



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA

DANIELE RENATA DE QUEIROZ SILVA

**UTILIZAÇÃO DE ÓXIDOS MISTOS DE Ce-MO₂ (M = Cu, La, Mn, Mo) PARA
APLICAÇÃO EM OXIDAÇÃO DE PARTICULADOS DE DIESEL**

BRASÍLIA – DF

2021

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA

DANIELE RENATA DE QUEIROZ SILVA

**UTILIZAÇÃO DE ÓXIDOS MISTOS DE Ce-MO₂ (M = Cu, La, Mn, Mo) PARA
APLICAÇÃO EM OXIDAÇÃO DE PARTICULADOS DE DIESEL**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Instituto de Química da
Universidade de Brasília, como requisito
parcial para obtenção do título de Bacharel
em Química Tecnológica, sob orientação
do Prof. Dr. José Alves Dias.

BRASÍLIA-DF

2021

DANIELE RENATA DE QUEIROZ SILVA

**UTILIZAÇÃO DE ÓXIDOS MISTOS DE Ce-MO₂ (M = Cu, La, Mn, Mo) PARA
APLICAÇÃO EM OXIDAÇÃO DE PARTICULADOS DE DIESEL**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Instituto de Química da
Universidade de Brasília, como requisito
parcial para obtenção do título de Bacharel
em Química Tecnológica.

Brasília, 19 de maio de 2021

Prof. Dr. José Alves Dias – Orientador
Instituto de Química - UnB

Prof. Dr. Fábio Moreira da Silva – Membro Titular
Instituto de Química - UnB

Profa. Dra. Maryene Alves Camargo – Membro Titular
Instituto de Química – UnB

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pelo dom da vida, saúde, paciência, persistência e por todas as situações e pessoas presentes em meu caminho que me permitiram chegar até aqui.

Agradeço aos meus pais, Francisco de Assis da Silva e Antônia Maria de Queiroz Silva, pelos valores e ensinamentos repassados, pelo amor incondicional, pela tolerância e todo apoio prestado.

Aos meus irmãos, Guilherme, Júnior e Isabelle, pelo apoio, conselhos, momentos de descontração e encorajamento quando precisei.

Ao Prof. Dr. José Alves Dias, meu orientador, por todas as oportunidades concedidas ao longo da minha graduação. Agradeço o aprendizado, incentivo, compreensão e paciência para comigo ao longo dos anos no LabCat.

À Profa. Dra. Silvia Cláudia Loureiro Dias por toda sua empatia com os alunos e, mesmo sem saber, me motivar a permanecer no curso. Agradeço ainda pela colaboração com a pesquisa e todo suporte prestado.

À toda equipe do LabCat, pela amizade, atenção e prestatividade. De modo especial ao Hugo Malacco e ao Pablo Teles que me acompanharam de perto e contribuíram nas sínteses e análises dos catalisadores.

Aos amigos que a Química Tecnológica me deu, Isabela Ferreira, Juliana Corcino, Sthéfany Thays e Rafael Castro, por cada momento de apoio, estudo, diversão e até mesmo por alguns perrengues compartilhados ao longo da graduação.

Aos professores, Fábio Moreira e Maryene Alves, por aceitarem compor a banca. Agradeço a atenção e disponibilidade.

Aos demais professores do Instituto de Química e de toda a UnB que contribuíram, ao longo dessa graduação, não somente com conhecimento técnico/científico, mas também para o crescimento pessoal.

Aos demais familiares, amigos e colegas que me apoiaram e acreditaram em meu potencial.

À Universidade de Brasília pelo comprometimento com o desenvolvimento científico, por permitir que sonhos virem realidade e por me proporcionar uma das experiências mais enriquecedoras da minha vida. Em especial, ao Instituto de Química, local de muitas lembranças felizes.

RESUMO

Os processos de combustão de particulados de diesel são importantes para o desenvolvimento de tecnologias ou produtos que atuem no controle e diminuição de emissões de gases tóxicos na atmosfera. Catalisadores são indispensáveis para otimização destes processos, uma vez que contribuem significativamente para abaixar a temperatura de combustão, auxiliando para que se tenha uma conversão o mais completa possível. Materiais catalíticos baseados em óxidos mistos apresentam um excelente desempenho na oxidação de compostos orgânicos, em especial, materiais baseados em céria (CeO_2), os quais são comprovadamente eficientes na combustão de carbono. Neste trabalho, foram preparados óxidos mistos de céria de maneira similar (método sol-gel) garantindo uma confiabilidade comparativa, inserindo-se um metal dopante em sua estrutura (cobre, lantânio, manganês ou molibdênio na composição elementar). Os materiais foram então caracterizados por difração de raios X (DRX), análises de área superficial e porosidade, além de se verificarem os efeitos na combustão do particulado de diesel pelo ensaio de oxidação com temperatura programada acoplada a espectrometria de massas (TPO/MS), utilizando-se um modelo (Printex® U) como material particulado (MP). Os padrões de DRX dos diferentes óxidos apresentaram os picos característicos do CeO_2 , comprovando que o dopante foi totalmente incorporado na céria e que a síntese foi satisfatória. O experimento de adsorção de N_2 a baixa temperatura permitiu classificar os materiais como predominantemente mesoporosos. A partir das curvas de TPO/MS obtidas para os diversos catalisadores sintetizados ficou evidente que a temperatura máxima de combustão do MP diminuiu significativamente com o uso dos óxidos mistos e que o desempenho do processo de combustão melhorou consideravelmente, sendo o sistema $\text{Ce}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_2$ o mais eficiente. Os máximos das temperaturas de combustão obtidas para os óxidos mistos de cobre, manganês e molibdênio foram, respectivamente: 370 °C, 382 °C e 425 °C.

Palavras chaves: catalisador a base de céria, óxido misto de céria, dopantes, combustão de particulados de diesel.

ABSTRACT

The combustion processes of diesel particulates are important for the development of technologies or products that take action in the control and reduction of toxic gas emissions in the atmosphere. Catalysts are indispensable for the optimization of these processes, since they contribute significantly to reduce the combustion temperature and to achieve the most complete possible conversion. Catalytic materials based on mixed oxides have an excellent performance in the oxidation of organic compounds, in particular, ceria-based materials (CeO_2) are proven to be efficient in combustion of carbon derivatives. In this work, mixed oxides of ceria were prepared in a similar manner (sol-gel method) ensuring comparative reliability, by inserting the doping metal in its structure (copper, lanthanum, manganese or molybdenum). Then, characterizations were carried out by X-ray diffraction (XRD) and analysis of surface area and porosity. In addition, reactivity towards combustion of diesel particulate was probed by temperature-programmed oxidation coupled with mass spectra (TPO/MS) using a model particulate material (Printex® U, PM). The XRD patterns of the different oxides present the characteristic peaks of cerium dioxide confirming that the dopant was fully incorporated into the ceria framework and that the synthesis was satisfactory. The low temperature N_2 adsorption experiment allowed the materials to be classified as mesoporous. From the TPO/MS curves obtained for the various synthesized catalysts, it became evident that the maximum combustion temperature of the PM decreased significantly with the use of mixed oxide catalysts and that the performance of the combustion process improved considerably, with the $\text{Ce}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_2$ system being the most efficient. The temperature of the maximum combustion obtained for the mixed oxides of copper, manganese and molybdenum were 370 °C, 382 °C and 425 °C, respectively.

Keywords: ceria-based catalyst, ceria mixed oxide, ceria, dopants, combustion of diesel particulates.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação do Material Particulado de Diesel	13
Figura 2 - Representação da estrutura cristalina do CeO ₂ , cujos átomos de cério correspondem às esferas brancas e os átomos de oxigênio às esferas vermelhas, seguidos do difratograma teórico do CeO ₂	23
Figura 3 - (a) Estrutura cristalina do CeO ₂ estequiométrico; (b) Estrutura cristalina do CeO ₂ não estequiométrico, com uma vacância de oxigênio (V _o) e consequente formação de dois íons Ce ³⁺ , representados pelas esferas azuis.	24
Figura 4 - Possível mecanismo para a oxidação de fuligem em catalisadores baseados em céria: 1) É estabelecido o contato entre a céria e a fuligem, ocasionando a redução da céria 2) CO ₂ é liberado como produto da reação e formam-se vacâncias de oxigênio na superfície da céria. 3) A superfície reduzida da céria reage com oxigênio gasoso do ambiente, preenchendo as vacâncias. 4) A superfície da céria é, então, reoxidada e formam-se espécies ativas de oxigênio (O ₂ ⁻ e O ₂ ²⁻). 5) As espécies ativas de oxigênio migram para a superfície e interagem com a fuligem. 6) Ocorre a reação entre fuligem e espécies ativas de oxigênio com liberação de CO ₂ . O ciclo recomeça nos novos pontos de contato entre a fuligem e a céria até que a fuligem esteja completamente oxidada.....	26
Figura 5 - Representação da síntese adotada para se obter os catalisadores do tipo Ce _{0,5} Mo _{0,5} O ₂	32
Figura 6 – Padrão de DRX experimental obtido para o dióxido de cério.	37
Figura 7 - Padrão de DRX dos catalisadores: a. Ce _{0,5} Mn _{0,5} O ₂ , b. Ce _{0,5} Mo _{0,5} O ₂ , c. Ce _{0,5} Cu _{0,5} O ₂ e d. Ce _{0,5} La _{0,5} O ₂	37
Figura 8 - Curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio para o catalisador Ce _{0,5} Cu _{0,5} O ₂	40
Figura 9 - Curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio para o catalisador Ce _{0,5} La _{0,5} O ₂	40
Figura 10 - Curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio para o catalisador Ce _{0,5} Mn _{0,5} O ₂	41
Figura 11 - Curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio para o catalisador Ce _{0,5} Mo _{0,5} O ₂	41

- Figura 12** - Curvas de TPO/MS para a oxidação de Printex®-U puro: (a) ($m/e = 28$, CO, linha azul); ($m/e = 18$, H₂O, linha verde) e ($m/e = 44$, CO₂, linha vermelha); (b) conversão de fuligem em CO₂.....43
- Figura 13** - Curvas de TPO / MS referente ao sinal $m/e = 44$ (CO₂) para a oxidação de Printex®-U com os catalisadores CeO₂ comercial (linha preta), Ce_{0,5}Mo_{0,5}O₂ (linha verde), Ce_{0,5}Mn_{0,5}O₂ (linha azul) e Ce_{0,5}Cu_{0,5}O₂ (linha laranja).....43
- Figura 14** - Mecanismo de oxigênio ativo para a oxidação de fuligem, favorecido pela dopagem da céria com metais de transição.44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição experimental dos catalisadores a partir do teor do óxido de cério e dos óxidos dos respectivos dopantes ($M_xO_y = \text{CuO}, \text{La}_2\text{O}_3, \text{Mn}_2\text{O}_3$ e MoO_3).35	
Tabela 2 – Parâmetro de rede e tamanho de domínio cristalino obtidos através da análise por DRX.38	
Tabela 3 - Propriedades texturais obtidas através do experimento de adsorção/dessorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$42	

LISTA DE ABREVIÇÕES

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASAP – Accelerated Surface Area and Porosimetry System (Sistema acelerado de medição de superfície e poro)

BET – Método BET (Brunauer-Emmett-Taller)

BJH – Método BJH (Barret-Joyner-Halenda)

CeO₂ – Dióxido de cério (céria)

Ce_{0,5}Cu_{0,5}O₂ – Fórmula molecular para o catalisador de céria dopado com cobre.

Ce_{0,5}La_{0,5}O₂ – Fórmula molecular para o catalisador de céria dopado com lantânio.

Ce_{0,5}Mn_{0,5}O₂ – Fórmula molecular para o catalisador de céria dopado com manganês.

Ce_{0,5}Mo_{0,5}O₂ – Fórmula molecular para o catalisador de céria dopado com molibdênio.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

D_p – Diâmetro médio de poros

DRX – Difração de Raios X

D_{XRD} – Tamanho médio de domínio cristalino

FMC - Fumaça

FRX/EDX - Fluorescência de Raios X com energia dispersiva

ICSD – Inorganic Crystal Structure Database (Base de dados de estruturas inorgânicas cristalinas)

IQ – Instituto de Química

IUPAC – International Union for Pure and Applied Chemistry (União Internacional de Química Pura e Aplicada)

LabCat – Laboratório de Catálise do IQ/UnB

MP – Material Particulado

MP_{2,5} - Partículas Inaláveis Finas (menor que 2,5 micrômetros)

MP₁₀ - Partículas Inaláveis (menor que 10 micrômetros)

NO_x – Óxidos de Nitrogênio

OMS – Organização Mundial da Saúde

OSC – Oxygen Storage Capacity (Capacidade de armazenamento de oxigênio)

PROCONVE - Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos

Automotores

PTS - Partículas Totais em Suspensão

S_{BET} – Área superficial calculada pelo método BET

SOCs – Complexos de Carbono-Oxigênio de superfície

TPO/MS – Oxidação com Temperatura Programada Acoplada com

Espectrômetro de Massas

TPR – Redução com Temperatura Programada

TPD – Dessorção com Temperatura Programada

UnB – Universidade de Brasília

V_O – Vacâncias de oxigênio

V_p – Volume médio de poros

WGS – Water-Gas Shift (reação de Deslocamento Gás-Água)

a – Parâmetro de rede

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1. Qualidade do ar	18
2.2. Óleo diesel.....	20
2.3. Catálise heterogênea	21
2.4. Dióxido de cério, CeO ₂ , e materiais derivados para combustão de fuligem	22
3. OBJETIVOS.....	29
3.1. Objetivo geral	29
3.2. Objetivos específicos.....	29
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	30
4.1. Reagentes	30
4.2. Metodologia sintética.....	30
4.3. Síntese dos catalisadores	31
5. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	33
5.1. Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX/EDX).....	33
5.2. Difração de Raios-X de Pó (DRX)	33
5.3. Adsorção de Nitrogênio ASAP.....	34
5.4. Oxidação com Temperatura Programada Acoplada a um Espectrômetro de Massa (TPO/MS).....	34
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
6.1. Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX/EDX).....	35
6.2. Difração de Raios X de Pó (DRX)	35
6.3. Adsorção de Nitrogênio	38
6.4. Oxidação com Temperatura Programada Acoplada a um Espectrômetro de Massa (TPO/MS).....	42
7. CONCLUSÃO	46
8. PERSPECTIVAS FUTURAS	47
9. REFERÊNCIAS	48

1. INTRODUÇÃO

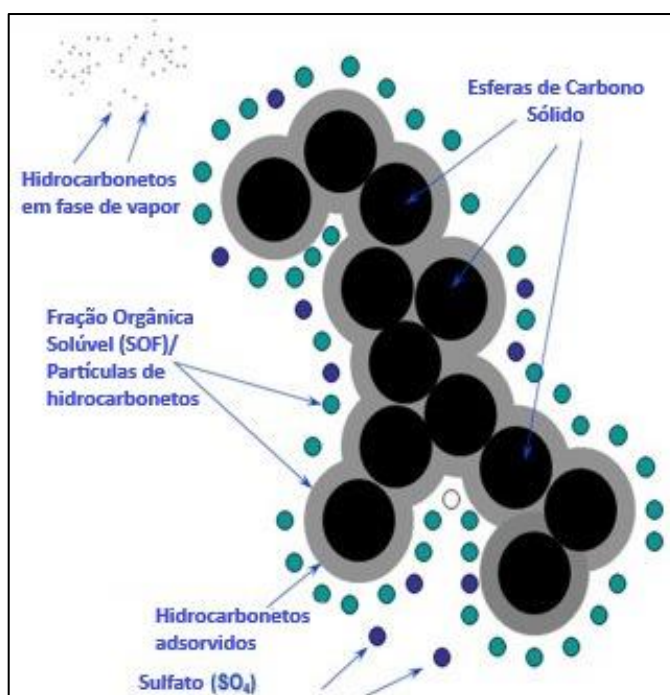
A massificação no uso de automóveis é um dos fatores de grande contribuição para o aumento significativo no consumo de combustíveis fósseis pela sociedade atual e, com isso, uma das principais fontes de poluição atmosférica, visto que uma parte considerável de gases nocivos são produtos da queima incompleta do combustível. No Brasil, 19% das emissões de gases do efeito estufa são resultantes da produção e do uso de combustíveis, totalizando cerca de 390 toneladas de dióxido de carbono equivalente, onde 55% provém de derivados de petróleo destinados a diferentes atividades e 38% referem-se especificamente à emissão pelo uso de combustíveis derivados de petróleo em transportes (BARCELLOS, 2021). Apesar do constante aprimoramento no desenvolvimento de fontes energéticas alternativas que colaborem para o controle de emissão de gases poluentes em veículos automotores, o fator econômico ainda é decisivo na escolha do combustível, de modo que, os derivados de petróleo somam maioria por se apresentarem como escolha mais acessível em muitos países (DRUMM *et al*, 2014). Fato notável ao se observar o consumo de combustíveis entre os anos 1990-2019 onde apesar de recentes crescimentos na demanda por etanol e biodiesel, diesel e gasolina ainda são bem consolidados como principais fontes energéticas (BARCELLOS, 2021).

Motores a diesel, normalmente operam sob excesso de oxigênio, o que colabora positivamente na diminuição de emissões de monóxido de carbono e hidrocarbonetos. Em contrapartida, devido às altas temperaturas as quais deve-se submeter esse combustível, a formação de materiais particulados carbonosos e óxidos de nitrogênio são favorecidas, configurando os veículos à diesel como ônibus, caminhões e carros de passeio uma considerável fonte de poluição do ar ambiente por material particulado (DRUMM *et al*, 2014).

O material particulado é um grande poluente atmosférico proveniente de fontes naturais e antrópicas, nocivo e abundante em emissões veiculares, que influencia no efeito estufa, no 'smog' fotoquímico e causa efeitos deletérios à saúde. Trata-se de um aglomerado de partículas sólidas e líquidas suspensas em um gás tendo uma composição bastante heterogênea influenciada por parâmetros como a composição do combustível, estado de funcionamento do motor e condição de manutenção do veículo. A formação do material particulado em motores a diesel se dá pela transformação de hidrocarbonetos presentes no combustível na fase líquida em

fuligem seguida pela adsorção da fase líquida e hidrocarbonetos em uma série de processos dependentes, principalmente, de parâmetros como temperatura e pressão. Em geral, o material particulado é formado por compostos orgânicos, sulfatos, nitratos, cloreto de sódio, amônia, carbono negro (black carbon), poeira mineral, água, cinzas metálicas (oriundas principalmente de Mg, S, Ca, Zn e P, que estão presentes em aditivos de óleo lubrificante) (LIATI, EGGENSCHWILER, 2010), óxidos metálicos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, espécies reativas de oxigênio, carbonilas e quinonas, resultando em um material tóxico e poluente (RISTOVSKI *et al.*, 2012; OMS, 2018; WANG *et al.*, 2021). O material particulado de diesel, embora tenha composição variável, é majoritariamente constituído por fuligem, podendo apresentar frações de até 90% de carbono em sua massa total, exigindo altas temperaturas para sua oxidação (MARICQ, 2007). Além disso, propriedades como a área de superfície, tamanho e número de partículas são parâmetros importantes em como o MP se comporta e é absorvido no corpo humano, causando danos à saúde (RISTOVSKI *et al.*, 2012). O diâmetro das partículas permite ainda que o material particulado seja classificado em Partículas Totais em Suspensão (PTS); Partículas Inaláveis (MP₁₀), Partículas Inaláveis Finas (MP_{2,5}) e Fumaça (FMC) (CETESB, 2021). A Figura 1 ilustra, de modo geral, o material particulado de diesel.

Figura 1 - Representação do Material Particulado de Diesel



Fonte: Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 80, 2017.

Além de configurarem um grave problema ambiental, as emissões de veículos a diesel estão associadas a sérios problemas de saúde pública. O diminuto tamanho do material particulado favorece não apenas a sua inalação como também o acesso de substâncias comprovadamente cancerígenas, como alguns dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos presentes no material particulado, aos alvéolos pulmonares, podendo desencadear desde respostas inflamatórias, desenvolvimento de câncer nos pulmões e até a morte (WANG *et al.*, 2021). Assim, a população de grandes centros urbanos ou localizada próxima a rodovias, bem como profissionais a exemplo de motoristas de ônibus e caminhões, guardas de trânsito, agricultores que operam tratores movidos a diesel, entre outros, estão mais propensos a desenvolver tais problemas respiratórios (GUIMARÃES, 2004).

Em virtude da implementação de políticas públicas de controle da emissão de gases poluentes por veículos automotores cada vez mais rigorosas, a exemplo do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores – PROCONVE criado pela Resolução CONAMA nº 18, de 6 de maio de 1986 e modificado, mais recentemente, pelas Resoluções CONAMA nº 490/2018, nº 492/2018, a fim de se estipular novos limites, adotar procedimentos mais rigorosos para medir as emissões e propor novas maneiras de controlá-las, aumentou-se o interesse acerca de minimizar a formação de CO, NO_x e materiais particulados na queima de combustíveis, visto o impacto negativo que esses compostos tem sobre o meio ambiente e à saúde humana. Assim, ainda que se observe um crescimento expressivo na frota brasileira de veículos automotores, nota-se que a emissão média de gases nocivos tem diminuído consideravelmente (IBAMA, 2017). Tal melhoria se justifica por alterações realizadas nas especificações de combustíveis que visem torná-los menos nocivos, bem como na adesão às diferentes medidas de controle como inspeção e manutenção dos veículos, realização de monitoramento da qualidade do ar nas cidades, utilização de biodiesel, recirculação dos gases de exaustão, catalisadores de oxidação diesel, filtro de particulados diesel, entre outros (CETESB, 2021).

Dentre os recursos utilizados para se controlar a emissão resultante da queima do diesel destaca-se o uso de catalisadores, substâncias que viabilizam e aceleram a conversão de produtos em reagentes sem que ocorra o seu consumo no processo, primando, nesse caso, pela combustão completa a temperaturas mais baixas. Os materiais à base de céria, CeO₂, representam uma classe interessante de

catalisadores que vem ganhando cada vez mais espaço nos estudos para a combustão de fuligem com oxigênio. A atividade catalítica da céria está relacionada principalmente à capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC), auxiliada por sua notável propriedade redox, sem que ocorra alterações em sua estrutura cristalina do tipo fluorita. Sob atmosfera redutora a céria pode fornecer oxigênio de sua própria rede cristalina, originando um grande número de vacâncias de oxigênio, e se apresentar em sua forma não estequiométrica CeO_{2-x} , enquanto, que sob atmosfera rica em oxigênio reassume a forma oxidada CeO_2 . Dessa forma, pode-se melhorar a atividade catalítica da céria aumentando a OSC, que por sua vez é influenciada por propriedades como o tamanho médio de partículas, área superficial específica e morfologia que exponha planos cristalinos mais redutíveis, como o (100) e o (110) (ANEGGI *et al.*, 2006; LI *et al.*, 2019).

Embora apresente propriedades físico-químicas satisfatórias e uma ampla aplicabilidade, o uso de céria pura para a combustão de fuligem encara o obstáculo de expor esse material a altas temperaturas de reação tendo em vista sua suscetibilidade à desativação térmica por sinterização, o que prejudica especialmente a capacidade de armazenar e liberar oxigênio (BUENO-LÓPEZ, 2014). Considerando isso, a dopagem com metais d de transição e terras raras na rede cúbica do CeO_2 são abundantes na literatura pois, através da distorção da simetria local, se causa um aumento nos defeitos cristalinos, principal fator no que diz respeito à alta capacidade de armazenar oxigênio e na mobilidade do oxigênio na rede, promovendo melhorias nas propriedades redox, na estabilidade térmica, na redutibilidade de superfície e, conseqüentemente, no desempenho catalítico (LIU *et al.*, 2011; OLIVEIRA *et al.*, 2012).

Na síntese do óxido misto a base de céria dopado com lantânio têm-se, devido ao raio iônico do La^{+3} diferir um pouco em relação aos íons do par redox $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$, uma solução sólida na qual a inserção do íon La^{+3} provoca uma deformação na rede cristalina da céria viabilizando a formação de CeO_{2-x} não estequiométrico que leva à formação de vacâncias de oxigênio na rede cristalina (ZHANG; LI; WANG, 2010; LIU *et al.*, 2015). Através da caracterização do material observa-se a diminuição no tamanho médio das partículas, o aumento na área superficial BET e a diminuição na temperatura de oxidação da fuligem, levando a associação do desempenho catalítico à área superficial. No entanto, é notável que o oxigênio ativo também desempenha

papel importante na atividade, visto que a deformação na estrutura presente nessa síntese favorece a mobilidade de oxigênio e afeta o comportamento redox do catalisador (BUENO-LÓPEZ, 2005). Além disso, a dopagem com lantânio apresenta uma melhora na estabilidade térmica do catalisador (LIU *et al.*, 2015).

A dopagem com metais d de transição também tem apresentado melhorias na atividade catalítica da céria. Uma vez que metais como Mn e Cu apresentam uma boa atividade redox, estes podem promover a oxidação da fuligem tanto por acelerarem a formação de oxigênio ativo (ou NO₂) sobre a céria (atuando como um amplificador de céria) quanto atuando de maneira sinérgica contribuindo com novos sítios ativos para a reação catalítica na oxidação da fuligem, ou ambos (LIU *et al.*, 2015). A síntese utilizando cobre como dopante leva a formação da solução sólida CeCuO_x mantendo a estrutura do tipo fluorita da céria. Observa-se a diminuição no tamanho de partícula do catalisador acompanhada de vacâncias de oxigênio criadas para o equilíbrio de carga em torno de Cu²⁺, alterações na estrutura de poros e aumento na área superficial específica quando comparada aos óxidos de cério e cobre puros. Vale ressaltar que o teor de cobre e a temperatura de calcinação do material influencia na melhora observada nessas propriedades (SHAN *et al.*, 2004; DELIMARIS; IOANNIDES, 2009). O catalisador dopado com cobre pode apresentar atividade catalítica para oxidação de CO, superior à céria pura, o que pode ser atribuído aos efeitos de promoção da reação catalítica e efeito sinérgico das espécies Cu e Ce (XIONG *et al.*, 2017). A dopagem com manganês leva a formação da fase Mn-O-Ce com defeitos cristalinos e elevada área superficial específica abundante em íons Ce³⁺ e espécies ativas de oxigênio, conferindo ao material um melhor desempenho catalítico (LIU *et al.*, 2017). Estudos mostram sua aplicabilidade para oxidação catalítica de NO, no tratamento de águas residuais e na síntese de biodiesel, por exemplo, pois esses catalisadores revelaram alta durabilidade térmica, melhor atividade catalítica e baixo custo (NASREEN *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2017). Os estudos acerca de catalisadores de óxidos mistos cério-molibdênio são antigos para oxidação seletiva de tolueno e benzaldeído pela melhora na reatividade das espécies de oxigênio na rede conferida pela diminuição do tamanho de partícula do óxido, demonstrando boa estabilidade ao manter suas propriedades mesmo após a reação de teste catalítico (KUANG; FAN; CHEN, 1998). A redução catalítica seletiva de NO_x é favorecida em catalisadores do tipo MoO₃ –CeO₂ pela formação de sítios ácidos de

Lewis e Brønsted fornecidos pelos átomos de cério da superfície e unidades monoméricas ou poliméricas (MoO_x), que produzem o oxigênio lábil a partir de defeitos de superfície (PENG *et al.*, 2013).

Com base no exposto, o presente trabalho procura sintetizar e caracterizar catalisadores de óxidos mistos à base de óxido de cério, CeO_2 , alterando-se o metal de transição (Cu, La, Mn e Mo), para aplicação na oxidação de particulado de diesel almejando-se alcançar uma menor temperatura na qual ocorra, idealmente, a combustão completa, de modo a se obter emissões o mais limpas possível.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Qualidade do ar

A evolução da espécie humana, desde o início de sua existência, tem sido uma relação dependente da maneira como o homem transforma o meio ambiente para suprir suas necessidades e sobreviver. O desenvolvimento de novas habilidades e ferramentas permitiu que o ser humano obtivesse maior domínio sobre o ambiente, abandonando a vida nômade e dando início às civilizações. Desde então, o crescimento populacional, a expansão dos centros urbanos, o desenvolvimento de novas tecnologias e condições de vida cada vez mais exigentes tem aumentado a demanda energética e de insumos oferecidos pela natureza, promovendo a poluição do ambiente devido à apreciável geração de resíduos (BRAGA *et al.*, 2005; SPIRO; STIGLIANI, 2009; LENZI; FAVERO, 2019).

Uma questão ambiental que chama bastante atenção é a poluição atmosférica, segundo Monks *et al.* (2009) a prática constante de algumas atividades antrópicas, fomentadas pelos avanços industriais e tecnológicos, como “produção de combustível, combustão industrial e doméstica [...], transporte [...], descarte de resíduos, processos industriais, produção e uso de solventes e agricultura”, além do desmatamento, são fontes consideráveis na emissão de poluentes. Como consequência, podem-se observar fenômenos climáticos como o aumento do efeito estufa, formação de chuva ácida, ‘smogs’ fotoquímicos, destruição da camada de ozônio, além da possibilidade, em decorrência da emissão de fumaças, fuligens e particulados, de um inverno nuclear (LENZI; FAVERO, 2019). Além disso, a poluição atmosférica está associada a causa de câncer, doenças cardiovasculares e respiratórias, além de um número expressivo de mortes prematuras em todo o mundo (OMS, 2018).

Idealmente, desconsiderando sujidades, microrganismos e umidade, o ar atmosférico é composto majoritariamente por nitrogênio e oxigênio seguidos, aproximadamente 1%, por uma mistura dos gases argônio, dióxido de carbono, metano, hélio, entre outros (GUIMARÃES, 2016). Em relatório de 2019, o relator especial sobre direitos humanos e meio ambiente, Dr. David R. Boyd, defende que o ar puro é um direito humano e recomenda aos Estados e setor privado a implementação de uma série de melhorias que visem a qualidade do ar (CONSELHO DE DIREITOS HUMANOS, 2019). Como reconhecido pelo relatório, muitos países já

preveem em suas constituições, o direito de todos a um ambiente saudável, a exemplo disso, no Brasil, a Constituição Federal estabelece em seu artigo 225 que:

Art. 225, CF/88 - Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao Poder Público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações. (BRASIL, 1988)

Entretanto, a OMS (2016) estima que, na realidade, uma grande parcela da população mundial, cerca de 92%, vive em locais nos quais as concentrações de poluentes particulados cujo diâmetro seja inferior a 2,5 micrômetros estão acima dos limites estabelecidos pelas “diretrizes de qualidade do ar ambiente da OMS” para a média anual dos mesmos.

Para se determinar a qualidade do ar, é preciso delimitar uma quantidade reduzida dos poluentes a serem monitorados, visto que atividades antrópicas são responsáveis pelas emissões de aproximadamente três mil compostos já caracterizados na atmosfera. Dessa forma, são escolhidos compostos que servem como parâmetros de qualidade do ar, em decorrência de sua relevância e dos métodos de detecção disponíveis. Devido à grande variedade de poluentes, alguns compostos prejudiciais à saúde não são abrangidos nesses monitoramentos. (GUARIEIRO; VASCONCELLOS; SOLCI, 2011)

A RESOLUÇÃO CONAMA Nº 419/2018, baseando-se nos valores-guias para poluentes atmosféricos publicados em 2005 pela Organização Mundial da Saúde (OMS), estabelece a nível nacional, os padrões de qualidade do ar para os seguintes compostos: material particulado (MP₁₀), material particulado fino (MP_{2,5}), dióxido de enxofre (SO₂), dióxido de nitrogênio (NO₂), ozônio (O₃), fumaça (FMC), monóxido de carbono (CO) partículas totais em suspensão (PTS) e chumbo (Pb₅). Essa resolução define poluentes atmosféricos como:

Qualquer forma de matéria em quantidade, concentração, tempo ou outras características, que tornem ou possam tornar o ar impróprio ou nocivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade ou às atividades normais da comunidade. (CONAMA, 2018)

Os poluentes podem ser classificados em primários ou secundários pela forma em que se encontram na atmosfera: exatamente como foram emitidos ou como

produto da reação de poluentes primários com substâncias presentes no ar ou até mesmo entre si, respectivamente (BRAGA *et al.*, 2005). Aqui, destaca-se a influência que o meio exerce no comportamento dessas emissões, seja pelas reações possíveis, visto que se tem uma atmosfera oxidante, seja pela dispersão que os poluentes sofrem já que são lançados na troposfera, onde o ar é ligeiramente misturado por convecção. Essa última situação é um dos motivos que tornam a poluição atmosférica um assunto abordado a nível global, segundo Guimarães:

Estudos recentes relatam que alguns poluentes formados em locais confinados podem se propagar através dos continentes, principalmente os poluentes pouco reativos e os materiais particulados que dependem, principalmente, da estabilidade atmosférica, da topografia e das condições meteorológicas da região. (GUIMARÃES, 2016, p. 1)

As fontes emissoras, por sua vez, podem ser naturais ou antropogênicas e classificadas em móveis ou estacionárias, gerando cargas pontuais como nas indústrias ou difusas como nos veículos, respectivamente (BRAGA *et al.*, 2005). Essas últimas merecem maior atenção, de acordo com a Organização das Nações Unidas (ONU):

Em todo o mundo, o setor de transporte é responsável por quase um quarto das emissões globais de gases de efeito estufa relacionadas à energia. Especificamente, as emissões dos veículos são uma fonte significativa de partículas finas e óxidos de nitrogênio, as principais causas da poluição do ar urbano. (ONU, 2020)

2.2. Óleo diesel

Conforme a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o óleo diesel é um combustível que possui uma ampla possibilidade de uso, predominante nos motores do ciclo diesel, sendo que as especificações para o óleo diesel de uso rodoviário são regulamentadas através da RESOLUÇÃO ANP Nº 50 DE 23.12.2013 e suas atualizações. Trata-se de um derivado do petróleo em estado líquido, composto por hidrocarbonetos com cadeias de 8 a 16 carbonos, além de nitrogênio, enxofre e oxigênio presentes em quantias inferiores, no Brasil, conforme DESPACHO Nº 621 DE 6.8.2019, o diesel deve conter um percentual mínimo de biodiesel a ser acrescido ao óleo diesel comercializado no país em 11% e um máximo de 15%.

O óleo diesel é um combustível proveniente de correntes da destilação de petróleo que tem se mostrado muito versátil ao suprir demandas veiculares, industriais e até mesmo domésticas como fonte de energia. Devido a apresentar uma eficiência superior em relação a outros combustíveis, seu uso é comumente adotado por veículos de grande porte que necessitam de maior potência, no entanto, questões como economia e melhor conservação do motor tem atraído cada vez mais adeptos ao uso de óleo diesel. Além disso, trata-se de um combustível mais seguro quanto ao risco de explosões, pois se inflama somente sob elevadas condições de temperatura e pressão. Por outro lado, a geração de materiais particulados e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos resultantes da combustão incompleta são mais expressivas que nos motores movidos a outros combustíveis, gerando preocupação com os efeitos deletérios que tais poluentes causam à saúde humana e ao meio ambiente (SILVA, 2014; OLIVEIRA, 2017; WANG *et al.*, 2021).

As emissões de diesel contêm muito mais partículas do que as emissões do motor de ignição em razão das características de combustão do combustível injetado. As moléculas na interface ar-combustível se queimam por completo, mas as moléculas no centro da nuvem injetada se aquecem antes de terem acesso às moléculas de oxigênio e, portanto, tendem a se decompor em carbono sólido. (SPIRO; STIGLIANI, 2009, p.180)

2.3. Catálise heterogênea

De acordo com o Livro de Ouro da IUPAC, a catálise é um processo no qual a adição de uma substância à reação ocasiona o aumento na taxa de reação sem que se observe alterações na energia livre de Gibbs padrão da reação, a substância, denominada catalisador, encontra-se presente como reagente e produto na reação. A catálise pode ser classificada como homogênea, na qual reagente(s) e catalisador(es) encontram-se na mesma fase, ou heterogênea, onde estes encontram-se em fases distintas e a reação ocorre na interface entre as fases ou próximo a ela (IUPAC, 2019).

Além de aumentar a velocidade de uma reação, o catalisador é uma substância que permite rotas alternativas, em geral, sob condições mais brandas que a reação original, com possibilidade de seletividade, especificidade e aumento na conversão de determinados produtos (SCHLÖGL, 2015). Em razão disso, a catálise representa um dos 12 princípios da Química Verde, sendo uma das áreas de pesquisa de maior destaque nesse assunto e com vasta aplicação na indústria (FARIAS; FÁVARO, 2011).

Ainda que algumas reações envolvam condições reacionais complexas e algumas limitações, os catalisadores heterogêneos despertam grande interesse da indústria principalmente pela praticidade agregada aos processos em relação a remoção do catalisador, em especial quando este é sólido e os reagentes são líquidos ou gasosos (ROSENTHAL, 2011).

A interface entre o catalisador e os reagentes é uma região de grande importância na qual ocorre a catálise heterogênea. Dessa forma, a performance de um catalisador heterogêneo depende fortemente das propriedades de superfície do material, que são encarregadas de promover a adsorção reversível dos reagentes, ocasionar a reação para a qual foram projetados e, então, permitir que o produto seja desorvido (ROSENTHAL, 2011).

2.4. Dióxido de cério, CeO₂, e materiais derivados para combustão de fuligem

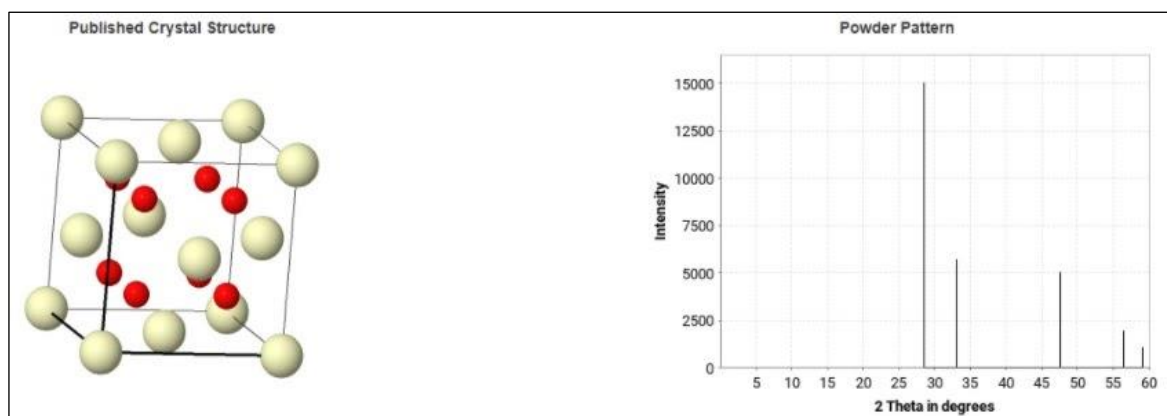
Dentre os mais de 100 minerais já descobertos que contém elementos terra raras destacam-se comercialmente a monazita e a bastinazita (GREENWOOD; EARNSHAW, 1984). No ano de 2020, nos Estados Unidos, terra raras foram extraídos desses materiais para uso final distribuído entre as seguintes aplicações: “75% para fabricação de catalisadores; 6% para a indústria de cerâmicas e vidro; 5% para uso em polimento; 4% para aplicações metalúrgicas e ligas; e 10% em outras aplicações” (USGS, 2021, p. 132).

O dióxido de cério (CeO₂) tem sido alvo de muitas pesquisas para as mais variadas aplicações, destacando-se como um catalisador competente em reações como purificação de hidrogênio, combustão de fuligem e redução de poluentes, isso deve-se principalmente à sua geodisponibilidade, dado que o cério é o elemento terra rara mais abundante na crosta terrestre, ao menor custo frente a utilização de elementos nobres, como o ródio, em catalisadores e às propriedades desse material. (GREENWOOD; EARNSHAW, 1984; FORNASIERO; TROVARELLI, 2015)

Obtido pela decomposição térmica dos sais precursores de cério em meios oxidantes, em geral, por coprecipitação ou método sol-gel, o dióxido de cério, CeO₂, ou ainda céria é o composto de Ce⁴⁺ mais estável, que se apresenta na forma de pó com coloração amarela pálida. Dentre as propriedades desse material, destacam-se sua “faixa de potencial redox, alta mobilidade de oxigênio na rede cristalina, alta afinidade por compostos contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre”, entre outras.

(MARTINS; HEWER; FREIRE, 2007). Sob temperatura e pressão ambientes, a céria se cristaliza como uma estrutura do tipo CaF_2 (fluorita), cúbica de face centrada, grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ e parâmetro de rede de 5,411 Å, onde os íons de cério preenchem as posições dos vértices e faces na célula unitária cúbica. Cada Ce^{4+} é coordenado com oito íons de oxigênio arranjados em um cubo perfeito, enquanto cada íon de oxigênio é cercado por quatro íons de cério em um arranjo tetraédrico (GANGOPADHYAY *et al.*, 2014, p.200). A Figura 2 traz a representação gráfica da estrutura cristalina da céria bem como o difratograma teórico:

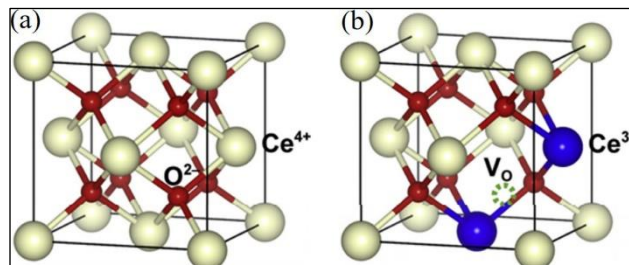
Figura 2 - Representação da estrutura cristalina do CeO_2 , cujos átomos de cério correspondem às esferas brancas e os átomos de oxigênio às esferas vermelhas, seguidos do difratograma teórico do CeO_2 .



Fonte: Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

A céria pode atuar como um tampão de oxigênio onde espécies parcialmente reduzidas de céria, representadas pela fórmula não estequiométrica CeO_{2-x} (Figura 3b), fornecem átomos de oxigênio de sua rede e podem retomar à composição estequiométrica sob condições oxidantes, a transição entre os estados de oxidação $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ é realizada preservando-se a estrutura cristalina, fato atribuído principalmente à baixa energia que é necessária nesse processo (MUKHERJEE; REDDY, 2018), conforme ilustrado na Figura 3. Esse comportamento confere ao dióxido de cério uma singular capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC), a qual está associada à formação de vacâncias de oxigênio bem como à mobilidade de oxigênio na rede, de modo que a OSC é tida como um parâmetro experimental importante relacionado ao desempenho catalítico em materiais baseados em céria (CAPDEVILA-CORTADA *et al.*, 2016).

Figura 3 - (a) Estrutura cristalina do CeO₂ estequiométrico; (b) Estrutura cristalina do CeO₂ não estequiométrico, com uma vacância de oxigênio (V_o) e consequente formação de dois íons Ce³⁺, representados pelas esferas azuis.



Fonte: Separation and Purification Technology, Volume 250, 2020.

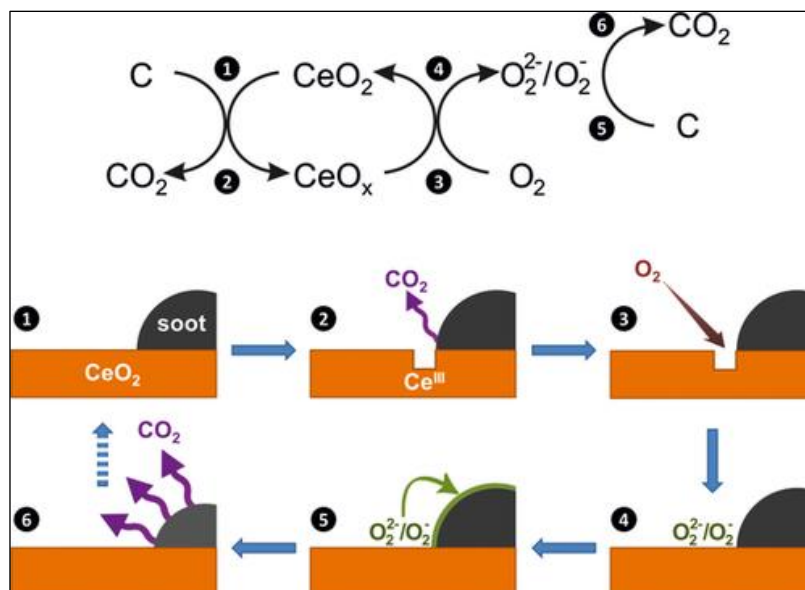
A catálise tem sido a área de maior relevância na utilização de céria, seja como catalisador ou suporte ativo, em função da sua capacidade redox, resistência térmica e notável armazenamento de oxigênio (OSC) (SCIRÈ; PALMISANO; 2019), sendo vastamente empregada em catalisadores de três vias para redução de hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio e monóxido de carbono (NAKATSUJI *et al.*, 2013), em catalisadores de combustível diesel para reduzir a emissão de particulados e oxidação catalítica de fuligem (ZOUAOUI *et al.*, 2012; YI; ZHANG; YANG, 2019), na reação de deslocamento gás-água (WGS) para a produção e purificação de hidrogênio (JEONG *et al.*, 2014), em reações orgânicas como a desidratação de álcoois (SATO *et al.*, 2003) e em fotocatalise (XIE *et al.*, 2017). Além disso, a céria é utilizada como agente de polimento (ZHANG *et al.*, 2010) e pode estar presente em filtros solares para proteção UV (YABE *et al.*, 2001), em pigmentos para proteger materiais metálicos da corrosão (ECCO *et al.*, 2016), aplicações biomédicas (DHALL; SELF, 2018), entre outras aplicações.

A propriedade de OSC e, conseqüentemente, a atividade catalítica da céria podem ser melhoradas pela adição de dopantes e pela exposição preferencial dos planos (100) e (110) (LIU *et al.*, 2015), apesar da superfície (111) ser considerada a mais estável termodinamicamente (GANGOPADHYAY *et al.*, 2014). A morfologia desempenha papel importante na atividade catalítica da céria porque cada face demanda uma quantidade diferente de energia para formar a vacância de oxigênio, que irá depender da facilidade com a qual a superfície acomoda tal vacância. De acordo com a disposição dos átomos, a energia de formação de vacância nas superfícies mais termodinamicamente estáveis da céria segue a ordem

(110)<(100)<(111) (TROVARELLI; LLORCA, 2017). A síntese em escala nanométrica de materiais baseados em céria permite controlar a forma e o tamanho da partícula, parâmetros que afetam diretamente nas propriedades desse material. Enquanto a diminuição do tamanho de partícula promove a formação de vacâncias de oxigênio, levando a um aumento na concentração de íons Ce^{3+} que induz à deformações na rede em função da alteração no comprimento da ligação Ce-O, expandindo a rede (DESHPANDE *et al.*, 2005), o controle de forma possibilita a obtenção de catalisadores com maiores OSC devido à exposição de planos mais reativos (ANEGGI *et al.*, 2013). Assim, pode-se aumentar a OSC de materiais baseados em céria pela dopagem com metais de transição e elementos trivalentes como La e Pr, por exemplo, através da diminuição no tamanho de partículas, aumento da área superficial e formação de vacâncias de oxigênio, ou ainda, pela síntese de nanocristais de céria que, além dos parâmetros mencionados, permite o controle morfológico favorecendo a exposição dos planos cristalinos ativos (100) e (110) (LI *et al.*, 2019).

Como catalisador na oxidação da fuligem de diesel, acredita-se que a céria estequiométrica, sob altas temperaturas, siga o mecanismo Mars Van Krevelen (WANG *et al.*, 2021), isso significa que o oxigênio presente nas camadas mais externas da superfície da céria é transferido para a fuligem enquanto o oxigênio gasoso (O_2) do ambiente ocupa as vacâncias criadas na rede da céria posteriormente. No entanto, entende-se que a interação entre O_2 com as vacâncias de oxigênio leva à formação de espécies ativas como peróxido (O_2^{2-}) e superóxido (O^{2-}) na superfície da céria que incrementam o processo de oxidação através do deslocamento dessas espécies para a superfície da fuligem gerando CO_2 e, conseqüentemente, exigindo menos energia (SOLER *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2021). O processo é ilustrado na Figura 4:

Figura 4 - Possível mecanismo para a oxidação de fuligem em catalisadores baseados em céria: 1) É estabelecido o contato entre a céria e a fuligem, ocasionando a redução da céria 2) CO_2 é liberado como produto da reação e formam-se vacâncias de oxigênio na superfície da céria. 3) A superfície reduzida da céria reage com oxigênio gasoso do ambiente, preenchendo as vacâncias. 4) A superfície da céria é, então, reoxidada e formam-se espécies ativas de oxigênio (O_2^- e O_2^{2-}). 5) As espécies ativas de oxigênio migram para a superfície e interagem com a fuligem. 6) Ocorre a reação entre fuligem e espécies ativas de oxigênio com liberação de CO_2 . O ciclo recomeça nos novos pontos de contato entre a fuligem e a céria até que a fuligem esteja completamente oxidada.



Fonte: Chemcatchem, v. 8, 2016.

A dopagem da céria favorece a oxidação da fuligem através do mecanismo de Mars Van Krevelen por facilitar a criação de vacâncias de oxigênio adicionais que geram distorções na simetria local e criam maiores tensões na rede, resultando em uma mobilidade de oxigênio superior à observada em céria pura (MUKHERJEE; RAO; REDDY, 2016). A energia de formação de vacâncias de oxigênio e, conseqüentemente, a atividade catalítica em materiais baseados em céria, podem ser modificadas através da dopagem, em especial, a inserção de metais de transição na estrutura de CeO_2 pode promover aumento no número de defeitos, influenciando positivamente em suas propriedades redox, além de melhorar a estabilidade térmica do material, caracterizando-o como opção alternativa de menor custo na catálise oxidativa de fuligem frente aos catalisadores convencionais com metais nobres (ZHANG *et al.*, 2016).

Acredita-se que propriedades dos dopantes como raio iônico, estado de oxidação e eletronegatividade são fatores que influenciam nas alterações das

propriedades físico-químicas e capacidade redox de catalisadores de céria dopada (MUKHERJEE; RAO; REDDY, 2016).

Dopantes de menor valência, como La^{3+} , ao substituir um átomo de cério, Ce^{4+} , criam um déficit de elétrons na rede e podem diminuir significativamente a energia de formação de vacâncias formadas tanto perto quanto longe deles, enquanto dopantes de alta valência costumam afetar apenas vacâncias próximas. (HU; METIU, 2011).

Dopar a céria com cobre também mantém a rede de CeO_2 com estrutura estável do tipo fluorita, mas devido o menor raio iônico de Cu^{2+} (0,065 nm) ocasiona deformação na rede beneficiando a formação de vacâncias de oxigênio, maior redutibilidade da céria dopada, melhor capacidade OSC e, conseqüentemente, melhor desempenho catalítico (WANG *et al.*, 2005). O cobre atua sinergicamente com a céria na oxidação catalítica da fuligem (FU *et al.*, 2010).

Devido à capacidade de formar óxidos de valência flexível, o manganês pode ser utilizado como auxiliador eletrônico em catalisadores a base de céria. Experimentos DRX e RAMAN, mostram que a introdução de Mn^{2+} (0,067 nm) não altera a estrutura do tipo fluorita mas ocasiona tensão de rede na céria, facilitando a formação de defeitos na rede e na superfície, diminuindo parâmetro de rede e tamanho de partícula, de modo a se criar mais vacâncias de oxigênio e, conseqüentemente, melhorar o desempenho catalítico. Experimentos de H_2 -TPR mostram um aumento na capacidade de redução das espécies de oxigênio da superfície (HUANG *et al.*, 2017).

Com interesse em se elucidar a química redox em catalisadores a base de céria, a técnica de temperatura programada de dessorção, utilizando oxigênio como molécula sonda, TPD- O_2 , se mostra muito útil e vantajosa por se tratar de um experimento relativamente barato e simples de realizar (GORTE, 1996), fornecendo informações importantes sobre as espécies de oxigênio na superfície e o comportamento de dessorção do oxigênio que podem ser prontamente relacionadas as propriedades catalíticas em materiais a base de céria. Em CeO_2 pode-se identificar um pico único de baixa intensidade em 107 °C relacionado à dessorção do íon α -oxigênio que são as espécies O_2 , O_2^- e O_2^{2-} formadas pela adsorção de O_2 nas vacâncias de oxigênio presentes na céria não-estequiométrica (LIN *et al.*, 2018). Para óxidos mistos à base de céria, a análise TPD- O_2 , apresenta o pico relacionado à dessorção do íon α -oxigênio com maior intensidade e em temperaturas de dessorção

inferiores às observadas em CeO₂ puro, além disso, é mostrado um segundo pico em uma ampla faixa de temperatura, de 300 °C a 780 °C, referente à dessorção do β-oxigênio, isto é, do oxigênio da rede, isso implica uma melhora na capacidade de dessorção e mobilidade de oxigênio em céria dopada, influenciando positivamente no desempenho catalítico desses materiais em reações de oxidação de materiais particulados de diesel (LIN *et al.*, 2018).

Wang *et al.* (2020) relataram um aumento na quantidade de vacâncias de oxigênio (V_O) e formação de Ce³⁺ – V_O – Mo na superfície de catalisadores de céria dopados com Mo para conversão de CO₂ em CO. Entre as propriedades químicas notavelmente diferentes de um grupo de alta valência, incluindo-se Mo(VI), utilizados como dopantes em céria, notou-se uma característica semelhante: o comprimento da ligação entre o dopante e o oxigênio nos óxidos formados por estes elementos são menores que as observadas entre o cério e o oxigênio na rede da céria; assim, quando o dopante assume o local do Ce⁴⁺ e liga-se aos átomos de oxigênio vizinhos ele afasta esses átomos dos demais átomos de cério na rede, enfraquecendo a ligação do oxigênio na superfície e, assim, favorecendo a sua retirada (HU; METIU, 2011).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

O presente trabalho pretende sintetizar, através da metodologia sol-gel, baseando-se na síntese proposta por Oliveira *et al.* (2012), catalisadores de óxidos mistos à base de céria, alterando-se o metal de transição, no caso: cobre, lantânio, manganês ou molibdênio e, então, caracterizá-los de modo a avaliar e comparar o efeito do dopante na estrutura, bem como o respectivo desempenho desses catalisadores na combustão de particulados de diesel.

3.2. Objetivos específicos

Para se alcançar o objetivo proposto é necessário:

- Preparar os catalisadores a base de óxido de cério com dopantes Cu, La, Mn e Mo para aplicação em catálise de oxidação de material particulado de diesel;
- Realizar a caracterização estrutural dos catalisadores por DRX e ASAP;
- Obter os principais parâmetros estruturais relacionados a reatividade, como: tamanho de partícula, parâmetro de rede, área superficial e volume de poro;
- Realizar o teste catalítico para oxidação do material particulado de Diesel;
- A partir dos dados obtidos, comparar os catalisadores sintetizados.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Reagentes

- $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, USA, 99.9%);
- $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, USA, 99.9%);
- $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, USA, 98.9%);
- $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, USA, 99.9%);
- $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, USA, 99.9%);
- Solução NaOH, 5 mol/L;
- Solução amônia aquosa concentrada, NH_4OH , (30%, Vetec).

4.2. Metodologia sintética

Partindo-se dos mesmos precursores, porém adotando-se métodos sintéticos diferentes, é possível obter materiais baseados em céria com morfologia e tamanho variáveis a depender de parâmetros de reação como pH, temperatura, pressão, agente mineralizante utilizado, envelhecimento da solução e tratamento térmico (FADZIL; RAHIM; MANIAM, 2018).

Com base em sínteses de óxidos mistos em diferentes proporções, anteriormente realizadas no Laboratório de Catálise, notou-se que a proporção 50% em mol para cada óxido apresentava melhor desempenho catalítico, de modo que se optou por essa proporção no presente trabalho.

Adotou-se a metodologia sol-gel, adaptada da síntese proposta por Oliveira *et al.* (2012), visando-se a obtenção de pequenas partículas, sem morfologia definida, bem como a homogeneidade dos produtos frente a dopagem, de modo a se favorecer a OSC do material final, levando a um melhor desempenho catalítico.

Normalmente utiliza-se o termo sol para descrever uma dispersão coloidal de partículas com diâmetro variando entre 1 e 100 nm que são estáveis em um fluido. Por outro lado, o termo gel representa o sistema constituído pela estrutura rígida resultante da interação entre essas partículas, podendo ser uma estrutura coloidal ou polimérica e que retém a fase líquida em seus poros (HIRATSUKA, SANTILLI, PULCINELLI, 1995 apud WILEY, 1979).

Aqui, a síntese sol-gel consiste, basicamente, na mistura de soluções aquosas dos sais inorgânicos precursores formando o sol seguido da adição de um agente mineralizante com controle de pH que origina o gel pelo estabelecimento de ligações

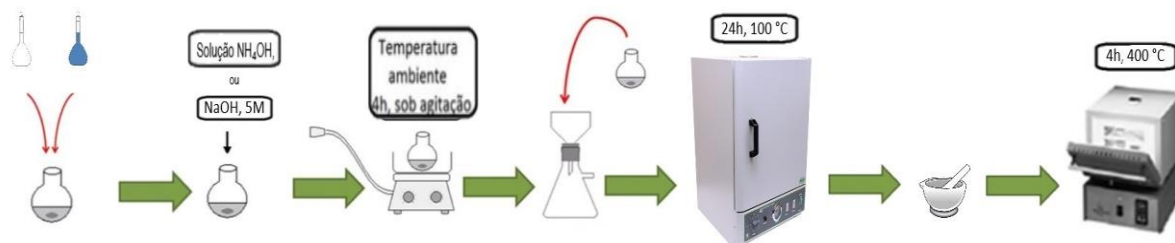
entre as partículas do sol, formando uma estrutura rígida cuja união de partículas pode levar à desestabilização da dispersão coloidal e formação de precipitado. Esse processo é continuado em uma etapa de envelhecimento e, então, o precipitado é filtrado, lavado, seco e calcinado, obtendo-se o óxido misto desejado.

4.3. Síntese dos catalisadores

Inicialmente, realizou-se a pesagem dos precursores de acordo com composição desejada e a massa final de cada catalisador. Desse modo, para se obter 2,5 g de $Ce_{0,5}Cu_{0,5}O_2$ foram pesadas 1,5942 g de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ e 3,4838 g de $CeCl_3 \cdot 7H_2O$; para 5,0 g de $Ce_{0,5}La_{0,5}O_2$ foram pesadas 3,3226 g de $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ e 5,4172 g de $CeCl_3 \cdot 7H_2O$; para 5,0 g de $Ce_{0,5}Mn_{0,5}O_2$ foram pesadas 1,5670 g de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ e 2,7086 g de $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ e para 2,5 g de $Ce_{0,5}Mo_{0,5}O_2$ foram pesadas 8,2364 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ e 2,4829 g de $CeCl_3 \cdot 7H_2O$.

O procedimento foi realizado pela diluição dos precursores $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ e sal do respectivo dopante com água destilada em um balão volumétrico de 100 mL seguida pela transferência dessas soluções para um balão de fundo redondo de 1 L, onde iniciou-se agitação com barra magnética; a esta solução, adicionou-se o agente precipitante ($NaOH$, 5 mol/L para os catalisadores $Ce_{0,5}Cu_{0,5}O_2$, $Ce_{0,5}La_{0,5}O_2$ e $Ce_{0,5}Mo_{0,5}O_2$ e NH_4OH para o catalisador $Ce_{0,5}Mn_{0,5}O_2$) gota a gota de modo a obter pH igual a 10 (verificado com medidor de pH) e, então, a solução foi mantida sob agitação constante a temperatura ambiente por 4 h. Em seguida, o precipitado resultante foi filtrado a vácuo e lavado com cerca de 1 L de água deionizada até que o pH da água de lavagem fosse neutro. O sólido obtido foi deixado em repouso por 24 h em uma estufa a 100 °C para completa secagem; logo depois, o material foi transferido para um almofariz com pistilo de porcelana onde foi macerado e, então, levado para calcinação a 400 °C em um forno mufla por 4 h com rampa de aquecimento de 10 °C min^{-1} . A síntese está ilustrada na Figura 5.

Figura 5 - Representação da síntese adotada para se obter os catalisadores do tipo $Ce_{0,5}Mn_{0,5}O_2$.



5. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

5.1. Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX/EDX)

A composição das amostras foi calculada por fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX/EDX) realizado na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília utilizando-se um espectrômetro Shimadzu EDX-720 com tubo de raios X de ródio (Rh). Os espectros foram coletados sob vácuo (<45 Pa) usando 2 canais, onde a fonte de raios-X foi ajustada em 50 e 15 kV para as faixas Ti-U e Na-Sc, respectivamente. As amostras de pó foram colocadas dentro do porta-amostras usando um filme de polipropileno, e os teores de Ce, Cu, La, Mn e Mo foram obtidos pelo método Quali-Quant de padrões fundamentais.

5.2. Difração de Raios-X de Pó (DRX)

A difração de raios X do pó (DRX) foi realizada na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília em um difratômetro Bruker modelo D8 FOCUS, com radiação Cu-K α cujo $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ (40 kV e 30 mA) e um monocromador de grafite. Realizou-se a varredura a 1° min^{-1} variando 2θ entre 5° e 60° ($0,02^\circ$ etapa 1 e tempo de integração de 10 s etapa 1). Os difratogramas obtidos por essa técnica fornecem picos típicos que permitem a identificação estrutural de um material cristalino, além de possibilitar o cálculo dos tamanhos de partículas pela equação de Scherrer (Equação 1) (RÓZ et al., 2015).

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

Onde: K é uma constante dependente da forma da partícula, considerando-se que a partícula seja esférica o valor de K corresponde à 0,94; λ é o comprimento de onda da radiação Cu-K α e corresponde a $1,5418 \text{ \AA}$; θ é o ângulo correspondente ao pico de difração e β é a largura na meia altura do pico de acordo com o eixo x (2θ).

A partir da equação de Bragg (Equação 2) é possível demonstrar a distância interplanar, d_{hkl} , considerando-se a ordem de reflexão n igual a 1 e tomando o ângulo de difração de maior intensidade para, então, calcular o parâmetro de rede, a , através da Equação 3 (RÓZ et al., 2015):

$$n\lambda = 2d_{\text{hkl}} \sin \theta \quad (\text{Equação 2})$$

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \text{ (Equação 3)}$$

5.3. Adsorção de Nitrogênio ASAP

As propriedades texturais, bem como a análise de porosidade das amostras, foram medidas com base nas isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio obtidas a -196 °C em um instrumento Micromeritics ASAP 2020C, no Laboratório de Catálise do Instituto de Química da Universidade de Brasília. A degaseificação foi realizada sob vácuo a 200 °C por 4 h antes das medidas de adsorção. A área superficial específica BET (conforme modelo de Brunauer-Emmett-Teller) foi calculada a partir dos ramos de adsorção na faixa de pressão relativa de 0,06-0,20, e o tamanho médio dos poros e o volume de poros foram calculados a partir dos ramos de dessorção usando o modelo Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001).

5.4. Oxidação com Temperatura Programada Acoplada a um Espectrômetro de Massa (TPO/MS)

A oxidação do material particulado do diesel foi avaliada por oxidação à temperatura programada acoplada a um espectrômetro de massa (TPO/MS), realizado em um reator de fluxo contínuo da Altamira Instruments (modelo AMI-90R, EUA) acoplado a um espectrômetro de massa Dycor Ametek (faixa de 0 a 100 m/e) com detecção contínua e simultânea em até oito canais, realizado na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília. Os materiais sintetizados foram preparados em contato direto com um material comercial (100 mg) que simula a composição do material particulado de diesel, Printex®-U, na proporção 1:20. A mistura foi transferida para um tubo de quartzo em formato “U” que foi inserido no forno do equipamento. O experimento de TPO foi programado usando três etapas. Primeiramente, o catalisador foi seco a 150 °C (25 a 150 °C, rampa de aquecimento de 5 °C min⁻¹) por um total de 40 min sob fluxo de argônio (Ar) a 20 cm³ min⁻¹. Em seguida, uma rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ foi aplicada alternando o gás para 10% de O₂ em Ar sob um fluxo de 10 cm³ min⁻¹ até 600 °C (CAMPOS *et al.*, 2020). Os produtos da reação foram monitorados através de seus respectivos fragmentos de massa (m/e), de acordo com o NIST Webbook Massa-Spec: 44 (pico de CO₂). A última etapa consiste no resfriamento do equipamento.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX/EDX)

Os resultados obtidos para o experimento de FRX/EDX, apresentados na Tabela 1, mostram que os catalisadores sintetizados possuem composição aproximadamente 50%-50%, indicando que a escolha do método sol-gel foi adequada para a síntese desses óxidos mistos. Devido a essa similaridade, os catalisadores serão identificados pela fórmula $Ce_{0,5}M_{0,5}O_2$.

Tabela 1 - Composição experimental dos catalisadores a partir do teor do óxido de cério e dos óxidos dos respectivos dopantes ($M_xO_y = CuO, La_2O_3, Mn_2O_3$ e MoO_3).

Catalisador	% M_xO_y (m/m)	% CeO_2 (m/m)
$Ce_{0,5}Cu_{0,5}O_2$	51,0	49,0
$Ce_{0,5}La_{0,5}O_2$	50,1	49,9
$Ce_{0,5}Mn_{0,5}O_2$	53,3	46,7
$Ce_{0,5}Mo_{0,5}O_2$	50,5	49,5

6.2. Difração de Raios X de Pó (DRX)

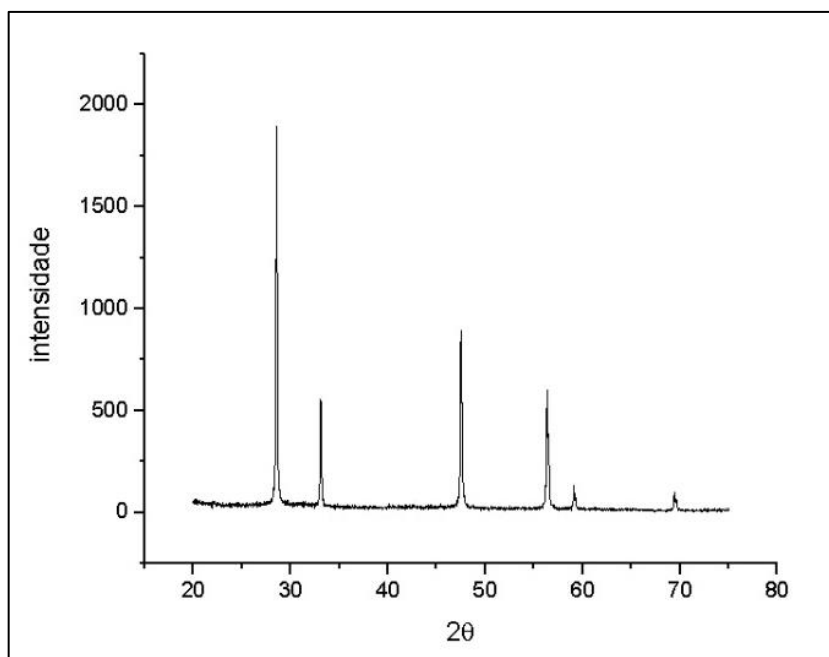
Através do DRX das amostras em pó é possível realizar uma análise estrutural dos catalisadores por comparação com o padrão de difração do óxido de cério obtido experimentalmente, o qual está apresentado na Figura 6, onde 2θ assume valores de $28,6^\circ$, $33,1^\circ$, $47,5^\circ$, $56,3^\circ$, $59,1^\circ$ e $69,4^\circ$ bem identificados e indexados para os planos (111), (200), (220), (311), (222), e (400) (CAMPOS *et al.*, 2020), respectivamente. Foi possível, então, determinar os picos referente a estrutura cúbica do tipo fluorita da céria, em particular (111), (200), (220) e (311) ao se realizar a análise de difração de raios X para os catalisadores sintetizados $Ce_{0,5}Cu_{0,5}O_2$, $Ce_{0,5}La_{0,5}O_2$, $Ce_{0,5}Mn_{0,5}O_2$ e $Ce_{0,5}Mo_{0,5}O_2$, apresentado na Figura 7. Além disso, verificou-se que no caso dos catalisadores contendo cobre e molibdênio houve alguma segregação de fase. Mesmo assim, os catalisadores são predominantemente cúbicos com a estrutura típica do CeO_2 . A partir da equação de Scherrer foi calculado o tamanho do domínio cristalino, já o parâmetro de rede foi obtido pela Equação 3, ambos estão listados na Tabela 2. Nota-se que a dopagem com elementos de transição ocasiona uma pequena modificação no parâmetro de rede.

Deshpande *et al.* (2005) demonstra que para a céria pura com tamanho de partícula superior a 3 nm a presença de defeitos cristalinos (*oxygen vacancy*) não

apresenta uma distorção de rede pronunciada, mas sim a distorção da simetria local (quebra da simetria) ocasionada pela inserção de íons diferentes de Ce^{+4} que alteram o comprimento da ligação Ce-O. É de se esperar que a substituição de alguns cátions Ce^{+4} (0,097 nm), por cátions menores como Cu^{2+} (0,065 nm), Mn^{4+} (0,054 nm) e Mo^{6+} (0,059 nm) ou maiores como o La^{3+} (0,116 nm), promovam uma modificação dos valores de 2θ e alargamento dos sinais no difratograma quando comparados ao padrão de CeO_2 . A inserção de dopantes com raios iônicos menores e maiores que o do íon original deveriam induzir a distorção da estrutura cristalina, diminuindo o parâmetro de rede, em função da diminuição no comprimento das ligações realizadas entre os átomos dopantes e o oxigênio da rede quando comparados à ligação Ce-O. Os valores calculados podem ser verificados e percebemos que não houve uma diferença significativa quando comprado a céria pura. Para a amostra dopada com lantânio, o difratograma permite constatar que a inserção de um íon maior, também ocasiona o aumento no valor de parâmetro de rede, como já observado por Zhang; Li; Wang (2010) e Devaiah *et al.* (2015). Para os catalisadores sintetizados é observado um deslocamento dos picos característicos da céria para valores de 2θ menores, sugerindo a formação de defeitos na estrutura.

Os difratogramas obtidos para os materiais sintetizados foram agrupados e são mostrados na Figura 7, enquanto os parâmetros de rede e tamanhos de partícula obtidos para cada amostra está listado na Tabela 2.

Figura 6 – Padrão de DRX experimental obtido para o dióxido de cério.



Fonte: Adaptado de Rsc Advances, v. 10, 2020.

Figura 7 - Padrão de DRX dos catalisadores: a. $\text{Ce}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$, b. $\text{Ce}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_2$, c. $\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_2$ e d. $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{O}_2$.

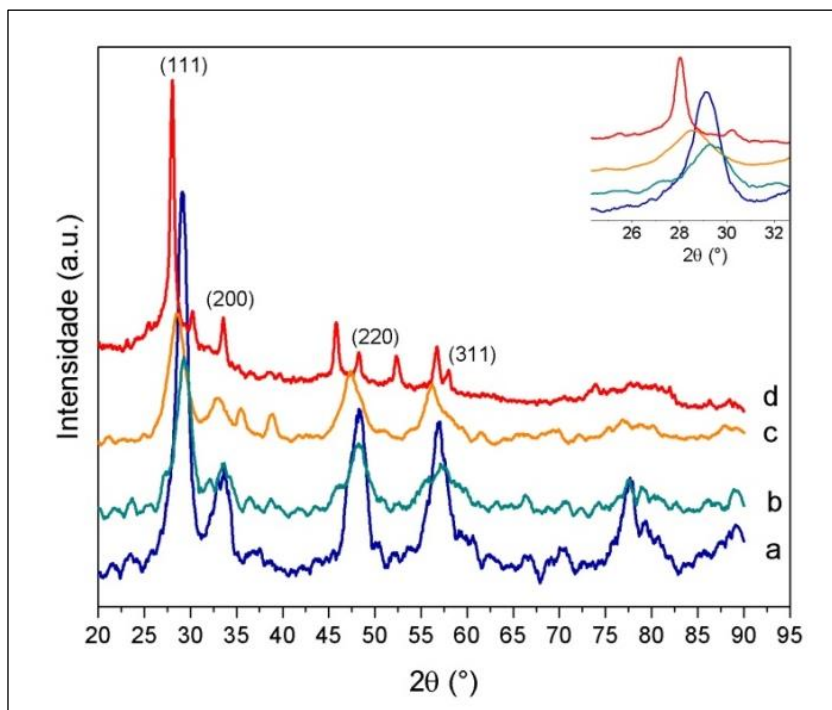


Tabela 2 – Parâmetro de rede e tamanho de domínio cristalino obtidos através da análise por DRX.

Amostra	D_{DRX} (nm)	a (nm)
Ce_{0,5}Cu_{0,5}O₂	14,0	0,5358
Ce_{0,5}La_{0,5}O₂	5,9	0,5480
Ce_{0,5}Mn_{0,5}O₂	4,0	0,5288
Ce_{0,5}Mo_{0,5}O₂	17,6	0,5257

Na Tabela 2 nota-se uma diferença significativa entre os tamanhos de domínio cristalino para os diferentes catalisadores. Visto que a síntese foi realizada de modo similar e que essa variação não apresenta relação aparente com o raio iônico dos dopantes, faz-se necessária uma investigação acerca do processo de crescimento e agregação de partículas na síntese proposta a fim de se elucidar quais parâmetros influenciam essas diferenças tão expressivas frente a alteração do dopante.

6.3. Adsorção de Nitrogênio

A partir dos gráficos apresentados nas Figura 8, 9, 10 e 11 é possível obter informações texturais importantes, listadas na Tabela 3, como a área superficial específica através do modelo BET (S_{BET}), volume de poro (V_p) e o diâmetro médio de poros (D_p). Além disso, o formato dessas isotermas podem indicar o tipo de poros que esses materiais apresentam.

Conforme a classificação da IUPAC, as isotermas das Figuras 8, 9, 10 e 11 assemelham-se principalmente às isotermas do tipo IV, indicando a presença de mesoporos. Pode-se extrair dessas isotermas que o processo de adsorção gera uma curva diferente do processo de dessorção, à essa defasagem entre as curvas dá-se o nome de histerese que pode estar relacionada, entre outros motivos, à condensação capilar. Em sólidos porosos, a condensação pode ocorrer a pressões menores devido à proximidade que o sólido impõe às moléculas, de modo que a favorecer as forças de atração. Enquanto o processo de evaporação pode ser dificultado pelo formato do poro.

O fenômeno de histerese, permite obter dois valores diferentes de tamanho de poro devido um mesmo volume ter correspondência à duas pressões relativas (a menor para o processo de dessorção e a maior para o de adsorção). Para se calcular

o tamanho de poro é preferível a curva de dessorção, pois enquanto a adsorção depende da superfície do sólido para nucleação do adsorvato, o processo de dessorção depende somente da diminuição da pressão do sistema (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001).

Nota-se que, quanto menor o poro, mais evidente se torna o fenômeno de histerese, a exemplo das isotermas obtidas para os catalisadores $\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_2$ e $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{O}_2$, evidenciando uma maior diferença entre os processos de condensação e evaporação dependentes do tamanho de poro (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001).

A presença de mesoporos em materiais baseados em céria para a catálise oxidativa da fuligem de diesel é benéfica por melhorar as condições de contato entre o catalisador e a fuligem, facilitando a interação dos reagentes com os sítios ativos do catalisador e também a difusão dos produtos, implicando em um melhor desempenho catalítico (ZHU *et al.*, 2017). Aqui, além da contribuição mediante o tipo de estrutura porosa para a área superficial dos catalisadores, pode-se considerar também que a formação de soluções sólidas da céria com os diferentes dopantes venha a contribuir para o aumento da área superficial com base na distorção da rede ou com a redução da área superficial em decorrência de possíveis agregações de óxidos que possam obstruir os poros. (ZHU *et al.*, 2017).

Embora não seja o parâmetro de maior contribuição para a atividade catalítica de um material, a área superficial desempenha um importante papel em catálise heterogênea justamente porque as reações ocorrem na interface reagente-catalisador, de modo que a presente análise permite inferir que o catalisador $\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_2$ possa apresentar alguma vantagem em relação ao contato com a fuligem.

Figura 8 - Curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio para o catalisador $Ce_{0,5}Cu_{0,5}O_2$.

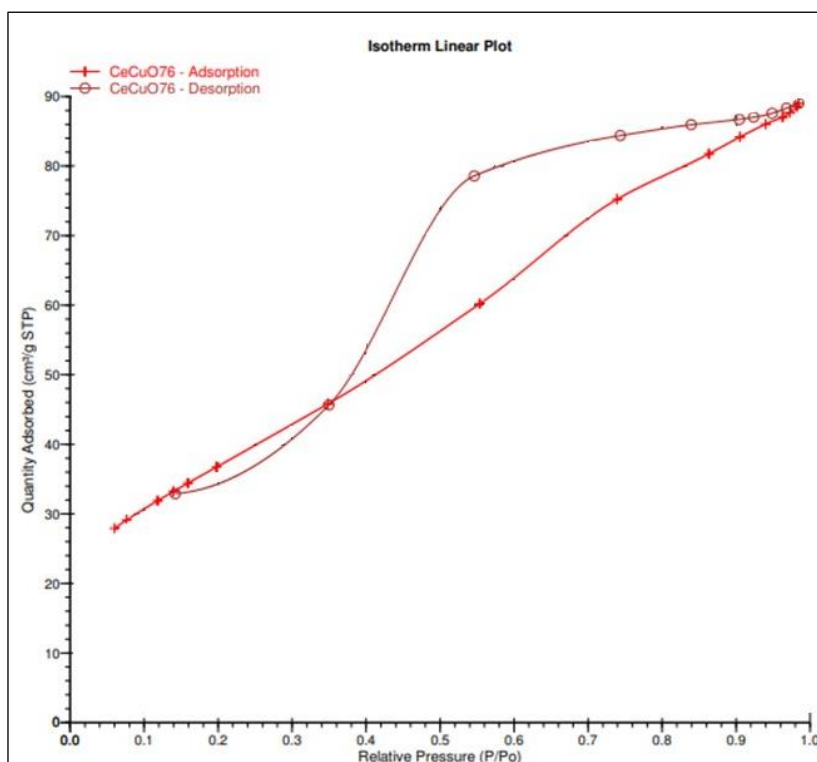


Figura 9 - Curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio para o catalisador $Ce_{0,5}La_{0,5}O_2$.

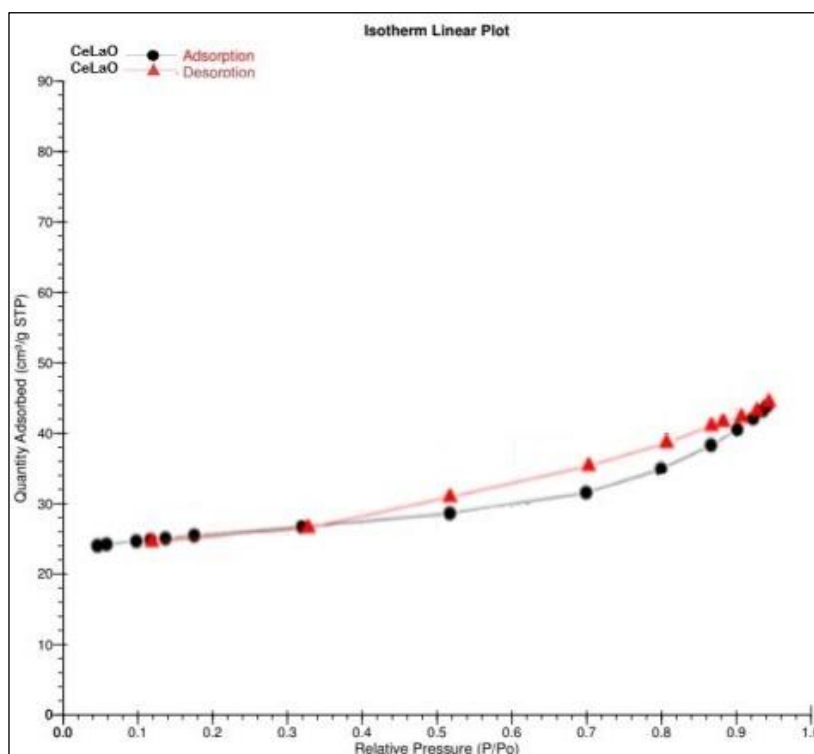


Figura 10 - Curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio para o catalisador $Ce_{0,5}Mn_{0,5}O_2$.

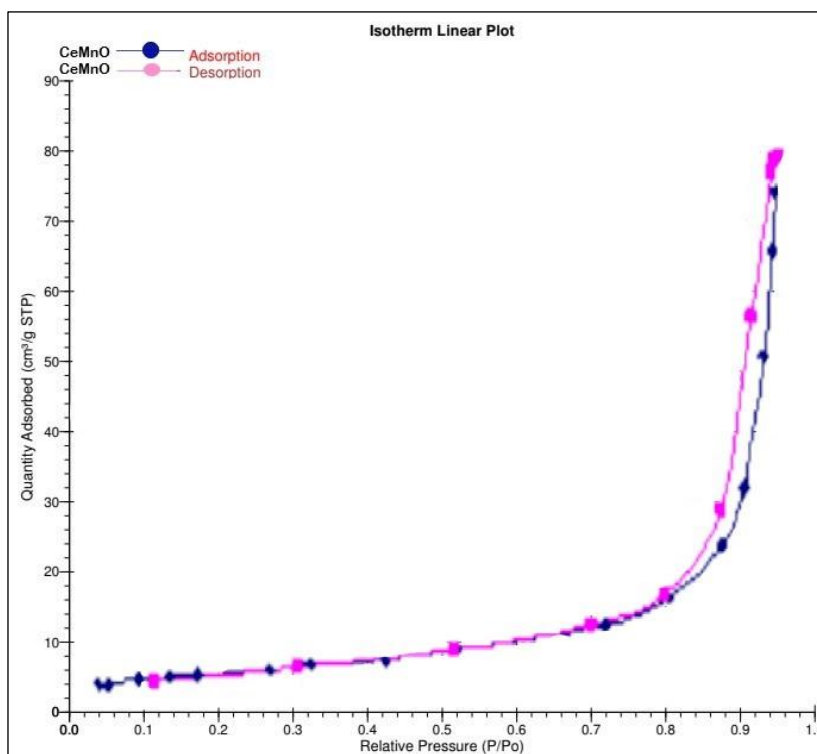
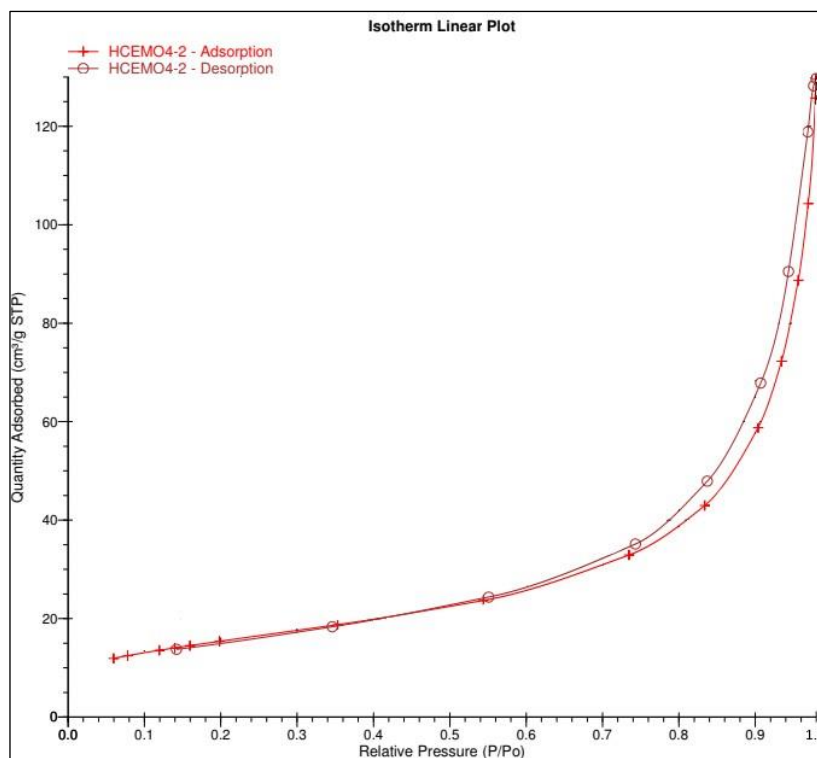


Figura 11 - Curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio para o catalisador $Ce_{0,5}Mo_{0,5}O_2$.



A análise das isotermas apresentadas nas Figuras 8, 9, 10 e 11 forneceram os parâmetros texturais apresentados na Tabela 3 que, entre outras informações, confirmam a presença de mesoporos ($2 \text{ nm} < D_p < 50 \text{ nm}$).

Tabela 3 - Propriedades texturais obtidas através do experimento de adsorção/dessorção de N_2 a $196 \text{ }^\circ\text{C}$.

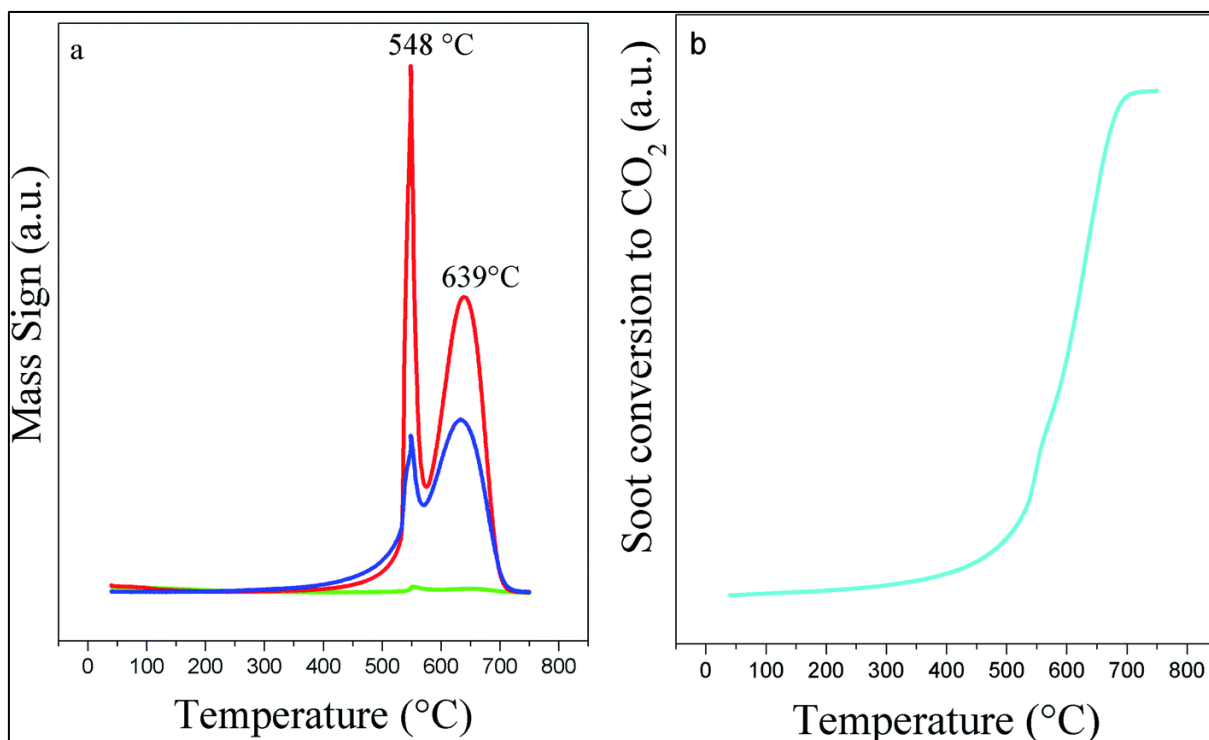
Catalisador	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	D_p (nm)
$\text{Ce}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_2$	134	0,137	3,2
$\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_2$	25	0,040	5,4
$\text{Ce}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$	50	0,235	16,5
$\text{Ce}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_2$	56	0,194	12,2

6.4. Oxidação com Temperatura Programada Acoplada a um Espectrômetro de Massa (TPO/MS)

A fim de se analisar os resultados obtidos para a técnica de Temperatura Programada de Oxidação associada ao Espectrômetro de Massa (TPO/MS), utilizou-se o material comercial Printex®-U (Degussa) que simula a fuligem. Os resultados desse experimento para o Printex®-U puro foram obtidos por Campos *et al.* (2020) e são mostrados na Figura 12. No gráfico gerado observam-se dois picos: o primeiro em menor temperatura, $T_{\text{máx}} = 548 \text{ }^\circ\text{C}$, está relacionado à oxidação dos compostos orgânicos mais voláteis, adsorvidos na superfície do material, enquanto o segundo, $T_{\text{máx}} = 639 \text{ }^\circ\text{C}$, refere-se à oxidação do carbono negro, sendo um pico mais largo evidenciando maior produção de CO e CO_2 .

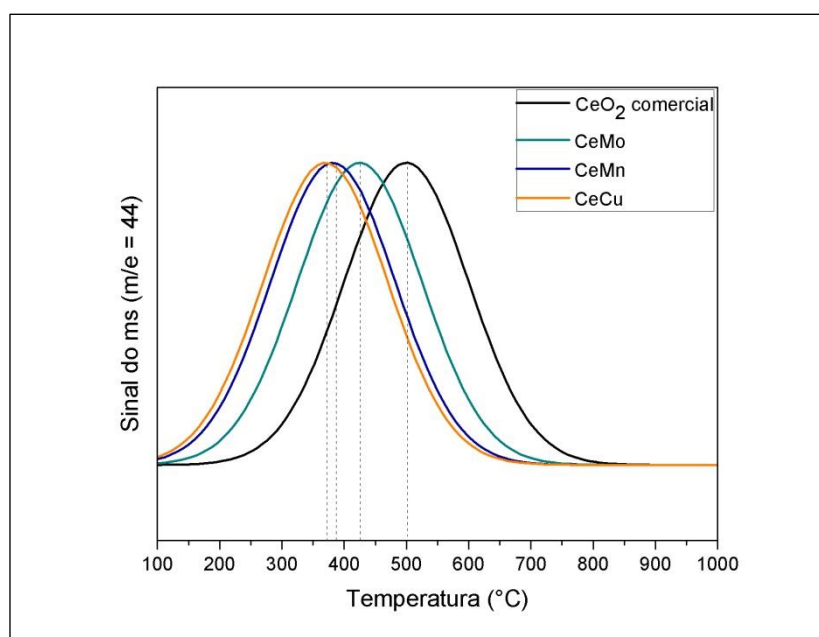
Para os catalisadores sintetizados nesse trabalho estão dispostas na Figura 13 as curvas de TPO referentes à produção de CO_2 durante a oxidação do Printex®-U na presença de CeO_2 , $\text{Ce}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ e $\text{Ce}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_2$.

Figura 12 - Curvas de TPO/MS para a oxidação de Printex®-U puro: (a) ($m/e = 28$, CO, linha azul); ($m/e = 18$, H₂O, linha verde) e ($m/e = 44$, CO₂, linha vermelha); (b) conversão de fuligem em CO₂.



Fonte: Rsc Advances, v. 10, 2020.

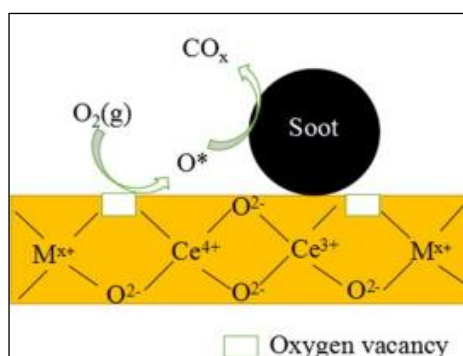
Figura 13 - Curvas de TPO / MS referente ao sinal $m/e = 44$ (CO₂) para a oxidação de Printex®-U com os catalisadores CeO₂ comercial (linha preta), Ce_{0,5}Mo_{0,5}O₂ (linha verde), Ce_{0,5}Mn_{0,5}O₂ (linha azul) e Ce_{0,5}Cu_{0,5}O₂ (linha laranja).



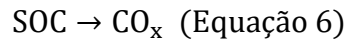
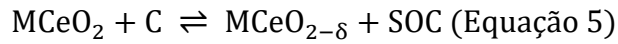
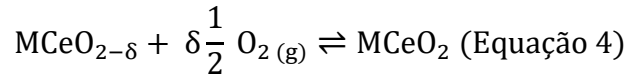
Tendo a temperatura de 639 °C como referência para a máxima conversão do Printex®-U puro em CO₂ é possível notar, na Figura 13, que a utilização de CeO₂ comercial como catalisador desta reação proporciona uma diminuição considerável na temperatura cuja a conversão da fuligem em CO₂ é máxima, $T_{máx} = 500$ °C, além disso, confirma a melhoria na atividade catalítica proporcionada pela dopagem dos catalisadores com Cu, Mn e Mo, com destaque para o Ce_{0,5}Cu_{0,5}O₂ que oxida a fuligem cerca de 270 °C abaixo da temperatura para o processo não-catalítico ao atingir $T_{máx} = 370$ °C. A amostra Ce_{0,5}Mn_{0,5}O₂, também apresenta temperatura de combustão notavelmente inferior para a oxidação do Printex®-U, $T_{máx} = 382$ °C, enquanto Ce_{0,5}Mo_{0,5}O₂ apresenta a maior temperatura entre os catalisadores sintetizados, $T_{máx} = 425$ °C, o que ainda se configura como um resultado muito satisfatório frente a utilização da cérria comercial ou do processo não catalítico. Não foi possível realizar o teste catalítico para o catalisador Ce_{0,5}La_{0,5}O₂, devido à suspensão das atividades presenciais como medida de controle durante a pandemia de Covid – 19 nos anos de 2020-2021.

Zhu *et al.* (2017) propõe que a cérria dopada contendo vacâncias de oxigênio, em atmosfera de O₂, é oxidada ao armazenar O₂ gasoso e forma espécies ativas de oxigênio, ao interagir com a fuligem, esta é adsorvida na superfície da cérria e as espécies ativas de oxigênio são transferidas para a fuligem formando complexos de Carbono-Oxigênio de superfícies (SOCs) que se decompõem gerando CO ou CO₂. Esse mecanismo ocorre em temperaturas inferiores àquele que depende da utilização de oxigênio da rede da cérria e está ilustrado na Figura 14 e descrito nas Equações 4, 5 e 6.

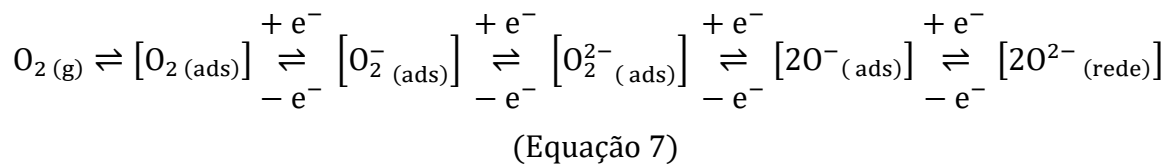
Figura 14 - Mecanismo de oxigênio ativo para a oxidação de fuligem, favorecido pela dopagem da cérria com metais de transição.



Fonte: Adaptado de Journal Of Colloid And Interface Science, v. 508, 2017



A conversão do oxigênio gasoso (O_2) em espécies ativas de oxigênio, $\text{O}^* = \text{O}_2^-$ e O_2^{2-} , é proposta por Gross *et al.* (2012) na Equação 7:



Dessa forma, têm-se que a diminuição na temperatura de oxidação é observada porque dopar a céria com metais de transição induz a uma maior formação de vacâncias de oxigênio, além de conferir propriedades redox superior àquela já apresentada pela céria. A substituição do Ce^{4+} por íons menores como Cu^{2+} e Mn^{2+} , por exemplo, gera estruturas mais defeituosas que apresentam efeito sinérgico entre os óxidos mistos, favorável à formação de espécies de oxigênio ativo (Equação 7) que, por sua vez, interagem com a fuligem gerando CO e CO_2 com menor gasto energético, implicando em uma melhora na atividade catalítica (ZHU *et al.*, 2017).

7. CONCLUSÃO

A síntese dos catalisadores à base de céria ($\text{Ce}_{0,5}\text{M}_{0,5}\text{O}_2$, onde M = Cu, La, Mn e Mo), pelo método sol-gel foram confirmadas por diferentes técnicas de caracterização. A fluorescência de raios X por energia dispersiva forneceu a composição real desses catalisadores, que foi bem próxima à desejada, enquanto os difratogramas obtidos comprovaram, através dos picos característicos do CeO_2 , a inserção dos dopantes na estrutura fluorita sem que houvesse predominância de segregação de fase. A análise textural mostra que esses materiais apresentam predominantemente mesoporos, que contribuem para o aumento da área superficial e favorecem o acesso a sítios ativos na reação, culminando em uma melhoria na atividade catalítica. O teste catalítico (TPO/MS) realizado para os diferentes catalisadores demonstraram que a conversão da fuligem em CO_2 ocorreram em temperaturas consideravelmente inferiores à reação não-catalítica ou ainda à reação catalisada somente por CeO_2 , confirmando que dopar a céria melhora o desempenho catalítico desses materiais. Para o catalisador de lantânio não foi possível realizar os testes de oxidação devido a impossibilidade de realizar atividades presenciais frente à pandemia referente ao corona vírus (2020-2021). Dentre os catalisadores sintetizados, aquele dopado com cobre se mostrou como mais promissor para a reação catalítica de oxidação de material particulado de diesel. Além do efeito de distorção de simetria induzido pela dopagem do catalisador, favorecendo a formação de vacâncias de oxigênio e um aumento da capacidade OSC do material, deve-se considerar o efeito positivo que a alta área superficial obtida neste catalisador propicia no contato e, portanto, na reação de oxidação de material particulado de diesel.

8. PERSPECTIVAS FUTURAS

Incluir outros métodos de caracterização para verificar a morfologia dos materiais sintetizados (e.g., microscopia eletrônica de varredura).

Realizar o teste catalítico (TPO/MS) para o material $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{O}_2$, bem como testar a dopagem com outros metais de transição.

Realizar a impregnação de um promotor, como Ag_2O , em diferentes proporções (até 10% em massa) para verificar se há melhora na atividade catalítica.

Realizar processo de reutilização para todos os catalisadores, de modo a verificar se não há desativação significativa de sítios ativos e se o catalisador pode ser utilizado continuamente.

9. REFERÊNCIAS

ANEGGI, Eleonora; LEITENBURG, Carla de; DOLCETTI, Giuliano; TROVARELLI, Alessandro. Promotional effect of rare earths and transition metals in the combustion of diesel soot over CeO₂ and CeO₂-ZrO₂. **Catalysis Today**, [S.L.], v. 114, n. 1, p. 40-47, abr. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2006.02.008>.

ANEGGI, Eleonora; WIATER, Dawid; LEITENBURG, Carla de; LLORCA, Jordi; TROVARELLI, Alessandro. Shape-Dependent Activity of Ceria in Soot Combustion. **Acs Catalysis**, [S.L.], v. 4, n. 1, p. 172-181, 13 dez. 2013. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cs400850r>.

ANP. Despacho ANP nº 621/2019. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <<https://atosoficiais.com.br/anp/despacho-n-621-2019?origin=instituicao&q=despacho%20anp%20621/2019>> Acesso em 23 de fev. de 2021.

ANP. Resolução ANP nº 50, de 23 de dezembro de 2013. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <<https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-50-2013?origin=instituicao&q=50/2013>> Acesso em 23 de fev. de 2021.

ANP. **Óleo Diesel**. 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/oleo-diesel>. Acesso em: 04 jan. 2021.

BARCELLOS, Felipe. **As emissões brasileiras de gases de efeito estufa nos setores de Energia e de Processos Industriais**. 2020. Instituto de Energia e Meio Ambiente (IEMA). Disponível em: <http://energiaeambiente.org.br/as-emissoes-brasileiras-de-gases-de-efeito-estufa-nos-setores-de-ener>. Acesso em: 28 jan. 2021.

Bases de estruturas cristalinas, "Inorganic Crystal Structure Database – ICSD". Página consultada em 12 de fevereiro de 2021, <<http://bdec.dotlib.com.br/inicio>>.

BRAGA, Benedito; HESPANHOL, Ivanildo; CONEJO, Joao G. Lotufo; MIERZWA, Jose Carlos; BARROS, Mario Thadeu L. de; SPENCER, Milton; PORTO, Monica; NUCCI, Nelson; JULIANO, Neusa; EIGER, Sergio. **Introdução à engenharia ambiental: o desafio do desenvolvimento sustentável**. 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. 336 p.

BRASIL. Constituição da República Federativa do Brasil de 1988. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/constituicao/Constituicao.htm> Acesso em: 11 fev 2021.

BUENO-LÓPEZ, A. Diesel soot combustion ceria catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.L.], v. 146, p. 1-11, mar. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.02.033>.

BUENO-LÓPEZ, A.; KRISHNA, K; MAKKEE, M; MOULIJN, J. Enhanced soot oxidation by lattice oxygen via La³⁺-doped CeO₂. **Journal Of Catalysis**, [S.L.], v. 230, n. 1, p. 237-248, 15 fev. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2004.11.027>.

CAMPOS, Pablo Teles Aragão; LIMA, João Pedro Vieira; SILVA, Daniele Renata de Queiroz; OLIVEIRA, Claudinei Fabiano; DIAS, Sílvia Cláudia Loureiro; DIAS, José Alves. Cerium–zirconium mixed oxide nanostructures for diesel soot oxidation: synthesis and effect of structure. **Rsc Advances**, [S.L.], v. 10, n. 46, p. 27428-27438, 2020. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/d0ra05130f>.

CAPDEVILA-CORTADA, Marçal; VILÉ, Gianvito; TESCHNER, Detre; PÉREZ-RAMÍREZ, Javier; LÓPEZ, Núria. Reactivity descriptors for ceria in catalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.L.], v. 197, p. 299-312, nov. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.02.035>.

CETESB. **Proconve**. 2021. Cetesb - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/veicular/proconve>. Acesso em: 21 jan. 2021.

CETESB. **Qualidade do ar: Poluentes**. 2021. Cetesb - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/ar/poluentes/#:~:text=O%20material%20particulado%20pode%20tamb%C3%A9m,de%20rea%C3%A7%C3%B5es%20qu%C3%ADmicas%20no%20ar>. Acesso em: 25 jan. 2021.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. 2018. Resolução CONAMA Nº 491/2018. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, Brasil. Disponível em: https://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/51058895. Acesso em: 25 jan. 2021.

DELIMARIS, Dimitrios; IOANNIDES, Theophilos. VOC oxidation over CuO–CeO₂ catalysts prepared by a combustion method. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.L.], v. 89, n. 1-2, p. 295-302, 3 jul. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.02.003>.

DESHPANDE, Sameer; PATIL, Swanand; KUCHIBHATLA, Satyanarayana Vnt; SEAL, Sudipta. Size dependency variation in lattice parameter and valency states in nanocrystalline cerium oxide. **Applied Physics Letters**, [S.L.], v. 87, n. 13, p. 133113, 26 set. 2005. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2061873>.

DEVAIAH, D.; TSUZUKI, T.; ANIZ, C. U.; REDDY, B. M.. Enhanced CO and Soot Oxidation Activity Over Y-Doped Ceria–Zirconia and Ceria–Lanthana Solid Solutions. **Catalysis Letters**, [S.L.], v. 145, n. 5, p. 1206-1216, 12 mar. 2015. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10562-015-1507-6>.

DHALL, Atul; SELF, William. Cerium Oxide Nanoparticles: a brief review of their synthesis methods and biomedical applications. **Antioxidants**, [S.L.], v. 7, n. 8, p. 97, 24 jul. 2018. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/antiox7080097>.

DRUMM, Fernanda Caroline; GERHARDT, Ademir Eloi; FERNANDES, Gabriel D'Avila; CHAGAS, Patricia; SUCOLOTTI, Mariana Scheffer; KEMERICH, Pedro Daniel da Cunha. POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA PROVENIENTE DA QUEIMA DE COMBUSTÍVEIS DERIVADOS DO PETRÓLEO EM VEÍCULOS AUTOMOTORES. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, [S.L.], v. 18, n. 1, p. 66-78, 7 abr. 2014. Universidad Federal de Santa Maria. <http://dx.doi.org/10.5902/2236117010537>.

ECCO, L.G.; FEDEL, M.; DEFLORIAN, F.; BECKER, Jacob; IVERSEN, Bo Brummerstedt; MAMAKHEL, Aref. Waterborne acrylic paint system based on nanoceria for corrosion protection of steel. **Progress In Organic Coatings**, [S.L.], v. 96, p. 19-25, jul. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.02.010>.

ELESBÃO, Taiane Rodrigues; BERUTTI, Felipe Amorim; BERGMANN, Carlos Perez; ALVES, Annelise Kopp. Synthesis and characterization of alumina spheroids supported ceria and zirconia catalysts applied in methane combustion. **Materials Research Bulletin**, [S.L.], v. 60, p. 760-765, dez. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.09.052>.

FADZIL, Nor Aqilah Mohd; RAHIM, Mohd Hasbi Ab; MANIAM, Gaanty Pragas. Brief review of ceria and modified ceria: synthesis and application. **Materials Research Express**, [S.L.], v. 5, n. 8, p. 085019, 24 jul. 2018. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/2053-1591/aad2b5>.

FARIA, P.C.C.; ARFAO, J.J.M.; PEREIRA, M.F.R. Activated carbon and ceria catalysts applied to the catalytic ozonation of dyes and textile effluent. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.L.], v. 88, n. 3-4, p. 341-350, maio 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.11.002>.

FARIAS, Luciana A.; FÁVARO, Déborah I. T.. Vinte anos de química verde: conquistas e desafios. **Química Nova**, [S.L.], v. 34, n. 6, p. 1089-1093, 2011. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422011000600030>.

FORNASIERO, Paolo; TROVARELLI, Alessandro. Catalysis by ceria. **Catalysis Today**, [S.L.], v. 253, p. 1-2, set. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2015.05.012>.

FU, Mingli; YUE, Xianghui; YE, Daiqi; OUYANG, Jiehong; HUANG, Bichun; WU, Junliang; LIANG, Hong. Soot oxidation via CuO doped CeO₂ catalysts prepared using coprecipitation and citrate acid complex-combustion synthesis. **Catalysis Today**, [S.L.], v. 153, n. 3-4, p. 125-132, ago. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2010.03.017>.

GANGOPADHYAY, Shruba; FROLOV, Dmitry D.; MASUNOV, Artëm E.; SEAL, Sudipta. Structure and properties of cerium oxides in bulk and nanoparticulate forms. **Journal Of Alloys And Compounds**, [S.L.], v. 584, p. 199-208, jan. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.09.013>.

GORTE, R.J.. Temperature-programmed desorption for the characterization of oxide catalysts. **Catalysis Today**, [S.L.], v. 28, n. 4, p. 405-414, set. 1996. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0920-5861\(96\)00249-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0920-5861(96)00249-0).

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the Elements**. 2. ed. -: Elsevier, 1997. 1600 p.

GROSS, Martín S.; ULLA, María A.; QUERINI, Carlos A.. Diesel particulate matter combustion with CeO₂ as catalyst. Part I: system characterization and reaction mechanism. **Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical**, [S.L.], v. 352, p. 86-94, jan. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2011.10.018>.

GUARIEIRO, Lilian L. N.; VASCONCELLOS, Pérola C.; SOLCI, Maria Cristina. Air Pollutants from the Burning of Fossil Fuels and Biofuels: a brief review. **Revista Virtual de Química**, [S.L.], v. 3, n. 5, p. 434-445, 2011. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20110047>.

GUIMARÃES, Claudinei de Souza. **Controle e monitoramento de poluentes atmosféricos**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2016. 232 p.

GUIMARÃES, João Roberto Penna de Freitas. Toxicologia das emissões veiculares de diesel: um problema de saúde ocupacional e pública. **Revista de Estudos Ambientais**, Blumenau, v. 6, n. 1, p. 82-94, 2004. Disponível em: http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/trabalhador/pdf/texto_toxicologia.pdf. Acesso em: 24 maio 2021.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, Celso Valentim; PULCINELLI, Sandra Helena. O processo sol-gel: uma visão físico-química. *Química Nova*. São Paulo: Soc Brasileira Química, v. 18, n. 2, p. 171-180, 1995. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/32989>. Acesso em : 24 maio 2021.

HU, Zhenpeng; METIU, Horia. Effect of Dopants on the Energy of Oxygen-Vacancy Formation at the Surface of Ceria: local or global? **The Journal Of Physical Chemistry C**, [S.L.], v. 115, n. 36, p. 17898-17909, 23 ago. 2011. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp205432r>.

HUANG, He; LIU, Junheng; SUN, Ping; YE, Song; LIU, Bingxia. Effects of Mn-doped ceria oxygen-storage material on oxidation activity of diesel soot. **Rsc Advances**, [S.L.], v. 7, n. 12, p. 7406-7412, 2017. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c6ra27007g>.

HUMANOS, Conselho de Direitos. **Ar puro e direitos humanos**. 2019. Disponível em: <https://www.ohchr.org/EN/Issues/Environment/SREnvironment/Pages/CleanAir.aspx>. Acesso em: 11 fev. 2021.

IBAMA. **Programa de controle de emissões veiculares (Proconve)**. 2017. Disponível em: <https://www.ibama.gov.br/emissoes/veiculos-automotores/programa-de-controle-de-emissoes-veiculares-proconve>. Acesso em: 12 jan. 2021.

IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2ª ed. (o "Livro de Ouro"). Compilado por AD McNaught e A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Versão online (2019-) criada por SJ Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.

JEONG, Dae-Woon; NA, Hyun-Suk; SHIM, Jae-Oh; JANG, Won-Jun; ROH, Hyun-Seog; JUNG, Un Ho; YOON, Wang Lai. Hydrogen production from low temperature WGS reaction on co-precipitated Cu–CeO₂ catalysts: an optimization of Cu loading. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 39, n. 17, p. 9135-9142, jun. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.005>.

KUANG, W.; FAN, Y.; CHEN, Y. Catalytic properties of ultrafine molybdenum-cerium oxide particles prepared by the sol-gel method. **Catalysis Letters**, [S.L.], v. 50, n. 1/2, p. 31-35, 1998. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1023/a:1019038228932>.

LENZI, Ervim; FAVERO, Luzia Otilia Bortotti. **Introdução à química da atmosfera: ciência, vida e sobrevivência**. 2. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2019. 480 p.

LI, Ping; CHEN, Xiaoyin; LI, Yongdan; SCHWANK, Johannes W. A review on oxygen storage capacity of CeO₂-based materials: influence factors, measurement techniques, and applications in reactions related to catalytic automotive emissions control. **Catalysis Today**, [S.L.], v. 327, p. 90-115, maio 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2018.05.059>.

LIATI, Anthi; EGGENSCHWILER, Panayotis Dimopoulos. Characterization of particulate matter deposited in diesel particulate filters: visual and analytical approach in macro-, micro- and nano-scales. **Combustion And Flame**, [S.L.], v. 157, n. 9, p. 1658-1670, set. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2010.02.015>.

LIN, Xueting; LI, Shujun; HE, Hui; WU, Zeng; WU, Junliang; CHEN, Limin; YE, Daiqi; FU, Mingli. Evolution of oxygen vacancies in MnO_x-CeO₂ mixed oxides for soot oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.L.], v. 223, p. 91-102, abr. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.06.071>.

LIU, Jian; ZHAO, Zhen; CHEN, Yongsheng; XU, Chunming; DUAN, Aijun; JIANG, Guiyuan. Different valent ions-doped cerium oxides and their catalytic performances for soot oxidation. **Catalysis Today**, [S.L.], v. 175, n. 1, p. 117-123, out. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2011.05.023>.

LIU, Lu; ZHENG, Chenghang; WU, Shenghao; GAO, Xiang; NI, Mingjiang; CEN, Kefa. Manganese-cerium oxide catalysts prepared by non-thermal plasma for NO oxidation: effect of O₂ in discharge atmosphere. **Applied Surface Science**, [S.L.], v. 416, p. 78-85, set. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.020>.

LIU, Shuang; WU, Xiaodong; WENG, Duan; RAN, Rui. Ceria-based catalysts for soot oxidation: a review. **Journal Of Rare Earths**, [S.L.], v. 33, n. 6, p. 567-590, jun. 2015. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1002-0721\(14\)60457-9](http://dx.doi.org/10.1016/s1002-0721(14)60457-9).

LIU, Yanyan; MENG, Yuanjing; ZHANG, Wei; WANG, Baoyuan; AFZAL, Muhammad; XIA, Chen; ZHU, Bin. Industrial grade rare-earth triple-doped ceria applied for advanced low-temperature electrolyte layer-free fuel cells. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 42, n. 34, p. 22273-22279, ago. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.075>.

MARICQ, M. Matti. Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: a review. **Journal Of Aerosol Science**, [S.L.], v. 38, n. 11, p. 1079-1118, nov. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaerosci.2007.08.001>.

MARTINS, Tereza S.; HEWER, Thiago L. R.; FREIRE, Renato S. Cério: propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. **Química Nova**, [S.L.], v. 30, n. 8, p. 2001-2006, 2007. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422007000800035>.

MOHANKUMAR, S.; SENTHILKUMAR, P. Particulate matter formation and its control methodologies for diesel engine: a comprehensive review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [S.L.], v. 80, p. 1227-1238, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.133>.

MONKS, P. S.; GRANIER, C.; FUZZI, S.; STOHL, A.; WILLIAMS, M.L.; AKIMOTO, H.; AMANN, M.; BAKLANOV, A.; BALTENSBERGER, U.; BEY, I. Atmospheric composition change – global and regional air quality. **Atmospheric Environment**, [S.L.], v. 43, n. 33, p. 5268-5350, out. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.08.021>.

MUKHERJEE, Deboshree; RAO, Bolla Govinda; REDDY, Benjaram M. CO and soot oxidation activity of doped ceria: influence of dopants. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.L.], v. 197, p. 105-115, nov. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.042>.

MUKHERJEE, Deboshree; REDDY, Benjaram M. Noble metal-free CeO₂-based mixed oxides for CO and soot oxidation. **Catalysis Today**, [S.L.], v. 309, p. 227-235, jul. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2017.06.017>.

NAKATSUJI, Tadao; KUNISHIGE, Miki; LI, Jinyi; HASHIMOTO, Masanori; MATSUZONO, Yoshiaki. Effect of CeO₂ addition into Pd/Zr–Pr mixed oxide on three-way catalysis and thermal durability. **Catalysis Communications**, [S.L.], v. 35, p. 88-94, maio 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2013.02.002>.

NASREEN, Sadia; LIU, Hui; QURESHI, Liaqat Ali; SISSOU, Zakari; LUKIC, Ivana; SKALA, Dejan. Cerium–manganese oxide as catalyst for transesterification of soybean oil with subcritical methanol. **Fuel Processing Technology**, [S.L.], v. 148, p. 76-84, jul. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.02.035>.

NIST. **Webbook**. Disponível em: <https://webbook.nist.gov>. Acesso em: 7 abr. 2021.

OLIVEIRA, Claudinei F.; GARCIA, Fillipe A.C.; ARAËJO, Daniel R.; MACEDO, Julio L.; DIAS, Sílvia C.L.; DIAS, José A. Effects of preparation and structure of cerium-zirconium mixed oxides on diesel soot catalytic combustion. **Applied Catalysis A:**

General, [S.L.], v. 413-414, p. 292-300, jan. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2011.11.020>.

OLIVEIRA, Fabio César Miranda de. **Análise estocástica do material particulado emitido por motor diesel**. 2017. 65 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017. Disponível em: https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/24730/1/FabioCesarMirandaDeOliveira_DISSERT.pdf. Acesso em: 04 jan. 2021.

OMS. **A OMS divulga estimativas de país sobre exposição à poluição do ar e impacto na saúde**. 2016. Disponível em: <https://www.who.int/news/item/27-09-2016-who-releases-country-estimates-on-air-pollution-exposure-and-health-impact>. Acesso em: 11 fev. 2021.

OMS. **Poluição do ar ambiente (exterior)**. 2018. Disponível em: [https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health). Acesso em: 12 jan. 2021.

ONU. **Ar puro e direitos humanos**. 2019. Disponível em: <https://www.ohchr.org/EN/Issues/Environment/SREnvironment/Pages/CleanAir.aspx>. Acesso em: 11 fev. 2021.

ONU. **Carros usados aumentam poluição em mundo em desenvolvimento**. 2020. Disponível em: <https://news.un.org/pt/story/2020/10/1730592#:~:text=Impacto,da%20polui%C3%A7%C3%A3o%20do%20ar%20urbano>. Acesso em: 11 fev. 2021.

PENG, Yue; QU, Ruiyang; ZHANG, Xueying; LI, Junhua. The relationship between structure and activity of MoO₃-CeO₂ catalysts for NO removal: influences of acidity and reducibility. **Chemical Communications**, [S.L.], v. 49, n. 55, p. 6215, 2013. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c3cc42693a>.

RISTOVSKI, Zoran D.; MILJEVIC, Branka; SURAWSKI, Nicholas C.; MORAWSKA, Lidia; FONG, Kwun M.; GOH, Felicia; YANG, Ian A. Respiratory health effects of diesel particulate matter. **Respirology**, [S.L.], v. 17, n. 2, p. 201-212, 24 jan. 2012. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1440-1843.2011.02109.x>.

ROSENTHAL, Dirk. Functional surfaces in heterogeneous catalysis: a short review. **Physica Status Solidi (A)**, [S.L.], v. 208, n. 6, p. 1217-1222, 11 maio 2011. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.201001207>.

RÓZ, Alessandra Luzia da; LEITE, Fabio de Lima; FERREIRA, Marystela; OLIVEIRA JUNIOR, Osvaldo Novais de. **Técnicas de Nanocaracterização**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2015. 3 v.

SATO, Satoshi; TAKAHASHI, Ryoji; SODESAWA, Toshiaki; HONDA, Nozomi; SHIMIZU, Hideya. Selective dehydration of diols to allylic alcohols catalyzed by ceria. **Catalysis Communications**, [S.L.], v. 4, n. 2, p. 77-81, fev. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1566-7367\(02\)00260-1](http://dx.doi.org/10.1016/s1566-7367(02)00260-1).

SCHLÖGL, Robert. Heterogeneous Catalysis. **Angewandte Chemie International Edition**, [S.L.], v. 54, n. 11, p. 3465-3520, 18 fev. 2015. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201410738>.

SCIRE, Salvatore; PALMISANO, Leonardo. **Cerium Oxide (CeO₂)**: synthesis, properties and applications. -: Elsevier, 2019. 402 p. (Metal Oxides).

SHAN, W; FENG, Z; LI, Z; ZHANG, J; SHEN, W; LI, C. Oxidative steam reforming of methanol on CeCuO catalysts prepared by deposition?precipitation, coprecipitation, and complexation?combustion methods. **Journal Of Catalysis**, [S.L.], v. 228, n. 1, p. 206-217, 15 nov. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2004.07.010>.

SHAN, Ye; LIU, Yangxian; LI, Ying; YANG, Wei. A review on application of cerium-based oxides in gaseous pollutant purification. **Separation And Purification Technology**, [S.L.], v. 250, p. 117181, nov. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117181>.

SILVA, Thiago Oliveira Brandão. **Inventário da emissão do material particulado proveniente de diesel e biodiesel brasileiro**: estudo em um banco de prova de motores. 2014. 86 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Ambiental, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/35313/R%20-%20D%20-%20THIAGO%20DE%20OLIVEIRA%20BRANDAO%20SILVA.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 04 jan. 2021.

SOLER, Lluís; CASANOVAS, Albert; ESCUDERO, Carlos; PÉREZ-DIESTE, Virginia; ANEGGI, Eleonora; TROVARELLI, Alessandro; LLORCA, Jordi. Ambient Pressure Photoemission Spectroscopy Reveals the Mechanism of Carbon Soot Oxidation in Ceria-Based Catalysts. **Chemcatchem**, [S.L.], v. 8, n. 17, p. 2748-2751, 27 jun. 2016. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/cctc.201600615>.

SPIRO, Thomas G.; STIGLIANI, William M. **Química ambiental**. 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2009. 334 p.

TEIXEIRA, Viviane Gomes; COUTINHO, Fernanda M. B.; GOMES, Ailton S.. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, [S.L.], v. 24, n. 6, p. 808-818, dez. 2001. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422001000600019>.

TROVARELLI, Alessandro; LLORCA, Jordi. Ceria Catalysts at Nanoscale: how do crystal shapes shape catalysis? **Acs Catalysis**, [S.L.], v. 7, n. 7, p. 4716-4735, 16 jun. 2017. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acscatal.7b01246>.

USGS, Mineral Commodity Summaries 2021, disponível em: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2021/mcs2021.pdf> U.S. Geological Survey, January 2021 página 132.

WANG, Bei; LAU, Yik-Sze; HUANG, Yuhang; ORGAN, Bruce; CHUANG, Hsiao-Chi; HO, Steven Sai Hang; QU, Linli; LEE, Shun-Cheng; HO, Kin-Fai. Chemical and

toxicological characterization of particulate emissions from diesel vehicles. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 405, p. 124613, mar. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124613>.

WANG, Chao; YUAN, Haiyang; LU, Guanzhong; WANG, Haifeng. Oxygen vacancies and alkaline metal boost CeO₂ catalyst for enhanced soot combustion activity: a first-principles evidence. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.L.], v. 281, p. 119468, fev. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119468>.

WANG, Li; DU, Xiaomin; YI, Yanhui; WANG, Hongyang; GUL, Masaud; ZHU, Yimin; TU, Xin. Plasma-enhanced direct conversion of CO₂ to CO over oxygen-deficient Mo-doped CeO₂. **Chemical Communications**, [S.L.], v. 56, n. 94, p. 14801-14804, 2020. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/d0cc06514e>.

WANG, Xianqin; RODRIGUEZ, José A.; HANSON, Jonathan C.; GAMARRA, Daniel; MARTÍNEZ-ARIAS, Arturo; FERNÁNDEZ-GARCÍA, Marcos. Unusual Physical and Chemical Properties of Cu in Ce_{1-x}Cu_xO₂ oxides. **The Journal Of Physical Chemistry B**, [S.L.], v. 109, n. 42, p. 19595-19603, out. 2005. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp051970h>.

XIE, Shilei; WANG, Zilong; CHENG, Faliang; ZHANG, Peng; MAI, Wenjie; TONG, Yexiang. Ceria and ceria-based nanostructured materials for photoenergy applications. **Nano Energy**, [S.L.], v. 34, p. 313-337, abr. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.02.029>.

XIONG, Yan; LI, Lulu; ZHANG, Lei; CAO, Yuan; YU, Shuohan; TANG, Changjin; DONG, Lin. Migration of copper species in Ce_xCu_{1-x}O₂ catalyst driven by thermal treatment and the effect on CO oxidation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S.L.], v. 19, n. 32, p. 21840-21847, 2017. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c7cp03735j>.

YABE, Shinryo; YAMASHITA, Mika; MOMOSE, Shigeyoshi; TAHIRA, Kazuyuki; YOSHIDA, Sakae; LI, Ruixing; YIN, Shu; SATO, Tsugio. Synthesis and UV-shielding properties of metal oxide doped ceria via soft solution chemical processes. **International Journal Of Inorganic Materials**, [S.L.], v. 3, n. 7, p. 1003-1008, nov. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1466-6049\(01\)00198-2](http://dx.doi.org/10.1016/s1466-6049(01)00198-2).

YI, Ting; ZHANG, Yibo; YANG, Xiangguang. Combination of Pt@CeO₂/MCM-56 and CeO₂-CuO/MCM-56 to purify the exhaust emissions from diesel vehicles. **Applied Catalysis A: General**, [S.L.], v. 570, p. 387-394, jan. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2018.07.041>.

ZHANG, Bo; LI, Dao; WANG, Xingyi. Catalytic performance of La–Ce–O mixed oxide for combustion of methane. **Catalysis Today**, [S.L.], v. 158, n. 3-4, p. 348-353, dez. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2010.04.019>.

ZHANG, Wen; NIU, Xiaoyu; CHEN, Liqiang; YUAN, Fulong; ZHU, Yujun. Soot Combustion over Nanostructured Ceria with Different Morphologies. **Scientific Reports**, [S.L.], v. 6, n. 1, p. 1-10, 29 jun. 2016. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/srep29062>.

ZHANG, Zefang; YU, Lei; LIU, Weili; SONG, Zhitang. Surface modification of ceria nanoparticles and their chemical mechanical polishing behavior on glass substrate. **Applied Surface Science**, [S.L.], v. 256, n. 12, p. 3856-3861, abr. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.01.040>.

ZHU, Hongjian *et al.* Catalytic oxidation of soot on mesoporous ceria-based mixed oxides with cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB)-assisted synthesis. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [S.L.], v. 508, p. 1-13, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2017.07.114>.

ZOUAOU, N.; ISSA, M.; KEHRLI, D.; JEGUIRIM, M.. CeO₂ catalytic activity for soot oxidation under NO/O₂ in loose and tight contact. **Catalysis Today**, [S.L.], v. 189, n. 1, p. 65-69, jul. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2012.02.066>.