

**Universidade de Brasília – UnB
Instituto de Química – IQ
Curso de Bacharelado em Química Tecnológica**

**Síntese e Aplicação de Céria Nanocristalina Para
Oxidação de Álcool Benzílico**

**Autora: Rosikelma Calandrine Mendes
Orientador: Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo
Coorientadora: Lennine Rodrigues de Melo**

**Brasília, DF
2020**



Rosikelma Calandrine Mendes

Síntese e Aplicação de Céria Nanocristalina Para Oxidação de Álcool Benzílico

Trabalho de conclusão de curso submetido ao curso de graduação em Química Tecnológica da Universidade de Brasília como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Química Tecnológica.

Orientador: Dr. Julio Lemos de Macedo
Coorientadora: Lennine Rodrigues de Melo

Brasília, DF

2020

Mendes, Rosikelma Calandrine

Síntese e Aplicação de Céria Nanocristalina Para Oxidação de Álcool Benzílico / Mendes, Rosikelma Calandrine. Brasília: UnB, 2020. 35 p.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília, Instituto de Química, Brasília, 2020. Orientação: Dr. Julio Lemos de Macedo. Coorientação: Dr^a. Lennine Rodrigues de Melo.

1. Catálise heterogênea. 2. Cério. 3. Álcool benzílico. 4. Oxidação. 5. Benzaldeído.

I. de Macedo, Julio Lemos.

CDU Classificação

Rosikelma Calandrine Mendes

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Química Tecnológica do Instituto de Química da Universidade de Brasília, em 16/12/2020 apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo:

Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo, IQ/UnB
Presidente

Prof. Dr. José Joaquin Linares León, IQ/UnB
Membro Titular

Prof^a. Dr^a. Patrícia Regina Sobral Braga, FGA/UnB
Membro Titular

Brasília, DF
2020

“O que sabemos é uma gota, o que ignoramos é um oceano.”

Isaac Newton

AGRADECIMENTOS

Sei que não sou capaz de expressar a proporção do sentimento de gratidão que meu coração está tomado. Mas, arrisco-me na tentativa:

Primeiramente agradeço ao Criador pelo dom da vida que me concedeu. Sei que nunca estive só em algum momento pois Ele sempre me amparou e me deu forças necessárias para superar cada adversidade e choro.

Direciono minha gratidão à minha mãe por ter sido a primeira a incentivar a ir atrás dos meus sonhos e me dar suporte para isso; a meu cunhado e minha irmã que me acolheram e receberam de braços abertos em Brasília.

Deixo também meu muito obrigada a cada pessoa (amigo próximo ou não) que de alguma forma me deu apoio e incentivo. Àqueles que acreditaram em mim até quando eu mesma deixava de acreditar... isso teve importância grandiosa.

Por último, mas não menos importante, agradeço ao Professor Júlio Lemos pelo presente em forma de oportunidade de ser sua orientanda; por toda atenção, ensino e auxílio. Muito obrigada do fundo do coração!

RESUMO

As atuais demandas ambientais e econômicas sustentam a procura por materiais de baixa toxicidade que possam atuar como catalisadores heterogêneos nos processos produtivos eficientemente. Neste trabalho foi proposta a preparação de catalisadores heterogêneos de céria nanocristalina por duas rotas sintéticas distintas e a aplicação deles na reação de oxidação do álcool benzílico a benzaldeído. As análises de difração de raios X de pó (DRX) confirmaram a composição encontrada através dos picos relativos aos planos cristalinos do CeO_2 ; além disso, pôde-se calcular o tamanho médio dos cristalitos sendo o resultado encontrado na faixa entre 13,1 e 15,6 nm. Com as informações obtidas por ressonância magnética nuclear (RMN) foi possível analisar o desempenho dos catalisadores sintetizados na reação de oxidação primária do álcool benzílico. Ambos os materiais de céria preparados apresentaram rendimento reacional na faixa de 23% a 29%, tais valores são similares aos obtidos para outros materiais a base de cério na literatura. Adicionalmente às técnicas analíticas citadas, foram realizadas análises: por espectroscopia de infravermelho (FTIR), as quais apresentaram modos vibracionais característicos do CeO_2 ; termogravimetria, termogravimetria derivada e análise térmica diferencial (TG/DTG/DTA) que possibilitaram maior conhecimento sobre a estrutura dos materiais sintetizados

Palavras-chave: Catálise heterogênea; Cério; Álcool benzílico; Oxidação, Benzaldeído.

ABSTRACT

The current environmental and economic demands support the demand for low toxicity materials that can act as heterogeneous catalysts in the production processes efficiently. In this work it was proposed to prepare heterogeneous nanocrystalline ceria catalysts by two different synthetic routes and to apply them in the oxidation reaction of benzyl alcohol to benzaldehyde. The X-ray powder diffraction (XRD) analyzes confirmed the composition found through the peaks related to the crystalline planes of CeO_2 ; in addition, it was possible to calculate the crystallites average size, with the result found being in the range between 13.1 and 15.6 nm. With the information obtained by nuclear magnetic resonance (NMR) it was possible to analyze the synthesized catalysts performance in the reaction of primary oxidation of benzyl alcohol. Both prepared ceria materials showed a reaction yield in the range of 23% to 29%, these values are like the yields provided by cerium-based materials presented in literature. In addition to the previously cited analytical techniques, analyzes were also performed by infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetry, derivative thermogravimetry and differential thermal analysis (TG/DTG/DTA).

Keywords: Heterogeneous catalysis; Cerium; Benzilic alcohol; Oxidation, Benzaldehyde.

LISTA DE ABREVIATURAS

δ	Deslocamento químico
a	Parâmetro de rede a
ABIQUIM	Associação Brasileira da Indústria Química
BzH	Benzaldeído
CFC	Cúbica de Face Centrada
CTAB	Brometo de Cetiltrimetilamônio
D	Tamanho de Cristalito
DRX	Difração de Raios X de Pó
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier.
HBz	Ácido Benzoico
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
MCM	Mobil Composition of Matter
PIB	Produto Interno Bruto
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SDS	Dodecilsulfato de sódio
TBHP	Hidroperóxido de <i>tert</i> -butila
TR	Terras Raras
SDS	Dodecilsulfato de sódio
TG	Termogravimetria
V_c	Volume de cela unitária

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Contribuição dos segmentos da indústria de transformação no PIB industrial em percentuais em 2016.	2
Figura 2 - Ranking da indústria química mundial por faturamento (US\$ bilhões) em 2016.	3
Figura 3 - Estrutura molecular do benzaldeído.	4
Figura 4 - Oxidação do álcool benzílico a benzaldeído.	5
Figura 5 - Número de resultados encontrados numa pesquisa na base de dados Scopus utilizando “catálise” e “CeO ₂ ou céria” como palavra chave compreendendo os anos 1970 a 2018.	7
Figura 6 - Representação da cela unitária do CeO ₂ . As esferas pretas são alusivas aos átomos de Ce e esferas brancas aos átomos de O.	8
Figura 7 - Fluxograma geral de síntese da amostra de céria nanocristalina feita pela metodologia 1.	11
Figura 8 - Fluxograma geral de síntese da amostra de céria nanocristalina feita pela metodologia 2.	11
Figura 9 - Procedimento para o ensaio catalítico dos materiais à base de céria na reação de oxidação do BzOH.	13
Figura 10 - Representação dos hidrogênios utilizados para quantificação das reações nas estruturas do BzOH, AcBz, BzH e HBz.	14
Figura 11 - DRX da amostra C1-REJ (à esquerda) e C1_REJ_C (à direita).	15
Figura 12 - DRX da amostra SCE1 (à esquerda) e SCE1_C (à direita).	16
Figura 13 - Espectros de FTIR de materiais a base de céria recém-preparados (SCe1) e após a etapa de calcinação (SCe1_C).	17
Figura 14 - Espectros de FTIR para os materiais de céria C1_REJ_C (em vermelho) e SCE1_C (em azul).	17

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetro de rede a , V_c e D para amostras preparadas e valor reportado na literatura para CeO_2	17
Tabela 2 - Conversão de BzOH a BzH com 10% de catalisador.	19

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS.....	ix
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xi
1. INTRODUÇÃO	1
2. ESTADO DA ARTE.....	2
2.1. <i>Química Fina</i>	2
2.2. <i>Benzaldeído na química fina</i>	4
2.3. <i>Catálise na química fina</i>	5
2.3.1. <i>Catálise heterogênea</i>	5
2.3.2. <i>Catalisadores de cério</i>	6
3. OBJETIVOS.....	9
4. EXPERIMENTAL	10
4.1. <i>Materiais</i>	10
4.2. <i>Síntese das amostras</i>	10
4.2.1. <i>Síntese da amostra de Céria Nanocristalina - Metodologia 1</i>	10
4.2.2. <i>Síntese da amostra de Céria Nanocristalina - Metodologia 2</i>	11
4.3. <i>Técnicas de Caracterização</i>	12
4.3.1. <i>Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i> ...	12
4.3.2. <i>Difração de Raios X de Pó (DRX)</i>	12
4.3.3. <i>Análise Termogravimétrica (DTG)</i>	13
4.4. <i>Testes Catalíticos</i>	13
4.4.1. <i>Reação de oxidação do Álcool Benzílico</i>	13
4.4.2. <i>Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear no Estado Líquido para o Núcleo de Hidrogênio (RMN)</i>	14
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	15
5.1. <i>Análise Estrutural (DRX)</i>	15
5.2. <i>Análise Espectroscópica (FTIR)</i>	17
5.3. <i>Análise Termogravimétrica (DTG)</i>	17
5.4. <i>Avaliação do Potencial Catalítico das Nanopartículas de Céria na reação de álcool benzílico (BzOH) à Benzaldeído (BzH)</i>	18
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	19
7. BIBLIOGRAFIA.....	20

1. INTRODUÇÃO

A crescente preocupação ambiental juntamente com legislações e normas mais rigorosas sobre emissão de poluentes, tratamento e descarte de resíduos têm pressionado a indústria química a buscar cada vez mais aprimorar seus processos e torná-los ecossustentáveis simultaneamente com a prevenção de gastos excessivos nas etapas de pós tratamento e em multas por não adequação legislativa.¹ Nesse sentido, surge a necessidade de substituir reagentes tóxicos e perigosos presentes no processo produtivo de alguns insumos, aprimorar procedimentos já existentes e implementar novos.

A oxidação é uma ferramenta empregada na produção de muitos produtos orgânicos importantes para a indústria.² Tradicionalmente na fabricação de tais produtos se utilizava quantidades estequiométricas de reagentes oxidantes fortes (como os de manganês e cromo) e catalisadores homogêneos,³ levando a geração de poluentes em grandes quantidades além de provocar aumento dos custos associados e diminuição significativa da eficiência dos processos.^{4,5}

A oxidação seletiva de álcoois a compostos carbonílicos representam uma das transformações oxidativas mais importantes e desafiadoras na indústria química visto que entregam produtos com uma vasta diversificação de utilidades, incluindo precursores e intermediários para produção de fármacos, compostos orgânicos que possuem finalidade nutricional, fragrâncias, agroquímicos entre outros.⁶

A substituição de técnicas oxidativas usuais e inadequadas para o objetivo da existência de processos ambientalmente amigáveis na esfera industrial torna-se possível com a utilização eficiente de tecnologias catalíticas, em especial, a catálise heterogênea.

A importância ambiental e econômica da catálise tem estimulado os pesquisadores na procura por novos materiais que possam promover melhorias nos processos utilizados industrialmente; sejam baratos e capazes de proporcionar maior rendimento reacional. Nesse âmbito, a síntese de sólidos nanocristalinos são uma das descobertas recentes que vem trazendo

excelentes resultados dentro da catálise heterogênea e tem potencial para promover grandes avanços tecnológicos.⁷

O presente trabalho propõe a preparação de materiais nanocristalinos constituídos de partículas de dióxido de cério (CeO₂) capazes de atuar como catalisadores heterogêneos. Eles foram aplicados na reação de oxidação primária do álcool benzílico (BzOH) ao benzaldeído (BzH), um dos aldeídos mais utilizados industrialmente sendo empregado em diversas finalidades.

2. ESTADO DA ARTE

2.1. Química Fina

Produtos utilizados corriqueiramente como os de higiene pessoal, de limpeza, farmacêuticos entre outros são frutos da existência da indústria química. Seu impacto na sociedade pode ser observado a partir de dados coletados no ano de 2016 pela Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM) que apontam a produção de produtos químicos (incluindo farmacêuticos e farmoquímicos) responsável pela terceira maior contribuição do Produto Interno Bruto (PIB) industrial em porcentagem (Figura 1) e a indústria química brasileira como a oitava maior do mundo em termos econômicos (Figura 2).



Figura 1 - Contribuição dos segmentos da indústria de transformação no PIB industrial em percentuais em 2016.⁸

PAÍS	VENDAS LÍQUIDAS
CHINA	1.907
ESTADOS UNIDOS	768
JAPÃO	262
ALEMANHA	236
COREIA	166
ÍNDIA	133
FRANÇA	133
BRASIL	109
IRLANDA	102
REINO UNIDO	99
SUIÇA	97
ITÁLIA	87
TAIWAN	78

Figura 2 - Ranking da indústria química mundial por faturamento (US\$ bilhões) em 2016.⁸

Um dos destaques desse setor é a química fina, possuindo expressão de 21%,⁹ nela se englobam intermediários de performance (usados como princípio ativo, aditivos em formulações e/ou como auxiliares) e intermediários de síntese (moléculas que irão ser utilizadas no processo sintético de outros produtos), dentre os quais se pode citar: aromas e fragrâncias; corantes e pigmentos; farmoquímicos; defensivos agrícolas e animais; catalisadores.¹⁰ Esse subsetor da indústria é responsável pela fabricação de produtos em pequenas quantidades (menos de 5.000 toneladas por ano), mas visto sua importância nas áreas de aplicabilidade e tecnologia empregada na síntese e fabricação dos mesmos são insumos que possuem alto valor agregado. Frequentemente são produtos que possuem várias etapas sintéticas demandando elevado consumo energético e matéria prima; por consequência do último citado, há a formação de subprodutos e resíduos em grandes quantidades.¹¹

O desafio da química fina encontra-se no aprimoramento dos processos empregados com intuito de: agregar maior eficiência energética; criar possibilidade de se utilizar condições reacionais mais brandas; torná-los menos agressivos ao meio ambiente reduzindo a geração/emissão de produtos tóxicos e/ou prejudiciais a natureza e ao ser humano. Para os produtores, esses objetivos devem estar intimamente alinhados com o interesse de possuir competitividade de mercado, sendo necessário encontrar meios de tornar as

etapas de produção menos custosas além de ter ambiente propício para se obter ganhos de escala.^{11, 12}

2.2. Benzaldeído na Química Fina

O benzaldeído (Figura 3), dentre os compostos orgânicos que constituem os aldeídos aromáticos, é o mais simples, porém um dos mais úteis para a indústria. Além de ser o principal material de partida na preparação de outros compostos orgânicos também é um importante intermediário na produção de aromas e flavorizantes, perfumes e certos corantes de anilina.^{13,14} O benzaldeído é responsável pelo odor natural de óleo de amêndoas amarga sendo diretamente adicionado em produtos alimentícios, sabonetes e outros.¹⁵ Sua demanda bruta ao redor do mundo atualmente supera 90 mil toneladas anuais; estima-se que a tendência é de crescimento desse número nos próximos anos.^{16,17}

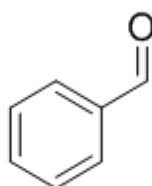


Figura 3 - Estrutura molecular do benzaldeído.

A produção atual do benzaldeído via hidrólise do diclorometilbenzeno e a partir da oxidação em fase líquida ou gasosa do tolueno apresentam desvantagens pertinentes. A primeira provoca a geração em grandes quantidades de subprodutos ácidos tóxicos de difícil tratamento, o que implica corrosão progressiva de equipamentos e custos com etapas de separação.^{13,18} A última, apesar de ser ambientalmente mais amigável, apresenta baixa seletividade e utiliza material de partida com alta toxicidade (tolueno). Como alternativa às reações anteriores, estudada no âmbito acadêmico e industrial, tem-se a oxidação do álcool benzílico (Figura 4) utilizando catalisadores em fase líquida e oxidantes ambientalmente amigáveis que possibilitam, dessa maneira, condições reacionais brandas para o processo.¹⁸

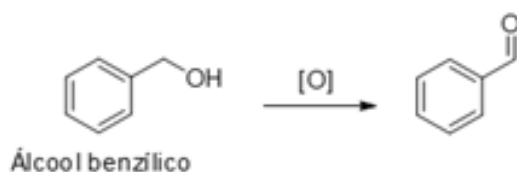


Figura 4 - Oxidação do álcool benzílico a benzaldeído.

2.2. Catálise na Química Fina

Um catalisador é uma substância que atua fornecendo um caminho reacional alternativo de menor energia livre de ativação sem ser consumido.¹ Com esse constituinte no sistema reacional, os produtos são gerados mais facilmente e em condições reacionais mais brandas (temperatura e pressões reduzidas). Cerca de 85% a 90% dos processos industriais vigentes utilizam catalisadores em pelo menos uma etapa no processo produtivo, sendo seu uso motivado também pelo objetivo de se obter alta conversão dos reagentes (atividade catalítica) e alta seletividade para o produto desejado.¹⁹

A catálise exerce papel primordial no aumento da seletividade. Tal parâmetro é um dos pontos críticos para diminuição de produtos indesejáveis e obtenção de maior rendimento reacional. Processos produtivos mais seletivos são mais rentáveis já que o uso de materiais de partida é reduzido e há economia nos custos de etapas posteriores de tratamento.^{8,11,20}

Diante do todo observado acima, almejando-se obter processos cada vez mais seletivos e todos os ônus que a catálise proporciona, a mesma é introduzida como alternativa dentro da química fina já que entre os inconvenientes nesse setor se encontram: volumosa quantidade de resíduos gerados (em valores, obtém-se cerca de 5 a 50 kg de resíduos por kg de produto produzido),²¹ condições reacionais drásticas e uso de reagentes tóxicos e perigosos.¹¹

2.2.1. Catálise Heterogênea

A classificação de catalisadores que tem como base o número de fases do meio reacional os subdivide em: homogêneos e heterogêneos.

Catalisadores homogêneos estão dispersos na mesma fase que os reagentes e apesar de apresentarem alta atividade catalítica e seletividade, possuem a inconveniência da difícil separação do catalisador do produto final e de inviabilizar processos contínuos já que os catalisadores não são recuperáveis.

Catalisadores heterogêneos são assim chamados por estarem em fase diferentes dos elementos que irão reagir entre si (comumente o catalisador está em estado sólido e os substratos estão na fase gasosa e/ou líquida), eles possuem sítios ativos nos quais os reagentes são quimicamente ou fisicamente absorvidos e mantidos próximos o suficiente para que a reação aconteça. Posteriormente, os produtos formados são desorvidos por falta de afinidade; essa liberação faz com que os sítios ativos fiquem vazios, permitindo que o catalisador possa ser utilizado novamente.¹

A catálise heterogênea é empregada em muitas reações devido às vantagens a ela associada como: a fácil recuperação do catalisador, a possibilidade de sua reutilização, alta seletividade na formação de produtos de interesse, estrutura manuseável dos catalisadores que permite mudanças em sua acidez e basicidade,¹ além da vida útil comercial aceitável; alta atividade catalítica; evitam reações laterais e são passíveis de uso em reatores industriais.^{22,23}

O uso de novos materiais como sólidos nanocristalinos tem se mostrado de grande valia na catálise heterogênea por trazerem alta seletividade para as reações nas quais são empregados.²⁴ A alta área superficial que eles possuem em geral produz melhor performance catalítica já que há também maior quantidade de sítios ativos.²⁵

2.2.2. Catalisadores de Cério

De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), os lantanídeos são um grupo de 15 elementos químicos localizados no sexto período na tabela periódica que compreende do Lantânio ao Lutécio, eles juntamente com o Ítrio e o Escândio constituem os elementos considerados terras raras (TR). Apesar do nome sugestivo, o grupo possui abundância na crosta terrestre significativamente maior do que elementos comumente explorados,²⁶ uma de suas características mais importantes

encontra-se na baixa toxicidade que eles apresentam tornando-os interessantes para a produção em larga escala ecossustentável.²⁷

Os lantanídeos começaram a atrair atenção de pesquisadores devido suas propriedades metálicas, fosforescentes e catalíticas.²⁶ O elemento mais abundante e de destaque dessa série da tabela periódica é o elemento químico Cério, possuindo concentração de cerca de 0,0046% em massa da crosta terrestre, seus compostos possuem diversas aplicações sendo a mais comum sua atuação como catalisador ou suporte catalítico.²⁸

Estudos sobre catalisadores de cério se iniciaram na década de 70 com sua aplicação na catálise de três vias em conversores de carros,²⁹⁻³¹ posteriormente ganhando reconhecimento por sua utilização efetiva em tecnologias modernas de controle de emissão de poluentes para automotivos. A aplicação de catalisadores de cério desde então foi se expandindo ao longo dos anos atingindo diversas áreas como a do craqueamento do petróleo (com sua atuação como aditivo para eliminação de SO_x dos gases de combustão),³²⁻³⁴ na produção de hidrogênio, na oxidação preferencial de monóxido de carbono na presença de H₂, na fotocatalise²⁸ e como suporte catalítico em várias reações de oxidação.³⁵⁻⁴²

O interesse pelo assunto pode ser observado por um crescente volume de publicações nas duas últimas décadas evidenciado pelo número de itens relacionados com “céria” ou “CeO₂” e “catálise” encontrados na base de dados de pesquisa Scopus superior a 40 mil com um crescimento acentuado desde 2002 (Figura 5).²⁸

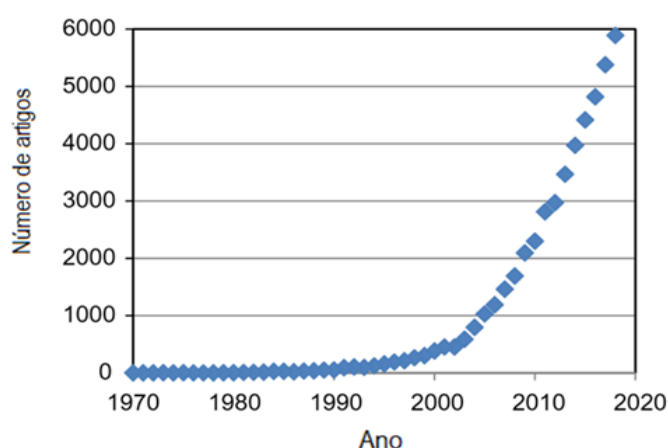


Figura 5 - Número de resultados encontrados em uma pesquisa na base de dados Scopus utilizando “catálise” e “CeO₂ ou céria” como palavras-chave compreendendo os anos 1970 a 2018.²⁸

O dióxido de cério cristaliza em uma estrutura do tipo fluorita -nome proveniente da forma do mineral fluoreto de cálcio (Figura 6). Nessa formação, os cátions estão em uma formação cúbica de face centrada (CFC) possuindo coordenação com oito átomos de oxigênio; os ânions estão incorporados na célula unitária em um arranjo cúbico simplificado coordenados por quatro átomos de cério.

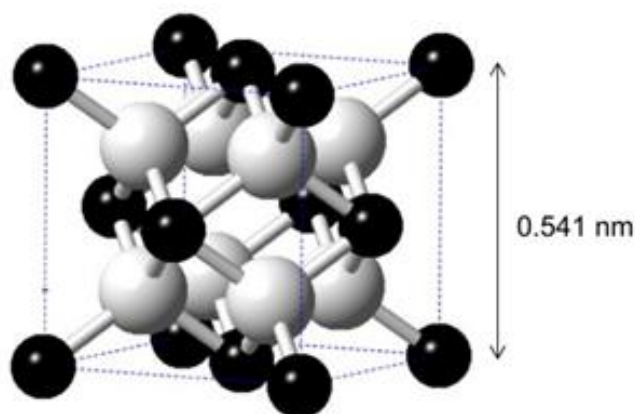


Figura 6 - Representação da célula unitária do CeO_2 . As esferas pretas são alusivas aos átomos de Ce e esferas brancas aos átomos de O.⁴³

Catalisadores de cério, constituídos por CeO_2 (céria), possuem facilidade na mudança de seus estados de oxidação +4 e +3.²⁸ Além disso, dependendo dos parâmetros sintéticos utilizados, apresentam vacâncias em sua rede cristalina (defeito referente a deficiências de ânions O^{2-}) que lhes conferem grande capacidade de armazenamento e liberação de oxigênio. Às peculiaridades citadas acima associam-se um alto poder oxidante do dióxido e a capacidade de proporcionar excelentes resultados para objetivos específicos.²⁸ Entre eles a oxidação primária e seletiva de compostos orgânicos,⁴⁴ tais como álcoois.

Nanocatalisadores de ceria possuem preeminência, pois devido ao tamanho reduzido da partícula a locomoção dos reagentes para os sítios ativos e a difusão dos produtos para fora da partícula demandará menos tempo.^{10,11} Além da vantagem apresentada, tal material possui baixa toxicidade, sua síntese é relativamente simples e não onerosa.⁴⁴

3. OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo principal a síntese de nanopartículas de céria por diferentes rotas sintéticas, a caracterização delas por técnicas analíticas e a utilização como catalisadores heterogêneos na oxidação do álcool benzílico. Dentre os objetivos específicos pode-se apontar:

- a. Desenvolvimento de novas rotas sintéticas de catalisadores heterogêneos de céria.
- b. Caracterização dos materiais obtidos pelas técnicas de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios X de Pó (DRX), Análise Termogravimétrica (TG/DTG/DTA) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN).
- c. Aplicação dos catalisadores na reação de oxidação do álcool benzílico para produção de benzaldeído seguida por análise da atividade catalítica na presença de agentes oxidantes.

4. EXPERIMENTAL

4.1. Materiais

- Álcool benzílico, C_7H_8O ou $BzOH$, > 99 %, Tedia[®];
- Brometo de cetiltrimetilamônio, $[CH_3(CH_2)_{15}]N(CH_3)_3Br$ ou CTAB, $\geq 99,5\%$, Sigma-Aldrich;
- Brometo de potássio, KBr , 99%, Vetec;
- Cloreto de cério(III) heptahidratado, $CeCl_3 \cdot 7H_2O$, > 98%, Sigma-Aldrich;
- Clorofórmio deuterado, $CDCl_3$, $\geq 99,8\%$ em deutério contendo 0,03% v/v de tetrametilsilano (TMS), Sigma-Aldrich;
- Dodecilsulfato de sódio, $NaC_{12}H_{25}SO_4$ ou SDS, $\geq 98,5\%$, Sigma-Aldrich;
- Hidroperóxido de *terc*-butila, $C_4H_{10}O_2$ ou TBHP, solução aquosa 70% m/m, Sigma-Aldrich;
- Hidróxido de amônio, NH_4OH , solução aquosa 28-30% m/m, Sigma-Aldrich;
- Nitrato de cério(III) hexahidratado, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 99%, Vetec;
- Nitrato de prata, $AgNO_3$, 99,9%, HoneywellFluka;
- Ureia, CH_4N_2O , 99%, Dinâmica.

4.2. Síntese dos Catalisadores

4.2.1. Síntese da Céria Nanocristalina - Metodologia 1

Em um balão de fundo redondo foram adicionados 50 mL de água destilada juntamente com 1,24 g de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). A mistura foi então agitada a 400 rpm na faixa de temperatura de 30 a 35 °C até sua homogeneização. Na sequência, adicionou-se 4,2 mL de NH_4OH concentrado; à solução anterior, 9,725 g de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ dissolvido em 5 mL de água destilada foi sendo adicionado gota a gota com uma pipeta de Pasteur sob agitação a 500 rpm. Após 5 h de reação (notou-se que houve uma variação na temperatura na faixa de 48 – 52 °C), o sólido resultante foi filtrado e lavado com água destilada até a obtenção do material com ausência de íons brometo (testagem com $AgNO_3$). A secagem foi realizada em temperatura ambiente

(identificação: C1_REJ). A Figura 7 apresenta um fluxograma geral de síntese da amostra de céria nanocristalina feita pela metodologia 1.

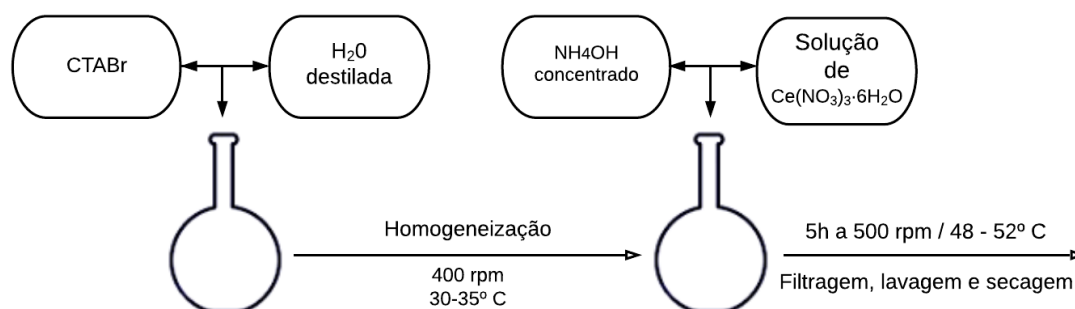


Figura 7- Fluxograma geral de síntese da amostra de céria nanocristalina pela metodologia 1.

A amostra C1_REJ foi calcinada em duas etapas distintas: 300 °C por 3 h e 550 °C por 3 h (identificação: C1_REJ_C).

4.2.2. Síntese da Céria Nanocristalina - Metodologia 2

Dois soluções distintas foram inicialmente preparadas, sendo elas de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($0,30 \text{ mol L}^{-1}$) e de SDS ($0,20 \text{ mol L}^{-1}$) em 25 mL de água destilada. Elas foram aquecidas em banho de ultrassom até a dissolução e a mistura das soluções foi realizada sob agitação constante a 40 °C em um balão de 100 mL. Posteriormente, adicionou-se 2,703 g de ureia e então a solução foi aquecida a 80 °C, por 24 h. Após esse procedimento, o balão foi armazenado em geladeira por 14 dias. A Figura 8 apresenta um fluxograma geral de síntese da amostra de céria nanocristalina feita pela metodologia 2.

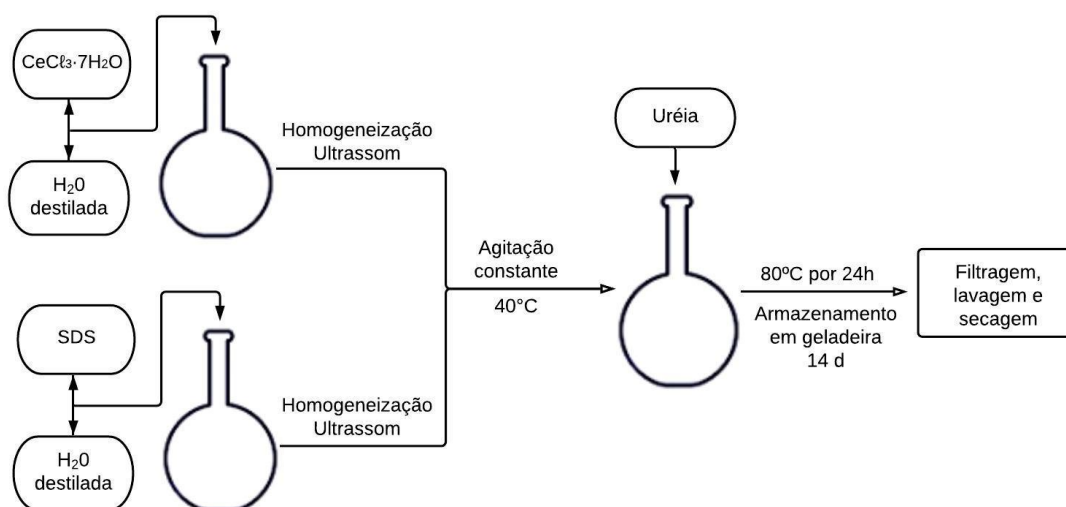


Figura 8 - Fluxograma geral de síntese da amostra de céria nanocristalina pela metodologia 2.

O sólido obtido passou por filtragem em sistema de vácuo, lavagem com água fria (aproximadamente 4 °C) e secagem em dessecador por 24 h. (identificação: SCe1). A amostra SCe1 foi calcinada em duas etapas distintas: 300 °C por 3 h e 550 °C por 3 h (identificação: SCe1_C).

4.3. Técnicas de Caracterização

As técnicas de caracterização descritas abaixo foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília (CAIQ/IQ/UnB).

4.3.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrômetro Varian 640-IR com detector DTGS. As medidas foram realizadas utilizando-se uma mistura macerada contendo 1% (m/m) de amostra em KBr seco a 100 °C. Foram utilizadas 32 varreduras com resolução espectral de 4 cm⁻¹ na região de 4.000 a 400 cm⁻¹. O software *OPUS* (versão 3.1 da Bruker) foi utilizado para tratamento gráfico.

4.3.2. Difração de Raios X de Pó (DRX)

Os difratogramas das amostras foram obtidos em um difratômetro da Bruker, modelo D8 Focus, com radiação CuK α ($\lambda = 1,5409 \text{ \AA}$) a 40 kV e 30 mA. A varredura foi feita a 1° min⁻¹, incremento de 0,05 e a região 2 θ entre 5 e 80°. Os softwares *OriginPro 8* (versão 9.7.0.188) e *OriginLab Corporation Spectragryph*⁴⁵ (versão 1.2.11) da *Spectroscopy Ninja*⁴⁶ foram utilizados para tratamento gráfico.

Para a determinação do tamanho do cristalito (D) utilizou-se a equação de Debye-Scherrer (Equação 1) e aplicou-se a lei de Bragg (Equação 2) para a determinação do espaçamento interplanar (d_{hkl}), considerando-se a ordem de reflexão n igual a 1 e tomando o ângulo de difração de maior intensidade obtido no difratograma.

$$D = \frac{0,89 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Equação 1}$$

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

Na equação 1, o fator 0,89 é uma aproximação para partículas de morfologia esférica, λ é o comprimento de onda, β é a largura do pico de difração à sua meia altura e θ é o ângulo de difração.

4.3.3. Análise Termogravimétrica (TG/DTG/DTA)

As curvas de termogravimetria e derivada (TG/DTG/DTA) foram obtidas em um equipamento da Shimadzu, modelo DTG-60H. As análises foram conduzidas sob ar sintético (30 mL min^{-1}) da temperatura ambiente até $1.000 \text{ }^\circ\text{C}$ com rampa de aquecimento a $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. O software utilizado para analisar os dados e gerar os gráficos foi o Universal Analysis (versão 4.5A da TA Instruments).

4.4. Testes Catalíticos

4.4.1. Reação de Oxidação do Álcool Benzílico

Para a reação de oxidação do álcool benzílico à benzaldeído utilizou-se 10% do material de céria sintetizado. O hidroperóxido de *t*-butila (TBHP) foi adicionado na proporção 1:1 em mol como agente oxidante juntamente com BzOH ($240 \text{ } \mu\text{L BzOH}$ e $240 \text{ } \mu\text{L TBHP}$). Os ensaios foram efetuados em reatores de vidro fechados sob agitação constante em um sistema de bloco de alumínio sob uma chapa magnética a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, conforme Figura 9.

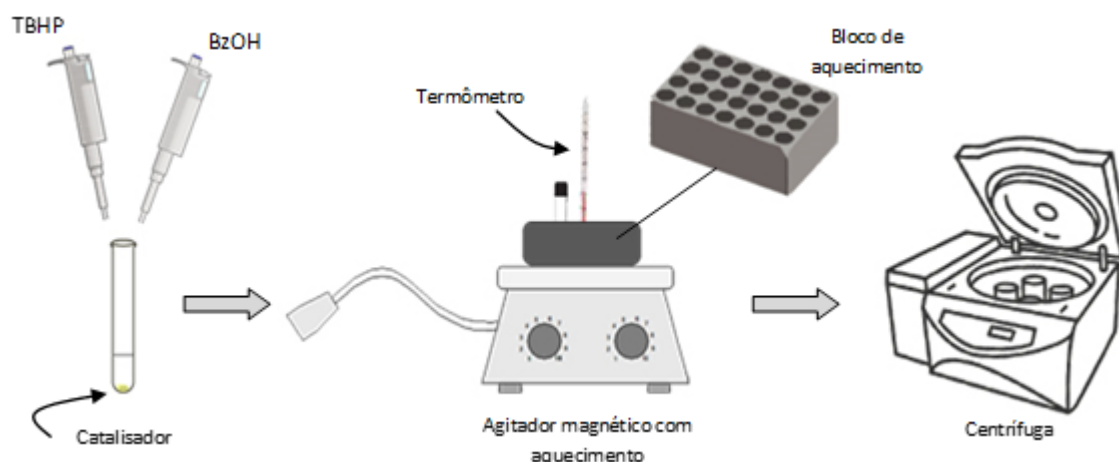


Figura 9 - Procedimento para o ensaio catalítico dos materiais à base de céria na reação de oxidação do BzOH.⁴⁷

4.4.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear no Estado Líquido para o Núcleo de Hidrogênio (RMN)

Os espectros de RMN de ^1H foram adquiridos em um espectrômetro da marca Varian (300 MHz), modelo Magneto Oxford YH300 Console Mercury Plus 300, operando em um campo magnético de aproximadamente 7 T e equipado com uma sonda 5mm ATB (1H/19F/X e PFG). Os espectros foram obtidos a partir de soluções de CDCl_3 e os deslocamentos químicos (δ) foram determinados tomando como referência interna o sinal do tetrametilsilano (TMS).

Utilizando o método de normalização de áreas dos sinais, tornou-se possível os cálculos de taxa conversão (%C) do BzOH, seletividade (S_{BzH}) e rendimento (%R) de BzH, aplicando as equações 3, 4 e 5, respectivamente.

$$\%C = \frac{2A_{\text{BzH}} + A_{\text{HBz}}}{2A_{\text{BzH}} + A_{\text{HBz}} + A_{\text{BzOH}}} \times 100\% \quad \text{Equação 3}$$

$$S_{\text{BzH}} = \frac{2A_{\text{BzH}}}{2A_{\text{BzH}} + A_{\text{HBz}}} \times 100\% \quad \text{Equação 4}$$

$$\%R = \frac{\%C \cdot \%S}{100} \quad \text{Equação 5}$$

Sendo: A_{BzH} , A_{HBz} e A_{BzOH} as áreas dos hidrogênios H_c , H_d e H_a dos grupos aldeídos, aromáticos e $\alpha\text{-CH}_2$ em 10,03, 8,12 e 4,64 ppm, respectivamente.

As estruturas e hidrogênios com seus respectivos deslocamentos químicos citados estão representadas na figura 10. O software *Specmanager* (versão 10.8) foi utilizado para as quantificações.

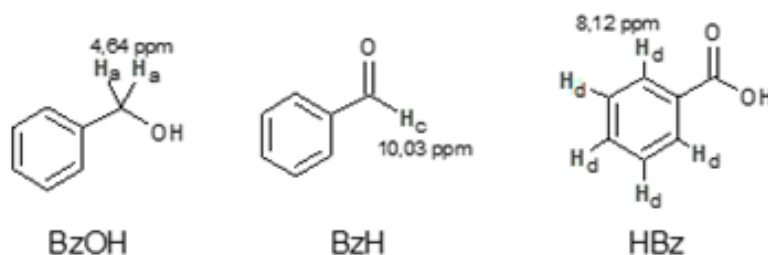


Figura 10 - Representação dos hidrogênios utilizados para quantificação das reações nas estruturas do BzOH, BzH e HBz.⁴⁷

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análise Estrutural (DRX)

A Figura 11 apresenta os difratogramas da amostra C1_REJ sintetizada e após calcinação (C1_REJ_C). Embasando-se nos dados padronizados de DRX informados na literatura⁴⁸ foi possível identificar os picos característicos do CeO₂ relativos aos planos (111), (200), (220), (311) e (222) nos dois difratogramas.

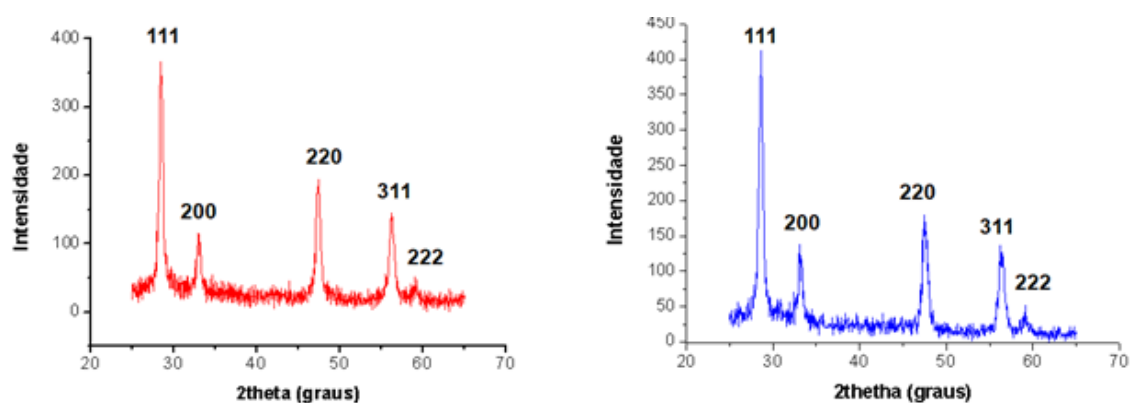


Figura 11 - DRX da amostra C1_REJ (à esquerda) e C1_REJ_C (à direita).

A Figura 12 mostra os difratogramas da amostra S Ce1 sintetizada e após calcinação (S Ce1_C). Analisando os padrões de DRX da amostra não calcinada, notou-se que houve a formação de Ce(OH)₃ e também a presença de outra fase ou composto não identificado. Já nos padrões da amostra calcinada os picos característicos do dióxido de cério foram observados.

Os resultados revelaram que a rota sintética utilizando cetiltrimetilamônio (metodologia 1) como surfactante alcançou a formação do óxido de cério antes da calcinação, ao passo que a rota utilizando dodecilsulfato (ainda inédita na literatura, metodologia 2) levou inicialmente à formação de Ce(OH)₃ e após a operação unitária de calcinação o CeO₂ foi obtido.

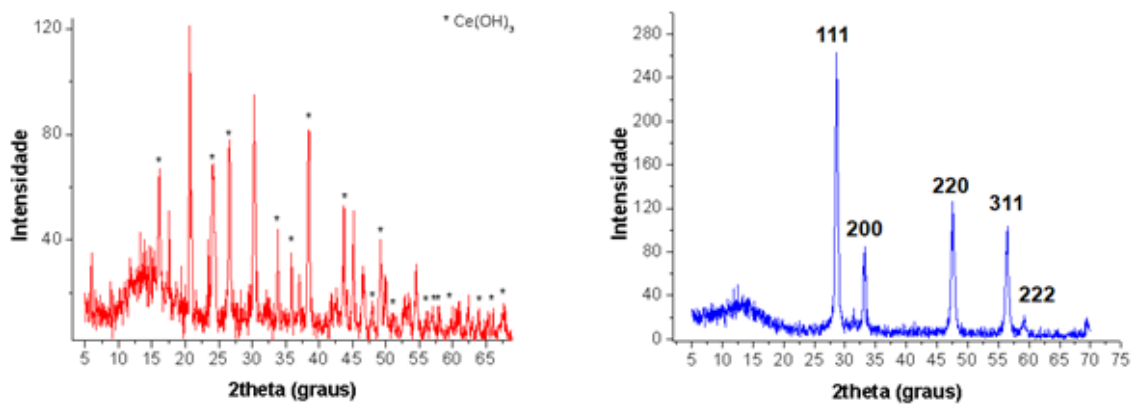


Figura 12 - DRX da amostra SCe1 (à esquerda) e SCe1_C (à direita).

O parâmetro (a) e o volume (V) da cela unitária foram determinados com base no pico relativo ao plano (111); para a primeira determinação utilizou-se a Equação 6 que relaciona os índices de Miller (hkl) para um sistema de estrutura cúbica de face centrada (CFC) com o espaçamento interplanar obtido pela equação de Bragg.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad \text{Equação 6}$$

Os valores resultantes da etapa acima, foram utilizados para a determinação do volume da cela unitária (V_c) dos cristalitos, uma vez que os materiais se apresentam espacialmente em estrutura cúbica ($a=b=c$), a Equação 7 pode ser aplicada.

$$V_c = a^3 \quad \text{Equação 7}$$

Ademais, os picos mais intensos (111, 200, 220 e 311) foram utilizados no cálculo do tamanho médio do cristalito (D) aplicando-se a equação de Debye-Scherrer (vide seção 4.3.2).

Na Tabela 1 estão expostos os valores do parâmetro (a) da cela unitária, o volume (V_c) e o tamanho médio dos cristalitos (D) determinados para as amostras dos materiais calcinados obtidos através das duas metodologias e a do não calcinado C1_REJ. Tais resultados estão de acordo com valores descritos na literatura (presentes na tabela abaixo). Dessa forma, os materiais apresentaram parâmetros cristalinos (a e V_c) característicos do CeO_2 em ambas as rotas sintéticas empregadas e proporcionaram a obtenção de CeO_2 nanocristalina na faixa entre 13,1 e 15,6 nm.

Tabela 1 - Parâmetro de rede a , V_c e D para amostras preparadas e valor reportado na literatura para CeO_2 .

Amostra	a (nm)	V_c (nm^3)	D (nm)
C1_REJ	0,542	0,159	14,09
C1_REJ_C	0,539	0,157	13,07
SCe1_C	0,540	0,158	15,64
nano- CeO_2^a	0,541	0,158	18,23

^aExtraído da referência [49].

5.2. Análise Espectroscópica (FTIR)

A análise dos espectros FTIR dos catalisadores (Figura 13) obtidos pelas duas metodologias sintéticas propostas, após calcinação, apresentaram os modos vibracionais característicos do óxido de cério (CeO_2) nas regiões de número de onda inferior a 700 cm^{-1} , Ce-O e O-Ce-O.

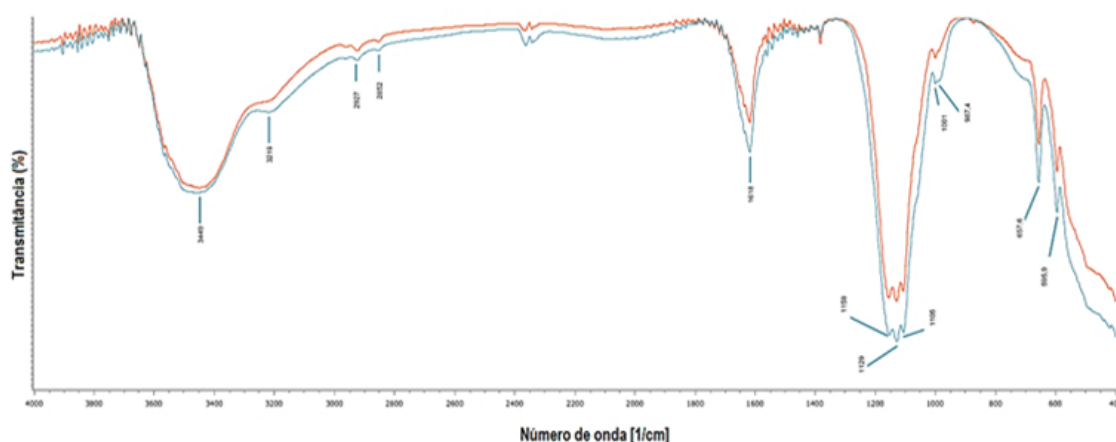


Figura 13 - Espectros de FTIR para os materiais de céria C1_REJ_C (em vermelho) e SCe1_C (em azul).

5.3. Análise Termogravimétrica (TG/DTG/DTA)

As Figuras 14 e 15 exibem as curvas TG/DTG/DTA das amostras C1_REJ e SCe1, respectivamente. Foi possível observar que os dados obtidos confirmaram os resultados de DRX. As curvas da amostra C1_REJ exibem apenas pequenas perdas de massa, indicando que o *template* cetiltrimetilamônio não é componente majoritário no material. Como pode ser visto na Figura 14, o resíduo após $1000\text{ }^\circ\text{C}$ foi de 94%. Já as curvas do SCe1

exibem perdas de massa significativas que estão associadas à decomposição térmica do *template* dodecilsulfato, indicando que este é um componente relevante na estrutura do material sintetizado, pois o resíduo observado foi de 59%.

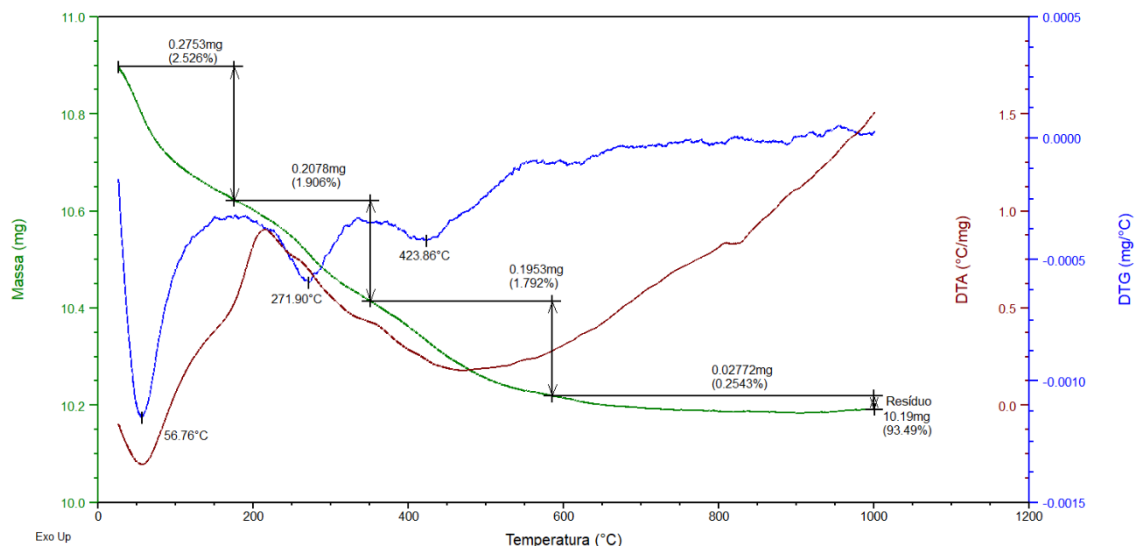


Figura 14 – Curvas de TG/DTG/DTA da amostra C1_REJ.

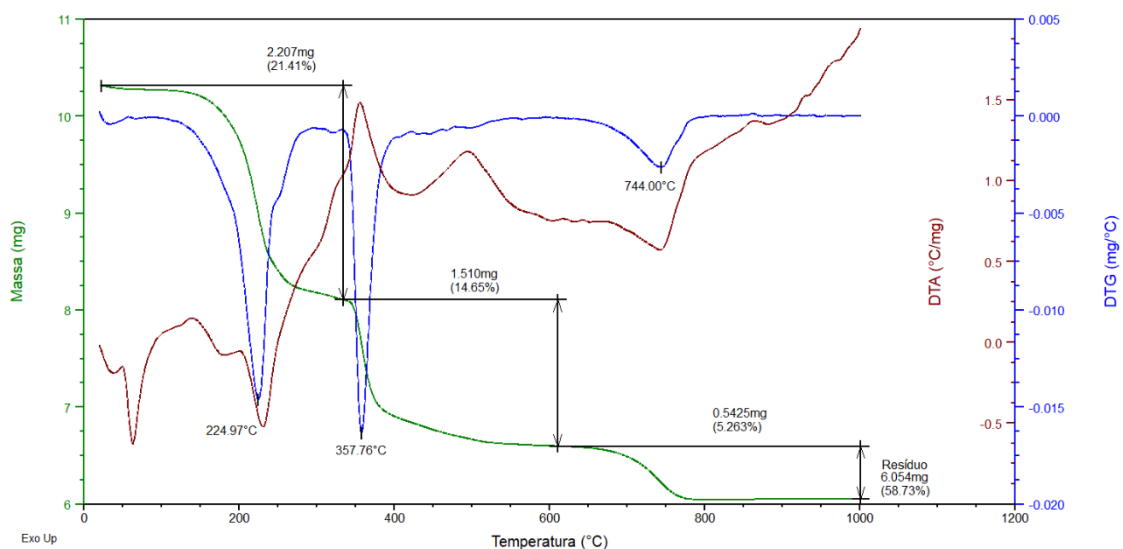


Figura 15 - Curvas de TG/DTG/DTA da amostra SCe1.

5.4. Avaliação do Potencial Catalítico das Nanopartículas de Céria na Reação de Álcool Benzílico (BzOH) à Benzaldeído (BzH)

A reação de oxidação primária do álcool benzílico leva a formação do benzaldeído, tal composto é oxidado a ácido benzóico e a formação de um

terceiro produto é provável a partir da interação do álcool benzílico com o ácido benzóico levando a formação de benzoato de benzila.

A partir dos dados coletados por RMN, foi possível um estudo sobre o potencial catalítico das nanopartículas de céria na reação primária do álcool benzílico, determinando assim as taxas de conversão (Equação 3), seletividade (Equação 4) e rendimento reacional (Equação 5), vide Tabela 2. Nos ensaios realizados, a formação de benzoato de benzila não foi observada, somente BzH e HBz.

Tabela 2 - Conversão de BzOH a BzH com 10% de catalisador.

Amostra	Conversão (%)	Seletividade (%)	Rendimento (%)
C1_REJ	55	46	25
C1_REJ_C	40	60	24
SCe1	50	58	29
SCe1_C	34	66	23
Ce_MCM_41 ⁵⁰	39	57	22

As taxas de conversão e seletividade foram distintas entre os materiais sintetizados; a melhor porcentagem de conversão foi apresentada no teste catalítico do material C1_REJ e a melhor seletividade no material SCe1_C. Porém, na comparação de rendimento, ambos materiais apresentaram valores semelhantes, inclusive quando comparado com o catalisador de CeO₂ nanocristalino em MCM-41 (peneira molecular) nas mesmas condições. Vale ressaltar que o material SCe1 apresentou o melhor resultado de rendimento (29%), indicando que a formação da céria nanocristalina não é fator determinante para sua atividade catalítica.

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Catalisadores heterogêneos de céria nanocristalina foram sintetizados por duas rotas sintéticas sendo a formação do composto desejado verificada a partir das análises realizadas por DRX. Ambos os métodos utilizados na preparação dos materiais proporcionaram a formação de nanocristais de tamanho médio na faixa de 13,1 a 15,6 nm. A rota sintética utilizando

cetiltrimetilamônio (metodologia 1) como surfactante alcançou a formação do óxido de cério antes da calcinação, ao passo que a rota utilizando dodecilsulfato (ainda inédita na literatura, metodologia 2) levou inicialmente à formação de $\text{Ce}(\text{OH})_3$ e, após a calcinação, o CeO_2 foi obtido. Os materiais obtidos apresentaram parâmetros cristalinos similares à literatura. Constatou-se ainda que os catalisadores sintetizados apresentaram desempenhos satisfatórios nas taxas de conversão do álcool benzílico a benzaldeído, com rendimento reacional semelhante a materiais baseados em cério da literatura.

A pesquisa realizada abre espaço para análises futuras de outros parâmetros de caracterização não contempladas neste trabalho (como por exemplo: análises da área superficial dos catalisadores, dos sítios ativos, da vida útil, entre outras) e ainda estudos de viabilidade técnica e econômica para a utilização em escala industrial.

7. BIBLIOGRAFIA

1. JOSHI, S. S.; RANADE, V. V. **Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals**. 1. ed. [S. l.]: Elsevier, 2016. 753 p.
2. CAVANI, Fabrizio; HENRIQUE TELES, Joaquim. Sustainability in Catalytic Oxidation: An Alternative Approach or a Structural Evolution?. **ChemSusChem**, [S. l.], p. 508–534, 17 jun. 2009.
3. VIVIER, Laurence; DUPREZ, Daniel. Ceria-based solid catalysts for organic chemistry. **ChemSusChem**, [S. l.], p. 654–678, 21 jun. 2010.
4. SHELDON, R. A.; SANTEN, R. V. **Catalytic Oxidation: Principles and Applications**. 1. ed. [S. l.]: World Scientific Publishing Company, 1995. 392 p.
5. SILVA, Thiago Artur da. **Desenvolvimento de nanocatalisadores bimetálicos de ouro e paládio para oxidação seletiva de alcoóis**. Orientador: Liane Marcia Rossi. 2011. 75 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011
6. PARMEGGIANI, Camilla; CARDONA, Francesca. Transition metal based catalysts in the aerobic oxidation of alcohols. **Green Chemistry**, [S. l.], v. 14, p. 547-564, 30 jan. 2012.
7. LIU, Yuxi; ZHAO, Guofeng; WANG, Dingsheng; LI, Yadong. Heterogeneous catalysis for green chemistry based on nanocrystals. **National Science Review**, [S. l.], v. 2, p. 150–166, 30 abr. 2015.
8. <http://www.webcitation.org/75xqkk7e9>, acessado em 06 de junho de 2020

9. COMASSETO, J. V.; SANTOS, A. A. dos. Química fina: sua origem e importância. **Revista USP**, [S. l.], n. 76, p. 68-77, 2008. DOI: 10.11606/issn.2316-9036.v0i76p68-77. Disponível em: <http://www.revistas.usp.br/revusp/article/view/13639>. Acesso em: 2 jul. 2020
10. DE OLIVEIRA, N. B. Inovação e Produção na Química Fina. **Química Nova**, [S. l.], v. 28, p. 79-85, 2005.
11. Cybulski, A., Moulijn, J.A., Sharma, M.M., and Sheldon, R.A. **Fine Chemicals Manufacture. Technology and Engineering**; Elsevier: Amsterdam, 2001, 551 p.
12. DUTRA, R. C. L.; MANO, E. B. Especialidades Químicas. **Revista de Química Industrial**, [S. l.], v. 663, p. 8-11, 1988.
13. LV, Jiangang; SHEN, Yi; PENG, Luming; GUO, Xuefeng; DING, Weiping. Exclusively selective oxidation of toluene to benzaldehyde on ceria nanocubes by molecular oxygen. **Chemical Communications**, [S. l.], v. 46, p. 5909-5911, 7 jul. 2010.
14. SATRIO, J. A.; DORAISWAMY, L. Production of benzaldehyde: a case study in a possible industrial application of phase-transfer catalysis. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 82, p. 43–56, 2001.
15. BRÜHNE, Friedrich; WRIGHT, Elaine. Benzaldehyde. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, [S. l.], p. 223-235, 15 out. 2011
16. PUGH, Shawn; MCKENNA, Rebekah; HALLOUM, Ibrahim; NIELSEN, D. R. Engineering Escherichia coli for renewable benzyl alcohol production. **Metabolic Engineering Communications**, [S. l.], v. 2, p. 39-45, 2015.
17. Benzaldehyde Market for Aroma Chemicals, Pharmaceuticals, Agriculture, Coatings and Other End-users - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends and Forecast 2019 - 2027. **Transparency Market Research**, [s. l.], p. 117, 26 jun. 2020. Disponível em: <https://www.transparencymarketresearch.com/pressrelease/benzaldehyde-market.htm>. Acesso em: 30 jun. 2020.
18. YY, Yu *et al.* Highly selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde with hydrogen peroxide by biphasic catalysis. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 162, p. 738-742, 2010.
19. VÉDRINE, J. C.; FECHETE, I. Introduction: Editorial. *In: METAL Oxides in Heterogeneous Catalysis*. 1. ed. [S. l.]: Elsevier, 2018. p. 19-21
20. ANASTAS, P. T.; KIRCHHOFF, M. M. Origins, current status, and future challenges of green chemistry. **Accounts of Chemical Research**, [S. l.], v. 35, p. 686-694, 2002.
21. SHELDON, R. A. The E Factor: fifteen years on. **Green Chemistry**, [S. l.], v. 9, p. 1273-1283, 19 out. 2007.
22. HETEROGENEOUS Catalysis and Solid Catalysts. *In: BELLER* , Matthias; RENKEN, Albert; SANTEN, R. A. V. **Catalysis: From Principles to Applications**. [S. l.]: Wiley, 2012. cap. 22, p. 445–461.
23. CENTI, G.; PERATHONER, S. Fundamentals of Catalysis and Applications to Environmental Problems. **Catalysis Today**, [S. l.], v. 77, p. 285-484, 15 mar. 2003.
24. BAERNS, Manfred. Aspects of Heterogeneous Catalysis and of Its Industrial and Environmental Practice. **Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering**, [s. l.], p. 1-31, 2014.

25. ZHOU, Kebin; LI, Yadong. Catalysis Based on Nanocrystals with Well-Defined Facets. **Angewandte Chemie**, [S. l.], v. 51, p. 602-613, 1 dez. 2011.
26. BALARAM, V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. **Geoscience Frontiers**, China, v. 10, n. 4, p. 1285-1303, 2019.
27. ZONGSEN, Yu; MINBO, Chen. **Rare Earth Elements and Their Applications**. Pequim: Metallurgical Industry Press, 1995. 286 p.
28. SCIRE, Salvatore; PALMISANO, Leonardo. **Cerium Oxide (CeO₂): Synthesis, Properties and Applications**. [S. l.]: Elsevier, 2019. 402 p.
29. SUMMERS, J. C.; AUSEN, S. A. Interaction of cerium oxide with noble metals. **Journal of Catalysis**, [S. l.], v. 58, p. 131-143, 15 jun. 1979.
30. KIM, Gwan. Ceria-promoted three-way catalysts for auto exhaust emission control. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**, [S. l.], v. 21, p. 267-274, 1 jun. 1982.
31. GANDHI, H. S.; PIKEN, A. G.; DELOSH, R. G.; SHELEF, M. Laboratory Evaluation of Three-Way Catalysts. **SAE International**, [S. l.], p. 901-912, 1 fev. 1976.
32. BHATTACHARYYA, A. A.; WOLTERMANN, G. M.; YOO, J. S.; KARCH, J. A.; CORMIER, W. E. Catalytic SO_x abatement: the role of magnesium aluminate spinel in the removal of SO_x from fluid catalytic cracking (FCC) flue gas. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 27, p. 1356-1360, 1 ago. 1988.
33. YOO, J. S.; JAECKER, J. A. **Catalyst and process for conversion of hydrocarbons US 4472267**. Depósito: 16 maio 1983. Concessão: 18 set. 1984.
34. BERTOLACINI, R. J.; HIRSCHBERG, E. H.; MODICA, F. S. **Composition for removing sulfur oxides from a gas US 4497902**. Depósito: 27 set. 1983. Concessão: 2 maio 1985.
35. KILBOURN, B. T. The role of the lanthanides in applied catalysis. **Journal of the Less Common Metals**, [S. l.], v. 126, p. 101-106, 1986.
36. LIU, W.; FLYTZANISTEPHANOPOULOS, M. Total Oxidation of Carbon Monoxide and Methane over Transition Metal Fluorite Oxide Composite Catalysts: I. Catalyst Composition and Activity. **Journal of Catalysis**, [S. l.], v. 153, p. 304-316, 1995.
37. BRAZDIL, J. F.; GRASSELLI, R. K. Relationship between solid state structure and catalytic activity of rare earth and bismuth-containing molybdate ammoxidation catalysts. **Journal of Catalysis**, [S. l.], v. 79, p. 104-117, 1983.
38. MAMURA, Seiichiro; UEMATSU, Yasuo; UTANI, Kazunori; ITO, Tomoyasu. Combustion of formaldehyde on ruthenium/cerium(IV) oxide catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 30, p. 18-21, 1 jan. 1991.
39. ZAMAR, Francesca; TROVARELLI, Alessandro; DE LEITENBURG, Carla; DOLCETTI, Giuliano. CeO₂-based solid solutions with the fluorite structure as novel and effective catalysts for methane combustion. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, [S. l.], p. 965-966, 1995.
40. YU, Z. Q.; YANG, X. M.; LUNSFORD, J. H.; ROSYNEK, M. P. Oxidative Coupling of Methane over Na₂WO₄/CeO₂ and Related Catalysts. **Journal of Catalysis**, [S. l.], v. 154, p. 163-173, 1995.

41. HANEDA, M. *et al.* Structural Characterization and Catalytic Behavior of Al₂O₃-Supported Cerium Oxides. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, [S. l.], v. 66, p. 1279-1288, 1993.
42. AMIRKHANOVA, A. K.; KRICHEVSKII, L. A.; KAGARLITSKII, A. D. Oxidative ammonolysis of 2,5-dimethylpyrazine over molybdena-cerium-titanium catalysts. **Kinetics and catalysis**, [S. l.], v. 35, p. 838-840, 1994.
43. MULLINS, D. R. The surface chemistry of cerium oxide. **Surface Science Reports**, [S. l.], v. 70, p. 42-85, 2015.
44. CARRIJO, R. M. C.; ROMERO, J. R. Oxidações Catalíticas e Eletrocatalíticas de Substratos Orgânicos. O Cério como Oxidante. **Química Nova**. v. 23. p. 231- 232, 2000.
45. *OriginPro* (versão 9.7.0.188). OriginLab Corporation, Northampton, Estados Unidos da América, 2020.
46. *Spectragryph* (versão 1.2.11). Spectroscopy Ninja, Oberstdorf, Alemanha, 2019.
47. LIMA, M. C. Dissertação de Mestrado, Universidade Brasília, Brasília, 2019.
48. PARIMI, Divya *et al.* Synthesis of Positively and Negatively Charged CeO₂ Nanoparticles. **ACS Omega**, [S. l.], v. 4, p. 104-113, 7 out. 2019.
49. TAMIZHDURAI, P.; SAKTHINATHAN, S.; CHEN, S.-M.; SHANTHI, K.; SIVASANKER, S; SANGEETHA, P., **Sci. Rep.**, [S. l.], v. 7, p.46372, 2017.
50. AIUBE, C. M.; OLIVEIRA, K. V.; MACEDO, J. L., **Catalysts** v. 9 p. 377, 2019.