o qual foi posteriormente ultrapassado por CeOx. Isso pode ser justificado pelo fato desse óxido apresentar sítios básicos mais reativos em faixa superior de temperatura conforme apontado no DTP-CO<sub>2</sub>, enquanto o CeMa apresentou pico de dessorção mais expressivo em T=150 °C e moderado em T=350°C, indicando que seus sítios básicos fracos tenham contribuído para sua atividade limitando-a nessa região de baixa temperatura.

Por outro lado, embora o CeOx tenha apresentado o menor tamanho de cristalito (10,26 nm) e a maior área específica (45,65 m<sup>2</sup>/g), não desenvolveu o melhor desempenho durante a reação sobre baixa temperatura. Em estudos de Zhou e colaboradores (2014), foi apontado que não há uma relação linear entre o desempenho catalítico dos catalisadores preparados e suas áreas de superfície específicas a partir dos resultados de BET, e indicaram que a área específica não é o único fator que afeta seu desempenho catalítico ou que talvez a sua influência não fosse obviamente proeminente com a diferença de um pequeno intervalo. Contudo, essas propriedades, somada a sua estrutura altamente porosa e elevadas de sítios básicos médios mais acessíveis para reação foram favoráveis para uma melhor atividade em temperaturas superiores a 310 °C.

Já na Figura 36, estão representadas as curvas de conversões da acetonitrila em função da temperatura para os catalisadores CeMaCu, CeCiCu e CeOxCu. A partir dos perfis, observou-se que diferentemente do que foi identificado para os óxidos, a acetonitrila pode sofrer decomposição mais expressiva em temperatura inferior a 300 °C sobre todos eles. O que pode indicar a contribuição dos sítios ativos pelas espécies de Cu que podem ser reduzidas em menor temperatura, conforme identificado na RTP.

Com destaque para o CeCiCu que apresentou atividade constante com o aumento da temperatura, apresentando adsorção/dessorção de 15-40% partindo de 100 a 240 °C. Alcançou mais 80% de conversão em 250 °C e 100% em T<300 °C. Em contrapartida, CeMaCu e CeOxCu, embora tenham apresentado atividade em T<250 °C, suas adsorções foram em média 5-6%, sendo superior para o primeiro. De forma semelhante, ambos tiveram um aumento gradativo da conversão com a elevação da temperatura, contudo com destaque para o CeMaCu

que converteu 65% de acetonitrila em T=260 °C, frente a 40% convertido sobre CeOxCu. Além disso, aquele atingiu ~99% entorno de 450 °C, e este último ~98% por volta de 500 °C.

Figura 36. Conversão da acetonitrila para os catalisadores CeMaCu, CeCiCu, e CeOxCu (AUTORIA PRÓPRIA, 2022).



Zhang e colaboradores (2014), ao adicionar metais de transição no suporte, também constataram ganhos na atividade dos materiais, por exemplo, Cu/SBA-15 obteve a maior atividade com  $T_{50}$  (a temperatura correspondente a 50% de conversão de CH<sub>3</sub>CN) de 325 °C sendo menor do que aqueles de Co/(340 °C), V/(360 °C), Fe/(370 °C) e Mn/SBA-15 (590 °C). Huang, Zuo e Zhou (2010) analisaram a atividade do catalisador CrCe/Ti-PILC para reagentes N-COV's diferentes, dentre eles a acetonitrila, que iniciou a sua conversão em T = 200 °C e atingiu 100% em 340 °C. Isso indica que os resultados observados no presente trabalho estão condizentes com os retratados na literatura.

Considerando o intervalo 100-250 °C, tem-se que o catalisador CeCiCu apresentou o melhor desempenho catalítico frente aos demais. Isso pode ser relacionado a maior área específica, que foi favorecida pelo menor tamanho de cristalito. Sendo a cristalinidade atenuada pela presença do cobre que impediu o crescimento dos grãos. O que implicou na formação de pontos de interface mais favoráveis à adsorção/reação do reagente, devido à maior disponibilidade de oxigênio na superfície e, consequentemente, maior potencial de redução (REIS *et al.*, 2020).

Contudo, embora seu processo de quelação tenha sido afetado com a presença do metal adicional, conforme evidenciado no FTIR com a diminuição de suas bandas, o elevado grau de polimerização e a funcionalidade do ácido favoreceram arranjos variados dos metais

dentro do polímero. Portanto, essa melhor distribuição dos metais contribuiu com os múltiplos picos de redução em baixa temperatura (<300 °C) observados durante a RTP-H<sub>2</sub>. Somado a este processo de redução em temperaturas inferiores o fato de CeCiCu apresentar pico referente a céria pura com menor intensidade, indicaria que maior parte de Ce estaria interagindo fortemente com o cobre. Ademais, segundo a DTP-CO<sub>2</sub> as variações nos picos observados também estariam relacionadas com a interação entre os metais, visto que favorecem as transições eletrônicas, potencializando assim, a doação de elétrons nos sítios básicos desse catalisador em ampla faixa de temperatura.

É bem conhecido que óxidos de metais mistos geralmente têm área específica maior do que os materiais puros, de modo que podem fornecer mais sítios ativos de interface para a reação catalítica (JIANG; ZHANG; SHANGGUAN, 2016). Yao e colaboradores (2014) identificaram que ao comparar a CeO<sub>2</sub>, com o Sn<sup>4+</sup> dopado em sua rede, tanto a área de superfície específica quanto o volume de poro foram aumentados, o que concluíram ser benéfico para o contato com as moléculas do reagente e o melhor desempenho catalítico. Portanto, além de uma maior área e sítios básicos reativos, o CeCiCu também teve um aumento do volume de poros com menor diâmetro o que em conjunto também contribuíram para o seu melhor desempenho.

Quanto ao catalisador CeMaCu, também foi possível relacionar sua elevada porosidade com suas conversões no decorrer da reação. Conforme apontado por Guo e colaboradores (2021), a presença de uma estrutura mais mesoporosa nos catalisadores seria uma das atribuições necessárias para um excelente desempenho catalítico. Mediante o BET identificou-se que embora tenha tido uma diminuição dos poros com a adição do cobre, ele ainda assumiu os maiores volumes e tamanhos de poro frente ao CeCiCu e CeOxCu. Isso pode ter sido motivado pelo alto grau de polimerização e elevada temperatura de decomposição das cadeias poliméricas que conferiram estabilidade térmica ao seu precursor. O que pode ter favorecido a homogeneidade química dos cátions metálicos que propiciaram o aumento de sua área específica e a presença de espécies redutíveis em menor temperatura assim como ocorreu para CeCiCu.

Conforme observado na RTP-H<sub>2</sub>, a presença do cobre possibilitou redução em temperaturas inferiores e o elevado consumo de H<sub>2</sub> relacionado a intensidade dos picos referentes a céria pura indicaram a presença de mais espécies redutíveis de oxigênio deduzidas pela presença de espaçamentos em sua estrutura morfológica como identificado no MET. E segundo Figueredo e colaboradores (2020), a presença de superfícies catalíticas com

abundantes espécies de oxigênio fracamente ligadas é benéfica para o processo de oxidação, uma vez que moléculas orgânicas podem ser adsorvidas e a reação ocorrer.

No que se refere ao FTIR, foram encontradas mais bandas intensas para o seu precursor se comparado ao CeMa, o que foi considerado um indício de sua elevada cristalinidade demonstrada pelo DRX. Piumetti, Bensaid; Andana (2017) em seus estudos também identificaram um sinal intenso na faixa de 3600-3100 cm<sup>-1</sup> para as amostras puras de Ce e Ce<sub>0,95</sub>Cu<sub>0,05</sub> relacionado a presença de múltiplas hidroxilas ligadas e consideraram um indicativo para a presença de sítios redox mais reativos. De fato, conforme os picos de dessorção, o catalisador CeMaCu teve a propriedade básica melhorada com a incorporação do cobre. Podendo ser atribuída à interação entre as redes eletrônicas Ce-Cu e às vacâncias de oxigênio que seriam benéficas no aumento da capacidade de adsorção sobre o catalisador. Tendo em vista que as espécies de oxigênio adsorvido promovem a geração de espécies de oxigênio ativo, assim elas podem elevar o desempenho da combustão catalítica de COV's sobre o catalisador correspondente (ZHOU *et al.*, 2014).

Finalmente, no que diz respeito ao desempenho catalítico do CeOxCu, percebeu-se um ganho de atividade em menor temperatura comparado ao óxido CeOx. Isso pode ser associado a elevada estabilidade térmica de seu precursor que contribuiu com a melhor distribuição dos metais. Visto que teve um aumento na temperatura de decomposição de seu precursor e apresentou bandas referentes ao éster mais intensas, conforme TG e FTIR. Conduzindo o catalisador a um maior período de homogeneidade durante o processo de aquecimento, e isso dificultaria a agregação das partículas. Assim, a introdução do Cu em CeOxCu reduziu a sinterização e provocou o aumento de sua área. Mas, diferentemente do observado para o CeMaCu e CeCiCu, ele obteve uma redução mais expressiva da porosidade, provavelmente devido a obstrução pelo metal cobre altamente disperso. Huang, Zuo e Zhou (2010) verificaram que a estrutura porosa pode ser bloqueada por algumas das fases ativas após a deposição dos metais e assim impactar negativamente no desempenho da reação.

O aumento da área específica e a forte interação entre Ce e Cu, no catalisador CeOxCu, foram os fatores que propiciaram o processo de redução do material. A ação inibidora do cobre sobre a cristalinidade evidenciada no difratograma também pode ser um indicativo da interação entre os metais, seja por formar uma solução sólida de óxido CeCu ou espécies de CuO bem dispersas na superfície. Zhang e colaboradores (2020) também relataram em seus estudos que a existência de uma solução sólida poderia aumentar o desempenho catalítico dos COV's.

Por fim, conforme evidenciado pela DTP-CO<sub>2</sub>, o CeOxCu apresentou sítios básicos moderados intensos deslocados para menor temperatura, o que pode ter favorecido a conversão em temperatura inferior a 300 °C. Contudo, diferentemente do óxido CeOx, sua conversão em aquecimento superior pode ter sido desfavorecida pois a densidade básica do óxido concentrou a transferência de elétrons apenas no cobre. Indicando que apenas o cobre foi o maior contribuinte para a reação nessa região de temperatura e não mais a interação entre os óxidos CuO-CeO<sub>2</sub>, como ocorrido em T<300 °C. Reis e colaboradores (2020) apontaram que espécies de cobre a granel seriam reduzidas apenas depois que toda a superfície de cobre tivesse participado da reação e que a sub-rede da estrutura catiônica representaria uma barreira importante para a penetração no metal a granel. Logo, mediante registros do MET observou-se maiores tamanhos e aglomeração de partículas indicando que o cobre estaria na forma granel e assim dificultando o processo de redução, conforme evidenciado no RTP.

# 4.3.2. Seletividade

Mais informações acerca do comportamento dos óxidos e catalisadores no decorrer da reação são apresentadas na Figura 37, na qual estão as curvas de consumo de oxigênio (O<sub>2</sub>) e formação de água (H<sub>2</sub>O), produto das reações de combustão de compostos orgânicos, sendo ambos identificados por espectrometria de massas.

**Figura 37.** Formação de água versus consumo de oxigênio durante a reação de oxidação da acetonitrila sobre (I) óxidos CeMa, CeCi e CeOx (II) catalisadores CeMaCu, CeCiCu e CeOxCu (AUTORIA PRÓPRIA, 2022).



Tanto os óxidos quanto os catalisadores, apresentaram um perfil de consumo de  $O_2$  condizente com os gráficos de conversão da reação, expressando quedas expressivas no ponto de conversões. Referente aos óxidos, tem-se que CeCi e CeMa tiveram as menores temperaturas de virada, sendo 250 e 270 °C, enquanto para o CeOx se estendeu de forma constante e sucedeu em T=300 °C.

Concomitantemente ao consumo de oxigênio obteve-se a formação da água, sendo sua intensidade elevada gradativamente assim que se inicia a conversão, evidenciada no ponto de viragem por um pequeno pico. Segundo Rasko e Kiss (2006) quando suas amostras foram aquecidas a temperaturas acima de 373 K, também ocorreu a formação de água, sendo a mesma detectada em todas as superfícies. E que sua quantidade aumentou com o aumento da temperatura.

No que se refere aos catalisadores, a mesma interpretação também é válida. Para o CeCiCu, observou-se o menor ponto de viragem, localizado em aproximadamente 240 °C e uma produção mais expressiva de água, o que sugere uma decomposição mais efetiva, ou até mesmo uma rota de reação diferente dos demais. Nos catalisadores CeMaCu e CeOxCu, assim

como observado para o catalisador CeCiCu frente ao seu óxido CeCi, a temperatura de consumo expressivo também teve uma diminuição, sendo de 250 °C e 270 °C respectivamente. Contudo, para estes catalisadores foi possível interpretar que as oscilações no consumo de  $O_2$  entre 100-250 °C tenham sido influenciadas pelos processos de adsorção/dessorção da acetonitrila em suas superfícies. Isso pode estar relacionado a dispersão dos metais que possivelmente teve pontos de concentração, em virtude dos elevados cristais para o catalisador com málico e pela presença de cobre a granel disperso naquele com oxálico. Considerando que os componentes metálicos invariavelmente agem como centros ativos em todas as formas possíveis e, segundo Zhang e colaboradores (2016), suas naturezas químicas e habilidades redox influenciam fortemente os comportamentos de transformação de compostos nocivos contendo N (conversão de poluentes e seletividade de N<sub>2</sub>).

Segundo Wang, Yeung e Bañares (2020), há um consenso na literatura de que a oxidação de COV's sobre os catalisadores de céria seguir o mecanismo de Mars-van Krevelen, o qual explica que a oxidação ocorre no oxigênio da rede de superfície com a re-oxidação da céria pelo oxigênio da fase gasosa que reabastece o oxigênio da rede esgotado. Diante disso, pode-se deduzir que aqueles catalisadores que apresentaram melhores conversões tiveram maior influência da formação de vacâncias e capacidade de armazenar/liberar oxigênio, neste caso, os óxidos e catalisadores contendo ácido málico e cítrico.

Contudo, dado que os principais objetivos da destruição catalítica de COV's-N são a alta seletividade em N<sub>2</sub> e o controle da geração de NO<sub>x</sub> para evitar poluições secundárias (GUO *et al.*, 2021). Então, além da conversão de CH<sub>3</sub>CN ser considerada um indicador crucial para avaliar o desempenho dos catalisadores, os rendimentos de N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> se constituem como outro critério de avaliação importante para uma análise mais completa dos catalisadores (ZHANG *et al.*, 2014).

É evidentemente difundido que  $N_2$  e  $NO_x$  são produtos contendo nitrogênio comuns durante a oxidação profunda de COV's-N (HUANG; ZUO; ZHOU, 2010). Karakas e Sevinc (2019) identificaram CO<sub>2</sub> e CO em análises de FTIR da corrente de efluente do reator além de N<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O. Já Zhang e colaboradores (2016), além do produto principal desejado de N<sub>2</sub>, encontraram outros subprodutos (NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> e CO) durante a combustão catalítica da acetonitrila. Logo, mediante informações contidas na literatura, no presente trabalho foram considerados como possíveis produtos gerados durante a oxidação da acetonitrila sobre todos os óxidos e catalisadores sintetizados, N<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> e HCN, conforme expresso na Figura 38.

**Figura 38.** Produtos da oxidação de acetonitrila sobre os óxidos CeMa, CeCi e CeOx, e catalisadores CeMaCu, CeCiCu e CeOxCu (AUTORIA PRÓPRIA, 2022).



A priori, mediante análise dos perfis, foi possível interpretar que a ordem de seletividade foi consistente com a ordem de atividade, com uma menor formação de produtos em baixa temperatur. Após o ponto de viragem, apresentou aumento expressivo, sendo mais evidente para a produção de  $CO_2$ ,  $N_2$ , NO e NH<sub>3</sub> para todos os óxidos e catalisadores.

Ao analisar os óxidos, percebeu-se que CeMa além de atividade catalítica em 250 °C, apresentou a maior formação de produtos, com elevação gradativa de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, com máximo em 260 °C assim como para os demais produtos, indicando combustão completa sob as condições experimentais (KARAKAS; SEVINC, 2019). Mas o N<sub>2</sub> começou a diminuir totalmente até 300 °C, não apresentando formação expressiva acima dessa temperatura, enquanto para CO<sub>2</sub> e NO observou-se um decaimento na até por volta de 425 °C, onde voltam a apresentar um sinal mais intenso. O mesmo comportamento foi constatado por Karakas e Sevinc (2019), em que o rendimento de N<sub>2</sub> aumentou com o aumento da temperatura, até atingir um máximo em torno de 500 °C e posteriormente diminuiu para todas as amostras de
catalisadores analisadas. Por fim, identificou-se uma corrente de NH<sub>3</sub> com menor intensidade, e declínio de HCN.

Embora o óxido CeCi também tenha apresentado a formação de N<sub>2</sub> a partir de 250 °C, sua corente se deu de maneira menos intensa que para CeMa, tendo a formação de NO mais favorecida. No entanto, em compensação manteve a produção de CO<sub>2</sub> mais estável, mesmo após o ponto de viragem, a qual decresceu de maneira branda até a região 450-500 °C assim como a formação de NO. Para a formação de NH<sub>3</sub> observou-se um descrescimo em sua corrente entre 250-300 °C seguida de uma pequena elevação e se manteve praticamente constante até 600 °C.

Para o óxido CeOx identificou-se a maior intensidade na formação de produtos em T>300 °C, com um aumento de NO e CO<sub>2</sub> acima deste ponto cujo pico máximo foi em 310 °C. Contudo, de forma semelhante ao CeCi, suas intensidades decaíram até a região de 450-500°C, voltando a crescer posteriormente. Um possível fator que pode ter contribuído para a constante elevação dos produtos a partir de 400-500 °C, que também vale para os demais, diz respeito à reação homogênea entre CH<sub>3</sub>CN gasosa e O<sub>2</sub>, conforme explicitado por Zhang e colaboradores (2014) para oxidação em SBA-15 (suporte). Além disso, o óxido CeOx, também favoreceu a produção de N<sub>2</sub>, mas de maneira menos expressiva frente ao demais óxidos, dada a faixa estreita de temperatura 305-320 °C, identificada por um pico fraco que diminuiu logo em seguida.

Foram observados durante a oxidação catalítica, subprodutos prejudiciais (NO, HCN e NH<sub>3</sub>). O óxido CeMa, por exemplo, levou a formação de NO e NH<sub>3</sub> após conversão total em 250 °C, os quais também se fizeram presentes no intervalo até 600 °C. Vale destacar que embora tenha formado NO, se comparado aos outros óxidos, foi o que teve menor intensidade. A qual indicou alguma relação com a presença de NH<sub>3</sub>, visto que enquanto NO diminuía, NH<sub>3</sub> apresentou um pequeno crescimento. Wang e colaboradores (2019), também identificaram um aumento de NO<sub>x</sub> simultâneo a diminuição de NH<sub>3</sub> e especularam que a oxidação da amônia poderia ser uma das fontes de NO<sub>x</sub>. Já o óxido CeCi expressou uma concentração de NO mais intensa se comparado com os outros óxidos, e de HCN menos visível mesmo com a diminuição de NH<sub>3</sub> na viragem, o que sugere que ele tenha sido apenas um composto intermediário. O óxido CeOx também apresentou correntes para NO e NH<sub>3</sub> durante a reação, com destaque para elevada intensidade de NO. Percebeu-se também que a corrente de HCN ficou mais próxima daquela associada ao NH<sub>3</sub>.

Acontece que a decomposição da acetonitrila produz ácido cianídrico (HCN), que, em etapas sequenciais, reage produzindo o ácido ciânico (HCNO) que posteriormente é hidrolisado formando amônia (NH<sub>3</sub>), conforme Equação 14 (KARAKAS; SEVINC, 2019).

$$HCNO + H_2O \Rightarrow NH_3 + CO_2$$
(14)

Kröcher, Elsener e Casapu (2009) relacionaram dois tipos de mecanismos para explicar a decomposição catalítica de HCN, a saber: i) mecanismo de oxidação, onde  $N_2$  e CO<sub>2</sub> são os principais produtos formados, tendo  $N_2O$ ,  $NO_x$  e CO como subprodutos; e ii) mecanismo de hidrólise, onde NH<sub>3</sub>, CO e H<sub>2</sub>O são comumente formados.

Diante disso, esses estudos também podem ser sugeridos para a avaliação da OCS– CH<sub>3</sub>CN, tendo em vista a semelhança química entre a acetonitrila e o HCN, pois ambos possuem o radical cianeto (CN). Isso pode indicar que o mecanismo de hidrólise justifique a formação de NH<sub>3</sub> para estes óxidos, bem como a formação de água evidenciada na Figura 36. Por outro lado, observou-se uma tendência para o mecanismo de oxidação, dada as elevadas correntes de N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e NO.

Um mecanismo de oxidação contribui para a remoção dos gases nitrílicos e NH<sub>3</sub>, e um mecanismo de redução ocorre para a eliminação de N<sub>2</sub>O e NO<sub>x</sub> (ZHANG *et al.*, 2016). Em complemento as rotas de reação sugeridas por Kröcher, Elsener e Casapu (2009), tem-se que Liu e colaboradores (2017) propuseram um mecanismo de formação do NO para a combustão catalítica seletiva do HCN sobre Cu-Beta e que pode ser uma boa aproximação para OCS-CH<sub>3</sub>CN. No qual, o radical NCO gerado pode ser oxidado, por um único átomo de oxigênio dissociado, a NO e CO. Em seguida, o NO produzido reagiria com o radical NCO para formar N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>.

A partir das relações mencionadas, pode-se deduzir que sobre o óxido CeCi a reação de NO com NCO não foi favorecida, pois sua corrente se manteve superior à de  $N_2$ . E que para CeOx, o fato de sua corrente de HCN ter sido mais elevada indicaria que a formação de  $NH_3$  foi possibilitada por outra rota de hidrólise.

No que se refere aos catalisadores, se comparado com os óxidos, foi possível identificar uma tendência de maior rendimento dos produtos em temperaturas inferiores, conforme apontado anteriormente na conversão. Em que o catalisador CeCiCu, apresentou as maiores intensidades de correntes a partir de 240 °C, sendo elas para CO<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub>. Quanto a presença da amônia com uma intensidade superior aos demais catalisadores, foi

possível associar que sua formação tenha sido favorecida pela elevada quantidade de água propiciada pela reação de combustão. Além disso, o excesso de amônia seria um indicativo de que ela não foi totalmente oxidada para formar  $N_2$  e NO, visto que NO teve um decréscimo com o aquecimento. E assim como observado para seu óxido CeCi, a formação de NO também foi superior à de  $N_2$ .

O catalisador CeOxCu formou uma pequena quantidade de  $N_2$  se comparado com o seu óxido CeOx, abrangendo uma faixa estreita 260-270 °C, seguida de intensidades elevadas para CO<sub>2</sub> e NO. Embora todos os catalisadores tenham apresentado menor formação de NO se comparado aos seus respectivos óxidos, o catalisador CeMaCu se destacou, visto que a presença do cobre promoveu sua atividade e consequentemente a formação de  $N_2$  sobre uma faixa mais ampla de temperatura 250-300°C e menor formação de NO frente aos demais.

Zhang e colaboradores (2014) estudaram os efeitos do metal cobre suportado em estrutura mesoporosa SBA-15 para SCC – CH<sub>3</sub>CN, e obtiveram uma seletividade ao N<sub>2</sub> de 80% e 90% para CO<sub>2</sub> com 2% apenas de cobre em SBA-15, e apontaram que o metal cobre suportado em estruturas porosas tem se mostrado promissor para o tratamento das emissões da acetonitrila. Diante disso, tem-se que a elevada porosidade apresentada pelo CeMaCu, conforme informações retiradas da análise de fisissorção e MET, também possa ter sido um dos fatores que favoreceram sua seletividade em N<sub>2</sub>.

De maneira geral, diferentemente do que se observou para os óxidos, queda expressiva na formação de produtos entre 400-500 °C, nestes catalisadores percebeu-se que sobre influência do metal cobre houve uma estabilidade reacional em elevadas temperaturas. Zhang e colaboradores (2014) também verificaram que com a introdução de componentes metálicos ativos a reação homogênea entre CH<sub>3</sub>CN gasosa e O<sub>2</sub>, foi significativamente melhorada.

Embora não tenha sido demonstrada a formação de HCN, todos os materiais com cobre também apresentaram a formação de NH<sub>3</sub> a partir de 250 °C. Karakas e Sevinc (2019) também identificaram a formação de NH<sub>3</sub> e concluíram que foi mais enfatizada, especialmente para catalisadores de Fe e Cu-Ce abaixo de 700 °C. Diante disso, a sua formação também pode ser relacionada à hidrólise do CH<sub>3</sub>CN adsorvida quimicamente após a reação da Equação 15, conforme explicação de Zhang e colaboradores (2014):

$$CH_3CN + H_2O \rightarrow CH_3CONH_2$$
 (15)

Durante a decomposição da acetonitrila, eles verificaram que com o aumento da temperatura até 300 °C, as bandas de acetamida aumentaram ligeiramente, acompanhadas das gerações de novas bandas de  $NH_x$ , ácido acético e  $CO_2$ . Isso indicou que acetamida gerada foi hidrolisada para produzir o ácido acético e  $NH_3$ , bem como, pequenas quantidades de  $CO_2$  propiciadas pela oxidação do ácido acético.

É sabido que oxidação catalítica seletiva para a acetonitrila pode seguir diferentes rotas de reação, o que depende da estrutura de cada catalisador (KARAKAS; SEVINC, 2019). Segundo Rasko e Kiss (2005), a acetonitrila se liga molecularmente às superfícies estudadas através da ligação de ponte H, pares de elétrons solitários de seu nitrogênio a sítios fortes e fracos do suporte, caso haja, e por átomos de carbono e nitrogênio de suas espécies CN. Eles investigaram anteriormente a adsorção e eliminação catalítica de acetonitrila sobre TiO<sub>2</sub> suportado por Rh, descobrindo que CH<sub>3</sub>CN poderia ser primeiramente dissociado em CN (o CN adsorvido no catalisador) e sucessivamente oxidado nas espécies de isocianeto de superfície (NCO).

Karakas e Sevinc (2019) explicam que a quimissorção de acetonitrila produz espécies de superfície CN e CH<sub>x</sub> como resultado da quebra de ligações C-C. Em seus estudos foi constatado que a oxidação de CN e HCN segue duas vias de reação distintas. Sendo que a primeira via inclui a formação de espécies de cianato (CNO e HCNO) que podem ser posteriormente oxidadas em N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> por meio das reações abaixo expressas pelas Equaçõess 16 e 17:

$$2CN + O_2 \rightarrow 2NCO \tag{16}$$

$$2NCO + O_2 \rightarrow N_2 + 2CO_2 \tag{17}$$

Entretanto, as espécies de superfície CN, HCN e CHx também podem reagir com o oxigênio e assim formar também NO, N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, conforme exemplificado nas Equações 18,19 e 20:

n

$$2CN + 3O_2 \rightarrow 2NO + 2CO_2 \tag{18}$$

$$4\mathrm{CN} + 5\mathrm{O}_2 \rightarrow 2\mathrm{N}_2\mathrm{O} + 4\mathrm{CO}_2 \tag{19}$$

$$CH_x \xrightarrow{O_2} CO_2 + H_2O$$
 (20)

Por outro lado, tem-se a segunda rota, a qual envolve a hidrólise de acetonitrila em acetamida, a qual pode ser posteriormente hidrolisada em amônia e ácido acético sobre a superfície do catalisador, como na Equação 21 a seguir:

$$CH_{3}CN \xrightarrow{H_{2}O} CH_{3}CONH_{2} \xrightarrow{H_{2}O} NH_{3} + CH_{3}COOH$$
(21)

Neste caso, tem-se que a amônia e o ácido acético são facilmente oxidados em  $N_2$ ,  $N_2O$ , NO e  $CO_2$ , conforme Equações 22, 23,24 e 25. Mas a seletividade ao NO depende da natureza do catalisador, da temperatura de reação e da concentração de oxigênio (KARAKAS; SEVINC, 2019).

$$4\mathrm{NH}_3 + 3\mathrm{O}_2 \rightarrow 2\mathrm{N}_2 + 6\mathrm{H}_2\mathrm{O} \tag{22}$$

$$4\mathrm{NH}_3 + 5\mathrm{O}_2 \rightarrow 4\mathrm{NO} + 6\mathrm{H}_2\mathrm{O} \tag{23}$$

$$2NH_3 + 2O_2 \rightarrow N_2O + 3H_2O \tag{24}$$

$$CH_{3}COOH \xrightarrow{O_{2}} CO_{2} + H_{2}O$$
(25)

Além disso, percebe-se que ambas as sequências de reação estão inter-relacionadas pela formação de água que é produzida pela oxidação das espécies  $CH_x$ . Portanto, as espécies de cianato de superfície podem ser hidrolisadas gradativamente em formamida, ácido fórmico e amônia, como na Equação 26.

$$NCO \xrightarrow{H_2O} CONH_2 \xrightarrow{H_2O} NH_3 + COOH$$
(26)

Diante do exposto, o mecanismo apontado por Karakas e Sevinc (2019) foi escolhido como referência para interpretação dos resultados gerados no presente trabalho. O óxido CeCi e o catalisador CeCiCu apresentaram as maiores intensidades de correntes CO<sub>2</sub> e NO frente a de N<sub>2</sub>, sugerindo um elevado potencial de oxidação sobre sua superfície. O mesmo foi observado nos estudos de Zhang e colaboradores (2021), uma baixa seletividade de N<sub>2</sub> sobre CuCeO<sub>x</sub>, no qual apontaram que sua capacidade redox superior levaria à oxidação excessiva de acetonitrila, resultando em grande liberação de NO<sub>x</sub> em alta temperatura. A super-oxidação de intermediários constituídos por nitrogênio (NCO e NH<sub>3</sub>), poderia liberar grandes quantidades de NO<sub>x</sub> e diminuir a seletividade de N<sub>2</sub> (WANG *et al.*, 2019). ZHOU *et al.*, 2014

Por outro lado, para os óxidos CeMa e CeOx, sugere que existiu um efeito sinérgico entre a as rotas de oxidação e de hidrólise que garantiu a seletividade de N<sub>2</sub>. A qual pode estar

relacionada a mesoporosidade de suas estruturas, bem como redutibilidade do óxido evidenciada pelos picos na RTP-H<sub>2</sub> e também à presença de sítios básicos ambos na faixa de temperatura em que houve a formação desse composto. Visto que o grau de seletividade do catalisador, bem como sua atividade, pode está diretamente relacionada à quantidade de sítios ativos disponíveis para a reação (TROVARELLI *et al.*, 2001).

Os resultados da literatura mostram que a presença de espécies de CuO com elevada dispersão e redutíveis podem aumentar a seletividade ao N<sub>2</sub> (GÓRECKA *et al.*, 2020). O que estaria em conformidade com o observado para o catalisador CeOxCu, visto que apresentou cristalitos menores indicando maior dispersão da fase metálica, bem como picos de redução em menores temperaturas (~130 °C e ~308 °C) que sugeriram melhor redutibilidade em sua superfície. Mas por apresentar menor intensidade, sugere que de forma semelhante ao CeCiCu o mecanismo de reação estivesse favorecendo a rota de oxidação.

Para o catalisador CeMaCu, além do fator porosidade que foi um diferencial identificado pelo BET, apresentou picos de redução expressivos entre 240-800 °C, regiões que abrangem a seletividade em N<sub>2</sub> para este catalisador, indicando que a elevada atividade foi motivada tanto por ação do cobre em sua estrutura como pelo oxigênio de superfície. Zhang e colaboradores (2021), constataram que espécies de CuO<sub>x</sub> altamente dispersas que interagiram fortemente com a céria foram benéficas para a melhoria da atividade de decomposição de acetonitrila, e a presença de espécies de Cu<sup>2+</sup> isoladas contribuiu para a melhoria da seletividade em N<sub>2</sub>. Em complemento, sugere-se a influência dos sítios básico fracos e moderados evidenciados por picos de dessorção na faixa de 100-400 °C que provavelmente propiciaram a adsorção da acetonitrila em sua superfície.

Ademais, sobre condições de temperaturas superiores a 350 °C ainda que tenha sido possível identificar a formação de NH<sub>3</sub>, tem-se que a rota de oxidação dos compostos orgânicos (CN, CH<sub>x</sub> e ácido acético) torna-se mais expressiva, conforme evidenciada pelas elevadas intensidades de corrente para  $CO_2$  e NO.

O método de polimerização em uma etapa se mostrou satisfatório para síntese de óxidos e catalisadores aplicados na Oxidação Catalítica Seletiva da acetonitrila. Sendo identificado que se modificando o ácido complexante ocorreram mudanças estruturais e morfológicas nos óxidos e catalisadores sintetizados de modo a impactar no desempenho catalítico.

Sob as mesmas condições de preparação, os óxidos CeMa e CeCi apresentaram melhor atividade em temperatura inferior a 300 °C. Contudo, quanto a seletividade, diferentemente de CeCi, o CeMa propiciou a maior formação de N<sub>2</sub> e menores quantidades de NO em 250-280 °C. Sendo considerado como fatores determinantes a presença de sítios básico nestes materiais, que favoreceram a rota de hidrólise, sua elevada capacidade de formar quelatos e polímeros estáveis, bem como a porosidade e a redutibilidade promovida pela alta mobilidade de oxigênio. Embora o CeOx tenha apresentado atividade a partir de 300 °C, assim como observado para CeMa, teve corrente superior de N<sub>2</sub> frente a NO entre 300-315 °C.

Além disso, verificou-se que a presença do metal cobre, acarretou em melhor desempenho catalítico, conforme já relatado na literatura. A priori promoveu a conversão em baixa temperatura, inferior a 300 °C, para todos catalisadores sintetizados. Com destaque para o CeCiCu que em 260 °C apresentou 80%, seguido de CeMaCu que teve uma conversão de aproximadamente 75% e CeOxCu apresentou 40%.

O cobre, promoveu o aumento da área específica, elevada redutibilidade em baixa temperatura (130-250 °C), bem como, a presença de sítios básicos fracos e moderados, os quais foram importantes para o melhor desempenho dos catalisadores. Contudo, assim como observado para a seu óxido, o CeCiCu teve seletividade em CO<sub>2</sub>, NO e NH<sub>3</sub>, mas desenvolveu a menor formação de N<sub>2</sub>. Já o CeMaCu seguido por CeOxCu foram mais seletivos em N<sub>2</sub>, sendo menor para este último. Logo pode-se deduzir que a elevada área específica de CeOxCu contribuiu para a presença de cobre mais disperso, de modo a favorecer a rota de oxidação frente a hidrólise.

Em suma, conclui-se que CeMa e CeMaCu seriam os mais indicados para a OCS-CH<sub>3</sub>CN, visto que além de elevada atividade em baixa temperatura (240-260 °C) apresentaram as maiores correntes de N<sub>2</sub> e menor formação de NO. Sendo, portanto, materiais propícios para a mitigação de impactos pela poluição referentes a acetonitrila.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando o melhor desempenho dos catalisadores com o agente complexante málico e com o objetivo de elevar a seletividade em N<sub>2</sub>, poderia ser avaliada mudanças na proporção entre sua quantidade e a do metal (AC:M).

Além disso, como evidenciado pelo TG a temperatura de decomposição total se deu entorno de 450 °C. Assim, a temperatura de calcinação durante a síntese poderia ser direcionada para valores menores, bem como a temperatura de operação da reação.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- AFZAL, S., QUAN, X., LU, S. Catalytic performance and an insight into the mechanism of CeO2 nanocrystals with different exposed facets in catalytic ozonation of p-nitrophenol. Applied Catalysis B: Environmental, v. 248, p. 562-537, 2019.
- AGARWAL, V.; LIU, M. Preparation of barium cerate-based thin films using a modified Pechini process. Journal of materials science, v. 32, n. 3, p. 619-625, 1997.
- AGUILAB, G., GUERREROB, S., ARAYA, P. Effect of the preparation method and calcination temperature on the oxidation activity of CO at low temperature on CuO–CeO2/SiO2 catalysts. Applied Catalysis A: General, v. 462–463, p. 56–63, 2013.
- ALIHOSSEINI, M., VAHEDPOUR, M., & YOUSEFIAN, M. New trace of secondary organic aerosol from oxidation of acetonitrile with radical hydroxyl. Computational and Theoretical Chemistry Elsevire, v. 1113, p. 72–81, 2017.
- ÁLVAREZ, M.R.; LANDA, A.R.; OTERO-DÍAZ, L.C.; TORRALVO, M.J. Structural and textural study on ZrO2-Y2O3 powders. Journal of the European Ceramic Society, v. 18, p. 1201-1210, 1998.
- AMARAL, D., Otimização das condições de síntese do método Pechini para preparação de amostras cerâmicas de YBa2Cu3O7-δ. Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, da Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho", 2007.
- ANDERSON, H.U., PENNEL, M.J., GUHA, J.P. Polymeric synthesis of Lead Magnesium Niobate Powders. Advances is Ceramics, v. 21, p. 91-108, 1987.
- ARABACI, A., SERIN, Ö. Characterization of Sm-doped ceria ceramics synthesized by two different methods, J. Mater. Eng. Perform. v. 24 (7), p. 2730–2737, 2015.
- ARAÚJO, V.D., BELLIDO, J.D.A., BERNARDI, M.I.B., ASSAF, J.M., ASSAF, E.M. CuOeCeO2 catalysts synthesized in one-step: Characterization and PROX performance. International Journal of Hydrogen Energy, v. 37, p. 5498-5507, 2012.
- ARSALANI, N.; HOSSEINZADEH, M. Synthesis and characterization of EDTA functionalized polyacrylonitriles and their metal complexes. Iranian Polymer Journal, v. 14, p. 345-352, 2005.
- AVGOUROPOULOSA, G., IOANNIDESA, T., MATRALISA, H. Influence of the preparation method on the performance of CuO–CeO2 catalysts for the selective oxidation of CO. Applied Catalysis B: Environmental, v. 56, p. 87–93, 2005.
- BARBOSA, C. C. S. Síntese e Caracterização de Nanopartículas de CeO2 Dopadas com Metais de Transição: Estudo das Propriedades Estruturais e Magnéticas. Universidade Federal de Sergipe, Centro de Ciências Exatas e da Tecnologia, Programa de Pós-graduação em física, dissertação de mestrado, 2018.
- BALI, H., MUTYALA, S., EFREMOVA, A., XIE, S., COLLIER, S., MARIETTA, A., SÁPI, A., LIU, F., KUKOVECZ, A., KÓNYA, Z. Role of active metals Cu, Co, and Ni on ceria towards CO2 thermo-catalytic hydrogenation. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, v. 133, p. 699–711, 2021.

- BALZER, R. Síntese e caracterização de catalisadores óxidos metálicos para oxidação catalítica total de btx (benzeno, tolueno e orto-xileno) e transformação química de monoterpenos. Tese (Doutorado em Química), Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.
- BASTOS, S., ÓRFÃO, J., FREITAS, M., PEREIRA, M., FIGUEREDO, J. Manganese oxide catalysts synthesized by exotemplating for the total oxidation of ethanol. Applied Catalysis B: Environmental, v. 93, p. 30-37, 2009.
- BELLIDO, J.D.A. Estudo de catalisadores de níquel suportados em ZrO2 modificados aplicados em reações de reforma. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
- BELLIDO, J.D.A.; TANABE, E.Y.; ASSAF, E.M. Carbon dioxe reforming of ethanol over Ni/Y2O3-ZrO2 catalysts. Applied Catalysis B: Environmental, v. 90, p. 485- 488, 2009.
- BHARATHI, R. N., SANKAR, S. Structural, Optical, and Magnetic Properties of Nd-Doped CeO2 Nanoparticles Codoped with Transition Metal Elements (Cu, Zn, Cr). Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, v. 31, 2603-2615, 2018.
- BI, F., ZHANG, X., CHEN, J., YANG, Y., WANG, Y. Excellent catalytic activity and water resistance of UiO-66-supported highly dispersed Pd nanoparticles for toluene catalytic oxidation. Applied Catalysis B: Environmental, v. 269, p. 118767, 2020. Disponível em: <u>https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118767</u>
- BOUREMMAD, F., BENABBAS, A. BOUNAR, N., RIDA, K. Structural analysis and ionic conductivity at room temperature of a Ce-doped la0.9mno3–δ perovskite prepared by the pechini route. Functional Materials Letters, v. 2, No. 1, p. 33-36, 2009.
- BRACHT, F. Acetonitrila. Revista Virtual de Quimica, volume 3, 2011, pag 51- 52. doi 10.5935/1984-6835.20110006.
- BRANCO, J.B., FERREIRA, A. C., VIEIRA, F., MARTINHO, J. F. Cerium-Based Bimetallic Oxides as Catalysts for the Methanation of CO2: Influence of the Preparation Method. Energy Fuels, v. 35, p. 6725–6737, 2021.
- BRITO, S. Síntese, Caracterização e Modificação superficial de nano partículas de Titanato de Bário produzidas pelo método Pechini. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais)-Departamento de Engenharia de Metalúrgica e Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- BUI, H. T., WEONB, S., WON BAE, J., KIM, E-J., KIM, B., AHN, Y-Y., KIM, K., LEE, H., KIM, W. Oxygen vacancy engineering of cerium oxide for the selective photocatalytic oxidation of aromatic pollutants. Journal of Hazardous Materials, v. 404, p. 123976, 2021.
- CÂMARA, M.S.C. Síntese e caracterização a nível nanométrico da fase Li2(M)Ti3O8, M = Zn, Co e Ni pelo método Pechini. Tese (Doutorado em Ciências Físico-Químicas) – Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos, 2004.
- CARVALHO, F. L. S., ASENCIOS, Y. J., BELLIDO, J. D. A., ASSAF, E. M. Bio-ethanol steam reforming for hydrogen production over Co3O4/CeO2 catalysts synthesized by one-step polymerization method. Fuel Processing Technology,v. 142, p. 182-191, 2016.

- CALVACHE-MUÑOZ, J., PRADO, F. A., RODRÍGUEZ-PÁEZ, J. E. Cerium oxide nanoparticles: Synthesis, characterization and tentative mechanism of particle formation. Colloids and Surfaces A, v. 529, p.146-159, 2017.
- CHEN, W.-F., MOFARAH, S. S., HANAOR, D. A. H., KOSHY, P., CHEN, H.-K., JIANG, Y., SORRELL, C. C. Enhancement of Ce/Cr Codopant Solubility and Chemical Homogeneity in TiO2 Nanoparticles through Sol–Gel versus Pechini Syntheses. Inorganic Chemistry, v. 57, p. 7279–7289, 2018.
- CHEN, X., CHEN, X., YU, E.Q., CAI, S.C., JIA, H.P., CHEN, J., LIANG, P. In situ pyrolysis of Ce-MOF to prepare CeO2 catalyst with obviously improved catalytic performance for toluene combustion. Chemical Engineering Journal, v. 344, p. 469-479, 2018.
- CHIANG, Y.C., CHIANG, P-C., HUANGET, C-P. Effects of pore structure and temperature on VOC adsorption on activated carbon. Carbon, v. 39, p. 523–534, 2001.
- COLMAN LERNER, J.E., SANCHEZ, E.Y., SAMBETH, J.E., PORTA, A.A. Characterization and health risk assessment of VOCs in occupational environments in Buenos Aires, Argentina. Atmospheric Environment, v. 55, p. 440–447, 2012.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução nº 23,
- de 12 de dezembro de 1996 Publicada no DOU nº 13. Disponível em:http://www.mma.gov.br/port/conama/legislacao/CONAMA\_RES\_CONS
- \_1996\_023.pdf. Acesso em: 11/2020.
- DAI, Q., ZHANG, Z., YAN, J., WU, J., JOHNSON, G., SUN, W., WANG. X., ZHANG, S., ZHAN, W. Phosphate-Functionalized CeO2 Nanosheets for Efficient Catalytic Oxidation of Dichloromethane. Environmental Science & Technology, v. 52, p. 13430–13437, 2018.
- DANKS, A. E., HALL, S. R., SCHNEPP, Z. The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis. Materials Horizons, v. 3, p. 91-112, 2016.
- DAROUGHEGIA, R., MESHKANI, F., REZAEI, M. Enhanced low-temperature activity of CO2 methanation over ceria-promoted Ni-Al2O3 nanocatalyst. Chemical Engineering Science, v.230, p. 116194, 2020.
- DIMITAR, P.; BOGDAN, A.; VASIL, L. Sol-gel synthesis, surface and magnetic proprieties of nanocrystalline SmAlO3. Journal of Rare Earths, v. 28, p. 602-605, 2010.
- DREIFUS, D.V. Propriedades microestruturais e magnéticas de policristais de V2O5, CoV2O6 e Co3O4 sintetizadas por método Pechini. Tese (Doutorado em Física) Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos, 2016.
- DU, C., CHENA, H., ZHAOA, X., ZONGA, H., ZHOU, X. Promotional effect of Ce and Fe addition on Cu-based extruded catalyst for catalytic elimination of co-fed acrylonitrile and HCN. Calysis Communication, v. 123, p. 27-31, 2019. <u>https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.01.013</u>.
- DURAN, P., CAPEL, F., TARTAJ, J. Formation, sintering and thermal expansion behaviour of Sr- and Mg-doped LaCrO3 as SOFC interconnector prepared by the ethylene glycol polymerized complex solution synthesis method. Journal Materials Res, v. 24, n.9, pp. 2619-2629, 2004.

- FARHIKHTEH, S.; MAGHSOUDIPOUR, A.; RAISSI, B.; MOZAFFARI, B. Synthesis of high specific surface area YSZ (ZrO2–8%Y2O3) nanocrystalline powder by modified polymerized complex method. Journal of Sol-Gel Science and Technology. v.49, p.60-65, 2009.
- FARHIKHTEH, S., MAGHSOUDIPOUR, A., RAISSI, B. Synthesis of nanocrystalline YSZ (ZrO2–8Y2O3) powder by polymerized complex method. Journal of Alloys and Compounds, v. 491, p. 402-405, 2010.
- FERREIRA, D. C. Síntese e caracterização de nanopartículas de CeO2-x e avaliação de sua atividade catalítica. Universidade Federal de Minas Gerais, Programa de Pós-graduação em Física, dissertação de mestrado, 2013.
- FEY, G. T.-K., CHEN, J.-G., WANG, Z.-F., YANG, H.-Z., KUMAR, T. P. Saturated linear dicarboxylic acids as chelating agents for the sol–gel synthesis of LiNi0.8Co0.2O2 Materials Chemistry and Physics, v. 87, p. 246–255, 2004.
- FIGUEREDO, M. J. M., ANDANA, T., BENSAID, S., FINO, D., RUSSO, N., PIUMETTI, M. Cerium–Copper–Manganese Oxides Synthesized via Solution Combustion Synthesis (SCS) for Total Oxidation of VOCs. Catalysis Letters, v.150, p.1821–1840, 2020.
- GAKI, A., ANAGNOSTAKI, O., KIOUPIS, D., PERRAKI, T., GAKIS, D., KAKALI, G. Optimization of LaMO3 (M: Mn, Co, Fe) synthesis through the polymeric precursor route. Journal of Alloys and Compounds, v. 451, p. 305-308, 2008.
- GAO, G. Nanostructures and nanomaterials: synthesis, proprieties & applications, 1ed, Imperial College Press: Londres, 2004.
- GAO, P., KANG, Z., FU, W., WANG, W., BAI, X. Electrically driven redox process in cerium oxides. Journal of the American Chemical Society, v. 132, p. 4197–4201, 2010.
- GETSOVA, M., TODOROVSKY, D., ENCHEV, V., WAWER, I. Cerium(III=IV) and Cerium(IV)–Titanium(IV) Citric Complexes Prepared in Ethylene Glycol Medium. Monatshefte fu<sup>°</sup>r Chemie, v. 138, p. 389–401, 2007.
- GHIASI, E.; MALEKZADEH, A.; GHIASI, M. Moderate concentration of citric acid for the formation of LaMnO3 and LaCoO3 nano-perovskites. Journal of Rare Earths, v. 31, p. 997-102, 2013.
- GLUHOI, A.C., BOGDANCHIKOVA, N., NIEUWENHUYS, B.E. The effect of different types of additives on the catalytic activity of Au/Al2O3 in propene total oxidation: transition metal oxides and ceria. Journal of Catalysis, v. 229, p. 154–162, 2005.
- GÓRECKA, S., PACULTOVÁ, K., GÓRECKI, K., SMÝKALOVÁ, A., PAMIN, K., OBALOVÁ, L. Cu-Mg-Fe-O-(Ce) Complex Oxides as Catalysts of Selective Catalytic Oxidation of Ammonia to Dinitrogen (NH3-SCO). Catalysts. v.10, 2020.
- GUO, X., ZHOU, R. A new insight into morphology effect of ceria on CuO/CeO2 catalysts for CO selective oxidation in hydrogen-rich gas. Catalysis Science & Technology. v. 6, 2016.
- GUO, Y., SUN, Y., YANG, D.-P., DAI, J., LIU, Z., CHEN, Y., HUANG, J., LI, Q. Biogenic Pt/CaCO3 nanocomposite as robust catalyst towards benzene oxidation. ACS Applied Materials & Interfaces. v.12, p. 2469–2480, 2020.
- GUO, Y., WEN, M., LI, G., AN, T. Recent advances in VOC elimination by catalytic oxidation technology onto various nanoparticles catalysts: a critical review. Applied Catalysis B: Environmental, v. 281, p.119447, 2021

- HAJIZADEH-OGHAZ, M., RAZAVI, R. S., GHASEMI, A. The Effect of Solution pH Value on the Morphology of Ceria–Yttria Co Stabilized Zirconia Particles Prepared Using the Polymerizable Complex Method. Journal of Cluster Science. v.27, p.469-483, 2016.
- HAJIZADEH-OGHAZ, M.; RAZAVI, R. S.; KHAJELAKZAY, M. Optimizing sol-gel synthesis of magnesia-stabilized zirconia (MSZ) nanoparticles using Taguchi robust design for thermal barrier coatings (TBCs) applications. Journal of Sol-Gel Science and Technology, v. 73, n. 1, p. 227-241, 2015.
- HASSANZADEH-TABRIZI, S. A. Synthesis and luminescence properties of YAG:Ce nanopowder prepared by the Pechini method. Advanced Powder Technology, v. 23, p. 324-327, 2012.
- HE, C., XU, B.T., SHI, J.W., QIAO, N.L., HAO, Z.P., ZHAO, J.L. Catalytic destruction of chlorobenzene over mesoporous ACeOx (A = Co, Cu, Fe, Mn, or Zr) composites prepared by inorganic metal precursor spontaneous precipitation. Fuel Processing Technology, v. 130, p. 179–187, 2015.
- HE, C., CHENG, J., ZHANG, X., DOUTHWAITE, M., HAO, Z. Recent advances in the catalytic oxidation of volatile organic compounds: a review based on pollutant sorts and sources. Chemical Reviews, v. 19, p. 4471–4568, 2019.
- HERNÁNDEZ, M.T., GONZÁLEZ, M. Synthesis of resins as alpha-alumina precursors by the Pechini method using microwave and infrared heating. Journal of the European Ceramic Society, v. 22, p. 2861–2868, 2002.
- HONG-BIN, T., CONG-SHENG, G. Preparation of long alumina fibers by sol-gel method using malic acid. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, v. 21, p. 1563-1567, 2010.
- HU, Z., METIU, H. Effect of Dopants on the Energy of OxygenVacancy Formation at the Surface of Ceria: Local or Global? J. Phys. Chem. C., v.115, p. 17898–17909, 2011.
- HUANG, C., YUB, Y., TANGA, X., LIUA, Z., ZHANGA, J., YEA, C., YEA, Y., ZHANG, R. Hydrogen generation by ammonia decomposition over Co/CeO2 catalyst: Influence of support morphologies. Applied Surface Science, v. 532, p. 147335, 2020.
- HUANG, H., XU, Y., FENG, Q., LEUNG, D.Y.C. Low temperature catalytic oxidation of volatile organic compounds: a review. Catalysis Science & Technology, v. 5, p. 2649-2669, 2015.
- HUANG, Q., ZUO, S., ZHOU, R. Catalytic performance of pillared interlayered clays (PILCs) supported CrCe catalysts for deep oxidation of nitrogen-containing VOCs. Applied Catalysis B: Environmental, v. 95, p.327-334, 2010.
- HUANG, W., GAO, Y. Morphology-dependent surface chemistry and catalysis of CeO2 nanocrystals. Catalysis Science & Technology, v. 4, p. 3772-3784, 2014.
- JAOUDE, M. A., POLYCHRONOPOULOU, K., HINDER, S.J., KATSIOTIS, M.S., BAKER, M.A., GREISH, Y.E., ALHASSAN, S.M. Synthesis and properties of 1D Sm-doped CeO2 composite nanofibers fabricated using a coupled electrospinning and sol–gel methodology. Ceramics International, 2016.
- JEONG, S.Y., YOON, J.W., KIM, T.H., JEONG, H.M., LEE, C.S., KANG, Y.C., LEE, J.H. Ultraselective detection of sub-ppm-level benzene using Pd-SnO2 yolk-shell micro-reactors with a catalytic Co3O4 overlayer for monitoring air quality. Journal of Materials Chemistry A, v. 5, p. 1446–1454, 2017.

- JIANG, Z., ZHANG, Z., SHANGGUAN, W. Low-temperature catalysis for VOCs removal in technology and application: A state-of-the-art review. Catalysis Today, v. 264, 270-278, 2016.
- JIE, S., LIN, X., CHAO. Z., LIU, Z. Effective ternary copper-cerium-cobalt catalyst synthesized via a modified Pechini method for selective oxidation of ethylbenzene. Materials Chemistry and Physics, v. 214, p. 239-246, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00019-2
- JOMJAREE, T., SINTUYA, P., SRIFA, A., KOO-AMORNPATTANA, W., KIATPHUENGPORN, S., ASSABUMRUNGRAT, S., SUDOH, M., WATANABE, R., FUKUHARA, C., RATCHAHA, S. Catalytic performance of Ni catalysts supported on CeO2 with different morphologies for low-temperature CO2 methanation. Catalysis Today.
- JOUINI, H., MEJRI, I., PETITTO, C., MARTINEZ-ORTIGOSA, J., VIDAL-MOYA, A., MHAMDI, M., BLASCO, T., DELAHAY, G. Characterization and NH3-SCR reactivity of Cu-Fe-ZSM-5 catalysts prepared by solid state ion exchange: The metal exchange order effect. Microporous and Mesoporous Materials, v. 260, n. May 2017, p. 217–226, 2018.
- KAKIHANA, M. Invited review "sol-gel" preparation of high temperature superconducting oxides. Journal of Sol-Gel Science and Technology, v. 6, p. 7–55, 1996.
- KAMAL, M. S., RAZZAK, S. A., HOSSAIN, M. M., Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) – A review. Atmospheric Environment, v. 140, p. 117-134, 2016. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.05.031
- KANG, J., GWON, Y. R., CHO, S. K. Photoelectrochemical water oxidation on PbCrO4 thin film photoanode fabricated via Pechini method: Various solution-processes for PbCrO4 film synthesis. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 878, 114601, 2020.
- KARAKAS, G., SEVINC, A. Catalytic oxidation of nitrogen containing compounds for nitrogen determination. Catalysis Today, v. 323, p. 159-165, 2019. <u>https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.04.058</u>.
- KOH, M.K., WONG, Y.J., MOHAMED, A.R. Effect of synthesis method on the ultimate properties of copper-based catalysts supported on KIT-6 for direct CO2 hydrogenation to metanol. Materials Today Chemistry, v.21, 2021.
- KOHLI, N.; ANAND, K.; SINGH, R.C. Effect of reaction temperature on crystallite size and sensing response of chromium oxide nanoparticles. Materials Research Bulletin, v. 47, p. 2072-2076, 2012.
- KONSOLAKIS, M. The role of Copper-Ceria interactions in catalysis science: Recent theoretical and experimental advances. Applied Catalysis B: Environmental, v.198, p. 49–66, 2016.
- KRÖCHER, O., ELSENER, M., CASAPU, M. Screening of doped MnOx–CeO2 catalysts for low-temperature NO-SCR. Applied Catalysis B: Environmental, v. 247, p. 413-419, 2009.
- LABERTY-ROBERT, C.; ANSART, F.; CASTILLO, S.; RICHARD, G. Synthesis of YSZ powders by the sol-gel method: surfactant effects on the morphology. Solid State Sciences.v.4, p.1053-1059, 2002.

- LEITE, J. G. Aplicação das técnicas de espectroscopia FTIR e de Micro Espectroscopia Confocal Raman à preservação do património. Dissertação Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade do Porto, 2008.
- LESSING, P.A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. American Ceramic Society Bulletin, v. 68, p. 1002-1007, 1989.
- LI, W. B., WANG, J. X., GONG, H. Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts. Catalysis Today v.148, p. 81–87, 2009.
- LI, Y., XUE, L., FAN, L., YAN, Y. The effect of citric acid to metal nitrates molar ratio on sol–gel combustion synthesis of nanocrystalline LaMnO3 powders. Journal of Alloys and Compounds, v. 478, p. 493–497, 2009.
- LIMA, L. C. Espinélios do Sistema Mg2TiO4-Mg2SnO4 obtidos pelo método Pechinimodificado: propriedades fotocalíticas e antiadesão microbiana. Dissertação Mestrado em Química - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016.
- LIN, L.-Y., WANG, C.Y., BAI, H. A comparative investigation on the low-temperature catalytic oxidation of acetone over porous aluminosilicate-supported cerium oxides. Chemical Engineering Journal, v. 264, p. 835-844, 2015.
- LIOTTA, L.F. Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals. Applied Catalysis B: Environmental, v. 100, p. 403-412, 2010.
- LIU, H., LI, Y., YANG, Y., MAO, M., ZENG, M., LAN, L., YUN, L., ZHAO, X. Highly efficient UV-Vis-infrared catalytic purification of benzene on CeMnxOy/TiO2 nanocomposite, caused by its high thermocatalytic activity and strong absorption in the full solar spectrum region. Journal of Materials Chemistry Av. 4, p. 9890–9899, 2016.
- LIU, N., SHI, D., ZHANG, R., LI, Y., & CHEN, B. Highly selective catalytic combustion of acrylonitrile towards nitrogen over Cu-modified zeolites. Revista Catalysis Today, v. 332, p. 201-213, 2018.
- LIU, N.; YUAN, X.; ZHANG, R.; LI, Y.; CHEN, B. Mechanistic Insight Into Selective Catalytic Combustion Of HCN Over Cu-BEA: Influence Of Different Active Center Structures. Physical Chemistry, v. 19, n. 35, 2017.
- LIU, P., NIU, R., LI, W., WANG, S., LI, J. Morphology Effect of Ceria on the Ammonia Synthesis Activity of Ru/ CeO2 Catalysts. Catalysis Letters, v. 149, p. 1007-1016, 2019.
- LIU, T., XU, Y., ZHAO, J. Low-Temperature Synthesis of BiFeO3 via PVA Sol–Gel Route. J. Journal of the American Ceramic Society, v. 93, p. 3637–3641, 2010.
- LÓPEZ, J.M., GILBANK, A.L., GARCÍA, T., SOLSONA, B., AGOURAM, S., TORRENTE-MURCIANO, L. The prevalence of surface oxygen vacancies over the mobility of bulk oxygen in nanostructured ceria for the total toluene oxidation. Applied Catalysis B: Environmental, v. 174–175, p. 403–412, 2015.
- LOGHMAN-ESTARKI, M. R., EDRIS, H., RAZAVI, R. S. Large scale synthesis of nontransformable tetragonal Sc2O3, Y2O3 doped ZrO2 nanopowders via the citric acid based gel method to obtain plasma sprayed coating. Ceramics International, v. 39, p. 7817-7829, 2013.
- LUO, M.-F., SONG, Y.-P. LU, J.-Q., WANG, X.-Y., PU, Z.-Y. Identification of CuO Species in High Surface Area CuO-CeO2 Catalysts and Their Catalytic Activities for CO Oxidation. Journal of Physical Chemistry A. v.111, p. 12686-12692, 2007.

- LUO, Y.M., CHEN, R., PENG, W., TANG, G.B., GAO, X.Y. Inverse CeO2-Fe2O3 catalyst for superior low-temperature CO conversion efficiency, Applied Surface Science, v. 416, p. 911-917, 2017.
- MA, Y., LIU, J., CHU, M., YUE, J., CUI, Y., XU, G. Enhanced Low-Temperature Activity of CO2 Methanation Over Ni/CeO2 Catalyst. Catalysis Letters, v. 152, p. 872–882, 2022.
- MAIA, T. A. Desenvolvimento de catalisadores de Ni/CeO2-ZrO2 com adição de promotores para produção de hidrogênio e/ou gás de síntese a partir da reação de reforma a vapor de álcoois. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
- MARCOS, P.J.B., GOUVÊA, D. Efeito da segregação e solubilização do MgO na morfologia de pós de ZrO2 durante a síntese pelo método Pechini. Cerâmica, v. 50, p. 38-42, 2004.
- MARTINEZ, J. M. G., MENESES, R. A. M., SILVA, C. R. M. Synthesis of Gadolinium Doped Ceria Ceramic Powder by Polymeric Precursor Method (Pechini). Materials Science Forum, v. 798-799, p. 182-188, 2014.
- MATA, G. C. Catalisadores de Ni/ZrO2-Y2O3 sintetizados pelo método de polimerização em uma etapa: efeito do precursor polimérico. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São João del Rei, 2019.
- MCCONVEY, I. F., WOODS, D., LEWIS, M., GAN, Q., & NANCARROW, P. The Importance of Acetonitrile in the Pharmaceutical Industry and Opportunities for its Recovery from Waste. Organic Process Research & Development, v.16(4), p. 612–624, 2012. doi:10.1021/op2003503.
- MERCK. Ácido cítrico. Disponível em: https://www.merckmillipore.com/BR/pt/product/Citric-acid,MDA\_CHEM-818707 Acesso em: 01/2021.
- MERSIAN, H., ALIZADEH, M., HADI, N. Synthesis of zirconium doped copper oxide (CuO) nanoparticles by the Pechini route and investigation of their structural and antibacterial properties. Ceramics International, v. 44, p. 20399-20408, 2018.
- METCALFE, E., BOOTH, D., MCANDREW, H., WOOLLEY, W.D. The Pyrolysis of Organic Nitriles. Fire and Materials, v. 7, p. 185–192, 1983.
- MIAO, L., WANG, J., ZHANG, P. Review on manganese dioxide for catalytic oxidation of airborne formaldehyde. Applied Surface Science, V. 466, p. 441–453, 2019.
- MIHET, M., DAN, M., BARBU-TUDORAN, L., LAZAR, M. D. CO2 Methanation Using Multimodal Ni/SiO2 Catalysts: Effect of Support Modification by MgO, CeO2, and La2O3. Catalysts, v.11, 1-17, 2021.
- MOHASSEL, R.; SOBHANI, A.; SALAVATI-NIASARI, M.; GOUDARZI, M. Pechini synthesisand characteristics of Gd2CoMnO6 nanostructures and its structural, optical and photocatalytic proprieties. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 204, p. 232-240, 2018.
- MONTEIRO, F.C.; CUBAS, P.J.; KOSERA, V.S.; MONTEIRO, F.H.L.; FUJIWARA, S.T. Photocatalytic activity of BiFeO3 in pellet form synthetized using solid state reaction and modified Pechini method. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 367, p. 390-396, 2018.
- MONTINI, T., MELCHIONNA, M., MONAI, M., FORNASIERO, P. Fundamentals and Catalytic Applications of CeO2-Based Materials. Chemical Reviews, v.116, p. 5987–604, 2016.

- MORASSAEI, M. S., ZINATLOO-AJABSHIR, S., SALAVATI-NIASARIA, M. Nd2Sn2O7 nanostructures: New facile Pechini preparation, characterization, and investigation of their photocatalytic degradation of methyl orange dye. Journal of Cleaner Production, v. 198, p. 11-18, 2018.
- MOTTA, M., DEIMLING, C.V., SAEKI, M.J., LISBOA-FILHO, P.N. Chelating agent effects in the synthesis of mesoscopic-size superconducting particles. Journal of Sol-Gel Science and Technology, v. 46, p. 201-207, 2008.
- MULLINS, D. R. The surface chemistry of cerium oxide. Surface Science Reports, v. 70, p. 42-85, 2014.
- NASSAR, M.Y., ALI, A. A., AMIN, A.S. A facile Pechini sol-gel synthesis of TiO2/Zn2TiO2/ZnO/C nanocomposite: an efficient catalyst for the photocatalytic degradation of Orange G textile dye. RSC Advances, v. 7, p. 3041, 2017.
- NATIVIDADE, F. P. Influência do pH na síntese via polimerização em uma etapa de catalisadores de níquel suportados em YSZ aplicados na reação de reforma seca do metano. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São João del Rei, 2017.
- NEVANPERÄ, T. K., OJALA, S., LAITINEN, T., PITKÄAHO, S., SAUKKO, S., KEISKI, R. L. Catalytic Oxidation of Dimethyl Disulfide over Bimetallic Cu–Au and Pt–Au Catalysts Supported on γ-Al2O3, CeO2, and CeO2–Al2O3. Catalysts, v. 9, p. 603, 2019.
- NING, J., ZHANG, J., LIU, X., PAN, Y., HUANG, L. Synthesis of ultrafine YAG:Tb phosphor by nitrate–citrate sol–gel combustion process. Materials Research Bulletin, v. 38, p. 1249–1256, 2003.
- OSMAN, N., SAMAT, A. A., MAT, A. N. C., MALEK, N. I. A., ANDAS, J. Chelating agent size effect on thermal decomposition, phase formation and morphology characteristics of Y3+ doped Ba(Ce,Zr)O3 ceramics powder prepared by a sol-gel process. Ceramics International, v. 48, p. 2289-2297, 2022.
- OTGONBAYAR, Z., OH, W.-C. New Modeling of AgFeNi2S4-Graphene-TiO2 Ternary Nanocomposite Synthesized Via the Pechini Method for the Enhanced Electrophotocatalytic Reduction of CO2. Research Square, 2020. DOI: https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-612368/v1
- ÖZKAN, E., COP, P., BENFER, F., HOFMANN, A., VOTSMEIER, M., GUERRA, J. M., GIAR, M., HEILIGER, C., OVER, H., SMARSLY, B. M. Rational Synthesis Concept for Cerium Oxide Nanoparticles: On the Impact of Particle Size on the Oxygen Storage Capacity. Journal of Physical Chemistry, v. 124, p. 8736–8748, 2020.
- PATRA, H., ROUT, S.K., PRATIHAR, S.K., BHATTACHARYA, S. Effect of process parameters on combined EDTA–citrate synthesis of Ba0.5Sr0.5Co0.8Fe0.2O3 δ perovskite. Powder Technology, v. 209, p. 98-104, 2011.
- PETROV, D.; ANGELOV, B.; LOVCHINOV, V. Sol-gel synthesis, surface and magnetic proprieties of nanocrystalline SmAlO3. Journal of Rare Earths, v.28, p. 602-605, 2010.
- PHAM, T.-T., KANG, S. G., SHIN, E. W. Optical and structural properties of Mo-doped NiTiO3 materials synthesized via modified Pechini methods. Applied Surface Science, v. 411, p.18-26, 2017.
- PIUMETTI, M., BENSAID, S., ANDANA, T. Cerium-copper oxides prepared by solution combustion synthesis for total oxidation reactions: From powder catalysts to structured reactors. Applied Catalysis B: Environmental, v. 205, p.455–468, 2017.

- RANGEL, J. H. G., SANTOS, H. C. C., OLIVEIRA, M. M., LONGO, E. sintese e caracterização estrutural de SnO2 dopado com ni. HOLOS, v. 4, p. 27, 2011.
- RASKO, J., KISS, J. Adsorption and surface reactions of acetaldehyde on TiO2, CeO2 and Al2O3. Applied Catalysis A: General, v. 303, 2006, p. 56–61, 2005.
- RASKO, J., KISS, J. Adsorption and surface reactions of acetonitrile on Al2O3-supported noble metal catalysts. Applied Catalysis A: General, v. 298, 2006, p.115-126, 2006.
- RAZPOTNIK, T., MACEK, J. Synthesis of nickel oxide/zirconia powders via a modified Pechini method. Journal of the European Ceramic Society, v. 27, p. 1405–1410, 2007.
- REIS, C.G.M., ALMEIDA, K.A., SILVA, T.F., ASSAF, J.M. CO preferential oxidation reaction aspects in a nanocrystalline CuO/CeO2 catalyst. Catalysis Today, v. 344, p. 124-128, 2020.
- REIS, D. C. N. S. P. Importancia do estudo da área superficial específica e porosidade do estereato de magnésio para o setor farmacêutico. Programa de Pós-graduação em Tecnologias Industriais Farmacêuticas, Fundação Oswaldo Cruz Fiocruz, 2013.
- REZAEI, M., ALAVI, S. M., SAHEBDELFAR, S., YAN, Z.-F. Synthesis of ceria doped nanozirconia powder by a polymerized complex method. J Porous Mater, v.16, p. 497– 505, 2009.
- RODRÍGUEZ, F.A.; RIVERO, E.P.; GONZÁLEZ, I. Adapted Pechini method to prepare DSA electrodes of RuO2-ZrO2 doped with Sb2O5 over titanium plates. Methods X, 2018.
- ROSÁRIO, A. V. Investigação da formação da fase de óxido e estudo da influência da microestrutura e morfologia nas propriedades eletrônicas de filmes finos de Nb5O5. Dissertação de Doutorado - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.
- ROSSET, M. Síntese, caracterização e atividade de catalisadores tipo hidróxidos duplos lamelares. Dissertação de mestrado Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2017.
- RUDISILL, S. G., HEIN, N. M., TERZIC, D., STEIN, A. Controlling Microstructural Evolution in Pechini Gels through the Interplay between Precursor Complexation, Step-Growth Polymerization, and Template Confinement. Chemistry of Materials, v. 25, p. 745-753, 2013.
- RUDISILL, S. G., SHAKER, S., TERZIC, D., LE MAIRE, R., SU, B.-L., STEIN, A. Generalized Approach to the Microstructure Direction in Metal Oxide Ceramics via Polymerization-Induced Phase Separation. Inorganic Chemistry, v. 54, p. 993-1002, 2015.
- SANTOS, F.C. Estudo da influência das condições de síntese nas propriedades de híbridos orgânico-inorgânicos puros e modificados por Ce(IV). *Tese de doutorado* Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2018.
- SANTOS, R. C. R. D. catalisadores bimetálicos de óxidos de mo Cu (Ni ou Co) suportado em alumina para conversão do glicerol a. *Tese de doutorado* - Programa de Pós-graduação em Química, da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.
- SCHMAL, M. Catálise heterogênea. Synergia, 8ª ed., 2006.

- SCIRÈ, S., RICCOBENE, P. M., CRISAFULLI, C. Ceria supported group IB metal catalysts for the combustion of volatile organic compounds and the preferential oxidation of CO. Applied Catalysis B: Environmental, v. 101, p. 109–117, 2010.
- SEDMAK, G., HOCEVAR, S., LEVEC, J. J. Kinetics of selective CO oxidation in excess of H2 over the nanostructured Cu0,1Ce0.9O2-y catalyst. Journal of Catalysis, v. 213, p.135-150, 2003.
- SHAN, W.J., FENG, Z.C., LI, Z.L., ZHANG, J., SHEN, W.J., LI, C. Oxidative steam reforming of methanol on Ce0.9Cu0.1OY catalysts prepared by deposition–precipitation, coprecipitation, and complexation–combustion methods. Journal of Catalysis, p. 228, v. 206-217, 2004.
- SHANG, H., ZHANG, X., XU, J., HAN, Y. Effects of preparation methods on the activity of CuO/CeO2 catalysts for CO oxidation. Frontiers of Chemical Science and Engineering, v. 11, p. 603–612, 2017.
- SHEEN, S.; CHEN, D.; HUANG, Y.; WU, M. Effect of solution pH on the synthesis of the YBa2Cu4O8 superconductor via an EDTA solution process. Journal of materials science. v.32, p.6681-6685, 1997
- SHUANG, L., XIAODONG, W., DUAN, W., RUI, R. Ceria-based catalysts for soot oxidation: a review. Journal Of Rare Earths, v. 33, p. 567, 2014.
- SILVA, C. K. S., BASTON, E. P., MELGAR, L. Z., BELLIDO, J. D. A. Ni/Al2O3-La2O3 catalysts synthesized by a one-step polymerization method applied to the dry reforming of methane: effect of precursor structures of nickel, perovskite and spinel. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, v.128, p.251-269, 2019.
- SILVA, P. H., OLIVEIRA, H. S., BATISTA, M. S. Redox efects in Cu, Co or Fe in oxides nanocrystals with high catalytic activity for the acetonitrile combustion. SN Applied Sciences, v. 2, p. 649, 2020.
- SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. Pure and Applied Chemistry, v. 57, p. 603-619, 1985.
- SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. J., CROUCH, S. R. Fundamentos de Química Analítica. 9ª edição, São Paulo: Thomson, 1026p, 2015.
- SOLSONA, B., SANCHIS, R., DEJOZ, A. M., GARCÍA, T., RUIZ-RODRÍGUEZ, L., NIETO, J. M. L., CECILIA, J. A., RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E. Total Oxidation of Propane Using CeO2 and CuO-CeO2 Catalysts Prepared Using Templates of Different Nature. Catalysts, v. 7, p. 96, 2017.
- SPADARO, L., PALELLA, A., ARENA, F. Copper-Iron-Zinc-Cerium oxide compositions as most suitable catalytic materials for the synthesis of green fuels via CO2 hydrogenation. Catalysis Today, v. 370, p. 230-239, 2021.
- SU, Z., YANG, W., WANG, C., XIONG, S., CAO, X., PENG, Y., SI, W., WENG, Y., XUE, M., LI, J. Roles of Oxygen Vacancies in the Bulk and Surface of CeO2 for Toluene Catalytic CombustionEnviron. Environmental Science & Technology, v.54, p. 12684–12692, 2020.
- SUN, W., HUANG, Y., LI, X., HUANG, Z., XU, H., SHEN, W. Catalytic Combustion of Toluene over Highly Dispersed Cu-CeOx Derived from Cu-Ce-MOF by EDTA Grafting Method. Catalysts, v.11, p. 519, 2021.

- TANG, R., ULLAH, N., HUI, Y., LI, X., LI, Z. Enhanced CO2 methanation activity over Ni/CeO2 catalyst by one-pot method. Molecular Catalysis, v. 508, p. 111602, 2021.
- TANG, W., LIU, G., LI, D., LIU, H., WU, X., HAN, N., CHEN, Y. Design and synthesis of porous non-noble metal oxides for catalytic removal of VOCs. Science China Chemistry, v. 58 p. 1359–1366, 2015.
- TAO, X., CHEN, X., XIA, Y., HUANG, H., GAN, Y., WU, R., CHEN, F., ZHANG, W. Highly mesoporous carbon foams synthesized by a facile, cost-effective and template-free Pechini method for advanced lithium–sulfur batteries. Journal of Materials Chemistry A, v. 1, p. 3295, 2013.
- TAKEGUCHI, T., FURUKAWA, S.-N., INOUE, M. Hydrogen Spillover from NiO to the Large Surface Area CeO2–ZrO2 Solid Solutions and Activity of the NiO/CeO2–ZrO2 Catalysts for Partial Oxidation of Methane. Journal of Catalysis v. 202, p. 14–24, 2001.
- TEIXEIRA, V. G., COUTINHO, F. M. B., GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. Química Nova, v. 24, p. 808-818, 2001.
- THANGARAJU, D., BABU, S. M., SAMUEL, P., DURAIRAJAN, HAYAKAWA, Y. Influence of pH and microwave calcination on the morphology of KGd(WO4)2 particles derived by Pechini Sol–Gel method. Journal of Sol-Gel Science and Technology, v. 58 p. 419-426, 2011.
- TOXNET U.S. National Library of Medicine. Acetonitrile. Disponível em: https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?dbs+hsdb:@term+@rn+75-05-8. Acesso em: 09/2020.
- TRIPODI, A., BAHADORI, E., CESPI, D., PASSARINI, F., CAVANI, F., TABANELLI, T., ROSSETTI, I. Acetonitrile from bioethanol ammoxidation: process design from the grass roots and life cycle analysis. ACS Sustainable. Chemistry. Engeneering, v. 6, p. 5441– 5451, 2018. • DOI: 10.1021/ acssuschemeng.8b00215
- TROVARELLI, A.; BOARO, M.; ROCCHINI, E.; DE LEITENBURG, C.; DOLCETTI, G. Some recent developments in the characterization of ceria-based catalysts. Journal of Alloys and Compounds, v.323–324, p.584-591, 2001.
- TROVARELLI, A., LLORCA, J. Ceria Catalysts at Nanoscale: How Do Crystal Shapes Shape Catalysis? ACS Catalysis, v. 7, p. 4716-4735, 2017.
- TURHAN, K.N.; SAHBAZ, F.; GÜNER, A. A spectrophotometric study of hydrogen bonding in methylcellulose based edible films plasticized by polyethylene glycol. Journal of Food Science, v. 66, p. 59-62, 2001.
- VARGAS-BECERRIL, N., TÉLLEZ-JURADO, L., REYES-GASGA, J., ALVAREZ-PEREZ, M. A., RODRÍGUEZ-LORENZO, L. M. Synthesis of nanosized carbonated apatite by a modified Pechini method: hydroxyapatite nucleation from a polymeric matrix. Journal of Sol-Gel Science and Technology.v.72, p.571-580, 2014.
- VARGAS, M. A., RIVERA-MUNOZ, E. M., DIOSA, J. E., MOSQUERA, E. E., RODRÍGUEZ-PAEZ, J. E. Nanoparticles of ZnO and Mg-doped ZnO: Synthesis, characterization and efficient removal of methyl orange (MO) from aqueous solution. Ceramics International, v. 47, p. 15668–15681, 2021.
- VATS, R., AHLAWAT, R. Impact of Annealing Time on Structural Evolution of Pure and Dy3p-Doped CeO2 Nanopowder, Rietveld Re<sup>-</sup>nement and Optical Behavior. International Journal of Nanoscience, v. 20, p. 2150033-1 a 2150033-15, 2021.

- VIVIER, L., DUPREZ, D. Ceria-Based Solid Catalysts for Organic Chemistry. ChemSusChem, v. 3, p. 654 – 678, 2010.
- WAHID, S., TATARCHUK, B. J. Catalytic Material with Enhanced Contacting Efficiency for Volatile Organic Compound Removal at Ultrashort Contact Time. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 52 (44), p. 15494-15503, 2013.
- WAN, Y. P., ZHAO, W. R., TANG, Y., LI, L., WANG, H. J., CUI, Y. L., GU, J. L., LI, Y. S., SHI, J. L. Ni-Mn bi-metal oxide catalysts for the low temperature SCR removal of NO with NH3. Applied Catalysis B: Environmental, v. 148–149, p. 114–122, 2014.
- WANG, J., YOSHIDA, A., WANG, P., YU, T., WANG, Z., HAO, X., ABUDULA, A., GUAN, G. Catalytic oxidation of volatile organic compound over cerium modified cobalt-based mixed oxide catalysts synthesized by electrodeposition method. Applied Catalysis B: Environmental, v. 271, 118941, 2020.
- WANG, Q., YEUNG, K. L., BAÑARES, M. A. Ceria and its related materials for VOC catalytic combustion: A review. Catalysis Today, v. 356, p. 141-154, 2020.
- WEI, Y., ZHANG, X., SONG, Z., LIU, W., GAO, C., LUO, J. Silicotungstic acid modified CeO2 catalyst with high stability for the catalytic combustion OF CHLOROBENZENE. CHEMOSPHERE, V. 263, P. 128129, 2021.
- WIKIPEDIA. Ácido málico. Disponível em: <u>https://pt.wikipedia.org/wiki/%C3%81cido\_m%C3%A1lico#/media/Ficheiro:%C3%84</u> <u>pfels%C3%A4ure3.svg</u> Acesso em: 01/2021.
- WIKIPEDIA. Ácido oxálico. Disponível em: <u>https://pt.wikipedia.org/wiki/%C3%81cido\_ox%C3%A1lico#/media/Ficheiro:Oxalic\_a</u> <u>cid.png</u> Acesso em: 01/2021.
- WINCK, L. B., FERREIRA, J. L. D. A., MARTINEZ, J. M. G., ARAUJO, J. A., RODRIGUES, A. C. M., SILVA, C. R. M. D. Synthesis, sintering and characterization of ceria-based solid electrolytes codoped with samaria and gadolinium using the Pechini method. Ceramics International, v. 43 p. 16408-16415, 2017.
- WU L., FANG, S., GE, L., HAN, C., QIU, P., XIN, Y. Facile synthesis of Ag@CeO2 coreshell plasmonic photocatalysts with enhanced visible-light photocatalytic performance. Journal of Hazardous Materials, v. 300. p. 93-103, 2015.
- WU, Y., WANG, X. Preparation and characterization of single-phase α-Fe2O3 nano-powders by Pechini sol–gel method. Materials Letters, v. 65, p. 2062-2065, 2011.
- WU, X.F., TANG, W.X., LIU, G., LI, S.D., LI, D.Y., LI, W.H., CHEN, Y.F. Preparation of hierarchical layer-stacking Mn-Ce composite oxide for catalytic total oxidation of VOCs. Journal of Rare Earths, v. 33, p. 62–69, 2015.
- XIAO, G., LI, S., LI, H., CHEN, L. Synthesis of Doped Ceria with Mesoporous Flowerlike Morphology and Its Catalytic Performance for CO Oxidation. Microporous Mesoporous Mater, v. 120, p. 426–431, 2009.
- XIE, R.F., FAN, G.L., YANG, L. LI, F. Hierarchical flower-like Co-Cu mixed metal oxide microspheres as highly efficient catalysts for selective oxidation of ethylbenzene. Chemical Engineering Journal, v. 288, p. 169 e 178, 2016.
- XIN-YI, F., JIA-XIU, G., XIN-RU, W., MING-YANG, X., YING-HAO, C., SHAN-DONG, Y. Enhancing performance of Co/CeO2 catalyst by Sr doping for catalytic combustion of toluene. Applied Surface Science, 2018.

- XIONG, Y., LI, L., ZHANG, L., CAO, Y., YU, S., TANG, C., DONG, L. Migration of copper species in CexCu1-xO2 catalyst driven by thermal treatment and the effect on CO oxidation. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 19, p. 21840, 2017.
- XU, Y.; YUAN, X.; LU, P.; HUANG, G. Effects of pH and citric acid contents on the synthesis of BaTi 4 O 9 via polymeric precursor. Materials Chemistry and Physics. v.96, p.427-432, 2006.
- YAO, X., XIONGA, Y., ZOUA, W., ZHANGA, L., WUA, S., DONGC, X., GAO, F., DENG, Y., TANGA, C., CHENC, Z., DONGA, L., CHENA, Y. Correlation between the physicochemical properties and catalytic performances of CexSn1–xO2 mixed oxides for NO reduction by CO. Applied Catalysis B: Environmental, v.144, p. 152-165, 2014.
- YANG, C., MIAO, G., PI, Y., XIA, Q., WU, J., LI, Z., XIAO, J. Abatement of various types of VOCs by adsorption/catalytic oxidation: a review. Chem. Eng. J. Chemical Engineering Journal, v. 370, p.1128–1153, 2019.
- YANG, L.; PAULSON, A.T. Mechanical and water vapor barrier proprieties of edible gellan films. Food Research International, v. 33, p. 563-570, 2000.
- YANG, Q., WANG, D., WANG, C., LI, X., LI, K., PENG, Y., LI, J. Facile surface improvement method for LaCoO3 for toluene oxidation. Catalysis Science & Technology, v. 8, p. 3166–3173, 2018. https://doi.org/10.1039/C8CY00765A.
- YEBIN, X., PEIXIANG, L., GUOHUA, H. CHUNLIAN, Z. Synthesis of La(Mg1/2Ti1/2)O3 via citric acid precursor. Materials Chemistry and Physics, v. 92, p. 220–224, 2005.
- YUE, Z., ZHOU, J., LI, L., ZHANG, H., GUI, Z. Synthesis of nanocrystalline NiCuZn ferrite powders by sol-gel auto-combustion method. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 208, p. 55–60, 2000.
- ZHANG, D., QIAN, Y., SHI, L., MAI, H., GAO, ZHANG, J., YU, W., CAO, W.
- Cu-doped CeO2 spheres: Synthesis, characterization, and catalytic activity. Catalysis Communications, v. 26, p. 164–168, 2012.
- ZHANG, L., GAO, H., CHANGA, X., ZHANG, L., WENA, X., WANGA, Y. An application of green surfactant synergistically metal supported cordierite catalyst in denitration of Selective Catalytic Oxidation. Journal of Cleaner Production, v. 249, p. 0959-6526, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119307
- ZHANG, R., LIU, N., LEI, Z., & CHEN, B. Selective Transformation of Various Nitrogen-Containing Exhaust Gases toward N2 over Zeolite Catalysts. Chemical Reviews, v.6, p. 3658-3721, 2016.
- ZHANG, R., SHI, D., LIU, N., CAO, Y., & CHEN, B. Mesoporous SBA-15
- promoted by 3d-transition and noble metals for catalytic combustion of acetonitrile. Applied Catalysis B: Environmental, 2014. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.03.028.
- ZHANG, R., SHI, D., LIU, N., CHEN, B., WU, L., WU, L., YANG, W. Catalytic purification of acrylonitrile-containing exhaust gases from petrochemical industry by metal-doped mesoporous zeolites. Catalysis Today, 2015. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.03.021.
- ZHANG, Y., WANG, Y., LIU, Y., YING, Q., WU, Z. Catalytic combustion of acetonitrile over CuCeOx-HZSM-5 composite catalysts with different mass ratios: The synergism between

- oxidation and hydrolysis reactions. Journal of Colloid and Interface Science, v. 584, p. 193-203, 2021. Disponível em: <u>https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.09.091</u>.
- ZHANG, Y., WANG, Y., LIU, Y., XU, H. YING, Q., WU, Z. Insight into the Role of Cerium in the Enhanced Performances during Catalytic Combustion of Acetonitrile over Core–Shell-like Cu–Ce/ZSM-5 Catalysts. ACS ES&T Engineering, 2022.
- ZHAO, J., ZHANG, X., SONG, Z., LIU, W., ZHAO, H., ZHAO, M., XING, Y., MA, Z., DU,
  H. The catalytic oxidation performance of toluene over the Ce-Mn-Ox catalysts: Effect of synthetic routes. Journal of Colloid and Interface Science, v. 562, p. 170-181, 2020.
- ZHI-JIAN, K., CHENG, W., ZHENG-NAN, D., YIN-FEI, C., Ze-kai, Z. Li-modified MnO2 catalyst and LiMn2O4 for selective catalytic reduction of NO with NH3. Journal of Fuel Chemistry and Technology, v. 42, p. 1447-1454, 2014.
- ZHONG, L., FANG, Q., LI, X., LI, Q., ZHANG, C., CHEN, G. Influence of preparation methods on the physicochemical properties and catalytic performance of Mn-Ce catalysts for lean methane combustion. Applied Catalysis A, General, v. 579 p. 151-158, 2019.
- ZHOU, G., LAN, H., GAO, T., XIE, H. Influence of Ce/Cu ratio on the performance of ordered mesoporous CeCu composite oxide catalysts. Chemical Engineering Journal, v. 246, p. 53-63, 2014.
- ZHOU, G., GUI, B., XIE, H., YANG, F., CHEN, Y., CHEN, S. ZHENG, X. Influence of CeO2 morphology on the catalytic oxidation of ethanol in air. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 20, p.160-165, 2014.
- ZHOU, G., XIE, F., DENG, L., ZHANG, G., XIE, H. Supported mesoporous Cu/CeO2-d catalyst for CO2 reverse wateregas shift reaction to syngas. International Journal of Hydrogen Energy, v. 45, p. 11380-11393, 2020.
- ZINATLOO-AJABSHI, S.; SALAVATI-NIASARI, M. Photo-catalytic degradation of erythosine and eriochrome black T dyes using Nd2Zr2O7 nanostructures prepared by a modified Pechini approach. Separation and Purification Technology, v. 179, p. 77-85, 2017.