

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM
QUÍMICA DE MINAS GERAIS

ALLEY MICHAEL DA SILVA PROCÓPIO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE ÓXIDO DE CÉRIO
SUPPORTADOS EM FILTRO CERÂMICO DE ÓXIDO DE TITÂNIO POROSO PARA
APLICAÇÃO CATALÍTICA EM SISTEMAS REDOX DE GASES**

ITABIRA
2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM
QUÍMICA DE MINAS GERAIS

ALLEY MICHAEL DA SILVA PROCÓPIO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE ÓXIDO DE CÉRIO
SUPPORTADOS EM FILTRO CERÂMICO DE ÓXIDO DE TITÂNIO POROSO PARA
APLICAÇÃO CATALÍTICA EM SISTEMAS REDOX DE GASES**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação
Multicêntrico em Química como parte dos requisitos
para obtenção do Título de Doutor em Química.

Área de concentração: Química

Orientador: Prof. Dr. Francisco Moura Filho

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Mercês Coelho da Silva

ITABIRA
2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM
QUÍMICA DE MINAS GERAIS

ALLEY MICHAEL DA SILVA PROCÓPIO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE ÓXIDO DE CÉRIO
SUPPORTADOS EM FILTRO CERÂMICO DE ÓXIDO DE TITÂNIO POROSO PARA
APLICAÇÃO CATALÍTICA EM SISTEMAS REDOX DE GASES**

Tese APROVADA por banca examinadora em 18 de Fevereiro
de 2022, conferindo ao autor o título de Doutor em Química.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Francisco Moura Filho (Orientador)

Prof^a. Dr^a. Mercês Coelho da Silva (Co-orientadora)

Prof. Dr. Fabrício Vieira de Andrade

Prof. Dr. Márcio Martins Lage Júnior

Prof. Dr. Cesar Renato Foschini

Prof. Dr. André Fernando Oliveira

ITABIRA
2022

*Com muito carinho,
dedico esse trabalho aos meus amigos do dia-a-dia!*

AGRADECIMENTOS

Aos meus familiares pelos incentivos nos estudos.

Ao professor Dr. Francisco Moura Filho pela dedicação, apoio e orientação, sempre com motivação e paciência para o desenvolvimento deste trabalho.

À professora Dr^a Mercês Coelho da Silva pela disponibilidade e apoio pela co-orientação neste trabalho.

Aos colegas do LIMAv (Clécio, Carlin Sacolão, Everson, Leo, Carla, Ana, Isabela, Aislan, Thales, Jaqueline, Glauber e Hugo) pela colaboração, apoio, momentos de trabalho e descontração.

Aos professores Drs. Márcio Freitas (UNIFEI), Márcio Lage (UNIFEI), Márcio Dimas (in memoriam), Haroldo Hasegawa (UTFPR), Fabrício Andrade (UNIFEI) e Miguel Ponce (Argentina) pelos ensinamentos técnico-científicos ao longo dessa jornada.

Aos técnicos de laboratório Jordânio, Cristiano, Cabral, Nilson e Márcio Ferreira sempre aptos e prestativos.

À secretaria da PPG-Campus Itabira, Naida e Ana Carla pela cooperação e paciência.

Aos laboratórios LIEC-Araraquara/UNESP, LEAQUAA/UFMG (Adão e Cassiano), GRUTAM/UFMG (Vivian) pela parceria e colaboração na realização de algumas análises.

À CAPES pelo suporte técnico e financeiro para a pesquisa.

Enfim, a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização e conclusão desse trabalho.

*“Todo mundo tem talento,
mas habilidade vem com o
trabalho duro”*

(Michael Jordan)

RESUMO

Compostos a base de dióxido de titânio (TiO_2) e dióxido de cério (CeO_2) têm despertado o interesse da comunidade científica mundial por apresentarem aplicações multifuncionais tecnológicas relacionadas às suas propriedades e características. Devido a estrutura cristalina, tamanho e morfologia de partícula, o TiO_2 é bastante utilizado em estudos de catálise, fotocatálise, sensores e purificadores de ar e água. Enquanto o CeO_2 , devido à alta estabilidade térmica, mobilidade de oxigênio na rede cristalina, capacidade de armazenamento de oxigênio (CAO) e potencial redox tem sido aplicado principalmente em catálise e sistemas para depuração de emissões gasosas automotivas. Neste trabalho, um filtro cerâmico de TiO_2 (FCT) poroso foi processado pelo método da esponja polimérica (MEP), que foi revestida com nanopartículas de CeO_2 (NPC) na forma de filme fino pela técnica *dip coating* a partir de uma solução polimérica estoque de cério obtida pelo método dos precursores poliméricos (MPP). Através de análises de difração de raios-X (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia óptica na região do ultravioleta e visível (UV-Vis), termogravimétrica (TG), térmica diferencial (DTA) e dilatométrica (DIL), verificou-se que o pó de TiO_2 apresentou alta cristalinidade, fase rutilo, estrutura tetragonal, pertencente ao grupo espacial $P4/mnm$, baixa taxa de refletância na região UV e alta no visível com comportamento acentuado entre 350-430 nm, energia de band gap (E_{gap}) igual a 3,22 eV para uma transição eletrônica permitida direta e termoestável até 1500°C. FCT na forma de pó foram caracterizados por DRX, FTIR, UV-Vis e espectroscopia Raman. Além da fase rutilo o material apresentou segunda fase Ti_3O_5 , estrutura ortorrômbica, grupo espacial CmCm , refletância de comportamento mais gradual na região 400-1000 nm e E_{gap} de 3,03 eV. NPC foram caracterizadas pelas mesmas técnicas além de TG e DTA. A partir dos resultados de análises térmicas o material foi calcinado a 600°C, 700°C, 800°C e 900°C com isotermas de 120 minutos. O pó de CeO_2 apresentou aumento do grau de cristalinidade com tratamento térmico acima de 600°C, estrutura cúbica do tipo fluorita, grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}m$, baixa taxa de refletância na região UV e alta no visível com comportamento acentuado entre 350-550 nm, E_{gap} de 3,44 eV para uma transição eletrônica permitida direta. FCT revestidos com NPC na forma de filme fino foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As micrografias indicaram para FCT uma estrutura interconectada, frágil devido à presença de hastes ocas, algumas trincas e superfície rugosa, enquanto, a ocorrência da formação do filme de CeO_2 na superfície do material após 10 deposições seguidas de calcinações a 900°C, formação de ilhas,

escamas e camadas até a obtenção do filme. Para identificação e quantificação dos elementos Ti e Ce, o material foi macerado e o pó foi caracterizado por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) e fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF) apresentando concentrações de 486,2 mg L⁻¹ e 6,61 mg L⁻¹, respectivamente. Para o estudo de catálise, foi utilizado um veículo automotivo a gasolina e um analisador de gases para as medições instantâneas da conversão do CO em CO₂. O filtro cerâmico catalítico obteve-se entre 11% a 17% de eficiência, entretanto, a baixa redutibilidade do Ce⁴⁺ em Ce³⁺ e vacâncias de oxigênio na rede, baixa temperatura de reação (41°C) e grande formação de água condensada (subproduto da reação) foram os principais fatores atribuídos para a baixa interação catalisador/CO.

Palavras-chave: óxido de titânio, óxido de cério, cerâmica porosa, método da esponja polimérica, síntese, método dos precursores poliméricos, catálise, monóxido de carbono.

ABSTRACT

Compounds based on titanium dioxide (TiO_2) and cerium dioxide (CeO_2) have aroused the interest of the world scientific community for presenting multifunctional technological applications related to their properties and characteristics. Due to its crystalline structure, size and particle morphology, TiO_2 is widely used in catalysis, photocatalysis, sensors and air and water purifiers. While CeO_2 , due to its high thermal stability, oxygen mobility in the crystal lattice, oxygen storage capacity (OSC) and redox potential, has been applied mainly in catalysis and systems for the purification of automotive gaseous emissions. In this work, a porous TiO_2 ceramic filter (TCF) was processed by the polymeric sponge method (PSM), which was coated with CeO_2 nanoparticles (CNP) in the form of thin film by the dip coating technique from a stock polymeric solution of cerium obtained by the polymeric precursor method (PPM). Through analysis of X-ray diffraction (XRD), infrared absorption spectroscopy (FTIR), ultraviolet and visible optical spectroscopy (UV-Vis), thermogravimetric (TG), differential thermal (DTA) and dilatometric (DIL), it was found that the TiO_2 powder showed high crystallinity, rutile phase, tetragonal structure, belonging to the $P4/mnm$ space group, low reflectance rate in the UV region and high in the visible region with accentuated behavior between 350-430 nm, band gap energy (E_{gap}) of 3.22 eV for a direct allowed electronic transition and thermostable up to 1500°C. TCF in powder form were characterized by XRD, FTIR, UV-Vis and Raman spectroscopy. In addition to the rutile phase, material presented a second phase Ti_3O_5 , orthorhombic structure, CmCm space group, more gradual reflectance behavior in the region 400-1000 nm and E_{gap} of 3.03 eV. CNP were characterized by the same techniques besides TG and DTA. From the results of thermal analysis the material was calcined at 600°C, 700°C, 800°C and 900°C with isotherms of 120 minutes. CeO_2 powder showed an increase in the degree of crystallinity with heat treatment above 600°C, fluorite-like cubic structure, $\text{Fm}3m$ space group, low reflectance rate in the UV region and high in the visible, with an accentuated behavior between 350-550 nm and E_{gap} of 3.44 eV for a direct allowable electronic transition. TCF coated with CNP in thin film form were characterized by scanning electron microscopy (SEM). Micrographs indicated for TCF an interconnected structure, fragile due to the presence of hollow rods, some cracks and a rough surface, while the occurrence of the formation of the CeO_2 film on the surface of the material after 10 depositions followed by calcinations at 900°C, formation of islands, scales and layers until obtaining the film. For identification and quantification of Ti and Ce elements, the material was macerated and the powder was characterized by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and total reflection

X-ray fluorescence (TXRF) with concentrations of 486.2 mg L⁻¹ and 6.61 mg L⁻¹, respectively. For the catalysis study, a gasoline vehicle and a gas analyzer were used for instant measurements of the conversion of CO to CO₂. Catalytic ceramic filter obtained between 11% and 17% efficiency, however, low reducibility of Ce⁴⁺ in Ce³⁺ and oxygen vacancies in the network, low reaction temperature (41°C) and large formation of condensed water (reaction by-product) were the main factors attributed to the low catalyst/CO interaction.

Keywords: titanium oxide, cerium oxide, porous ceramics, polymeric sponge method, synthesis, polymeric precursor method, catalysis, carbon monoxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Formas cristalinas do dióxido de titânio.	25
Figura 2 – Espumas cerâmicas.	28
Figura 3 – Esquema do processamento utilizado no método da fase de sacrifício.	29
Figura 4 – Representação esquemática do método gelcasting de espumas.	30
Figura 5 – Representação esquemática do método da esponja polimérica.....	31
Figura 6 – Cerâmicas reticuladas.....	31
Figura 7 – Estrutura cristalina de CeO ₂	33
Figura 8 – Diagrama de fase do CeO _y , determinado a partir de medições específicas de calor.	35
Figura 9 – Representação esquemática do defeito tipo Schottky em um sólido iônico.	36
Figura 10 – Representação esquemática do defeito tipo Frenkel em um sólido iônico.	36
Figura 11 – Representação esquemática de uma solução sólida substitucional em um sólido iônico.	37
Figura 12 – Representação esquemática de uma solução sólida intersticial em um sólido iônico.	38
Figura 13 – Reações orgânicas envolvidas na preparação do precursor polimérico.	40
Figura 14 – Ilustração das técnicas de deposição comumente utilizadas.	42
Figura 15 – Estágios da deposição de filmes pelo método de dip coating.	43
Figura 16 – Variação da energia de ativação em função da utilização de catalisador.	44
Figura 17 – Esquema de um típico TWC.	46
Figura 18 – Emissões de um motor à gasolina em função da razão ar/combustível.	47
Figura 19 – Processo de formação de vacâncias de oxigênio na céria.	49
Figura 20 – Formação de vacâncias de oxigênio.....	49
Figura 21 – Fluxograma para obtenção e caracterização dos FCT revestido de NPC pelo MEP.	52
Figura 22 – Fluxograma da seleção e tratamento das espumas.	53
Figura 23 – Espuma filtrante de PU com aberturas de 10, 20 e 30 células/PPI.	54
Figura 24 – Fluxograma do preparo da SCT.	55
Figura 25 – Moinho de bolas, modelo MA500/CF (Marconi).	55
Figura 26 – Viscosímetro, modelo Copo FORD 4 (Nalgon).....	56
Figura 27 – Fluxograma da obtenção dos FCT pelo MEP.	57
Figura 28 – Fluxograma do processo de síntese da RPC pelo MPP.....	58

Figura 29 – Fluxograma do processo de síntese das NPC.....	60
Figura 30 – Fluxograma do processo de revestimento dos FCT com RPC.....	61
Figura 31 – Analisadores térmicos simultâneos, modelo DTG 60 (Shimadzu) e modelo STA 8000 (PerkinElmer).	63
Figura 32 – Sistema de compactação do pó de TiO ₂	64
Figura 33 – Dilatômetro, modelo DIL 402C (Netzch).	64
Figura 34 – Difratorômetro, modelo DMax/2500PC (Rigaku).	66
Figura 35 – Origem dos espectros Raman.	67
Figura 36 – Espectrômetro Raman, modelo Senterra (Bruker) acoplado ao microscópio óptico.	68
Figura 37 – Espectrofotômetro, modelo UV-2600 (Shimadzu).	69
Figura 38 – Espectrômetro na região do infravermelho com transformada de Fourier, modelo Vertex-70 (Bruker).	71
Figura 39 – Espectrômetro de fluorescência de raios-X por reflexão total, modelo XRF-1800 (Shimadzu).	72
Figura 40 – Microscópio eletrônico de varredura, modelo VEGA3 (TESCAN) acoplado a um detector de EDS, modelo 410-M (Bruker).	73
Figura 41 – Analisador de gases, modelo PC-MULTIGÁS (NAPRO).....	74
Figura 42 – Sonda de gases do analisador.	75
Figura 43 – Sensor de rotação do motor.	75
Figura 44 – Sistema para catálise dos gases CO e CO ₂	76
Figura 45 – Calibração e variáveis na leitura da medição instantânea do analisador de gases.	77
Figura 46 – Análise gravimétrica da EF de PU.	78
Figura 47 – Difratorograma de raios-X obtido para o pó de TiO ₂ comercial.	80
Figura 48 – Espectro FTIR-ATR obtido para o pó de TiO ₂ comercial.	81
Figura 49 – Espectros de refletância difusa UV-Vis obtido para o pó de TiO ₂ comercial.	82
Figura 50 – Análise TG/DTG do pó de TiO ₂ comercial.	84
Figura 51 – Gráfico da retração linear em função da temperatura para o pó de TiO ₂ comercial por análise dilatométrica.	85
Figura 52 – FCT sinterizado a 1500°C por 300 min.	86
Figura 53 – Difratorograma de raios X obtido para o pó do FCT sinterizado a 1500°C por 300 minutos.	87
Figura 54 – Diagrama binário de fases do Ti-TiO ₂	89

Figura 55 – Espectro Raman obtido para o pó do FC de TiO ₂ sinterizado a 1500°C por 300 minutos.	90
Figura 56 – Espectro FTIR-ATR obtido para o pó do FCT sinterizado a 1500°C por 300 minutos.	91
Figura 57 – Espectros de refletância difusa UV-Vis obtido para o pó do FCT sinterizado a 1500°C por 300 minutos.	92
Figura 58 – Etapas durante o processo do MPP para obtenção do pó de CeO ₂	94
Figura 59 – Análise TG/DTA do pó de CeO ₂ pré-calcinado a 300°C, desagregado e peneirado em uma malha de 270 mesh.	96
Figura 60 – Difractogramas de raios X obtidos para o pó de CeO ₂ peneirado em uma malha de 270 mesh e calcinado a 600°C, 700°C, 800°C e 900°C por 120 minutos.	97
Figura 61 – Espectros Raman do pó de CeO ₂ peneirado em uma malha de 270 mesh e calcinado a 600°C, 700°C, 800°C e 900°C por 120 minutos.	98
Figura 62 – Espectros FTIR-ATR obtidos para o pó de CeO ₂ peneirado em uma malha de 270 mesh e calcinado a 600°C, 700°C, 800°C e 900°C por 120 minutos.	99
Figura 63 – Espectros de refletância difusa UV-Vis obtido para o pó de CeO ₂ peneirado em uma malha de 270 mesh e calcinado a 600°C, 700°C, 800°C e 900°C por 120 minutos.	101
Figura 64 – Difractogramas de raios-X obtidos para o pó do FCT sinterizado a 1500°C, para o pó de CeO ₂ calcinado a 900°C e para o pó do FCT revestido com CeO ₂ calcinado a 900°C por 120 minutos depois do filme formado após 10 camadas.	103
Figura 65 – Espectros Raman obtidos para o pó de CeO ₂ calcinado a 900°C e para o pó do FCT revestido com CeO ₂ calcinado a 900°C por 120 minutos depois do filme formado após 10 camadas.	104
Figura 66 – Espectros FTIR-ATR obtidos para o pó do FCT sinterizado a 1500°C, para o pó de CeO ₂ calcinado a 900°C e para o pó do FCT revestido com CeO ₂ calcinado a 900°C por 120 minutos depois do filme formado após 10 camadas.	105
Figura 67 – Espectros de refletância difusa UV-Vis obtido para o pó do FCT revestido com CeO ₂ calcinado a 900°C por 120 minutos depois do filme formado após 10 camadas.	106
Figura 68 – Micrografias obtidas por MEV do FCT sinterizado a 1500°C por 300 minutos, sem camada RPC.	108
Figura 69 – Micrografias obtidas por MEV do FCT imerso em RPC, calcinado a 900°C por 120 minutos e filme formado após 2 camadas.	109
Figura 70 – Micrografias obtidas por MEV do FCT imerso em RPC, calcinado a 900°C por 120 minutos e filme formado após 4 camadas.	110

Figura 71 – Micrografias obtidas por MEV do FCT imerso em RPC, calcinado a 900°C por 120 minutos e filme formado após 6 camadas.	111
Figura 72 – Micrografias obtidas por MEV do FCT imerso em RPC, calcinado a 900°C por 120 minutos e filme formado após 8 camadas.	112
Figura 73 – Micrografias obtidas por MEV do FCT imerso em RPC, calcinado a 900°C por 120 minutos e filme formado após 10 camadas.	113
Figura 74 – Espectro de EDS do FCT imerso em RPC, calcinado a 900°C por 120 minutos e filme formado após 10 camadas.	114
Figura 75 – Veículo automotivo da marca Fiat, modelo Uno Mille Fire 1.0/gasolina para os testes catalíticos.	115
Figura 76 – Medição instantânea do analisador de gases sem o FCC.	116
Figura 77 – Medição instantânea do analisador de gases com o FCC.	117
Figura 78 – Conversão de CO em CO ₂ pelo oxigênio da rede de CeO ₂	119
Figura 79 – Esquema do mecanismo de conversão do CO na superfície do catalisador de CeO ₂	119
Figura 80 – Conversão de CO em catalisador de CeO ₂	120
Figura 81 – Temperatura dos gases na saída do escapamento automotivo.	122
Figura 82 – Sistema catalítico, analisador de gases e saída de exaustão e condensado.	123
Figura 83 – Água condensada produzida do processo de combustão interna do motor no FCT revestida de CeO ₂	124

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais diferenças entre TiO ₂ Anatase e Rutilo.	25
Tabela 2 – Principais parâmetros dos materiais cerâmicos tradicionais e avançados.	27
Tabela 3 – Técnicas de revestimentos de superfícies.	41
Tabela 4 – Reagentes utilizados na síntese dos FCT e das NPC.	51
Tabela 5 – Relação temperatura e quantidade de resíduos proveniente da queima das espumas de PU por análise gravimétrica.	78
Tabela 6 – Tempo de escoamento da SC para obtenção da viscosidade.	86
Tabela 7 – Padronização da RPC por análise gravimétrica.	93
Tabela 8 – Resultado das medições instantâneas dos gases sem catalisador e com catalisador	118

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- A/C – Ar-combustível
- AG – Análise gravimétrica
- ATG – Análise termogravimétrica
- CA – Catalisadores automotivos
- CAO – Capacidade de armazenamento de oxigênio
- CNP – CeO₂ nanoparticles
- CP – Cerâmicas porosas
- CR – Cerâmicas reticuladas
- CSD – Chemical Solution Deposition (Deposição por solução química)
- CVD – Chemical Vapour Deposition (Deposição química a partir de fase vapor)
- DIL – Dilatometria
- DRX – Difractometria de raios X
- DTA – Differential Thermal Analysis (Análise térmica diferencial)
- EC – Espumas cerâmicas
- EDS – Dispersive Energy Spectroscopy (Espectroscopia de energia dispersiva)
- EDXRF – Dispersive Energy X-ray Fluorescence (Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva)
- EF – Espuma filtrante
- E_a – Energia de ativação
- E_{gap} – Energia do band de gap
- EP – Esponja polimérica
- FC – Filtros cerâmicos
- FCC – Filtro cerâmico catalítico
- FCT – Filtros cerâmicos de TiO₂
- FTIR-ATR – Fourier Transform-Infrared Attenuated Total Reflection (Infravermelho por reflexão total atenuada com transformada de Fourier)
- IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
- JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards (Comitê Conjunto de Padrões de Difração de Pó)
- K-M – Kubelka-Munk

MEP – Método da esponja polimérica
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
MFS – Método da fase sacrificial
MPP – Método dos precursores poliméricos
MS – Material de sacrifício
NDIR – Non-dispersive infrared (Infravermelho não dispersivo)
NPC – Nanopartículas de CeO₂
OSC – Oxygen storage capacity
PE – Poliéster
PPI – Pores Per Inch (Poros por polegada)
PPM – Polymeric precursor method
PSM – Polymeric sponge method
PVD – Physical Vapour Deposition (Deposição física a partir de fase vapor)
PU – Poliuretano
RP – Resina polimérica
RPC – Resina polimérica de Ce
SC – Suspensão cerâmica
SCT – Suspensão cerâmica de TiO₂
SRG – Sistema redox de gases
TCF – TiO₂ ceramic filter
TG – Termogravimetria
TWC – Three Way Catalyst (Catalisadores de três vias)
TXRF – Total Reflection X-ray Fluorescence (Fluorescência de raios X por reflexão total)
UV-Vis – Ultravioleta e visível
W-T – Wood-Tauc

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	21
2. OBJETIVOS.....	23
2.1 Objetivo geral	23
2.2 Objetivos específicos	23
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
3.1 Dióxido de titânio	24
3.2 Cerâmicas porosas	26
3.3 Métodos de produção de cerâmicas porosas.....	29
3.3.1 Método da fase sacrificial	29
3.3.2 Método de <i>gelcasting</i> de espumas cerâmicas.....	30
3.3.3 Método da esponja polimérica	31
3.4 Dióxido de cério.....	32
3.5 Método de síntese de filmes de CeO ₂	39
3.5.1 Método dos precursores poliméricos.....	39
3.5.2 Técnica de deposição dos filmes	40
3.6 Catálise.....	43
3.6.1 Catalisadores de três vias	45
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
4.1 Seleção e tratamento das espumas	53
4.2 Filtro cerâmico de TiO ₂ pelo método da esponja polimérica	54
4.2.1 Preparo da suspensão cerâmica de TiO ₂	54
4.2.2 Obtenção dos filtros cerâmicos de TiO ₂	56
4.3 Síntese das nanopartículas de CeO ₂	58
4.3.1 Resina polimérica de Ce pelo método dos precursores poliméricos.....	58
4.3.2 Obtenção do pó de CeO ₂	59
4.4 Revestimento dos filtros cerâmicos de TiO ₂ com resina polimérica de Ce.....	61
4.5 Técnicas de caracterização.....	62
4.5.1 Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).....	62
4.5.2 Dilatometria (DIL)	63
4.5.3 Difractometria de raios X (DRX).....	65
4.5.4 Espectroscopia Raman	66

4.5.5 Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)	68
4.5.6 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho	70
4.5.7 Espectrometria de Fluorescência de raios-X por reflexão total (TXRF)	72
4.5.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	72
4.6 Teste catalítico	74
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
5.1 Filtros cerâmicos de TiO ₂	79
5.1.1 Caracterização do pó de TiO ₂ comercial	79
5.1.1.1 Difratomia de raios X	79
5.1.1.2 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho	80
5.1.1.3 Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta e Visível	82
5.1.1.4 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial	83
5.1.1.5 Dilatometria	84
5.1.2 Viscosidade cinemática da suspensão cerâmica de TiO ₂	85
5.1.3 Caracterização do pó do FCT sinterizado a 1500°C	86
5.1.3.1 Difratomia de raios X	87
5.1.3.2 Espectroscopia Raman	89
5.1.3.3 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho	91
5.1.3.4 Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta e Visível	92
5.2 Síntese das nanopartículas de CeO ₂	93
5.2.1 Caracterização das nanopartículas de CeO ₂	94
5.2.1.1 Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta e Visível	95
5.2.1.2 Difratomia de raios X	96
5.2.1.3 Espectroscopia Raman	98
5.2.1.4 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho	99
5.2.1.5 Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta e Visível	100
5.3 Filtros cerâmicos de TiO ₂ revestidos com CeO ₂	102
5.3.1 Caracterização dos FCT revestidos com CeO ₂ na forma de pó	102
5.3.1.1 Difratomia de raios X, Espectroscopia Raman, Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho, Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta e Visível	102
5.3.2 Caracterização dos FCT revestidos com CeO ₂ na forma de filme	106
5.3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura	106
5.3.2.2 Espectroscopia de energia dispersiva	114

5.3.2.3 Espectrometria de Fluorescência de raios-X por reflexão total	114
5.4 Teste catalítico	115
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	125
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	126
8. REFERÊNCIAS	127

1. INTRODUÇÃO

A emissão de gases provenientes das atividades humanas nos centros urbanos, derivada da queima de combustíveis fósseis, vem destruindo a natureza há décadas e de forma acelerada. Tais gases são os principais poluidores do ar atmosférico e um dos contribuintes para o aumento do aquecimento global, das chuvas ácidas e do efeito estufa. Pois, cada vez mais fica perceptível os impactos causados por eles no meio ambiente, e o seu controle e monitoramento são necessários (RANGEL; CARVALHO, 2003; SILVA et al., 2009; DRUMM et al., 2014).

Em destaque, o aumento significativo nas emissões veiculares possui expressivos e grandes impactos nas emissões globais de compostos gasosos poluidores do ar, muito relativo à combustão desordenada de combustíveis fósseis, principalmente, que tem grande participação na degradação da qualidade do ar atmosférico (MARTINS et al., 2007; DRUMM et al., 2014; ALMOMANI et al., 2019).

Em 1970, nos EUA, foram introduzidos padrões ambientais da qualidade do ar no controle de emissão para veículos automotivos; uma legislação que acarretou na redução dos principais agentes poluidores, por exemplo, o monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC) e óxidos de nitrogênio (NO_x), estes os principais vilões do efeito estufa. Os padrões ambientais foram mais exigentes e a legislação tornou-se mais restrita e severa principalmente nos EUA, Japão e países europeus, devido o aumento da produção e consumo de veículos automotivos nessa época (RANGEL; CARVALHO, 2003; SILVA, et al., 2009; DUMONT, 2012). Portanto, torna-se necessário ainda mais o desenvolvimento de novas tecnologias, materiais, sistemas mais eficientes e de maior viabilidade econômica na produção de catalisadores automotivos.

A partir desse contexto, um sistema catalítico tornou-se uma alternativa eficaz para minimizar esses tipos de compostos, em baixas concentrações e em fase gasosa. Então criou-se um sistema auxiliar, os catalisadores automotivos ou conversores catalíticos, baseados em metais nobres que impossibilitavam a emissão completa dos gases poluentes. Os conversores catalíticos transformam em grande parte os gases tóxicos em gases menos tóxicos por um processo de catálise heterogênea, na qual ocorre a redução de NO_x para N₂, oxidação de CO e HC a CO₂ e água (RANGEL; CARVALHO, 2003; SILVA et al., 2009; ULRICH et al., 2018).

Hoje, mundialmente, utiliza-se um sistema avançado de exaustão nos veículos automotivos à gasolina os chamados “catalisadores de três vias” (TWC – Three Way Catalyst), formados por monólitos de cordierita de magnésio (2MgO.2Al₂O₃.5SiO₂), que é um material refratário com uma estrutura tipo colmeia, revestida com γ -alumina, dopado e/ou impregnado

de metais nobres (Pt, Pd e Rh) que atuam como sítios ativos durante as reações redox, outros aditivos e estabilizadores, levando uma redução acima de 90% dos agentes poluidores do ar por veículos (MARTINS et al., 2007; SUDA et al., 2008; ULRICH et al., 2018).

Entretanto, como as reações de oxidação e redução ocorrem ao mesmo tempo nos catalisadores de três vias, os sistemas de controle eletrônico e mecânico dos veículos, que estão relacionados com razão estequiométrica combustível e oxigênio (ar), não conseguem acompanhar as mudanças bruscas de atmosfera transitória quando ocorre a aceleração e desaceleração do mesmo. Portanto, para manter a estequiometria química na superfície do material, os catalisadores precisam conter em sua estrutura materiais ou substâncias de armazenamento de oxigênio, na qual a valência de um íon metálico se altera reversivelmente, isto é, quando o íon metálico é reduzido, o oxigênio do material pode ser liberado e quando o íon metálico é oxidado, o oxigênio pode ser absorvido (SUDA et al., 2008; BICKEL et al., 2017). Esse comportamento pode ser visto em alguns estudos que utilizam substâncias com alta capacidade de armazenamento de oxigênio (CAO) em suportes para catalisadores de três vias (ZHU et al., 2013).

Hoje, encontra-se vários métodos para obtenção de filtros cerâmicos (FC) para serem utilizados na produção de catalisadores automotivos, e os mais empregados são: método da esponja polimérica (MEP), método da fase sacrificial (MFS), método *gelcasting*, método *gelcasting* de espumas e método de formação direta, entre outros (YANG et al., 2011; EOM et al., 2013; SORARU et al., 2016; VAKIFAHMETOGLU et al., 2016). Cada método tem suas peculiaridades com vantagens e desvantagens, entretanto, para ter bons resultados experimentais, o método a ser utilizado depende principalmente da aplicabilidade do produto final.

Desta forma, este trabalho teve o objetivo de sintetizar e produzir um filtro cerâmico poroso de TiO_2 revestido por um filme de CeO_2 para aplicação em catalisadores automotivos de três vias. Este estudo se faz necessário uma vez que existe um grande interesse no titânio (Ti) e no cério (Ce) como substitutos ou em conjunto com os metais nobres Pt, Pd e Rh, entre outros, em processos catalíticos de depurações gasosas, pois esses metais estão cada vez mais escassos na natureza.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolvimento de filtro cerâmico (FC) poroso de nanopartículas de CeO₂ (NPC) na forma de filme fino suportado em matriz porosa de TiO₂ para aplicação catalítica em sistema redox de gases (SRG).

2.2 Objetivos específicos

- Preparação e caracterização da matriz porosa de TiO₂;
- Síntese e caracterização das NPC pelo método dos precursores poliméricos (MPP);
- Deposição das NPC na forma de filme na matriz porosa de TiO₂ pela técnica *Dip coating*;
- Identificação e caracterização do catalisador;
- Aplicação catalítica do material na conversão de CO em CO₂.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Com o aumento da frota de veículos automotivos a gasolina mundialmente, torna-se necessário a produção de catalisadores de três vias mais eficientes. Dentre os aspectos mais importantes a serem considerados estão a composição, neste caso, óxido de titânio e óxido de cério, além dos métodos de produção de cerâmicas porosas, síntese de filme fino e técnicas de deposição, catálise e processos catalíticos.

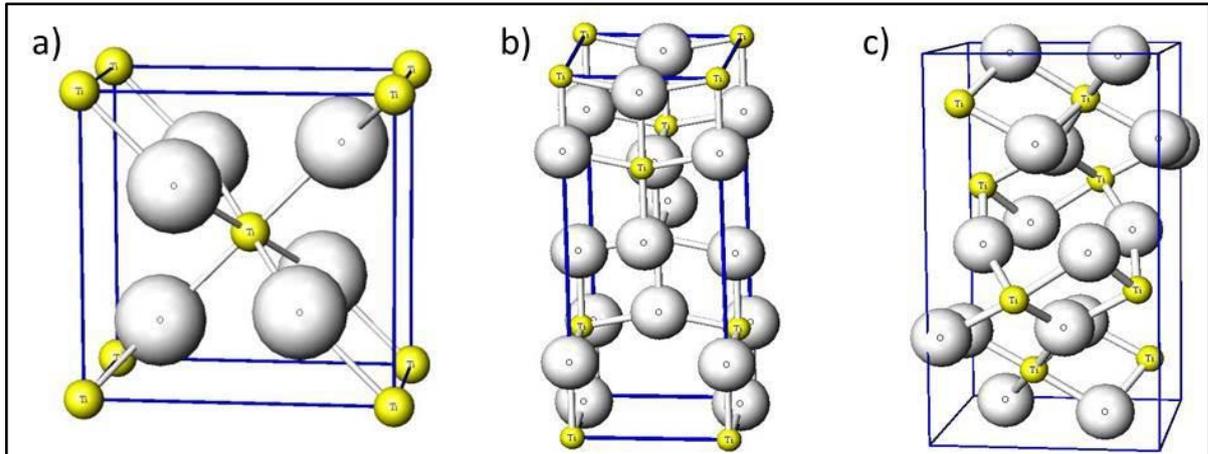
3.1 Dióxido de titânio

O titânio (Ti) é o nono elemento mais abundante na crosta terrestre, presente em rochas ígneas e sedimentos derivados (SANTANA, 2005; SILVA FILHO, 2006; BERTONI, 2014). Metal dúctil, de baixa densidade e de alta resistência mecânica, sendo extraído na forma de óxidos, principalmente como dióxido de titânio (TiO_2) ou titanato de ferro (FeTiO_3) e alguns outros óxidos e silicatos (SILVA FILHO, 2006; BERTONI, 2014; FERNANDES, 2015). 91% da produção mundial de Ti é proveniente da extração ácida do mineral ilmenita (FeTiO_3), e em menor quantidade a partir de soluções de TiCl_3 e TiCl_4 com uma base, e por processos solvotérmicos, em que a fonte de Ti é autoclavada sob pressão (GONÇALVES, 2011; FELTRIN et al., 2013).

O TiO_2 , também conhecido por titânia, é um sólido estável quimicamente, versátil e de ótima disponibilidade, possui uma produção mundial na escala de 4,5 milhões de **tonelada/ano** (SANTANA, 2005; SILVA FILHO, 2006; FELTRIN et al., 2013; BERTONI, 2014; XIA et al., 2018). Na natureza, o TiO_2 possui três formas cristalinas ou polimorfos diferentes: o rutilo, a anatase e a bruquita. A forma cristalina rutilo tem estrutura tetragonal ($P4_2/mnm$), sendo a fase mais termodinamicamente estável e mais comum; a anatase com estrutura também tetragonal ($I4_1/amd$), é metaestável a baixas temperaturas e sob aquecimento se transforma em rutilo a partir 400°C ; e a bruquita possui uma estrutura ortorrômbica ($Pbca$), formada apenas sob condições hidrotermais (Figura 1) (SANTANA, 2005; KITIYANAN et al., 2006; SILVA FILHO, 2006; SALEIRO et al., 2010; PIRES, 2011; BERTONI, 2014; ALBUQUERQUE et al., 2014; BET-MOUSHOUL, et al., 2016; LIU et al., 2017; AHMAD et al., 2017).

Na Figura 1, as estruturas cristalinas apresentam cada átomo de Ti (esferas menores amareladas) coordenadas por seis átomos de O (esferas maiores), e cada átomo de O rodeados por três átomos de Ti, resultando em um octaedro de TiO_6 parcialmente distorcido (FELTRIN et al., 2011; GUPTA; TRIPATHI, 2011; DING; XIAO, 2014).

Figura 1 – Formas cristalinas do dióxido de titânio.



a) rutilo, b) anatase e c) bruquita.

Grandes esferas brancas representam átomos de elemento oxigênio e pequenas esferas amarelas representam átomos de elemento titânio.

Fonte: Fernandes (2015)

Todavia, apenas as fases anatase e rutilo podem ser obtidas comercialmente, cujas características podem variar conforme o tamanho de partícula, área superficial, processo de fabricação, custo, pureza, entre outros (Tabela 1) (CARROCCI, 2009).

Tabela 1 – Principais diferenças entre TiO₂ Anatase e Rutilo.

Características	Anatase	Rutilo
Aparência	Pó branco brilhante	Pó branco brilhante
Índice de refração (%TiO₂)	2,55	2,71
Densidade (g cm⁻³)	3,70-3,85	3,75-4,15
Tamanho médio de partícula (µm)	0,14-0,15	0,17-0,24
Área superficial (m² g⁻¹)	10-14	7-30
Fabricação	Processo sulfato	Processo cloreto
Custo	Baixo	Alto
Pureza	Alto	Baixo
Resistência ao intemperismo	Não resiste	Resiste

Fonte: Adaptado de Carrocci (2009)

Há tempos, o TiO₂ vem despertando grande interesse da comunidade científica por apresentar uma grande variedade de aplicações tecnológicas estreitamente relacionadas às suas características (estrutura cristalina, tamanho e morfologia de partícula), das quais podemos citar: catálise, fotodecomposição ou fotocatálise (degradação de compostos orgânicos),

semicondutores, sensores de gás, tratamento de água, purificação do ar, conversão de energia solar, geração de hidrogênio, esterificação e desinfecção, células solares sensíveis a corantes, pigmentos, acabamento têxtil (capacidade de auto-limpeza), tintas e revestimentos, plásticos, papéis e tintas de impressão, produtos farmacêuticos, cosméticos e alimentícios, dispositivos eletrônicos, entre outras (KITIYANAN et al., 2006; RIBEIRO et al., 2007; GUPTA et al., 2008; SILVA et al., 2010; FELTRIN, et al., 2013; ALBUQUERQUE et al., 2014; OLIVEIRA, 2017; HASSAN et al., 2018; KUSIOR et al., 2018).

Autores relatam que o TiO_2 na fase anatase apresenta maior potencial catalítico dentre as formas cristalinas (KITIYANAN et al., 2006; GUPTA et al., 2008; FELTRIN et al., 2013; ALBUQUERQUE et al., 2014; BET-MOUSHOUL, et al., 2016; LIU et al., 2017), principalmente pela quantidade de cristais nanométricos, grande área superficial, elevada densidade de sítios ativos de adsorção e também por possuir uma menor recombinação de pares de elétrons em um determinado intervalo de tempo, apresentando uma energia de band gap (E_{gap}) igual a 3,2 eV (382 nm). Em contrapartida, a fase rutilo possui baixa capacidade de adsorção e apresenta maior taxa de recombinação de portadores de carga, com um valor de band gap de 3,0 eV (415 nm) e a bruquita com 3,4 eV de gap (364 nm) (GUPTA et al., 2008; FELTRIN, et al., 2013; PERAZOLLI et al., 2011; ALBUQUERQUE et al., 2014; HASSAN et al., 2018; XIA et al., 2018).

Em vista dessas inúmeras características, vantagens e aplicações, nesse estudo, o TiO_2 foi selecionado na produção de cerâmica porosa, resultando em mais uma aplicação tecnológica para esse composto incrível.

3.2 Cerâmicas porosas

A palavra cerâmica, do grego *keramikos*, significa “matéria-prima queimada”, atualmente conhecido por processo de sinterização do material cerâmico, no qual as propriedades desejáveis desses materiais são obtidas por meio de um processo de tratamento térmico à altas temperaturas. Compostos formados por elementos metálicos e não-metálicos (minerais de argilas, cimento e vidro) por ligações totalmente ou predominantemente iônicas com algum caráter covalente (óxidos, nitretos e carbetos); sendo uma classe de materiais que possuem um conjunto de propriedades e características interessantíssimas das quais podemos citar: boa resistência mecânica, alta dureza, elevada refratariedade, baixo coeficiente de expansão e condutividade térmica, resistência à oxidação e à corrosão, entre outros. Essas propriedades estão relacionadas diretamente com as fases, porosidades e microestruturas

presentes, além disso, a natureza das ligações químicas torna-os mais resistentes a altas temperaturas e ambientes abrasivos do que os materiais metálicos e poliméricos, todavia, mesmo apresentando alta dureza são quebradiços e frágeis (MESQUITA, 2009; SILVA, 2010; CALLISTER; RETHWISCH, 2012; TRINDADE, 2013; FREITAS; CAOVILO, 2014).

As cerâmicas são subdivididas em dois grandes grupos: cerâmicas tradicionais e cerâmicas avançadas. No primeiro caso, a cerâmica provém de matérias-primas de composição inconstante, normalmente de origem natural e, eventualmente, aditivadas com matérias-primas sintéticas; no segundo caso, ela é produzida a partir de matérias-primas sintéticas de alta pureza. (TRINDADE, 2013). A Tabela 2 relaciona de forma condensada as principais diferenças entre cerâmicas tradicionais e cerâmicas avançadas.

Tabela 2 – Principais parâmetros dos materiais cerâmicos tradicionais e avançados.

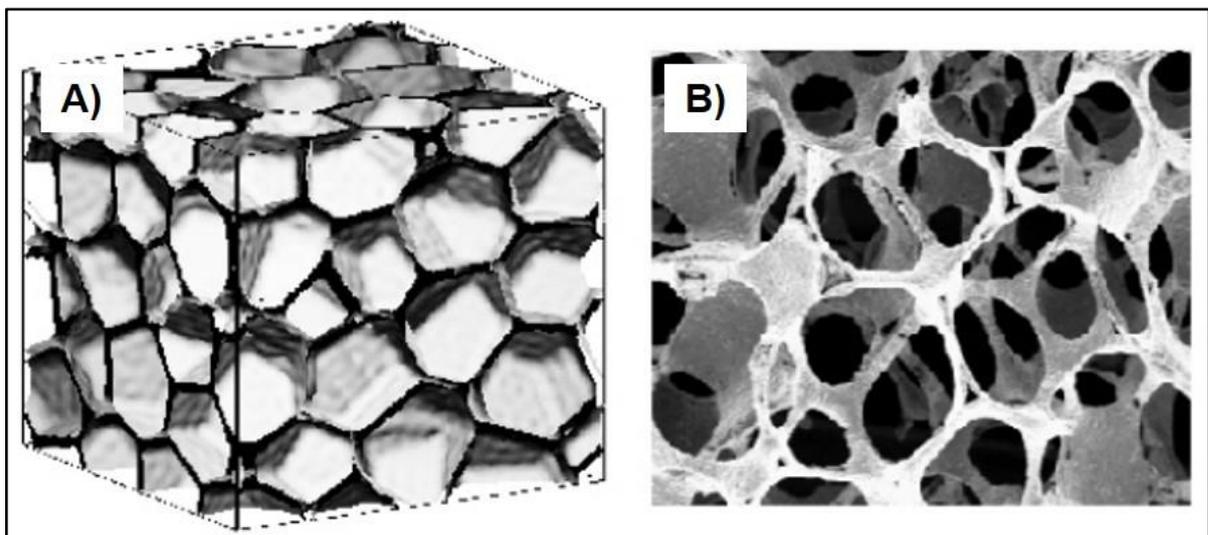
Parâmetro	Cerâmica	
	Avançada	Tradicional
Matéria-prima	Sintética	Natural
Tamanho de partícula	< 10 μm	0,5 - 1000 μm
Preparação do pó	Altamente controlado	Convencional
Conformação	Altamente controlado	Convencional
Sinterização	Pouca ou nenhuma fase vítrea	Considerável % de fase líquida

Fonte: Trindade (2013)

Dentro da classe de cerâmicas avançadas, surgem as cerâmicas porosas (CP) ou reticuladas, materiais frágeis e de alta porosidade, que têm recebido atenção especial e vêm sendo estudadas devido as suas vastas propriedades e características úteis, como por exemplo, alta temperatura de fusão, baixas densidades e condutividades térmicas, constantes dielétricas baixas, altas áreas superficiais e boa permeabilidade (STUDART et al., 2006; RAETHER; IUGA, 2006; CARLOS et al., 2006; GONZENBACH et al., 2007; DENG et al., 2007; RAMALHO, 2012; TRINDADE, 2013; HOU et al., 2013; HA et al., 2017), além de várias aplicações tecnológicas, como suportes catalíticos para tratamentos de água e purificação de ar, filtragem de metal fundido, em diversas reações químicas, adsorventes, sensores de gases, isolantes térmicos, membranas em altas temperaturas, implantes biomédicos, entre outras (VOIGT et al., 2013; YUE et al., 2014; VOIGT et al., 2014; BETKE et al., 2016; LIANG et al., 2017; HA et al., 2017).

As CP podem ser classificadas em duas categorias, pelo tamanho dos poros presentes (abertos ou fechados) e pela interconectividade dos poros (espumas ou favos de mel). Os poros abertos apresentam tamanhos diferentes e de acordo com a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) podem ser classificados em microporos ($\phi < 2\text{nm}$), mesoporos ($2\text{nm} < \phi < 50\text{nm}$) ou macroporos ($\phi > 50\text{nm}$) e os poros fechados não exercem influência sob o fluxo de líquidos e gases. As espumas são compostas de arranjo tridimensional de polígonos ocos podendo apresentar células abertas (células constituídas apenas de arestas), parcialmente abertas ou fechadas e fechadas (células isoladas), além de poros ordenados e simétricos distribuídos de forma homogênea ou aleatória na matriz, enquanto as cerâmicas tipo favos de mel, apresentam um arranjo bidimensional, de polígonos que formam um plano de células hexagonais, triangulares ou quadradas, mas distribuídos em arranjos regulares. Entretanto, o grau de porosidade e a distribuição de tamanho dos poros dos materiais cerâmicos afetam diretamente nas propriedades e características dos mesmos, principalmente na permeabilidade, densidade, resistência mecânica e condutividade térmica, por isso o controle e equilíbrio da porosidade é de grande importância para suas aplicações (MONTANARO et al., 1998; MESQUITA, 2009; SILVA, 2010; RAMALHO, 2012; TRINDADE, 2013; VAKIFAHMETOGLU et al., 2016; DIONIGI et al., 2018). A Figura 2 apresenta de forma esquemática, espumas de células fechadas e de células abertas.

Figura 2 – Espumas cerâmicas.



a) células fechadas e b) células abertas.
Fonte: Trindade (2013)

Geralmente, na produção de materiais cerâmicos porosos comerciais são empregados alumina (Al_2O_3), cordierita de magnésio ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), zircônia parcialmente estabilizada e carbetto de silício (SiC).

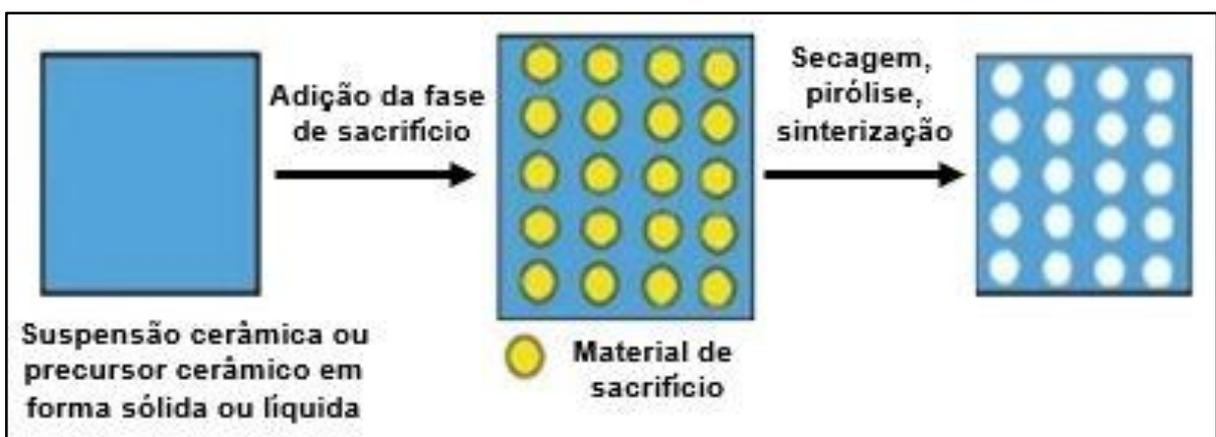
3.3 Métodos de produção de cerâmicas porosas

Existem inúmeros métodos ou técnicas de produção para a obtenção de CP, e os mais comumente empregados são: o método da fase sacrificial (MFS), o método *gelcasting* de espumas e o método da esponja polimérica (MEP) ou de réplica (STUDART et al., 2006; YANG et al., 2011; TORQUATO, 2012; EOM et al., 2013; YUE et al., 2014; POZZOBOM, 2015; VAKIFAHMETOGLU et al., 2016; SORARU et al., 2016). Cada método tem suas características e finalidades, principalmente quando se relaciona quantidade, tamanho (μm a mm) e morfologia dos poros que compõem a estrutura celular e resistência mecânica dos materiais (MESQUITA, 2009; RAMALHO, 2012; SILVA, 2017).

3.3.1 Método da fase sacrificial

O MFS, como o próprio nome diz, consiste na introdução e dispersão homogênea de um material de sacrifício, geralmente um material orgânico em uma suspensão ou precursor cerâmico, conforme indicado na Figura 3.

Figura 3 – Esquema do processamento utilizado no método da fase de sacrifício.



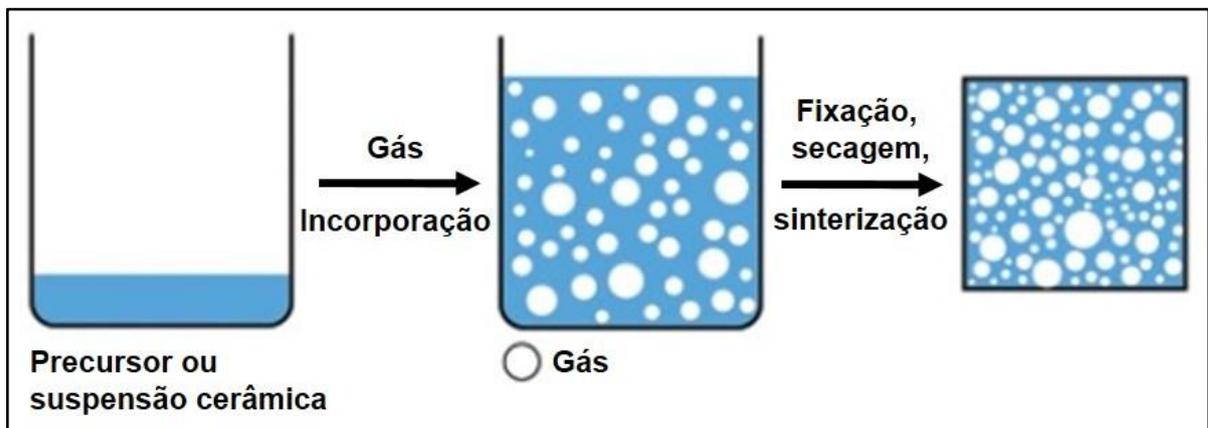
Fonte: Pozzobom (2015)

A suspensão cerâmica (SC) com o material de sacrifício (MS) incorporado é primeiramente submetida a um processo de secagem, e em seguida a fase de sacrifício é removida durante um processo de queima (tratamento térmico ou pirólise), conseqüentemente, os poros são formados pelos espaços vazios deixados pelas partículas dos agentes orgânicos, onde possui tamanho e forma semelhantes do modelo original. Os MS mais utilizados para essa técnica são: serragem, amidos, polietileno, PMMA (polimetilmetacrilato), parafina, entre outros (MESQUITA, 2009; RAMALHO, 2012).

3.3.2 Método de *gelcasting* de espumas cerâmicas

O método de *gelcasting* de espumas está relacionado com uma SC que contém um agente gelificante (monômeros vinílicos e divinílicos) que passa por um processo de aeração para obtenção de uma espuma, que posteriormente, passa por um processo de polimerização, que neste caso a gelificação, de modo que a conformação do molde tenha bolhas estáveis pela aeração da suspensão. A porosidade do material é relacionada com a quantidade de gás inserida na SC e o tamanho dos poros relacionado com a estabilidade da espuma. O molde (corpo cerâmico) obtido a partir da barbotina (suspensão), passa por um processo de secagem, tratamento térmico e sinterização para obtenção das estruturas porosas com poros esféricos e diâmetros entre 30 μm a 2 mm, paredes densas e porosidades acima de 90%, ilustrado na Figura 4 (SILVA, 2010; RAMALHO, 2012).

Figura 4 – Representação esquemática do método *gelcasting* de espumas.



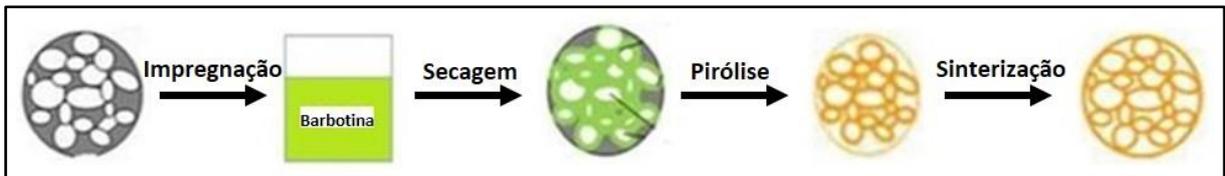
Fonte: Studart et al. (2006)

3.3.3 Método da esponja polimérica

O MEP é um dos mais utilizados devido a sua simplicidade e versatilidade na produção desses materiais, além de ser considerado como o primeiro método utilizado na produção de CP. Foi patenteado em 1963 por Schwartzwalder e Somers, e consiste na impregnação de um substrato de estrutura celular bem definida (esponja polimérica), geralmente de poliuretano (PU) ou poliéster (PE), em uma suspensão ou pasta cerâmica de maneira a obter filtros cerâmicos (FC) com morfologias celulares idênticas ou semelhantes à do molde precursor original, passando por um processo de secagem, pirólise e sinterização a uma determinada temperatura (FEY, et al., 2017; SILVA, 2017; TRIPATHY et al., 2016; MORAES, 2010; DRESSLER, et al., 2009; ROMANO e PANDOLFELLI, 2006; PLESCH et al., 2009; SCHWARTZWALDER; SOMERS, 1963).

A Figura 5 apresenta uma representação esquemática do processo e a Figura 6 ilustra cerâmicas reticuladas (CR) do tipo espuma cerâmica (EC) produzidas pelo MEP.

Figura 5 – Representação esquemática do método da esponja polimérica.



Fonte: Adaptada de Pozzobom (2015)

Figura 6 – Cerâmicas reticuladas.



Fonte: Trindade (2013)

Esse método torna-se bastante vantajoso, além de ser simples, flexível e versátil, o mesmo permite controlar a distribuição, tamanho e formato dos poros, a espessura das hastes e a morfologia das células, a partir do controle e ajuste das variáveis de síntese das cerâmicas, como por exemplo, a viscosidade da SC e da escolha da esponja polimérica (EP) (RAMBO et al., 2006; VAKIFAHMETOGLU et al., 2016).

Os FCP obtidos por esta técnica apresentam ampla faixa de porosidade entre 40 a 95% com uma estrutura reticulada e interconectada com tamanho dos poros entre 200 μm a 3 mm (MESQUITA, 2009; MORAES, 2010; HA et al., 2017; SILVA, 2017). Dentre as desvantagens possíveis desse método estão a existência de resíduo carbonáceo e o surgimento de trincas, fissuras ou fraturas nos filamentos e hastes ocas durante a pirólise ou decomposição do molde polimérico, o que pode comprometer diretamente as propriedades mecânicas dos FCP (PENG et al., 2000; STUDART et al., 2006; DONADEL et al., 2008; DRESSLER, et al., 2009).

Alguns meios para evitar e/ou minimizar essas desvantagens são: melhorar a molhabilidade da suspensão no substrato a ser impregnado, ou seja, a reologia da suspensão de barbotina (viscosidade), fazer mais de uma impregnação ou imersão, adição de fibras na SC, desgaseificação da mesma, utilização de polímeros pré-cerâmicos, etc (FREITAS; CAOVILO, 2014; SILVA, 2017). De acordo com Mesquita (2009), a utilização de materiais naturais melhora as propriedades mecânicas, pois o material cerâmico transformado gera estruturas sem falhas e sem vazios dentro dos filetes devido aos processos físico-químicos envolvidos. Esse método é bastante utilizado no parque fabril para produção de CP, especialmente para tratamento de gases a altas temperaturas (RAMALHO, 2012).

Dentre os métodos relatados, nesse trabalho foi utilizado o método da esponja polimérica pela simplicidade e versatilidade, pelo controle da morfologia dos poros e escolha da esponja polimérica de trabalho durante a obtenção dos filtros cerâmicos porosos de TiO_2 e para o revestimento do material foi utilizado CeO_2 na forma de filme fino.

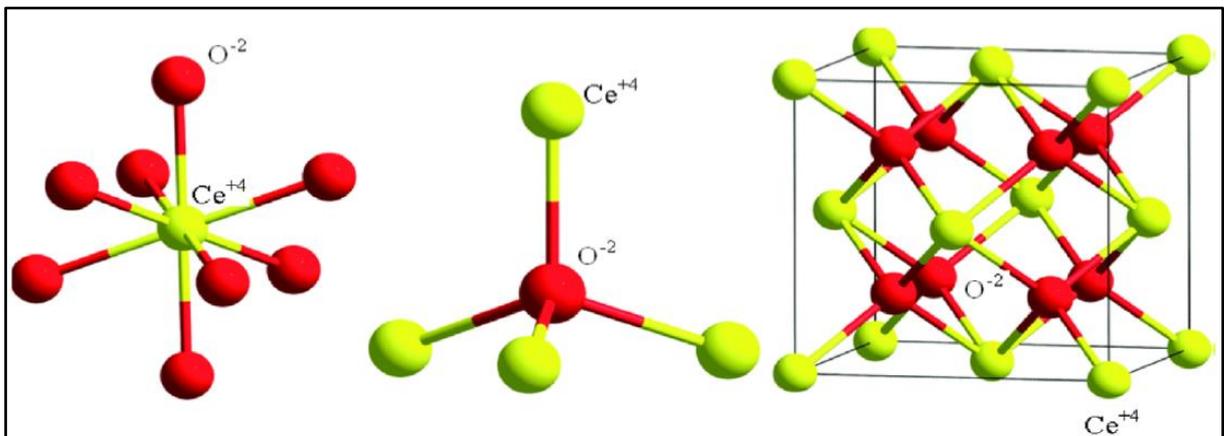
3.4 Dióxido de cério

O cério (Ce) é um elemento de número atômico 58 que pertence à família dos lantanídeos e é o metal de terras raras mais abundante, que pode estar presente em dois estados de oxidação, Ce^{3+} e Ce^{4+} (COELHO, 2016; RAJESHKUMAR e NAIK, 2018; KURIAN, 2020). Na crosta terrestre, sua abundância chega na ordem de 60 ppm, tornando o 26º elemento em frequência de ocorrência. Possui configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^15d^1s^2$ e interações predominantes iônicas, e um potencial de ionização de $3,49 \text{ kJ mol}^{-1}$ para a remoção dos três

primeiros elétrons. O Ce^{3+} é o estado de oxidação mais estável do elemento assim como outros lantanídeos, mas apresenta instabilidade ao ar e água, e é facilmente oxidado para Ce^{4+} (MARTINS et al., 2007).

Os sais de Ce^{3+} , em geral são mais estáveis que os de Ce^{4+} , poucos hidrolisáveis e frequentemente utilizados como precursores para obtenção de vários compostos de cério. Dentre os compostos de Ce^{4+} , o dióxido de cério (CeO_2) chamado de céria, estrutura cúbica do tipo fluorita pertencente ao grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (Figura 7) é o mais estável em atmosfera ambiente, mas em determinada temperatura e pressão parcial de O_2 , pode-se formar Ce_2O_3 (sesquióxido) e CeO_{2-x} (óxidos sub-estequiométricos). Neste caso, o composto apresenta Ce^{3+} , e o sesquióxido apresenta estrutura hexagonal pertencente ao grupo espacial $P\bar{3}m1$. A céria pode ser obtida a partir de sais precursores por calcinação em ar e de óxidos não-estequiométricos onde utilizam dopantes como inserção na rede cristalina. Essa dopagem acarreta uma compensação de cargas gerando vacâncias de oxigênio, fenômeno conhecido como mobilidade de oxigênio (FERREIRA, 2011; FERREIRA, 2013; LEE et al., 2015).

Figura 7 – Estrutura cristalina de CeO_2 .



Íon cério (esfera amarela) coordenado com oito íons oxigênio (esferas vermelhas); íon oxigênio coordenado com quatro íons cério; estrutura de fluorita de CeO_2 .

Fonte: Kurian (2020)

Na estrutura cúbica da céria (Figura 7), observa-se que o íon Ce^{4+} está coordenado com oito íons O^{2-} no vértice do cubo e cada íon de oxigênio coordena-se a quatro íons Ce^{4+} nos vértices do tetraedro (MALAVASI et al., 2010; FERREIRA, 2011; COELHO, 2016). Esse arranjo permite a sua utilização em várias aplicações tecnológicas, singularmente devido a algumas propriedades que lhe confere, dentre elas: estabilidade térmica, condutividade elétrica, difusividade, potencial redox, biocompatibilidade, mobilidade de oxigênio na rede cristalina e

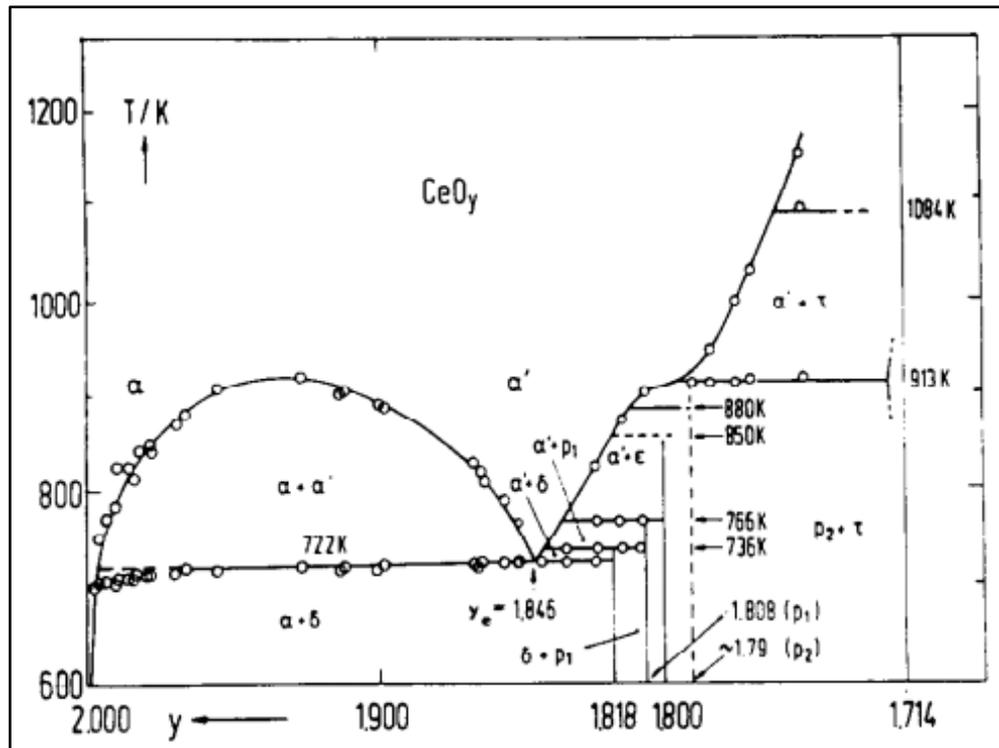
afinidade por compostos que possuem oxigênio, nitrogênio e enxofre (MARTINS et al., 2007; OLIVEIRA et al., 2011; ARASU et al., 2017; TURAKULOVA et al., 2017a; KURIAN, 2020).

Dentre os minerais de cério, o CeO_2 é mais relevante tecnologicamente, por isso é frequentemente aplicado em processos metalúrgicos e catalíticos, produtos cosméticos, células a combustível, absorventes ultravioleta, agentes de polimento, biomédica, nanomedicina, nanobiologia, sensores de gás, sistemas para depuração de emissões gasosas automotivas, entre outras, devido às suas propriedades físico-químicas distintas (POLYCHRONOPOULOU et al., 2017; ARASU et al., 2017; RAJESHKUMAR; NAIK, 2018; LI et al., 2019; BAO et al., 2021; EL DESOUKY et al., 2022).

Nesse contexto, a poluição do ar é um dos grandes problemas ambientais no mundo, e para minimizar os efeitos deletérios de uma série de processos antrópicos sobre o meio ambiente, materiais de óxidos de terras raras, em particular o CeO_2 , são estudados em catálise e investigados para uso como catalisadores e suportes catalíticos. Estudos apontam que compostos a base de Ce possuem grande capacidade de armazenamento de oxigênio (CAO), propriedade que está diretamente envolvida da interconversão entre Ce^{4+} e Ce^{3+} sob condições oxidativas e redutivas, que eleva a atividade catalítica do CeO_2 e por isso, podem ser utilizados em catalisadores automotivos (MARTINS et al., 2007; HOSOKAWA et al., 2011; CHANG et al., 2012; ZHU et al., 2013; MA et al., 2014; JAMPA et al., 2017; OZAWA et al., 2017; TURAKULOVA et al., 2017b; DUAN et al., 2018; YU et al., 2018).

O cério forma CeO_2 e Ce_2O_3 a uma temperatura de 20°C e a 1 atm de pressão. Em atmosfera redutora (deficiente de oxigênio) a temperatura elevada (acima de 1273 K) o CeO_2 pode ser reduzido a composições de CeO_{2-x} (para $0 < x \leq 0,5$) não-estequiométricas com liberação de oxigênio na rede cristalina. Em temperatura mais baixa ($T < 722$ K) forma uma série de composições discretas, que podem ser vistos em seu diagrama de fases (Figura 8) (KORNER et al., 1989; DUMONT, 2012; FERREIRA, 2013; LI et al., 2019).

Figura 8 – Diagrama de fase do CeO_y , determinado a partir de medições específicas de calor.



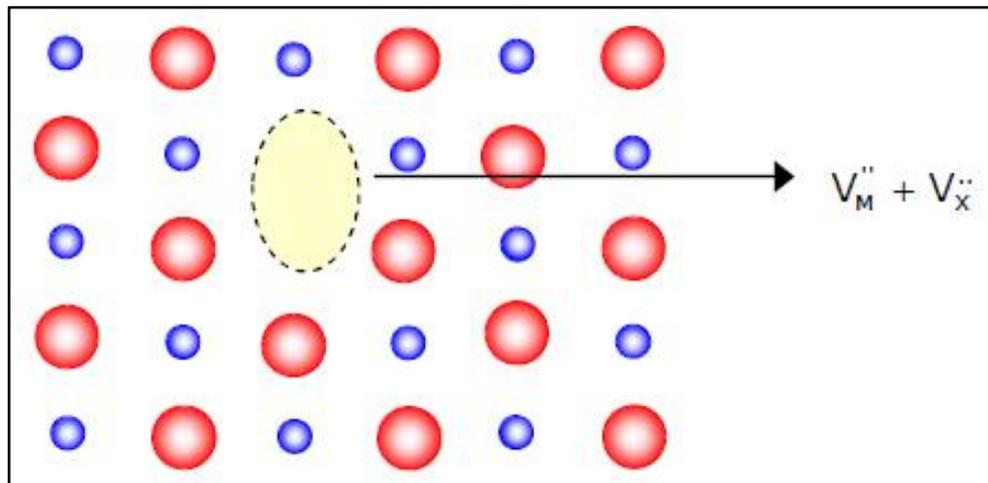
Fonte: Korner et al. (1989)

Todavia, em atmosfera oxidante (excesso de oxigênio), os CeO_{2-x} são instáveis e reoxidados em CeO_2 com incorporação de oxigênio na rede cristalina, portanto, a partir da facilidade de mudar o estado de oxidação (Ce^{3+}/Ce^{4+}), ou seja, o baixo potencial redox entre os cátions, a céria pode armazenar e liberar oxigênio na rede cristalina (alta mobilidade de O_2), grande responsável pelas propriedades catalíticas, conforme as reações das Equações 1, 2 e 3 (LI et al., 2019; EDERER et al., 2021):



Esse armazenamento e liberação de oxigênio é denominado de defeitos na rede cristalina, chamados de defeitos intrínsecos e extrínsecos. Os defeitos intrínsecos podem ser do tipo Schottky (Figura 9), que consiste em uma vacância de cátion e uma vacância de ânion, ou do tipo Frenkel (Figura 10), que envolve uma vacância de cátion (ânion), e um cátion (ânion) intersticial (LQES, 2020).

Figura 9 – Representação esquemática do defeito tipo Schottky em um sólido iônico.

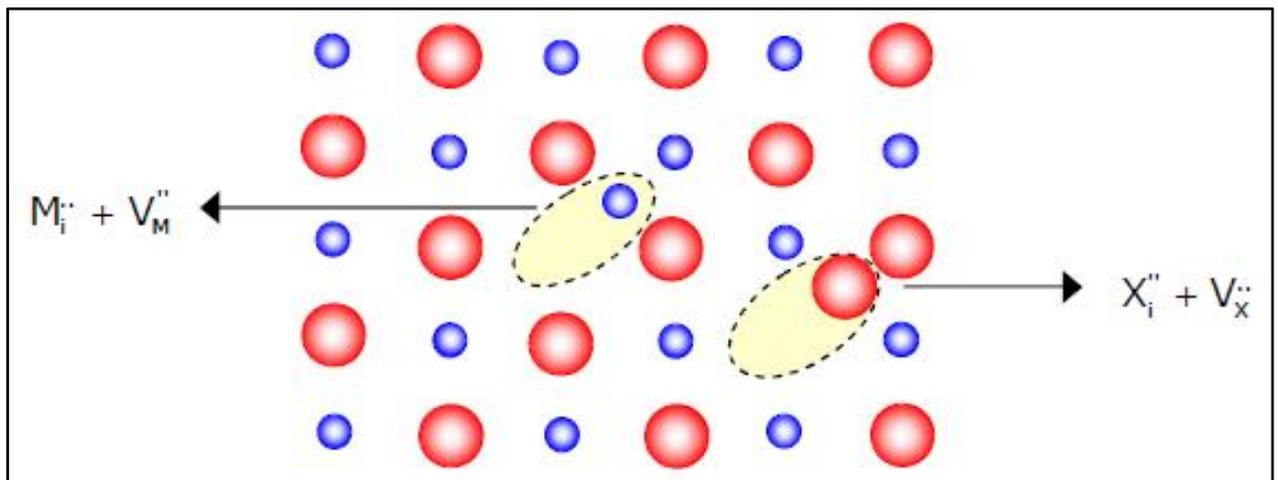


V_M'' - Carga efetiva na vacância catiônica.

V_X'' - Carga efetiva na vacância aniônica.

Fonte: LQES INDEX (2020)

Figura 10 – Representação esquemática do defeito tipo Frenkel em um sólido iônico.



M_i' - Carga efetiva do cátion em sítio intersticial.

X_i'' - Carga efetiva do ânion em sítio intersticial.

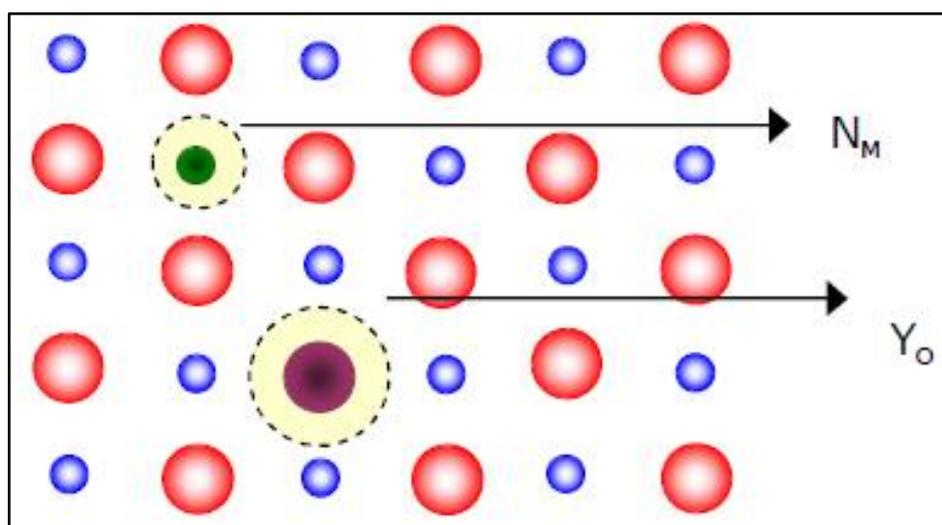
Fonte: LQES INDEX (2020)

Esses defeitos são provocados por agitação térmica, entretanto, não afetam diretamente na estequiometria do CeO_2 , pois ocorrem em concentrações baixas, exceto, quando o óxido é exposto à atmosfera redutora, as ocorrências desses defeitos **são em quantidade elevada**, provocando vacâncias de oxigênio na rede cristalina. Neste caso, o CeO_2 perde um átomo de oxigênio de um sítio regular para o estado gasoso e o estado de oxidação do cério é reduzido de Ce^{4+} à Ce^{3+} para manter a eletroneutralidade da rede, conforme a notação de Kröger-Vink representada pela Equação 4.



Em contrapartida, os defeitos extrínsecos podem ser gerados por átomos estranhos (impurezas, dopantes ou soluto) introduzidos na rede cristalina, denominados de solução sólida substitucional (Figura 11), que relaciona a substituição dos átomos do solvente por átomos do soluto, ou de solução sólida intersticial (Figura 12), que consiste no preenchimento dos interstícios existentes entre os átomos do solvente por átomos do soluto. Defeitos representados pela notação de Kröger-Vink, conforme as Equações 5 e 6, respectivamente (KRÖGUER; VINK, 1956; FERREIRA, 2011; LQES, 2020).

Figura 11 – Representação esquemática de uma solução sólida substitucional em um sólido iônico.

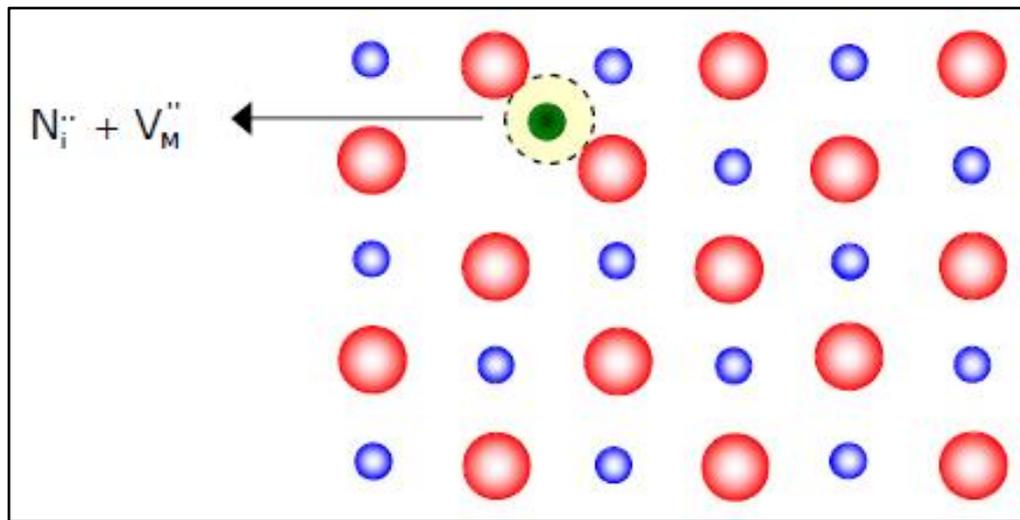


N_M - Cátion substituído em seu sítio regular na rede cristalina.

Y_O - Ânion substituído em seu sítio regular na rede cristalina.

Fonte: LQES INDEX (2020)

Figura 12 – Representação esquemática de uma solução sólida intersticial em um sólido iônico.



N_i^{2+} - Carga efetiva do cátion em sítio intersticial.

V_M^{4+} - Carga efetiva na vacância catiônica.

Fonte: LQES INDEX (2020)



Há relatos que a CAO dos materiais pode variar de acordo com o método de preparação, pois algumas propriedades físicas (cristalinidade, cristalito, tamanho de partículas e homogeneidade) podem ser influenciadas e dependentes do método empregado. Em decorrência do método utilizado, as nanopartículas de CeO_2 (NPC) podem ser obtidas de várias formas, como cubos, hastes, fios, bastões e octaedros que afetam diretamente a atividade catalítica (HOSOKAWA et al., 2011; CHANG et al., 2012; QU et al., 2013; ANDANA et al., 2017; JAMPA et al., 2017). Devido a esses fatores, além do domínio da técnica pelo grupo de pesquisa, nesse estudo foi utilizado o método dos precursores poliméricos para a síntese das nanopartículas de CeO_2 para o revestimento dos FCP de TiO_2 .

3.5 Método de síntese de filmes de CeO₂

O método de síntese pode ser classificado de acordo com o estado físico dos reagentes, ou seja, pela reação no estado sólido, na qual ocorre pela mistura de óxidos e pelo método químico, podendo ser pelo método sol-gel, co-precipitação, hidrotermal e precursor polimérico (BEZERRA, 2015).

Segundo Oliveira e colaboradores (2011), compostos de Ce possuem faixa de potencial redox (+3/+4), alta mobilidade de oxigênio na rede cristalina, alta afinidade pelos elementos oxigênio, nitrogênio e enxofre, e essas propriedades lhe dão uma enorme aplicabilidade tecnológica.

Por isso, atualmente existem diversos métodos para a síntese de compostos de Ce, dos quais podemos citar: processo hidrotermal convencional e assistido por micro-ondas, sovotermal, sol-gel, co-precipitação, co-precipitação reversa, precipitação química, sonoquímica, combustão, Pechini, entre outras (RICCARDI et al., 2009; OLIVEIRA et al., 2011; RAJESHKUMAR; NAIK, 2018). Dentre esses métodos, o método Pechini (PECHINI, 1967) também conhecido por MPP, destaca-se para obtenção de filmes de óxidos metálicos.

3.5.1 Método dos precursores poliméricos

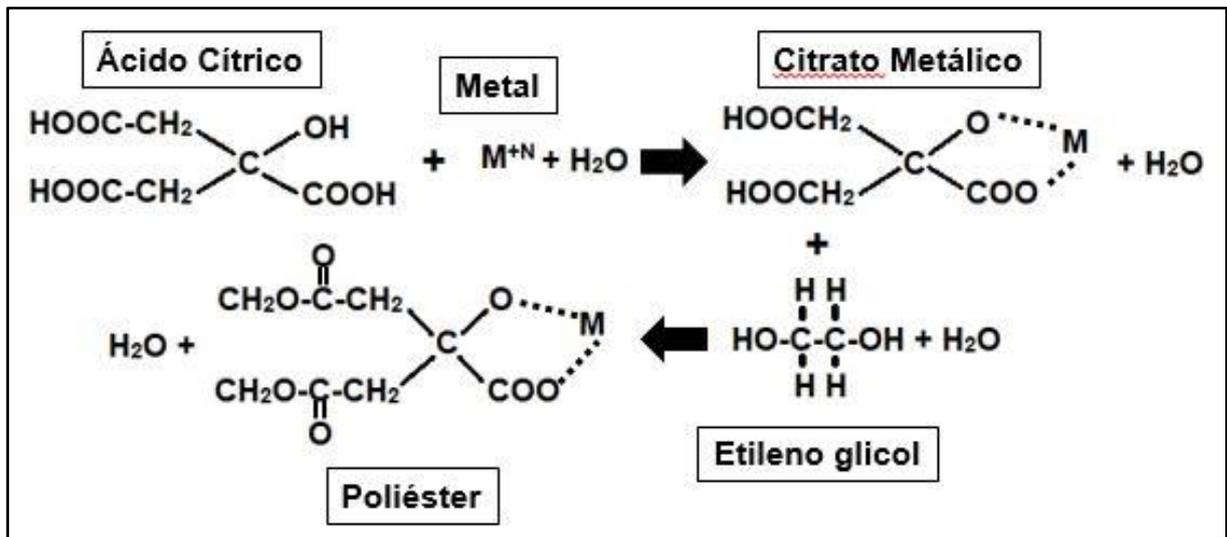
O MPP é uma síntese química baseada na obtenção de poliésteres a partir de citratos, derivado do método Pechini. Este método, consiste na formação de uma rede polimérica. Inicialmente, forma-se complexos solúveis estáveis pela dissolução de ácido cítrico (ácido hidroxicarboxílico ou poliálcool) e sais precursores dos cátions de interesse, pelo processo de quelação ou complexação dos cátions metálicos, devido à forte coordenação do íon citrato com o íon metálico, que envolve dois grupos carboxílicos e um hidroxílico. A partir da formação de citratos dos cátions de interesse e sem nenhuma partícula em suspensão, adiciona-se etileno glicol e a solução é aquecida entre 90 a 120°C, promovendo a polimerização pela reação de poliesterificação para a formação de uma resina polimérica (RP) de poliéster transparente, na qual retém os cátions metálicos distribuídos de maneira homogênea ao longo da cadeia polimérica, à medida que a água é evaporada. Posteriormente, a resina de poliéster é decomposta a temperatura relativamente baixas, a 300°C aproximadamente para a eliminação da matéria orgânica em excesso e calcinada para obtenção do pó cerâmico de alta qualidade com a fase estequiométrica desejada (NASCIMENTO, 2007; AGUIAR, 2009; SILVA, 2010; MARINHO, 2011). A Figura 13, ilustra o processo e as reações que ocorrem entre o ácido

cítrico e o cátion (do metal) e, posteriormente, entre o complexo metálico obtido e o etileno glicol.

Este é um método que leva a formação de uma resina de poliéster com cátions de interesse homogeneamente distribuídos em uma rede tridimensional sólida, sem precipitação ou separação das fases durante a síntese do óxido metálico (RONCONI et al., 2008; MALAGUTTI et al., 2009).

O processo Pechini torna-se bastante popular em relação aos outros métodos devido as suas vantagens. O método apresenta a vantagem de obter a homogeneidade química dos componentes em escala atômica ou molecular; permite ter o controle da estequiometria de sistemas complexos em temperaturas relativamente baixas; é um processo simples e flexível, que obtém diversos óxidos de pós-cerâmicos com partículas bastante finas. Entretanto, todo método possui suas desvantagens, e o processo Pechini apresenta alta perda de massa, baixo rendimento e/ou formação de agregados durante a decomposição térmica (KAKIHANA; YOSHIMURA, 1999; NASCIMENTO, 2007; MARINHO, 2011; BEZERRA, 2015).

Figura 13 – Reações orgânicas envolvidas na preparação do precursor polimérico.



Fonte: Lustosa (2017)

3.5.2 Técnica de deposição dos filmes

Existe diversas técnicas de deposição para filmes finos, porém, são enquadradas em uma ou na combinação das seguintes técnicas: deposição química a partir de fase vapor (CVD), deposição física a partir de fase vapor (PVD) e deposição por solução química (CSD). A PVD, o filme desejado é formado sobre o substrato a partir do material alvo transformado em vapor

por um processo físico térmico ou colisão (*sputtering*) onde se condensa a partir de um ambiente de alto vácuo ou plasma gasoso em baixa pressão. Pela CSD, ocorre a deposição de uma solução polimérica sobre o substrato, a qual passa por um tratamento térmico resultando em um filme fino cerâmico e pela CVD, o substrato é exposto a um ou mais precursores voláteis, que por reação química ou por decomposição produz o filme desejado na superfície do material (MAMBRINI, 2004; QUINTINO, 2014; MENDES, 2015; CABRAL, 2019). A Tabela 3, apresenta de forma resumida as técnicas de revestimentos ou deposição de filmes mais frequentemente utilizados.

Tabela 3 – Técnicas de revestimentos de superfícies.

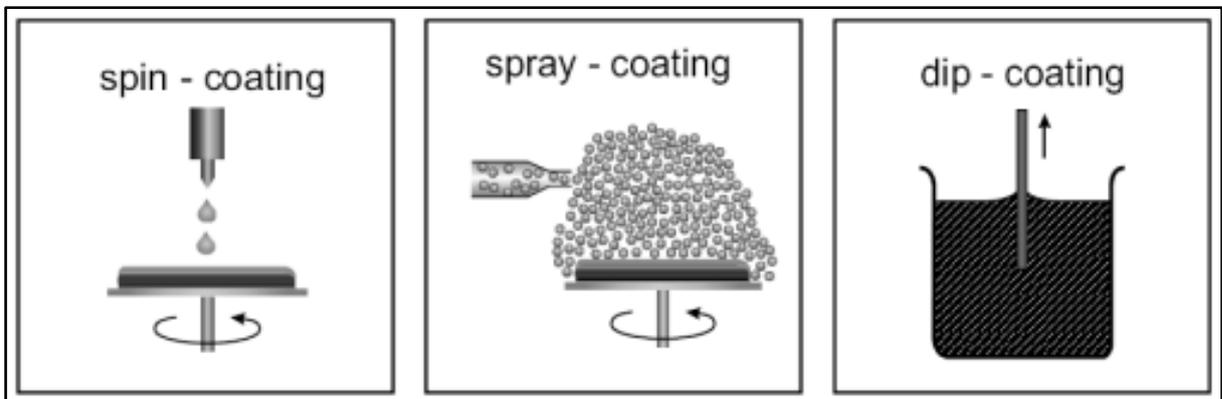
Revestimentos de superfície					
Química	Eletro Deposição	Deposição a vácuo	Pulverização térmica	Soldagem	Revestimento
Sol-gel	Galvanização	PVD:	- Plasma de ar	- Gás	- Surfactante
Anodização	sem eletrodos	- Evaporação	- Plasma de	(<i>rod,</i>	de fricção
Eletroforese	Galvanoplastia	- <i>Sputtering</i>	vácuo	<i>powder,</i>	- Ligação de
Pulverização eletrostática	Revestimento ocluso	CVD:	- Plasma	<i>paste)</i>	difusão
		- Crescimento	indutivo	- Arco	- Laser
		térmico assistido	- Pulverização	(<i>TIG,</i>	- Brasagem
		por plasma	de arame	<i>MIG,</i>	- Deposição
		- Polimerização	- Pulverização	<i>Electro-</i>	eletro-faísca
		induzida por	de arco	<i>slag)</i>	- Revest.
		plasma	- Chama de pó		explosivo

Fonte: Adaptada de Quintino (2014)

Todavia, o método de deposição para ser considerado propício tem de cumprir alguns requisitos básicos, dos quais podemos citar: possuir alta taxa de deposição, ter capacidade de recobrir grandes áreas com composição química e espessuras uniformes, produzir filmes livres de macro-partículas e controle rigoroso da estequiometria (MAMBRINI, 2004; CABRAL, 2019). E para obtenção de filmes finos e multicamadas com alta qualidade são exigidos equipamentos muito caros envolvendo o uso de técnicas de deposição física (*Suttering, Pulsed Laser Deposition, Molecular Beam Epitaxy*), enquanto os métodos químicos são mais econômicos, porém não produzem a mesma qualidade de filme (VILA-FUNGUEIRIÑO et al., 2014).

Nesse trabalho foi utilizado o método de deposição por solução química (CSD) devido à simplicidade e o controle rigoroso da estequiometria dos reagentes precursores, e as técnicas mais utilizadas para a deposição de filmes a partir da CSD são: *spin coating*, *spray coating* e *dip coating* (MENDES, 2015), ilustrados na Figura 14. A técnica *spin coating* consiste no gotejamento de uma alíquota da RP sobre o substrato e posteriormente aplicação de rotação em alta velocidade ao redor do eixo normal à superfície. A técnica *spray coating* consiste na conversão da RP em um aerossol por meio de um nebulizador (MAMBRINI, 2004; NIYAMA et al., 2004; SILVA, 2010).

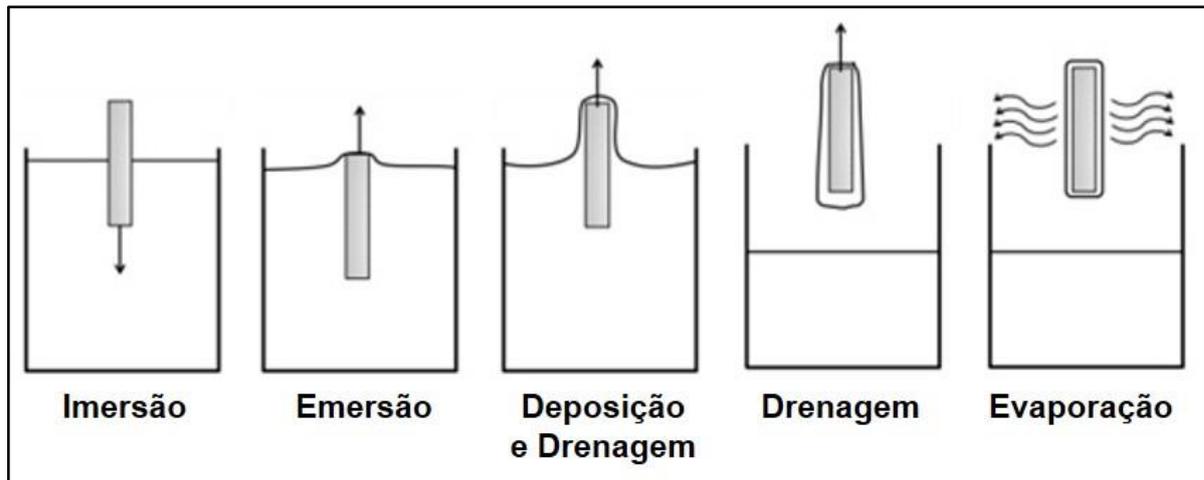
Figura 14 – Ilustração das técnicas de deposição comumente utilizadas.



Fonte: Silva (2010)

Por último, a técnica *dip coating*, escolhida nesse estudo, chamada de método por imersão, onde a deposição é baseada na imersão do substrato em uma resina precursora, para obter um filme no material após um tratamento térmico. As etapas envolvidas para a formação do filme podem ser observadas na Figura 15 (JOLY et al., 2014; MENDES, 2015).

Figura 15 – Estágios da deposição de filmes pelo método de *dip coating*.



Fonte: Mendes (2015)

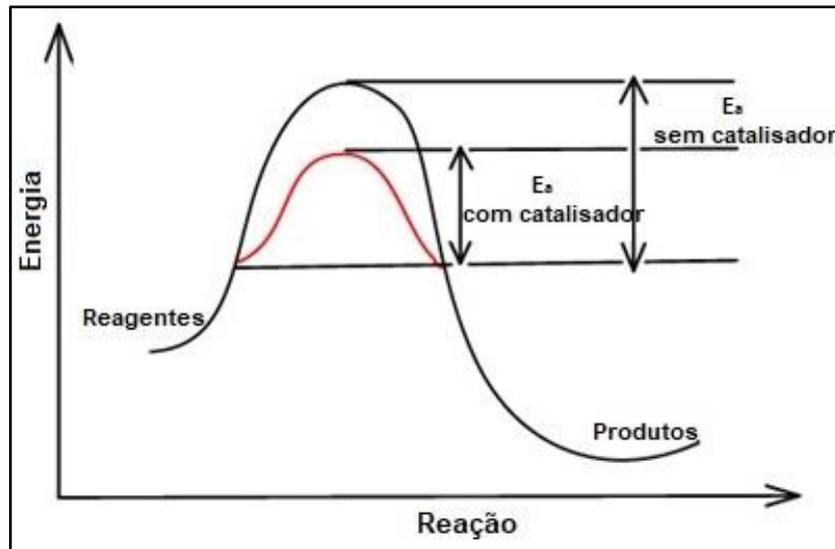
A técnica *dip coating* ocorre por um processo de cinco etapas: imersão, emersão, deposição, drenagem e evaporação. Na etapa de imersão, o substrato é imerso na RP à velocidade constante, por um período de tempo arbitrário, para a deposição do filme no substrato. A etapa de emersão e deposição, o substrato é retirado da resina precursora à velocidade constante para manter a deposição e espessura do filme uniforme. A etapa de drenagem, ocorre pela eliminação do excesso do líquido sob temperatura controlada e a etapa de evaporação ocorre pela eliminação do solvente e de matéria orgânica remanescente (SILVA, 2010; MENDES, 2015).

3.6 Catálise

Há 200 anos surgia o conceito de catálise, entretanto, seu conhecimento e utilização existe há milhares de anos, e hoje, mais de 85% dos produtos químicos são produzidos por processos catalíticos (CHEN et al., 2018).

O processo em que a velocidade de uma reação química é influenciada pela adição de uma substância denominada catalisador, que atua fornecendo um possível caminho alternativo de reação, com uma E_a menor em relação ao caminho de uma reação convencional, ou seja, sem catalisador ou não-catalisada, chama-se catálise, conforme a Figura 16 (RUSSEL, 2010; DIAS et al., 2012; FERREIRA, 2013).

Figura 16 – Variação da energia de ativação em função da utilização de catalisador.



A linha preta indica o caminho de reação normal com alta E_a (sem catalisador) e a linha vermelha indica o caminho de reação com baixa E_a (adição de catalisador).

Fonte: Dias et al. (2012)

Os catalisadores, além de serem recuperados no final da reação, são utilizados em pequenas proporções e permitem que as reações ocorram com uma maior velocidade e em temperaturas mais baixas. Na indústria, os catalisadores são de extrema importância, mas reações muito lentas, mesmo com bons rendimentos, inviabilizam algumas aplicações tecnológicas, pois o tempo de reação e consumo de energia gasto são fatores primordiais em um parque fabril (BUSACCA et al., 2011; DIAS et al., 2012).

De acordo com Yuryeve Liese (2010), a catálise pode ser classificada com base em sua aplicação ou em relação à sua origem. Na primeira maneira, quando baseada no comportamento macroscópico dos sistemas catalíticos, pode ser categorizada por homogênea, heterogênea ou biocatálise. Na catálise homogênea, o catalisador está disperso na mesma fase que os reagentes, que proporciona maior interação entre os componentes, resultando em alta seletividade e eficiência catalítica; na heterogênea, o catalisador e os reagentes estão dispersos em fases distintas, sendo ligados na superfície do catalisador por meio de interações covalentes ou por adsorção, geralmente são menos ativos e seletivos, mas bastante estáveis e, na maioria dos casos refere-se a um catalisador sólido que catalisa reações gás-gás ou gás-líquido, e são fáceis de separar do sistema de reação e, por fim, a biocatálise, faz uso de seres vivos como catalisadores nas reações químicas, que possuem alta biodegradabilidade e seletividade. Em relação a sua origem, encontra-se a catálise química, que utiliza substâncias orgânicas, organometálicos e

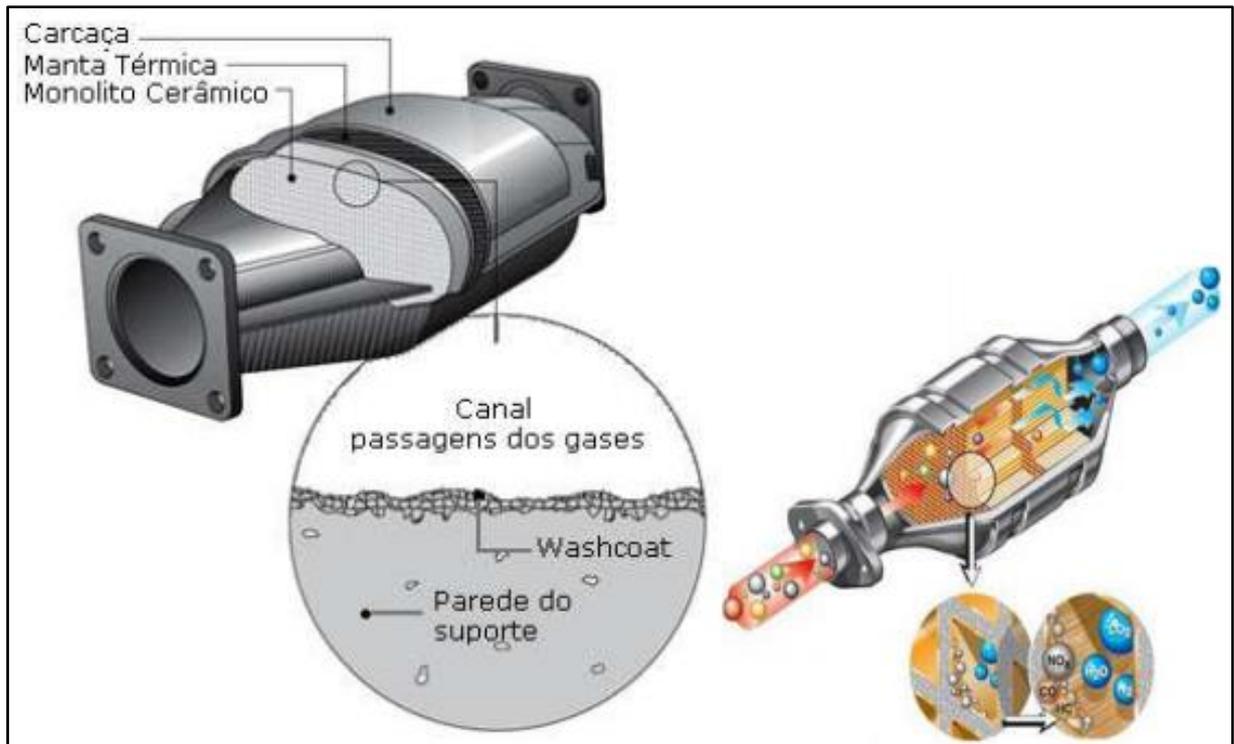
inorgânicas como catalisadores, enquanto, a biocatálise basicamente emprega-se enzimas (YURYEV; LIESE, 2010; BRAGA et al., 2013; CHEN et al., 2018).

3.6.1 Catalisadores de três vias

Dentro desse grupo, a catálise heterogênea é amplamente utilizada em conversores catalíticos na purificação dos gases provenientes da combustão interna do motor de veículos automotivos, e tornou-se imprescindível para a preservação do meio ambiente. Nesse contexto, inúmeros catalisadores foram estudados e em destaque, temos os catalisadores de três vias, denominados de TWC (Three Way Catalyst), que a partir da década de 70, foram introduzidos na Califórnia (EUA) em cumprimento da legislação *Clean Air Act Amendments*, e tornaram-se itens importantes e indispensáveis para os sistemas de depurações gasosas dos veículos automotivos (DUMONT, 2012). No Brasil, por legislação, o uso do catalisador é obrigatório em todos os veículos automotivos e a sua retirada, adulteração ou uso danificado, de acordo com Batista e Dutra (2013) é considerado crime ambiental com sanções no Decreto Federal nº 3.179 de 21 de setembro de 1999 (artigos 46 e 48) e na Lei Federal nº 9.605 de 12 de fevereiro de 1998 (artigo 54), podendo variar, desde sanções administrativas à privação de liberdade.

Os gases nocivos provenientes dessa combustão, monóxido de carbono (CO), óxido de nitrogênio (NO_x) e hidrocarbonetos (HC) são convertidos em gases menos tóxicos, dióxido de carbono (CO₂), nitrogênio (N₂) e água (H₂O), conforme a Figura 17 (DUMONT, 2012; ULRICH et al., 2018).

Figura 17 – Esquema de um típico TWC.



Washcoat: revestimento do suporte composta de mistura de óxidos (Alumina; Óxidos mistos – $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$, Estabilizantes térmicos – Ni, Mg, Ca, Sn e Zn; Estabilizadores da alumina – BaO e La_2O_3) e metais catalíticos (Rh, Pt, Pd).

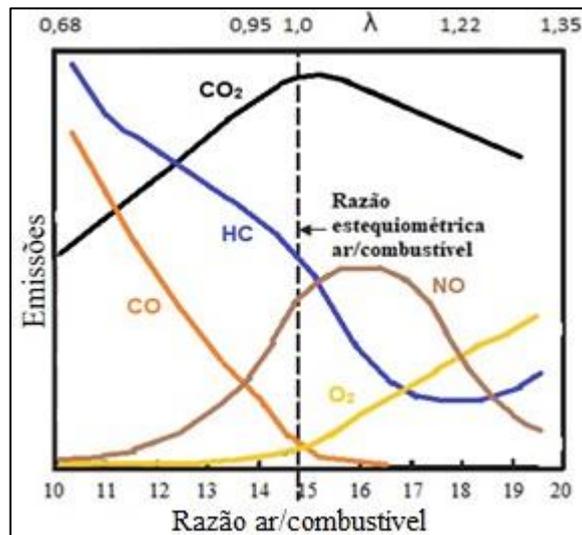
Fonte: Dumont (2012)

Os TWC são formados por óxidos refratários de alta área superficial específica, chamados de monólitos de cordierita de magnésio ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), com estrutura do tipo de colmeia, poroso e habitualmente impregnados de metais nobres como platina (Pt), paládio (Pd) e ródio (Rh). Esses podem ser suportados em compostos de armazenamento de oxigênio, que geralmente são mistura de óxidos metálicos para potencialização catalítica (BATISTA; DUTRA, 2013; ULRICH et al., 2018).

Quando se fala de TWC, a CAO é um ponto importante, pois vários estudos relatam que o desempenho dos catalisadores de poluição automotiva está correlacionado diretamente com a CAO desses sólidos e que a medição da mesma tem sido utilizada como parâmetro de ativação e inativação dos catalisadores (DESCORME et al., 2002). Devido a sua elevada CAO, potencial redox e estabilidade térmica, o CeO_2 tem sido amplamente aplicado em reações redox que o torna bastante atraente como suporte catalítico na fabricação de TWC (FERREIRA, 2013; POURKHALIL et al., 2018; LI et al., 2019). De acordo com Kurian (2020), industrialmente, o CeO_2 foi usado como componente de conversores catalíticos pela primeira vez em 1976 pela empresa Ford Motor Company, e hoje, é fundamental na fabricação de TWC.

Um TWC é capaz de reduzir simultaneamente as emissões de CO, HC e NO_x com taxas de conversão elevadas desde que o motor à combustão de ignição por centelha seja operado com uma determinada relação estequiométrica ar-combustível (λ =lambda), e um sistema de controle concordante (sonda lambda e controle eletrônico de injeção de combustível), além do catalisador operar a uma temperatura mínima (LING et al., 2012; DUMONT 2012; BICKEL et al., 2017). A razão ar-combustível (A/C) está diretamente ligada às emissões durante a combustão interna do motor e, lambda (λ) é a relação estequiométrica da mistura ar-combustível, ou seja, para $\lambda=1$ a razão A/C é de 14,7 e o motor opera com misturas exatas de O₂ e combustível; para $\lambda<1$ a razão A/C é menor de 14,7 e o motor opera com misturas deficientes em O₂ e ricas em combustível, cujas emissões de CO e HC são predominantes e NO em quantidades menores; para $\lambda>1$ a razão A/C é maior de 14,7 e neste caso, o motor opera com misturas ricas em O₂ e deficientes em combustível, o que acarreta em baixas emissões de CO e HC e elevadas de NO (RANGEL; CARVALHO, 2003; DUMONT 2012; BICKEL et al., 2017). Essas relações de A/C, λ e emissões podem ser vista na Figura 18.

Figura 18 – Emissões de um motor à gasolina em função da razão ar/combustível.



Fonte: Adaptada de Rangel e Carvalho (2003)

Algumas conversões que ocorrem nos TWC são apresentadas nas Equações 7 a 19 (RANGEL; CARVALHO, 2003; DUMONT, 2012).



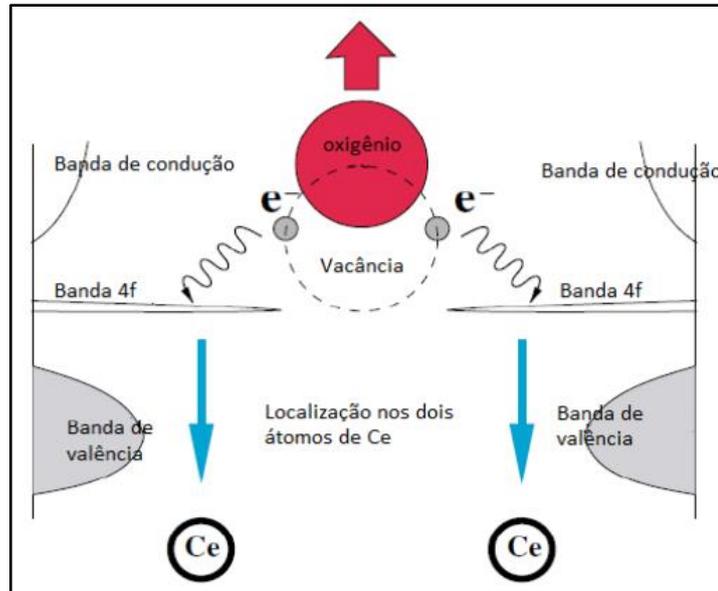
Dentre as reações citadas, as principais conversões que ocorrem nos catalisadores automotivos (CA) são mostradas nas Equações 7 a 9, nas quais ocorre a oxidação do CO e do HC a CO₂, H₂O e H₂, e a redução do NO a N₂ principalmente conforme nas Equações 10 a 12 (RANGEL; CARVALHO, 2003).

A eficiência catalítica dos TWC pode ser afetada por uma série de fatores, por exemplo, combustíveis adulterados, mudanças físicas, redução dos sítios cataliticamente ativos, fuligem, envelhecimento mecânico, inativação química e térmica, entre outros (BATISTA; DUTRA, 2013).

O CO proveniente da combustão incompleta de combustíveis fósseis é um dos principais responsáveis pela poluição atmosférica, algo que o torna alvo de inúmeros estudos e pesquisas pela comunidade científica. Dentre esses, a oxidação do CO pelo CeO₂ é bastante difundida, onde ocorre a adsorção do gás na superfície do material que acarreta na redução da céria e formação de vacâncias de oxigênio, denominados de defeitos. Esse fenômeno ou defeitos são dominantes na rede cristalina do CeO₂, pois são recorrentes da perda de oxigênio da rede e associados na formação dos íons Ce³⁺ para manter a eletroneutralidade da estrutura, explicado

pelos 2 elétrons deixados pelo átomo de oxigênio em sua saída da rede, que se localizam nos orbitais 4f dos 2 íons Ce^{4+} próximos ao defeito, conforme ilustrado na Figura 19 (FERREIRA, 2013; LAWRENCE et al., 2011).

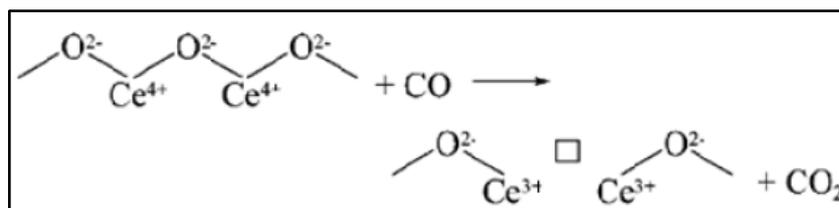
Figura 19 – Processo de formação de vacâncias de oxigênio na céria.



Fonte: Skorodumova et al (2002)

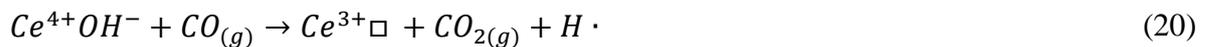
Uma banda estreita e vazia do orbital 4f dos átomos de Ce pode ser visualizada entre a banda de valência e a banda de condução do material. Também é possível identificar uma energia de band gap menor para formar vacâncias de oxigênio quando próxima a um par de íons Ce^{3+} em relação ao CeO_2 puro, isto é, a formação de vacâncias é facilitada pela presença de íons Ce^{3+} e base para a capacidade de armazenamento de oxigênio do CeO_2 , em que dois elétrons deixados após a remoção de um átomo de oxigênio provocam a redução dos íons Ce^{4+} para Ce^{3+} , como pode ser visto na Figura 20, envolvendo uma interação CeO_2/CO (FERREIRA, 2013; GANDUGLIA-PIROVANO et al., 2007; SKORODUMOVA et al., 2002).

Figura 20 – Formação de vacâncias de oxigênio.



Fonte: Pushkarev et al (2004)

O defeito ilustrado na Figura 20 envolve a formação de vacância de oxigênio adjacente a dois átomos de cério que carregam dois elétrons. Entretanto, esse tipo de defeito pode envolver apenas um elétron, que engloba a interação CeO_2/CO e vapor de água com grupos hidroxila de superfície, fonte de grupos hidroxila, conforme a Equação 20, sendo \square representando uma vacância de oxigênio e o átomo de H produzido pode se recombinar com outro H para formar H_2 molecular ou ainda reduzir um íon Ce^{4+} para formar outra vacância (FERREIRA, 2013; PUSHKAREV et al., 2004). Estudos relatam que a formação de Ce^{3+} na rede cristalina do CeO_2 é essencial para adsorção e redução de NO_x a N_2 , enquanto para CeO_2 sem defeitos não ocorre interação NO_2/CeO_2 , porém processos de dopagem adicionando íons com estado de oxidação maior que +4 favorecem a formação de Ce^{3+} e redução molecular do NO_x (NOLAN et al., 2006; NOLAN, 2010).



Quando se fala em ambientes oxidantes, relaciona-se reações de catálise na presença de oxigênio molecular (O_2). A interação O_2/CeO_2 na superfície do material ocorre por fisissorção, onde praticamente não gera espécies como subprodutos da reação. Enquanto isso, o efeito da interação $\text{O}_2/\text{CeO}_{2-x}$ por quimissorção, pode gerar inúmeras espécies, por exemplo: superóxidos (O_2^-), quando o O_2 é adsorvido por um íon Ce^{3+} de baixa coordenação ocorrendo a transferência de um elétron do orbital 4f para o orbital $\pi 2p^*$ do O_2 , e peróxidos (O_2^{2-}), quando dois elétrons do orbital 4f do íon Ce^{3+} são transferidos para o orbital $\pi 2p^*$ do O_2 , preenchendo o defeito e oxidando o íon Ce^{3+} para Ce^{4+} (FERREIRA, 2013; PREDÁ et al., 2011; ZHAO et al., 2012). Para a oxidação do CO a CO_2 Zhao e colaboradores (2012) relatam que em baixas temperaturas os superóxidos são mais reativos, enquanto que os peróxidos são mais reativos em temperaturas elevadas. Portanto, a criação de vacâncias de oxigênio é importante para a funcionalidade do CeO_2 como catalisador na oxidação do CO.

Em TWC, o CeO_2 como catalisador é frequentemente exposto em ambientes ricos e pobres de oxigênio molecular durante o processo de combustão, e a partir desse pressuposto, o CeO_2 em ambiente rico de O_2 tem como característica armazenar O_2 na rede cristalina, e em ambiente pobre de O_2 , o CeO_2 se comporta doando oxigênio de sua rede para a oxidação do CO, conforme as equações 21 e 22, respectivamente (TROVARELLI, 2001; FERREIRA, 2013).



Portanto, a formação das espécies peróxidos e superóxidos são fundamentais para o mecanismo do processo catalítico do CeO₂ na oxidação de CO a CO₂ e que as vacâncias de oxigênio são imprescindíveis na interação O₂/CeO₂ a uma determinada temperatura.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes de partida utilizados nesse trabalho para a síntese dos FCT das NPC estão ilustrados na Tabela 4, com suas respectivas características.

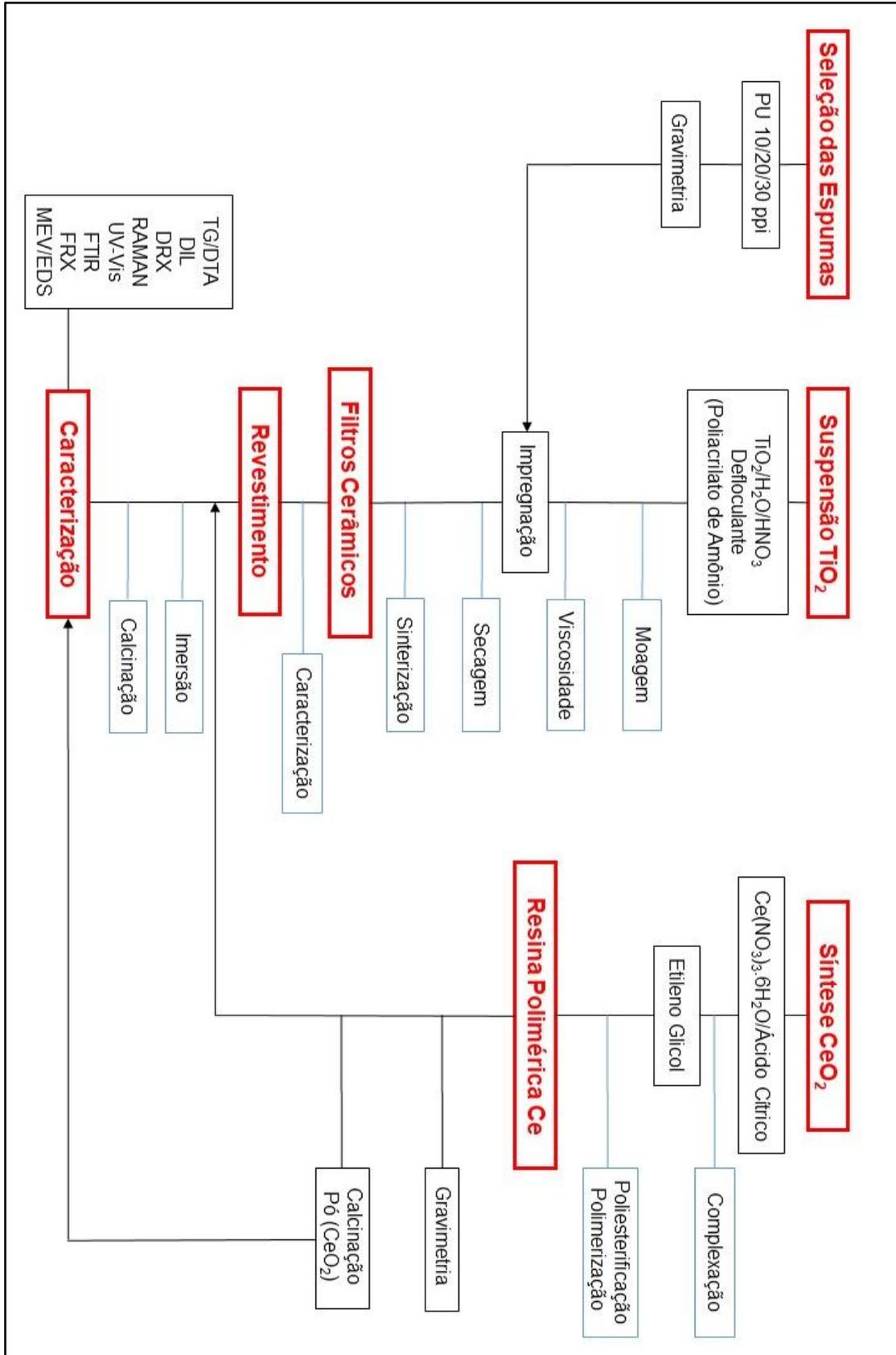
Tabela 4 – Reagentes utilizados na síntese dos FCT e das NPC.

Reagentes	Fórmula Molecular	Fornecedor	Pureza (%)
Dióxido de Titânio IV	TiO ₂	Alphatec	99,0
Nitrato de Cério III Hexahidratado	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	Neon	99,0
Etileno glicol	C ₂ H ₆ O ₂	Alphatec	99,8
Ácido Cítrico Anidro	C ₆ H ₈ O ₇	Vetec	99,5
Poliacrilato de Amônio	(C ₃ H ₃ O ₂ NH ₄) _n	-	33,0
Hidróxido de Amônio	NH ₄ OH	Alphatec	30,0
Hidróxido de Sódio	NaOH	Alphatec	99,0
Ácido Nítrico	HNO ₃	Synth	65,0
Ácido Clorídrico	HCl	Alphatec	37,0

Fonte: Próprio autor

A Figura 21 ilustra a metodologia utilizada para obtenção do material de forma geral, e suas etapas foram detalhadas nos itens posteriores.

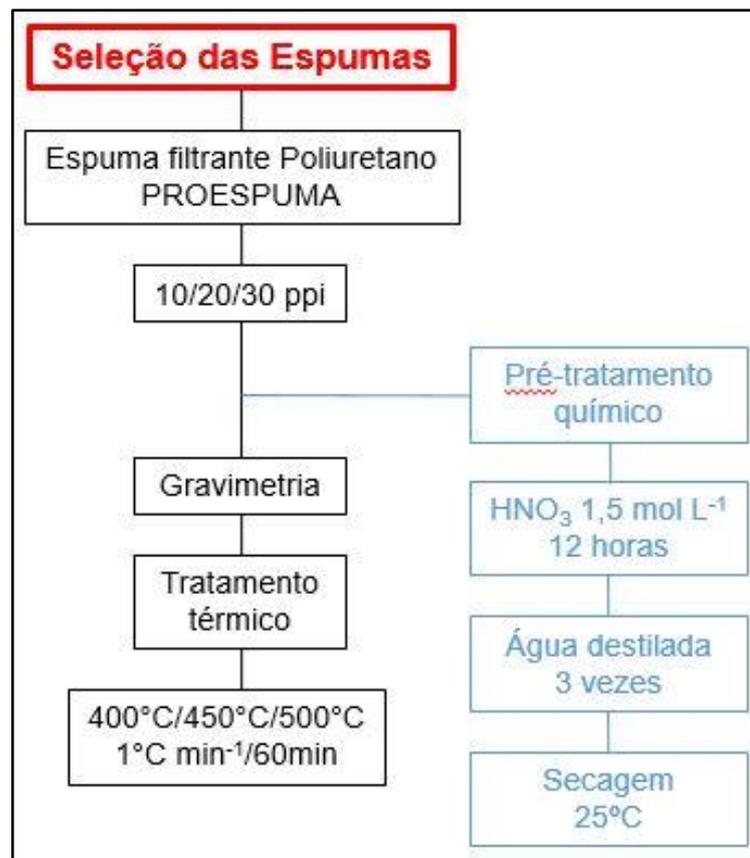
Figura 21 – Fluxograma para obtenção e caracterização dos FCT revestido de NPC pelo MEP.



4.1 Seleção e tratamento das espumas

A Figura 22 ilustra as etapas utilizadas para a seleção e tratamento das espumas nesse estudo.

Figura 22 – Fluxograma da seleção e tratamento das espumas.



Fonte: Próprio autor

Placas de espuma filtrante (EF) de PU com aberturas de 10/20/30 células/PPI (Modelo PRO-314 Azul – ProEspuma[®]) foram obtidas (Figura 23). A fim de **investigar** e acompanhar a temperatura de decomposição da espuma, realizou-se uma análise termogravimétrica (ATG) da espuma em um suporte de alumina. A amostra foi submetida às temperaturas de 400°C, 450°C e 500°C, com taxas de aquecimento de 1°C min⁻¹ e tempo de patamar de 60 min.

Figura 23 – Espuma filtrante de PU com aberturas de 10, 20 e 30 células/PPI.



Fonte: Próprio autor

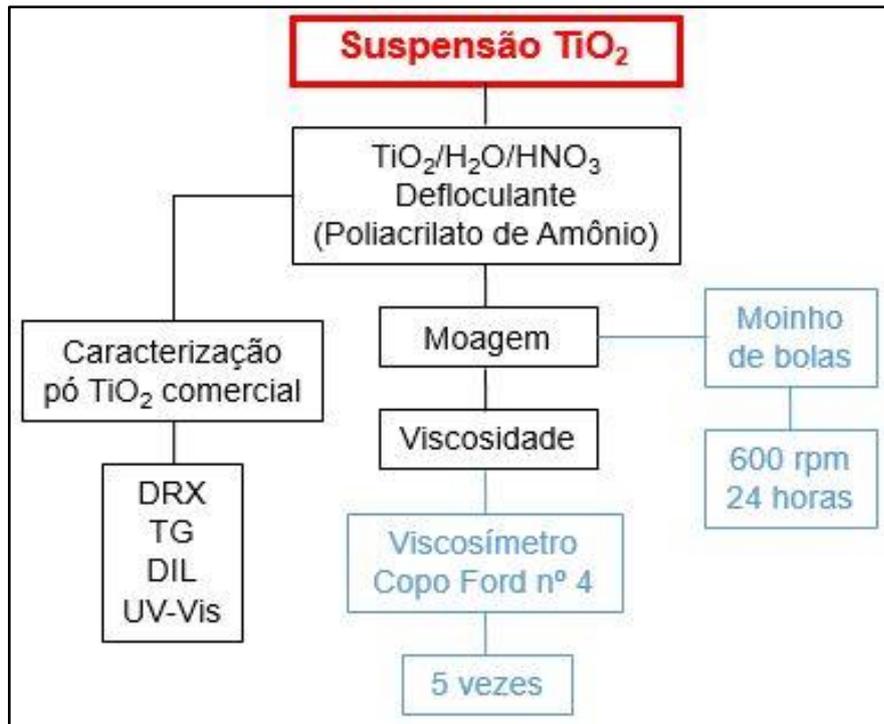
Pequenos corpos de prova das espumas (30x30x20 mm) foram pré-tratados quimicamente, para isso, permaneceram imersos em uma solução de HNO_3 1,5 mol L^{-1} por 12 horas, em seguida, lavados com água destilada por 3 vezes e posteriormente, secos a temperatura ambiente. O tratamento prévio das espumas em solução ácida foi realizado para a remoção de gordura à superfície das escoras ou hastes e tornar áspera a superfície para melhorar a fixação e molhabilidade da SC.

4.2 Filtro cerâmico de TiO_2 pelo método da esponja polimérica

4.2.1 Preparo da suspensão cerâmica de TiO_2

A Figura 24 ilustra as etapas utilizadas para o preparo da suspensão cerâmica de TiO_2 (SCT) para a produção dos FC.

Figura 24 – Fluxograma do preparo da SCT.



Fonte: Próprio autor

Os reagentes utilizados no preparo da SCT foram: 200,00 g de TiO_2 , 150,00 mL de água destilada, 4,00 mL de defloculante (poliacrilato de amônio) e 1,00 mL de $\text{HNO}_3(\text{conc})$. Os reagentes, na quantidade desejada, foram adicionados em um recipiente de teflon juntamente com esferas de alumina e moídos durante 24 horas com uma velocidade de 600 rpm em um moinho de bolas, modelo MA500/CF da Marconi (Figura 25).

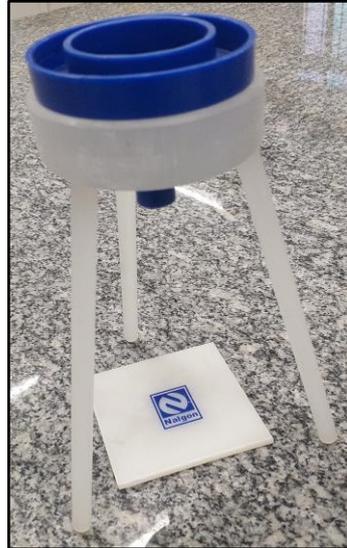
Figura 25 – Moinho de bolas, modelo MA500/CF (Marconi).



Fonte: Próprio autor

Em seguida, foi realizado a medição da viscosidade cinemática da SC a partir de um viscosímetro, modelo Copo FORD 4 da Nalgon (Figura 26).

Figura 26 – Viscosímetro, modelo Copo FORD 4 (Nalgon).



Fonte: Próprio autor

Para o cálculo da viscosidade cinemática, utilizou-se a Equação 23:

$$Visc = 3,85. (t - 4,49) \quad (23)$$

em que,

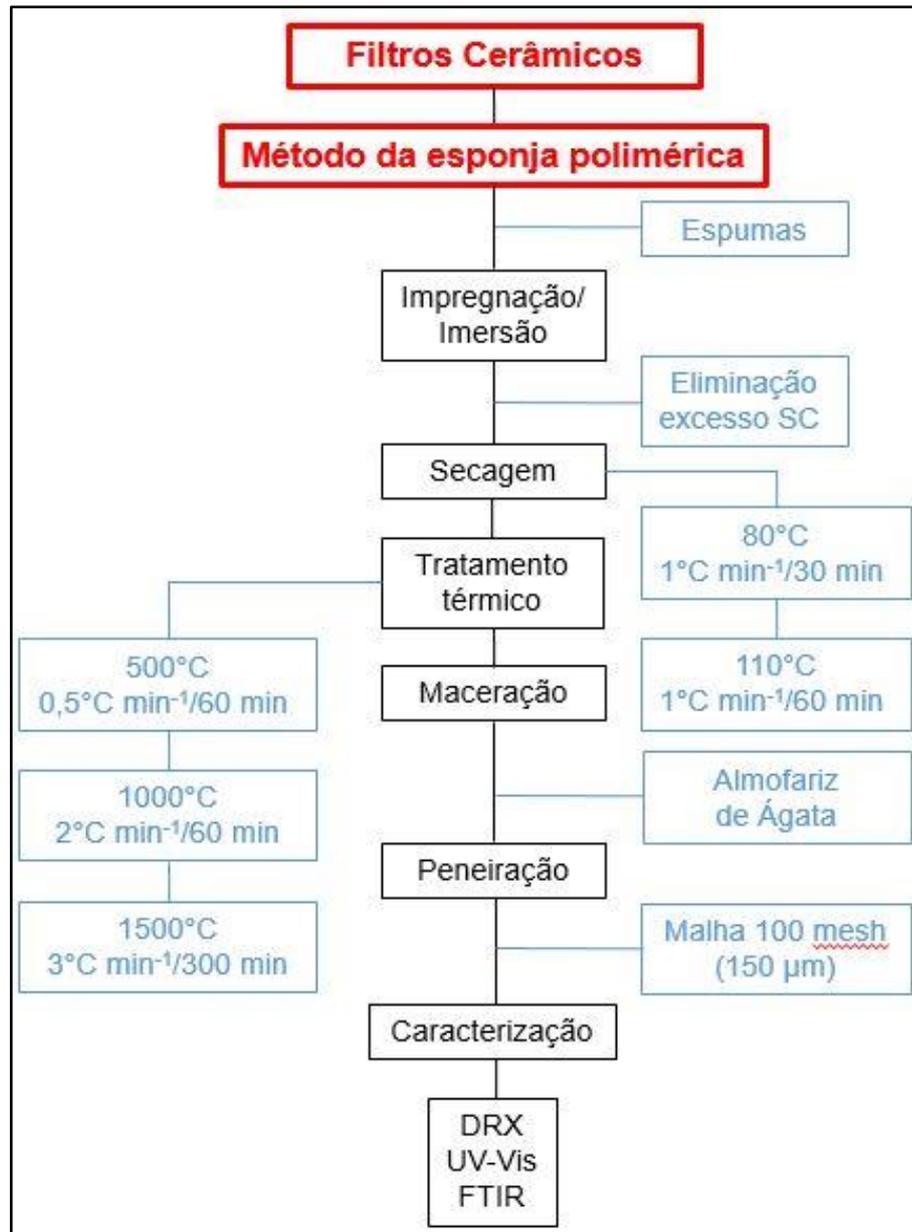
visc (cStokes) é a viscosidade cinemática da SC;

t (s) é o tempo de escoamento da SC.

4.2.2 Obtenção dos filtros cerâmicos de TiO₂

A Figura 27 apresenta as etapas utilizadas para a obtenção dos FCT.

Figura 27 – Fluxograma da obtenção dos FCT pelo MEP.



Fonte: Próprio autor

Após o pré-tratamento químico das espumas, iniciou-se o processo de impregnação da SC nas amostras de PU de forma manual. Os moldes para a produção dos corpos cerâmicos foram imersos e embebidos na SC em uma placa de Petri por várias vezes até estar homogeneamente molhada. Em seguida, o material foi comprimido para a retirada do excesso de SC, e posteriormente, levadas ao forno, modelo 3P-S (EDG Equipamentos) a 80°C com tempo de patamar de 30 min, e 110°C com tempo de patamar de 60 min, ambos com taxa de aquecimento de 1°C min⁻¹, para secagem e evaporação da água.

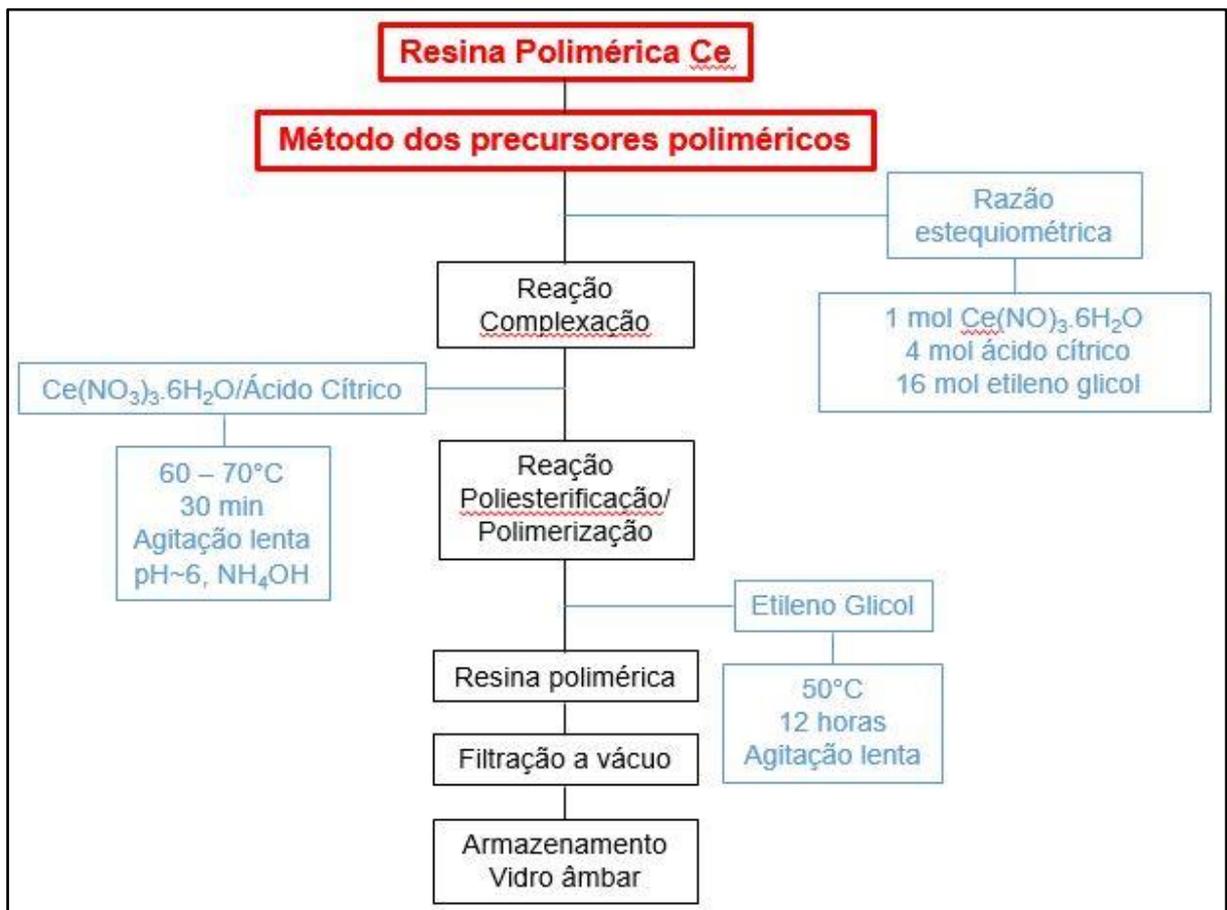
Após o processo de secagem, foi realizado o processo de pirólise/decomposição da PU e sinterização dos materiais com a seguinte rampa de aquecimento: 500°C com taxa de aquecimento de 0,5°C min⁻¹ e tempo de patamar de 60 min, 1000°C com taxa de aquecimento de 2°C min⁻¹ e tempo de patamar de 60 min e 1500°C com taxa de aquecimento de 3°C min⁻¹ e tempo de patamar de 300 min, em um forno, modelo FE-1700 (Maitec).

4.3 Síntese das nanopartículas de CeO₂

4.3.1 Resina polimérica de Ce pelo método dos precursores poliméricos

A Figura 28 apresenta as etapas utilizadas do processo de síntese da resina polimérica de cério (RPC).

Figura 28 – Fluxograma do processo de síntese da RPC pelo MPP.



Fonte: Próprio autor

Os reagentes utilizados no preparo da RPC foram: 156,5152 g de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissolvido em 89,00 mL de água destilada em um béquer de 250 mL sob agitação constante e 275,6078 g de ácido cítrico dissolvido em 207,00 mL de água destilada em um béquer de 500 mL sob agitação lenta e aquecimento de 60°C a 70°C aproximadamente. Posteriormente, a solução aquosa de ácido cítrico aquecida foi adicionada à solução aquosa de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para o processo de complexação do metal Ce, este permaneceu por 30 min sob agitação lenta e aquecimento de 60 a 70°C aproximadamente. Em um pHmetro, modelo HI2221 (Hanna[®]Instruments), o pH da solução resultante foi ajustado para 6 com $\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{conc})}$.

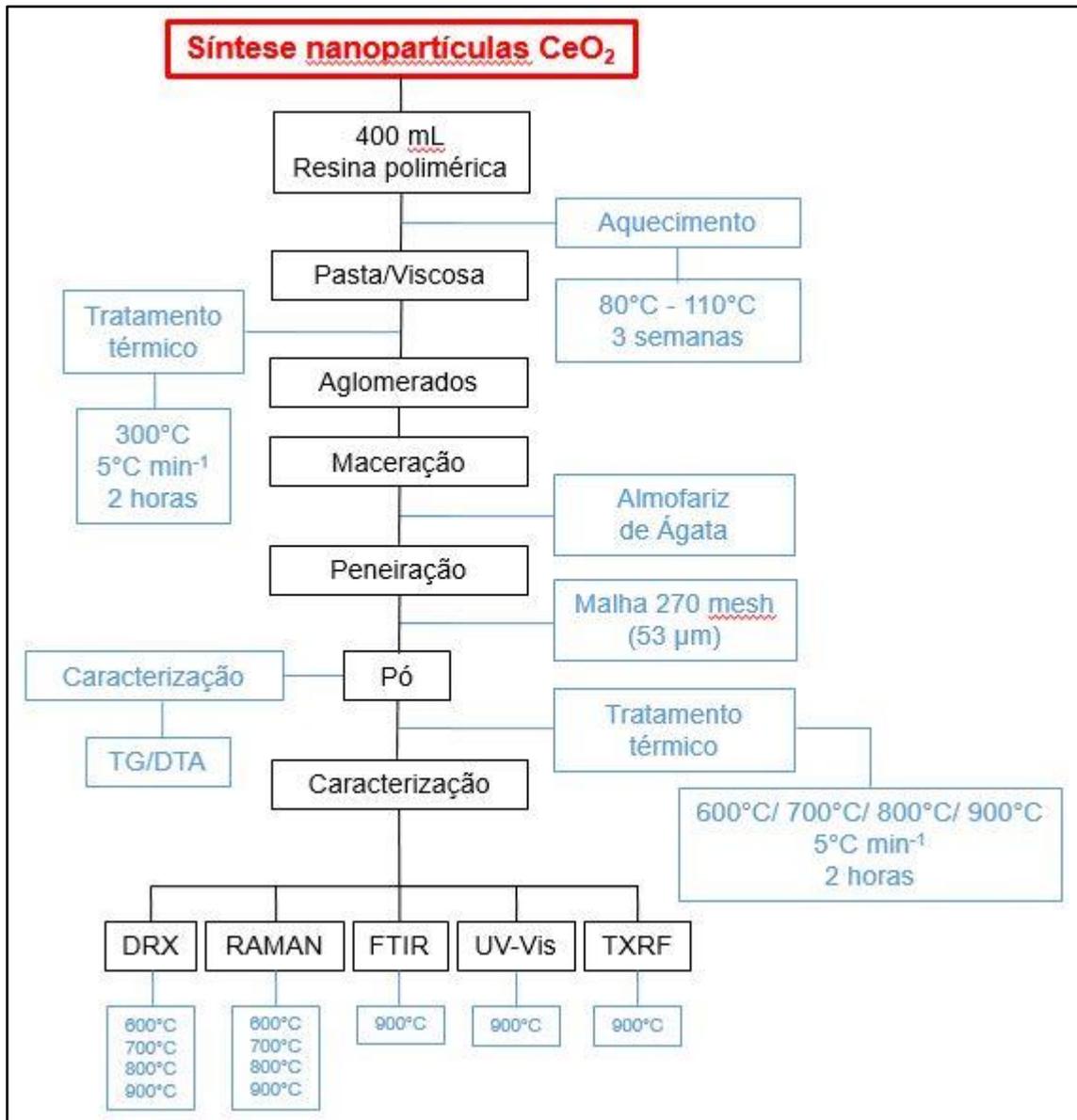
Em seguida, foi adicionado 319,30 mL de etileno glicol à solução resultante de complexação de Ce em um béquer de 2 L para a reação de poliesterificação ou polimerização de Ce. A solução ficou sob agitação lenta e aquecimento de 50°C por 12 horas, em um agitador magnético com aquecimento, modelo C-MAG HS 4 (IKA[®]). A proporção estequiométrica desejada dos reagentes precursores foi estabelecida de acordo com a patente Pechini: 1 mol $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 4 mol de ácido cítrico: 16 mol de etileno glicol.

A RPC resultante foi filtrada a vácuo com utilização de um kitasato e uma bomba de vácuo, modelo VP-340D (Vulkan Lokring) e armazenada em um recipiente de vidro âmbar. Posteriormente, a resina polimérica foi padronizada por gravimetria com o objetivo de obter a concentração de íons Ce na solução. Para a padronização, utilizou-se 3 cadinhos de platina, onde foram medidas as suas massas e em seguida foram adicionadas alíquotas da resina em cada cadinho. Os cadinhos foram levados ao forno e as resinas calcinadas a 800°C com taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹ e tempo de patamar de 120 min para obtenção do CeO_2 . A partir do CeO_2 formado foi possível calcular a concentração de Ce por grama de solução. Este procedimento foi realizado em duplicata.

4.3.2 Obtenção do pó de CeO_2

A Figura 29 mostra as etapas do processo de síntese das NPC.

Figura 29 – Fluxograma do processo de síntese das NPC.



Fonte: Próprio autor

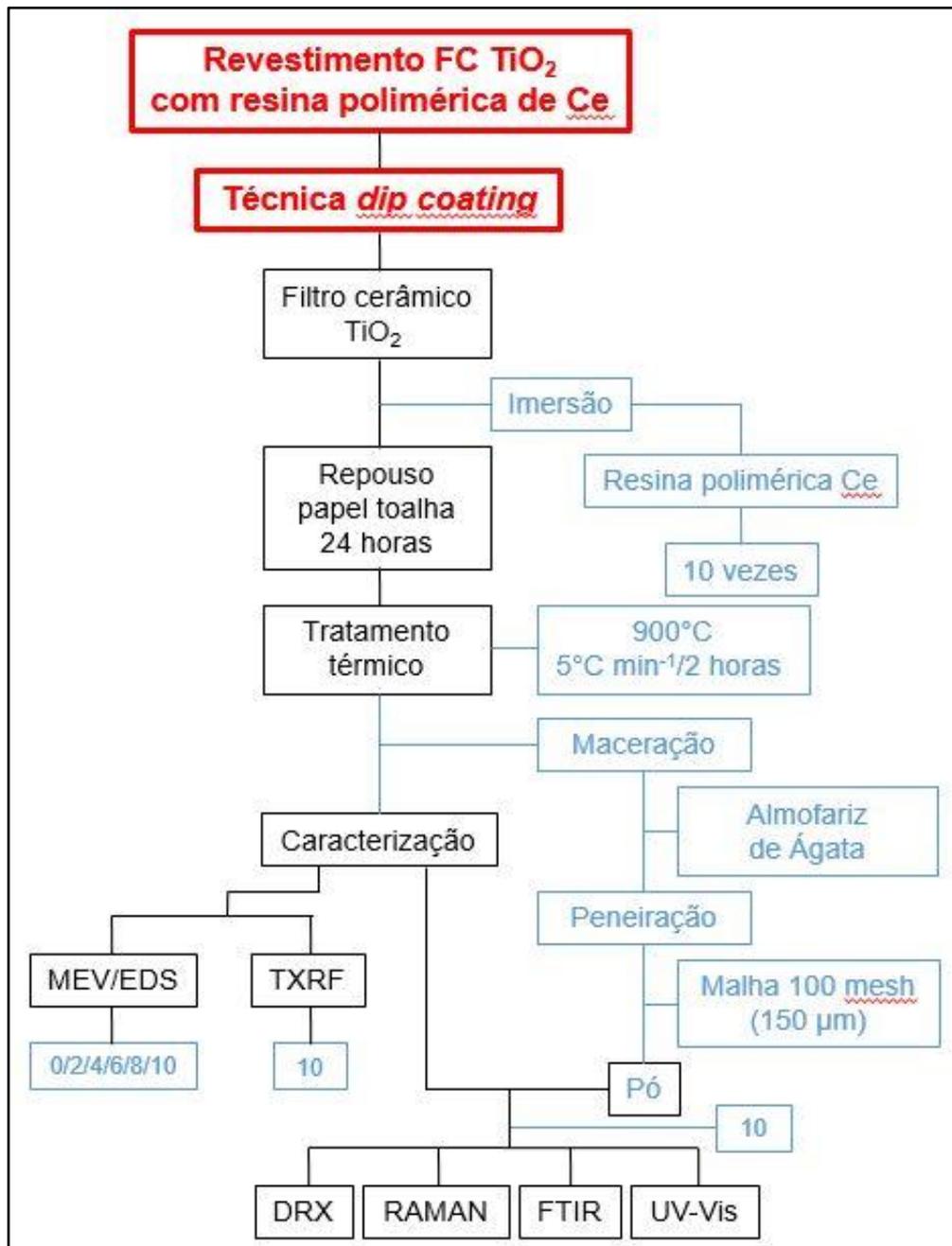
Para obtenção das NPC, 400,00 mL da RP em um béquer de 600 mL foi levado a agitação constante e aquecimento entre 80°C a 110°C aproximadamente por 3 semanas para a evaporação da água em excesso, resultando em uma solução bastante viscosa (pasta) e escura. Posteriormente, a pasta foi aquecida a 300°C com taxa de aquecimento de 5°C min^{-1} e tempo de patamar de 120 min para a eliminação da matéria orgânica e formação de aglomerados de CeO_2 . Em seguida, os aglomerados de CeO_2 foram desagregados em um almofariz de ágata e peneirado em uma peneira de 270 mesh ($53\ \mu\text{m}$). O pó de CeO_2 foi condicionado em frasco de polipropileno, e depois transferido para cadinhos de alumina e submetido a aquecimento de

600°C, 700°C, 800°C e 900°C com taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹ e tempo de patamar de 120 min, respectivamente.

4.4 Revestimento dos filtros cerâmicos de TiO₂ com resina polimérica de Ce

A Figura 30 mostra as etapas do processo de revestimento dos FCT com RPC.

Figura 30 – Fluxograma do processo de revestimento dos FCT com RPC.



Fonte: Próprio autor

O processo de revestimento dos FCT com Ce foi realizado pela técnica de *dip coating*. A deposição de Ce ocorreu pela imersão do FCT na solução precursora de Ce, permanecendo submerso por 10 segundos. Em seguida, as amostras foram deixadas em repouso no papel toalha por 24 horas para a retirada do excesso da solução precursora para evitar a obstrução dos poros.

Posteriormente, foram aquecidos à 900°C com taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹ e tempo de patamar de 120 min. Esse processo de imersão e queima do material se repetiu até a décima imersão, para garantir a formação do filme de CeO₂ na superfície do FCT.

4.5 Técnicas de caracterização

4.5.1 Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

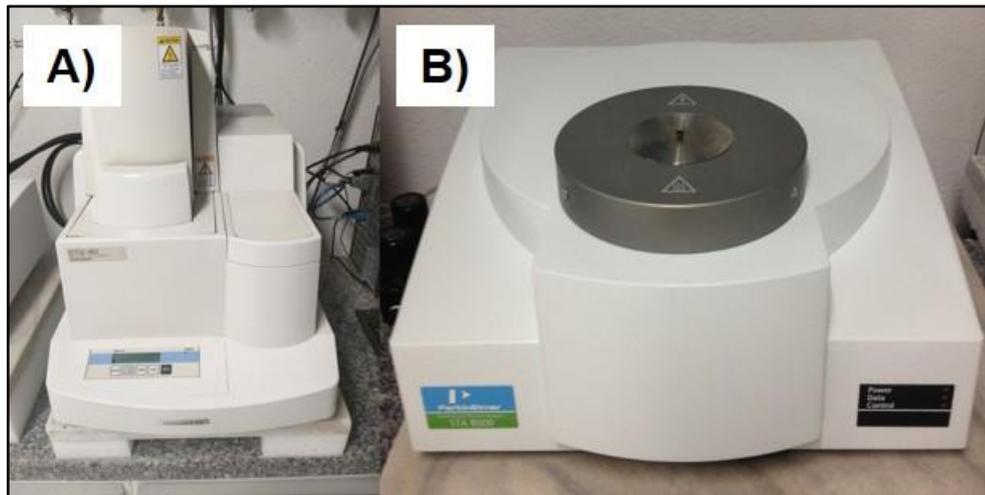
A termogravimetria (TG) é uma técnica termoanalítica que permite acompanhar a variação da massa de um composto ou amostra, resultante de possíveis transformações físicas ou químicas (sublimação, evaporação, desidratação, adsorção, decomposição, oxidação), em função do tempo ou da programação de temperatura. A TG é muito importante, pois permite tirar informações como, estabilidade térmica do composto, composição e estabilidade das substâncias intermediárias e a composição de resíduos, além de permitir a avaliação e identificação de etapas de decomposição térmicas (IONASHIRO, 2004).

A DTA, também uma análise termoanalítica, permite determinar continuamente a diferença entre as temperaturas do composto e de um material de referência termicamente inerte, à medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados em um forno. A DTA permite identificar eventos térmicos associados à variação de temperatura (ΔT) do composto, como efeitos endotérmicos (transições de fase, desidratações e algumas reações de decomposição) e efeitos exotérmicos (cristalizações, oxidações e algumas reações de decomposição) provocados por fenômenos físicos ou químicos (IONASHIRO, 2004).

A fim de investigar e acompanhar o comportamento de decomposição da matéria orgânica e da estabilidade térmica do CeO₂, foram realizadas a TG/DTA do pó de CeO₂ descrito no **item 4.3.2**, no qual foi feito uma pré-calcinação da RP à 300°C com taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹ e tempo de patamar de 120 min, e em seguida peneirado em uma peneira de 270 mesh (53 μ m) e do pó de TiO₂ comercial. Para as análises térmicas, foi utilizado um analisador térmico simultâneo, modelo DTG 60 da Shimadzu (Figura 31.A), sendo a alumina (α -Al₂O₃) empregada como amostra de referência inerte, e o ensaio do material foi submetido a um aquecimento de 35°C a 980°C à uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ e um fluxo de ar

sintético de $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; e um analisador térmico simultâneo, modelo STA 8000 da PerkinElmer (Figura 31.B), onde o TiO_2 foi submetido a um aquecimento de 35°C a 1450°C à uma taxa de aquecimento de 5°C min^{-1} e um fluxo de gás nitrogênio de $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

Figura 31 – Analisadores térmicos simultâneos, modelo DTG 60 (Shimadzu) e modelo STA 8000 (PerkinElmer).



a) analisador térmico simultâneo da Shimadzu e b) analisador térmico simultâneo da PerkinElmer.
Fonte: Próprio autor

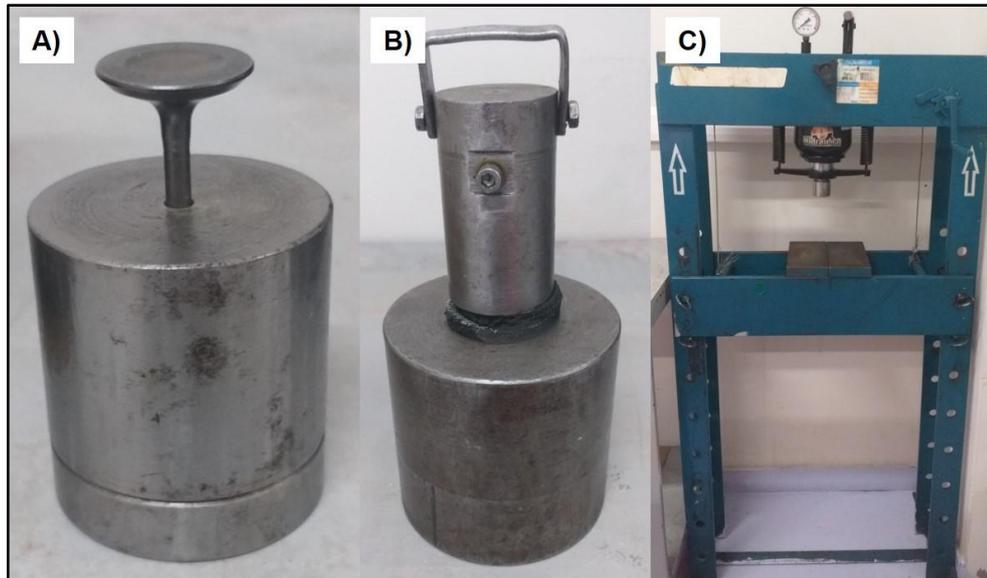
4.5.2 Dilatometria (DIL)

A análise termodilatométrica ou dilatométrica é uma técnica que permite acompanhar a expansão e contração de uma amostra sob sua própria massa, além de avaliar as mudanças dimensionais em função da temperatura enquanto a amostra está sendo aquecida a uma taxa de aquecimento linear, mudanças que podem envolver estrutura cristalina, vibrações de treliça e estados físico ou químico (WENDLANDT, 1988).

A fim de avaliar a retração linear ($\Delta L/L_0$) do corpo de prova quando submetido a um programa controlado de aquecimento e determinar a temperatura de sinterização do TiO_2 , foi realizado a DIL do pó de TiO_2 comercial, mas antes, a amostra passou por um processo de compactação em dois estágios. No primeiro estágio o pó foi prensado uniaxialmente em um molde na forma de cilindro de 3,8 mm de diâmetro por 7,0 mm de altura (Figura 32.A). No segundo estágio o cilindro foi colocado em dedeira de látex sob vácuo, em seguida foi prensado isostaticamente a 200 MPa por 45 segundos utilizando um cilindro de aço preenchido com fluido incompressível (etanol) em uma prensa hidráulica (Figura 32.B e C).

Para a análise, foi utilizado um dilatômetro, modelo DIL 402C da Netzch (Figura 33), na qual o cilindro compactado foi submetido a aquecimento de 1500°C à uma taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹.

Figura 32 – Sistema de compactação do pó de TiO₂.



a) molde cilíndrico, b) sistema isoestático e c) prensa hidráulica
Fonte: Próprio autor

Figura 33 – Dilatômetro, modelo DIL 402C (Netzch).



Fonte: Próprio autor

4.5.3 Difractometria de raios X (DRX)

Quando um feixe de raios X é lançado sobre um monocristal, o vetor elétrico da radiação interage com os elétrons da matéria e pequena parte do feixe incidente que emerge do cristal com o mesmo comprimento de onda, porém numa direção diferente ocorrem interferências construtivas, é conhecido por difração de raios X (DRX). Entretanto, para que ocorra a difração, a lei de Bragg (equação 24) necessariamente precisa ser satisfeita e esse fenômeno é acentuado pelo arranjo ordenado e periódico dos átomos na estrutura cristalina (RÓZ et al., 2015).

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (24)$$

em que,

d é a distância interplanar;

λ (nm) é o comprimento de onda do feixe de raios X incidente;

θ é o ângulo de difração;

n é um número inteiro ou ordem de reflexão.

A fim de identificar a evolução das fases e estruturas cristalinas de CeO₂ e TiO₂, foi realizado o DRX do pó de CeO₂ do **item 4.3.2**, em seguida, os aglomerados de CeO₂ foram desagregados e peneirados em uma peneira de 270 mesh (53 μ m) e depois cada amostra foi submetida a aquecimento de 600°C, 700°C, 800°C e 900°C com taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹ e tempo de patamar de 120 min, respectivamente; do pó de TiO₂ comercial; do pó de TiO₂ descrito no **item 4.2.2**, onde o FC obtido foi macerado e peneirado em uma peneira de 100 mesh (150 μ m); e do pó do FCT revestido de CeO₂ do **item 4.4**, sendo o FC submetido a aquecimento de 900°C com taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹ e tempo de patamar de 120 min e depois macerado e peneirado em uma peneira de 100 mesh (150 μ m). Para as análises, foi utilizado um difratômetro, modelo DMax/2500PC da Rigaku (Figura 34), com tubo de cobre (Cu-K α , $\lambda=1,5406$ Å) a 40kV e 60 mA. Os espectros de difração foram obtidos na faixa de 2θ entre 20° e 80°, modo contínuo a 0,02° 0,12s⁻¹. Os difratogramas com as fases presentes das amostras foram posteriormente identificadas, analisadas e comparadas de acordo com os padrões reportados nas fichas cristalográficas do banco de dados da JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Figura 34 – Difratorômetro, modelo DMax/2500PC (Rigaku).

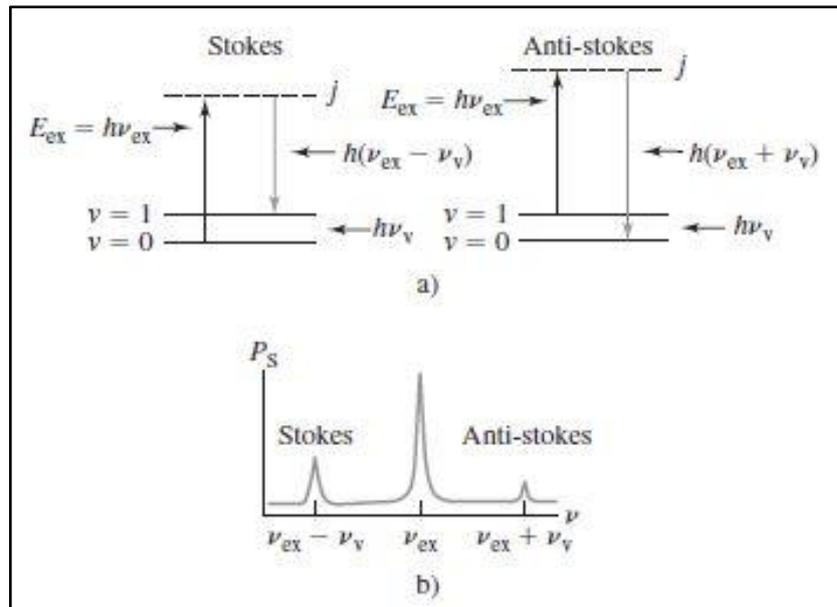


Fonte: Próprio autor

4.5.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica em que a amostra é irradiada por uma poderosa fonte de laser monocromática (infravermelho ou visível) de energia $h\nu_{ex}$, e é fundamentada no princípio de espalhamento inelástico (Stokes ou anti-Stokes) da radiação (Figura 35). A excitação da amostra afeta um estado virtual J (intermediário) de nível de energia bem inferior de uma excitação de uma banda de absorção, posteriormente o fóton de energia absorvido é reemitido e a radiação espalhada é detectada e convertida em um sinal no espectro Raman. O espalhamento Stokes ocorre quando a radiação difusa é possui menor frequência do que a radiação excitante, todavia, no espalhamento anti-Stokes, a radiação difusa possui uma frequência maior em relação a radiação excitante. Por último, quando ocorre um espalhamento elástico, isto é, a radiação difusa possui a mesma frequência que a radiação excitante, chama-se de espalhamento Rayleigh. As radiações difusas ou de espalhamentos são responsáveis por determinados modos vibracionais relacionados às mudanças de polarizabilidade (momento de dipolo induzido) das moléculas (SKOOG et al., 2008; BARCELOS JUNIOR, 2017).

Figura 35 – Origem dos espectros Raman.



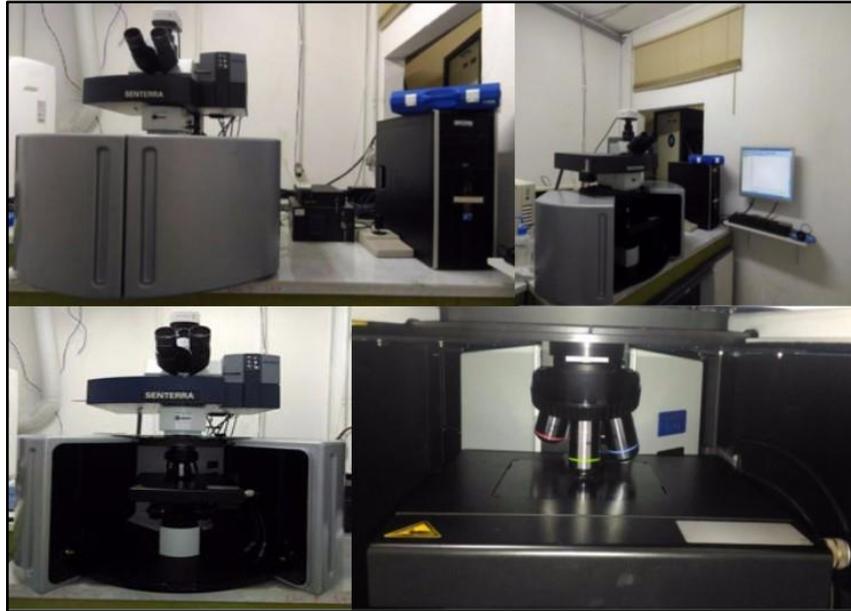
a) a radiação incidente causa excitação até um nível virtual j e uma subsequente reemissão de um fóton de energia baixo (esquerda) ou alto (direita) e b) consiste em emissões de baixa frequência denominadas Stokes e emissões de frequência mais alta chamada anti-Stokes.

ν_{ex} = frequência de excitação; ν_v = frequência de vibração

Fonte: Skoog et al (2008)

A fim de avaliar, identificar e determinar os modos normais de vibração do CeO_2 e TiO_2 , geralmente encontrados na região entre 100 cm^{-1} e 600 cm^{-1} , foi realizada a espectroscopia Raman do pó de CeO_2 do **item 4.3.2**. Os aglomerados de CeO_2 foram desagregados e peneirados em uma peneira de 270 mesh ($53 \mu\text{m}$), em seguida o pó foi colocado em cadinho de alumina e submetido a aquecimento de 600°C , 700°C , 800°C e 900°C com taxa de aquecimento de 5°C min^{-1} e tempo de patamar de 120 min, respectivamente; e do pó do FCT revestido de CeO_2 do **item 4.4**, onde o FC foi submetido a aquecimento de 900°C com taxa de aquecimento de 5°C min^{-1} e tempo de patamar de 120 min e depois o FC foi macerado e peneirado em uma peneira de 100 mesh ($150 \mu\text{m}$). As análises foram realizadas em um espectrômetro Raman, modelo Senterra da Bruker, acoplado a um microscópio óptico (Figura 36) e equipado com um laser He-Ne ($\lambda=633 \text{ nm}$) em uma potência de 5,00 mW, detector de CCD (Charge-Coupled Device), submetido a uma resolução de $3\text{-}5 \text{ cm}^{-1}$ em uma região espectral de 40 cm^{-1} a 3530 cm^{-1} , objetiva de 100x e abertura da lente de $50 \times 1000 \mu\text{m}$. Foram selecionados, aleatoriamente, 5 pontos nas amostras e para obtenção dos espectros calculou-se a média desses pontos.

Figura 36 – Espectrômetro Raman, modelo Senterra (Bruker) acoplado ao microscópio óptico.



Fonte: Barcelos Junior (2017)

4.5.5 Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

A espectroscopia na região do UV-Vis é uma técnica que envolve transições eletrônicas entre níveis de energia, baseada na medição da transmitância ou absorbância da radiação em substâncias. Quando ocorre uma absorção de energia, um elétron é excitado e transferido para um orbital vazio de maior energia (PAIVA et al., 2013).

A fim de avaliar e compreender as bandas eletrônicas do CeO_2 e TiO_2 , foi realizado o UV-Vis do pó de TiO_2 do **item 4.2.2**, onde o FCT obtido foi macerado e peneirado em uma peneira de 100 mesh (150 μm), UV-Vis do pó de TiO_2 comercial e do pó de CeO_2 do **item 4.3.2**, sendo que os aglomerados de CeO_2 foram desagregados e peneirados em uma peneira de 270 mesh (53 μm), em seguida o pó foi colocado em cadinho de alumina e submetido a aquecimento de 900°C com taxa de aquecimento de 5°C min^{-1} e tempo de patamar de 120 min. As análises foram realizadas em um espectrofotômetro, modelo UV-2600 da Shimadzu (Figura 37) no modo refletância difusa, submetido a uma velocidade de varredura média em uma região espectral de 185 nm a 1400 nm para obtenção dos espectros.

Figura 37 – Espectrofotômetro, modelo UV-2600 (Shimadzu).



Fonte: Próprio autor

Para a determinação da energia do band gap (E_{gap}) das amostras, foi considerado os resultados experimentais da espectroscopia de refletância difusa dos espectros de UV-Vis, utilizando as teorias de Kubelka-Munk (K-M) e modelos matemáticos de Wood-Tauc (W-T) (SANGIORGI et al., 2017).

A teoria de K-M baseia-se na transformação das medidas de refletância difusa em modo de absorbância, para estimar os valores de E_{gap} com boa precisão dentro dos limites das hipóteses (amostra infinitamente espessa, a espessura e o porta-amostras). Neste caso, a Equação 25 de K-M para qualquer comprimento de onda figura-se como (KUBELKA e MUNK, 1931; MALAGUTTI et al., 2009; SANGIORGI et al., 2017):

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{\alpha}{s} \quad (25)$$

no qual,

$F(R)$ é a função Kubelka-Munk

R é a refletância difusa

α é o coeficiente de absorbância aparente

s é o coeficiente de dispersão aparente

A E_{gap} de óxidos semi-condutores está relacionada com a transição eletrônica entre a banda de valência e a banda de condução e pode ser calculada pela Equação 26 de W-T (WOOD e TAUC, 1972; ORTEGA et al., 2019):

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_{gap})^n \quad (26)$$

onde,

α é coeficiente de absorção,

h ($6,6262 \times 10^{-34}$ J s) é constante de Planck,

A é constante de absorção,

ν (s^{-1}) é frequência,

E_{gap} (eV) é energia de band gap,

n é uma variável que depende do tipo de transições eletrônicas possíveis e pode assumir valores de 2 para uma transição permitida indireta, 3 para uma proibida indireta, 1/2 para uma permitida direta e 3/2 para uma proibida direta.

Relacionando à função de K-M e W-T, temos a seguinte Equação 27 (SILVA et al., 2016):

$$[F(R)h\nu]^{1/n} = A(h\nu - E_{gap}) \quad (27)$$

O parâmetro E_{gap} foi estimado a partir do ponto de intersecção do ajuste linear da seção plana da curva (tangente ao ponto de inflexão) com o eixo das abscissas ($h\nu$), em que $[F(R)h\nu]^{1/n}$ é igual a zero, conforme a representação gráfica de $[F(R)h\nu]^{1/n}$ versus $h\nu$.

4.5.6 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica em que a amostra é irradiada por uma fonte de luz infravermelha e absorve energia suficientemente capaz de mudar seu momento de dipolo elétrico (μ) permanente. A mudança do μ está relacionada com as frequências vibracionais de estiramento e dobramento das ligações moleculares ou covalentes de estruturas cristalinas. As moléculas e as estruturas cristalinas são capazes de absorver as frequências de radiação no infravermelho que equivalem às suas frequências vibracionais naturais, aumentando a amplitude dos movimentos vibracionais das ligações, que possibilita a realização de análises na região de impressão digital das moléculas orgânicas e na região abaixo de 400

cm^{-1} , região que é possível identificar as frequências de vibrações de compostos inorgânicos, principalmente os óxidos metálicos (PAIVA et al., 2013; BARCELOS JUNIOR, 2017).

A fim de avaliar e identificar as unidades estruturais com base nas frequências vibracionais do CeO_2 e TiO_2 , foi realizado o FTIR-ATR (Fourier Transform-Infrared Attenuated Total Reflection) do pó de TiO_2 descrito no **item 4.2.2**, no qual o FC obtido foi macerado e peneirado em uma peneira de 100 mesh ($150 \mu\text{m}$); do pó de CeO_2 do **item 4.3.2**, no qual os aglomerados de CeO_2 foram desagregados e peneirados em uma peneira de 270 mesh ($53 \mu\text{m}$), em seguida o pó foi acomodado em cadinho de alumina e submetido a aquecimento de 900°C com taxa de aquecimento de 5°C min^{-1} e tempo de patamar de 120 min; e do pó do FCT revestido de CeO_2 do **item 4.4**, e o FC foi submetido a aquecimento de 900°C com taxa de aquecimento de 5°C min^{-1} e tempo de patamar de 120 min e posteriormente, foi macerado e peneirado em uma peneira de 100 mesh ($150 \mu\text{m}$). As análises foram realizadas em um espectrômetro de radiação reflexão total atenuada (ATR) na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), modelo Vertex-70 da Bruker (Figura 38), submetido a uma resolução de 2 cm^{-1} e 64 varreduras em uma região espectral de 30 cm^{-1} a 4500 cm^{-1} .

Figura 38 – Espectrômetro na região do infravermelho com transformada de Fourier, modelo Vertex-70 (Bruker).



Fonte: Próprio autor

4.5.7 Espectrometria de Fluorescência de raios-X por reflexão total (TXRF)

A espectrometria de fluorescência de raios-X é uma técnica instrumental de análise não destrutiva, quali-quantitativa e multi-elementar, na qual a amostra é irradiada por um feixe de raios-X que provoca a emissão fluorescente, possibilitando a sua quantificação. A TXRF é uma variante da técnica de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDXRF) que é constituída de um feixe de radiação incidente em baixos ângulos sobre a amostra para obter reflexão total dos raios-X, permitindo que a amostra emita fluorescência que é detectado e registrado num espectro XRF (SANTOS, 2016; GAMA, 2018).

A fim de identificar e quantificar os compostos CeO_2 e TiO_2 , foi realizado o TXRF do pó de FCT revestido de CeO_2 do **item 4.4**, onde o FC foi submetido ao forno para aquecimento à 900°C com taxa de aquecimento de 5°C min^{-1} e tempo de patamar de 120 min e depois macerado e peneirado em uma peneira de 100 mesh ($150\ \mu\text{m}$). A análise foi realizada em um espectrômetro de TXRF, modelo XRF-1800 da Shimadzu (Figura 39).

Figura 39 – Espectrômetro de fluorescência de raios-X por reflexão total, modelo XRF-1800 (Shimadzu).



Fonte: Próprio autor

4.5.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica em que a amostra é irradiada por uma fonte de feixes colimados de elétrons de alta energia ($\sim\text{KeV}$) em sua superfície sob vácuo,

e essa interação elétrons/amostra fornece informações bastante peculiares da amostra, como à morfologia, topografia estrutural e composição química (RÓZ et al., 2015).

A fim de avaliar e caracterizar a estrutura morfológica da superfície dos FCT revestidos com CeO_2 , foi realizado MEV dos FC descrito no **item 4.4**. Os filtros passam por um processo de deposição por dez vezes e calcinados até 900°C para a formação dos filmes de CeO_2 na superfície. Para as análises, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, modelo VEGA3 da TESCAN (Figura 40) com incidência de elétrons retro-espalhados, acoplada a um detector de espectroscopia de energia dispersiva, do inglês – Spectroscopy Energy Dispersive (EDS), modelo 410-M da Bruker. As micrografias obtidas foram comparadas a partir das camadas ou deposições de número 2, 4, 6, 8 e 10; e um espectro de EDS para informar a composição química semi-quantitativa do FC para a deposição de número 10.

Figura 40 – Microscópio eletrônico de varredura, modelo VEGA3 (TESCAN) acoplado a um detector de EDS, modelo 410-M (Bruker).



Fonte: Próprio autor

4.6 Teste catalítico

Para a realização dos testes catalíticos, os FCT revestido de CeO_2 foram submetidos a um sistema de medição de gases emitidos pela combustão do combustível nos motores do ciclo Otto, capaz de relacionar e quantificar a eficiência do processo de catálise heterogênea.

Portanto, nessa pesquisa foi utilizado um analisador de gases, modelo PC-MULTIGÁS da NAPRO (Figura 41), compacto de última geração. O equipamento é baseado no método de medição da concentração dos gases de exaustão na absorção de radiação na região do infravermelho não dispersivo (NDIR – Non-dispersive infrared), que relaciona o grau de absorção NDIR da molécula em um comprimento de onda específico à concentração desse componente na amostra gasosa coletada. Assim, permite-se medir os valores exatos dos níveis percentuais dos gases na amostra.

Figura 41 – Analisador de gases, modelo PC-MULTIGÁS (NAPRO).



Fonte: Próprio autor

O analisador de gases apresenta um filtro pequeno, visto na Figura 41, para prolongar a vida útil do equipamento, tendo a função de realizar a segunda filtragem dos gases e evitar a entrada de partículas sólidas no dispositivo, além de outros interferentes. A sonda de captação de gases (Figura 42), responsável pela coleta das amostras para análise no equipamento, apresenta um outro filtro como segurança para a realização da primeira filtragem dos gases. Essa sonda é composta de uma ponteira e revestida de malha metálica sendo acoplada numa manopla que é direcionada no escapamento do automóvel.

Figura 42 – Sonda de gases do analisador.



Fonte: Próprio autor

Para medir a rotação do motor, o equipamento utiliza-se um sistema indutivo (sensor) que é acoplado diretamente em um cabo de tensão das velas do veículo, permitindo relacionar de forma indireta a rotação por minuto (RPM) do motor (Figura 43).

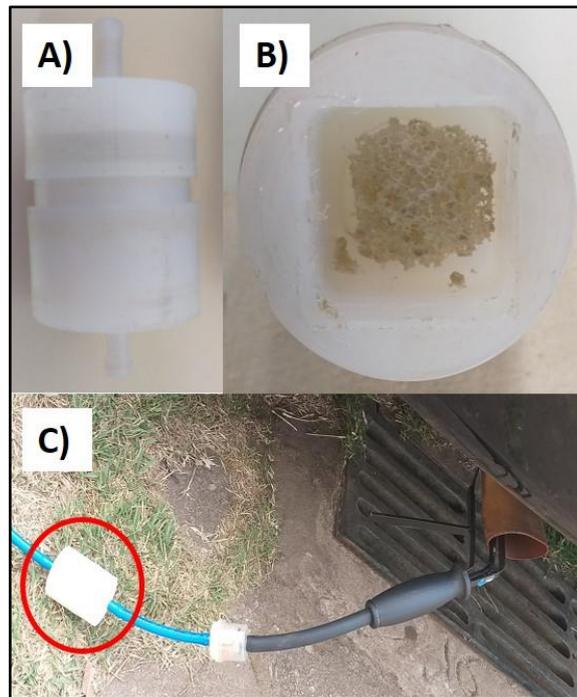
Figura 43 – Sensor de rotação do motor.



Fonte: Próprio autor

Para introdução dos FC no sistema de captação de gases do analisador foi necessário a fabricação de um filtro específico de teflon (Figura 44) para a realização das análises.

Figura 44 – Sistema para catálise dos gases CO e CO₂.



a) filtro de teflon, b) filtro com cerâmica e c) sonda de captação de gases com filtro de trabalho no escapamento do veículo.

Fonte: Próprio autor

Para os testes de catálise foi utilizado o FCT revestido de CeO₂ por 10 camadas e no analisador de gases foi utilizado a medição instantâneo que permite ler e obter valores instantâneos de rpm, temperatura, dos gases de escape, relação ar-combustível e lambda (Figura 45). O procedimento de análise foi realizado com o veículo em marcha lenta a 1000 rpm aproximadamente, sem e com o FCT revestido de CeO₂.

Figura 45 – Calibração e variáveis na leitura da medição instantânea do analisador de gases.

PC-Multigás - Medição Instantânea				PC-Multigás - Medição Instantânea			
A) Teste de Vedação em Andamento !				B) Preparação do Ponto Zero !			
Rotação do Motor RPM RPM/1 0	Temperatura do Motor °C 0	Estado <input type="checkbox"/> Zero solicitado <input checked="" type="checkbox"/> Sensor de O2 <input type="checkbox"/> Sensor de NOx		Rotação do Motor RPM RPM/1 0	Temperatura do Motor °C N/D	Estado <input type="checkbox"/> Zero solicitado <input checked="" type="checkbox"/> Sensor de O2 <input type="checkbox"/> Sensor de NOx	
Combustível Selecionado <input checked="" type="radio"/> Gasolina <input type="radio"/> Alcool <input type="radio"/> Flex <input type="radio"/> Gás Natural	Sensor de Temperatura <input type="radio"/> Habilitado <input checked="" type="radio"/> Desabilitado	Oxid. de Nitrogênio (ppm vol) NOx 0		Combustível Selecionado <input checked="" type="radio"/> Gasolina <input type="radio"/> Alcool <input type="radio"/> Flex <input type="radio"/> Gás Natural	Sensor de Temperatura <input type="radio"/> Habilitado <input checked="" type="radio"/> Desabilitado	Oxid. de Nitrogênio (ppm vol) NOx N/D	
Monóxido de Carbono (%vol) CO 0,00	Dióxido de Carbono (%vol) CO2 0,0	Hidrocarbonetos (ppm vol) HC <input checked="" type="radio"/> Hex <input type="radio"/> Prop 0	Hidrocarbonetos Corrigido (ppm vol) HCc 0	Monóxido de Carbono (%vol) CO 0,00	Dióxido de Carbono (%vol) CO2 0,0	Hidrocarbonetos (ppm vol) HC <input checked="" type="radio"/> Hex <input type="radio"/> Prop 0	Hidrocarbonetos Corrigido (ppm vol) HCc 0
Oxigênio (%vol) O2 0,0	CO corrigido (%vol) COc 0,00	Fator de Correção F diluição 0,00	Relação Ar Combustível A.F.R. 0,00	Oxigênio (%vol) O2 0,0	CO corrigido (%vol) COc 0,00	Fator de Correção F diluição 0,00	Relação Ar Combustível A.F.R. 0,00
Diluição (%vol) Dil 0,00	Lambda λ 0,000			Diluição (%vol) Dil 0,00	Lambda λ 0,000		
Número de Série 83015	Versão Software 5.129	Versão do Hardware 5.4	Valor P.E.F. 0,490	Número de Série 83015	Versão Software 5.129	Versão do Hardware 5.4	Valor P.E.F. 0,490
Imprimir	Einalizar	Zero		Imprimir	Einalizar	Zero	
PC-Multigás - Medição Instantânea							
C) MEDIÇÃO							
Rotação do Motor RPM RPM/4 1137	Temperatura do Motor °C N/D	Estado <input checked="" type="checkbox"/> Zero solicitado <input checked="" type="checkbox"/> Sensor de O2 <input type="checkbox"/> Sensor de NOx		Rotação do Motor RPM RPM/4 1137	Temperatura do Motor °C N/D	Estado <input checked="" type="checkbox"/> Zero solicitado <input checked="" type="checkbox"/> Sensor de O2 <input type="checkbox"/> Sensor de NOx	
Combustível Selecionado <input checked="" type="radio"/> Gasolina <input type="radio"/> Alcool <input type="radio"/> Flex <input type="radio"/> Gás Natural	Sensor de Temperatura <input type="radio"/> Habilitado <input checked="" type="radio"/> Desabilitado	Oxid. de Nitrogênio (ppm vol) NOx N/D		Combustível Selecionado <input checked="" type="radio"/> Gasolina <input type="radio"/> Alcool <input type="radio"/> Flex <input type="radio"/> Gás Natural	Sensor de Temperatura <input type="radio"/> Habilitado <input checked="" type="radio"/> Desabilitado	Oxid. de Nitrogênio (ppm vol) NOx N/D	
Monóxido de Carbono (%vol) CO 0,47	Dióxido de Carbono (%vol) CO2 10,3	Hidrocarbonetos (ppm vol) HC <input checked="" type="radio"/> Hex <input type="radio"/> Prop 91	Hidrocarbonetos Corrigido (ppm vol) HCc 128	Monóxido de Carbono (%vol) CO 0,47	Dióxido de Carbono (%vol) CO2 10,3	Hidrocarbonetos (ppm vol) HC <input checked="" type="radio"/> Hex <input type="radio"/> Prop 91	Hidrocarbonetos Corrigido (ppm vol) HCc 128
Oxigênio (%vol) O2 20,8	CO corrigido (%vol) COc 0,66	Fator de Correção F diluição 1,40	Relação Ar Combustível A.F.R. 27,56	Oxigênio (%vol) O2 20,8	CO corrigido (%vol) COc 0,66	Fator de Correção F diluição 1,40	Relação Ar Combustível A.F.R. 27,56
Diluição (%vol) Dil 10,74	Lambda λ 2,000			Diluição (%vol) Dil 10,74	Lambda λ 2,000		
Número de Série 83015	Versão Software 5.129	Versão do Hardware 5.4	Valor P.E.F. 0,490	Número de Série 83015	Versão Software 5.129	Versão do Hardware 5.4	Valor P.E.F. 0,490
Imprimir	Einalizar	Zero		Imprimir	Einalizar	Zero	

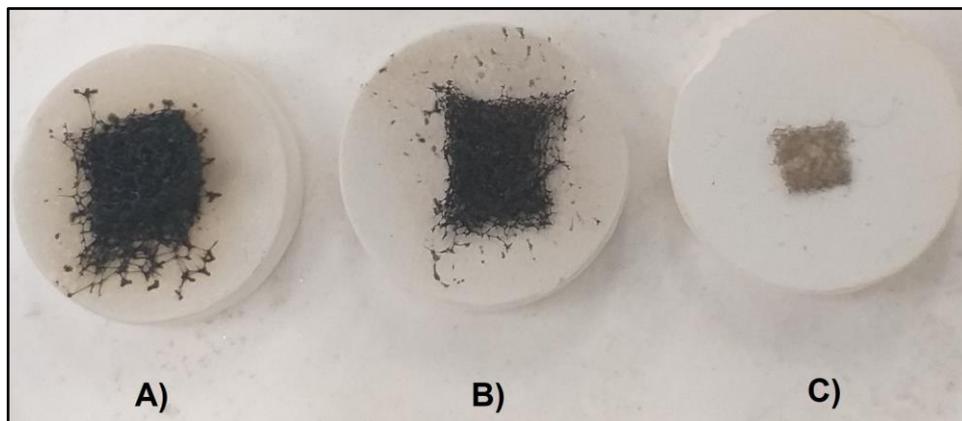
a) teste de vedação, b) preparação do ponto zero e c) medição instantânea dos gases emitidos pelo escapamento do veículo.

Fonte: Próprio autor

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para obter uma cerâmica porosa de TiO_2 com nanopartículas de CeO_2 (NPC) suportada na superfície na forma de filme finos, para aplicação catalítica em sistema redox de gases, uma espuma filtrante de PU 30/PPI foi submetida à análise gravimétrica, conforme a Figura 46, para obtenção da réplica. Observou-se que todas as amostras apresentaram resíduos após a queima, entretanto, o corpo de prova tratado a 500°C apresentou menor quantidade de resíduos, como pode ser observado na Tabela 5.

Figura 46 – Análise gravimétrica da EF de PU.



a) temperatura de $400^\circ\text{C}/1\text{h}$, b) temperatura de $450^\circ\text{C}/1\text{h}$ e c) temperatura de $500^\circ\text{C}/1\text{h}$.

Fonte: Próprio autor

Tabela 5 – Relação da temperatura e quantidade de resíduos proveniente da queima das espumas de PU por análise gravimétrica.

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Massa suporte (g)	Massa espuma (g)	Massa suporte+resíduos (g)	Massa resíduos (g)
400	4,9720	0,0634	4,9852	0,0132
450	4,5646	0,0608	4,5690	0,0044
500	4,0654	0,0643	4,0656	0,0002

Fonte: Próprio autor

Quantitativamente, a fração de resíduo deixado é praticamente desprezível, portanto, a temperatura de 500°C foi escolhida para a decomposição das espumas para a realização dos ensaios de síntese dos FC.

Em testes preliminares, réplicas das matrizes de espumas tratadas termicamente a 500°C se colapsavam, a partir das espumas de 10 e 20/PPI, dificultando a obtenção de FC intactas. Por ser um material orgânico, a adesão da espuma à SC tornava-se insuficiente, mesmo após várias imersões. Todavia, para aumentar a aderência da SC no corpo da espuma, foi necessário pré-tratar o material quimicamente em solução de HNO₃ 1,5 mol L⁻¹ por 12 horas.

Alguns estudos que utilizam o MEP para obtenção de CP, realizam o pré-tratamento das espumas com solução ácida ou básica. Em seu estudo, Wang e colaboradores (2019) pré-trataram as esponjas de PU em solução de NaOH 10% a 60°C por 15 min e em solução de carboximetilcelulose (CMC) 1,5% por 12 horas para aumentar a porosidade e rugosidade das esponjas para obter CP de Ce. Enquanto Yue e colaboradores (2014) realizaram o pré-tratamento das espumas de PU em solução de HNO₃ 10% por 10 horas e posteriormente esfregaram suavemente com areia (0,5-1 mm) para melhorar a hidrofiliabilidade e tornar áspera a superfície das esponjas na produção de CP de Si₃N₄, além de um estudo sistemático da viscosidade da SC para evitar o colapso das CP durante a sinterização e uma baixa resistência mecânica; os autores obtiveram uma pasta cerâmica com uma viscosidade dinâmica apropriada de 2400 mPa s e o material cerâmico apresentou resistência à compressão de 2,2 MPa.

A metodologia de pré-tratamento adotada para o presente estudo se mostrou bastante satisfatória, pois aumentou consideravelmente a aderência da SC nas espumas.

5.1 Filtros cerâmicos de TiO₂

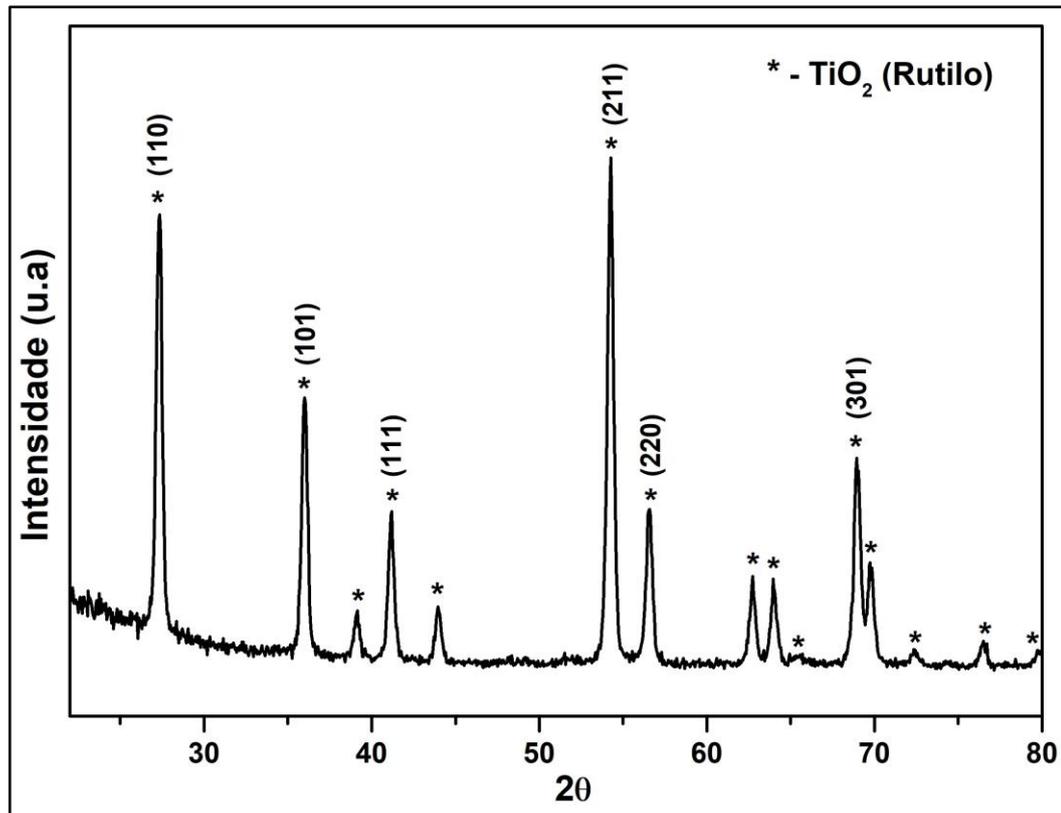
5.1.1 Caracterização do pó de TiO₂ comercial

Após a obtenção da viscosidade da SC, o pó de TiO₂ comercial foi caracterizado para a produção dos FC.

5.1.1.1 Difractometria de raios X

O pó foi avaliado por DRX para identificar as fases presentes, ilustrado na Figura 47.

Figura 47 – Difratoograma de raios-X obtido para o pó de TiO_2 comercial.



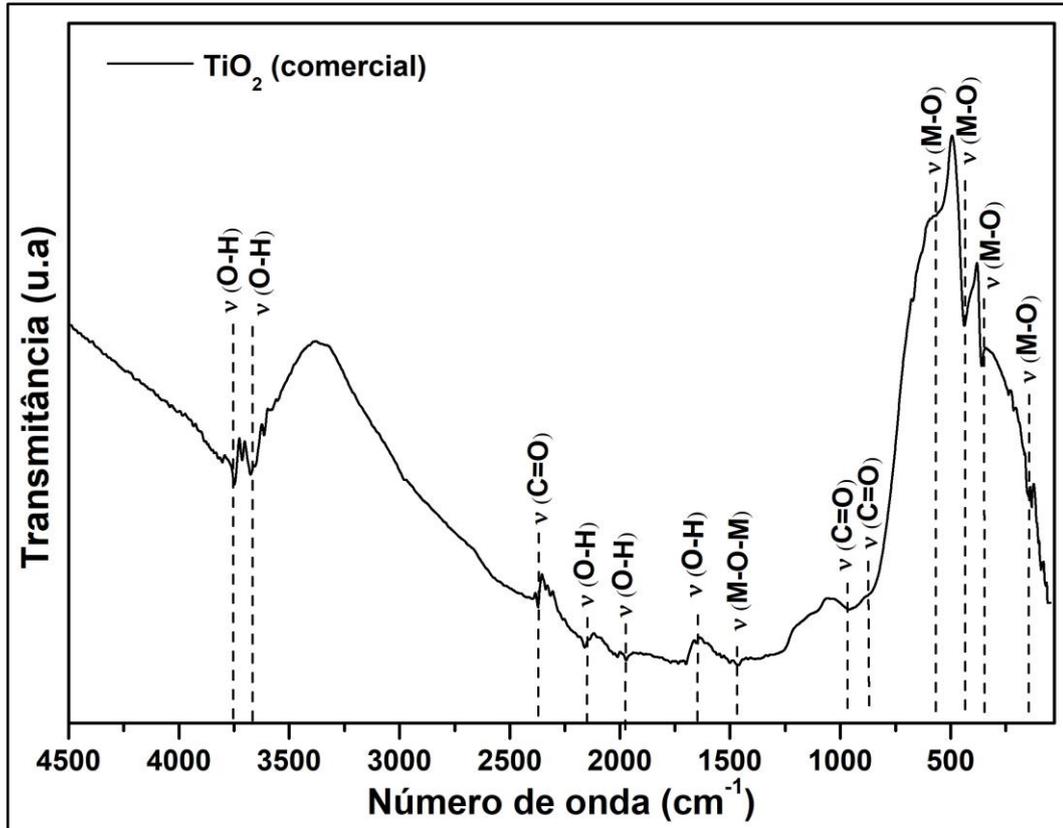
Fonte: Próprio autor

A partir do padrão de DRX com base nos planos de reflexão (110), (101), (200), (111), (210), (211), (220), (002), (310), (221), (301), (112), (311) e (320), verifica-se picos bem definidos, que apresentam bom alargamento da linha de difração, apontando um pó a verde na fase rutilo com alta cristalinidade e monofásico, de estrutura tetragonal, grupo espacial $P4_2/mnm$. A fase rutilo foi indexada, após análise e correlação, a partir da ficha cristalográfica JCPDS77-441 para a estrutura tetragonal do TiO_2 .

5.1.1.2 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

Para identificar as possíveis unidades estruturais referente ao TiO_2 e contaminantes presentes via adsorção na superfície da amostra, foi realizado FTIR-ATR, apresentado na Figura 48.

Figura 48 – Espectro FTIR-ATR obtido para o pó de TiO₂ comercial.



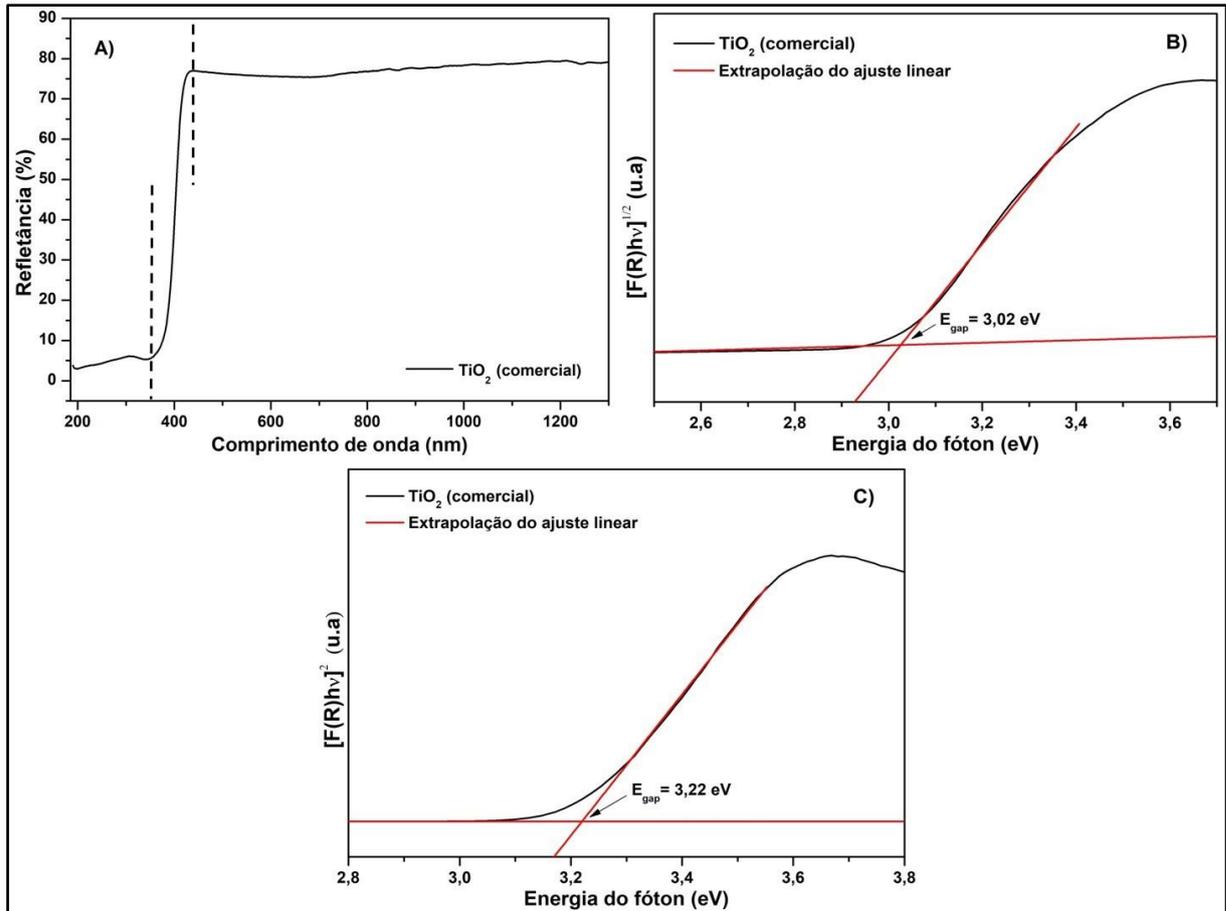
Fonte: Próprio autor

No espectro FTIR-ATR observa-se várias bandas numa faixa entre 150 e 600 cm⁻¹ atribuídas aos estiramentos vibracionais das ligações metal-O e O-metal-O do TiO₂ rutilo, correspondentes a 152 cm⁻¹, 356 cm⁻¹, 442 cm⁻¹ e 575 cm⁻¹, esta é uma região bastante característica para vibração de alongamento das ligações metal-O, além da banda atribuída aos estiramentos vibracionais das ligações Ti-O-Ti em 1476 cm⁻¹. As bandas em torno de 3600 a 3800 cm⁻¹ e 1600 a 2200 cm⁻¹ podem ser atribuídas aos estiramentos vibracionais das ligações O-H dos grupos OH, provenientes das moléculas de H₂O da atmosfera adsorvidas fisicamente na superfície do material. Outras bandas foram detectadas associadas às moléculas de CO₂ presentes no ar, em torno de 850 cm⁻¹ a 1000 cm⁻¹ e 2375 cm⁻¹, relacionados aos estiramentos vibracionais das ligações C=O (MOKKELBOST et al., 2004; BARBOSA, 2007; VALENTIM et al., 2014; ARAUJO et al., 2018; RAJENDER et al., 2018).

5.1.1.3 Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta e Visível

Para investigar a refletância óptica e determinar a E_{gap} do pó de TiO_2 comercial foi realizada a análise de UV-Vis, e os espectros são apresentados na Figura 49.

Figura 49 – Espectros de refletância difusa UV-Vis obtido para o pó de TiO_2 comercial.



a) espectro de refletância difusa, b) espectro de refletância difusa transformado mostrando valor indireto de E_{gap} e c) valor direto de E_{gap} .

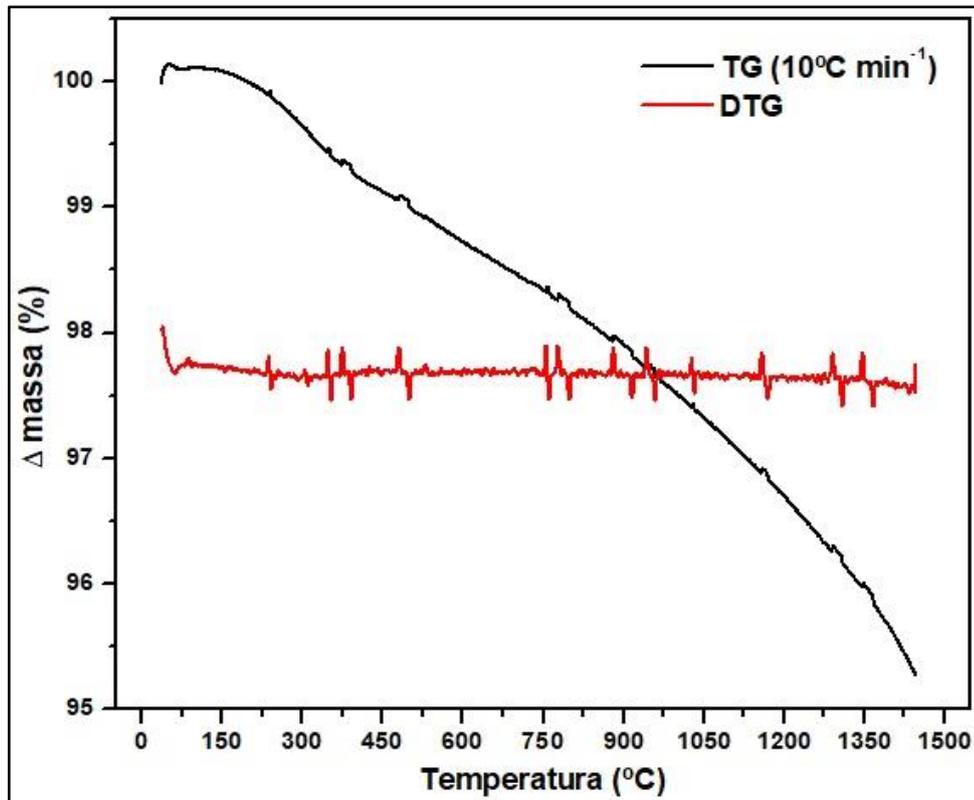
Fonte: Próprio autor

O TiO_2 comercial possui baixa taxa de refletância (Figura 49.A) na região do UV e alta na região do visível, apontando em relação a absorbância, alta taxa na região do UV e baixa taxa na região do visível, além de um comportamento acentuado (região de 350-430 nm), bem-comportado (região >430 nm), típico de um material puro, que corrobora com a análise de DRX da Figura 46 (LIMA, 2013). O gap foi estimado a partir do modelo de K-M, baseado na transformação das medidas de refletância difusa em modo de absorbância à equação para transição permitida indireta (para $n=2$) e para permitida direta ($n=1/2$), extrapolando a porção linear da curva para a absorção igual a zero e interceptando a uma extrapolação horizontal. O

valor da E_{gap} estimado para o pó de TiO_2 comercial apresentado na Figura 49.B e Figura 49.C foi de 3,03 eV (411 nm) para uma transição eletrônica permitida indireta e 3,22 eV (385 nm) para uma transição eletrônica permitida direta, respectivamente. Na literatura encontra-se valores muito próximos, entretanto, a maioria dos estudos são voltados para transições permitidas diretas ($n=1/2$) (RIBEIRO et al., 2013). Araújo e colaboradores (2018) em um estudo avaliaram o gap óptico do TiO_2 obtido pelo método Pechini a partir da refletância difusa e observaram que o aumento da razão entre a fase rutilo e anatase não alterava significativamente o valor da E_{gap} , que se situou na faixa entre 2,97 eV e 3,00 eV. Ganesh (2018) em seu estudo sobre características superficiais, estruturais, energias de band gap e propriedades fotocatalíticas de nanopartículas de TiO_2 , relata a presença de estados de transições diretos e indiretos, com valores de E_{gap} de 3,07 eV e 2,75 eV respectivamente, e o aumento da dopagem do material elevou gradualmente a E_{gap} do TiO_2 .

5.1.1.4 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial

Para obter a perda de massa, o pó de TiO_2 foi submetido à análise de TG/DTG, conforme a Figura 50. Examina-se que entre a temperatura ambiente e 1450°C ocorre uma ligeira perda de massa de 5% aproximadamente, que pode ser atribuída por moléculas de água adsorvidas fracamente na superfície do material. A DTG a amostra se mostrou termoestável em toda faixa trabalhada. Portanto, adotou-se temperatura de 1500°C para promover a sinterização dos FC, posteriormente confirmada pela análise dilatométrica apresentada na Figura 51.

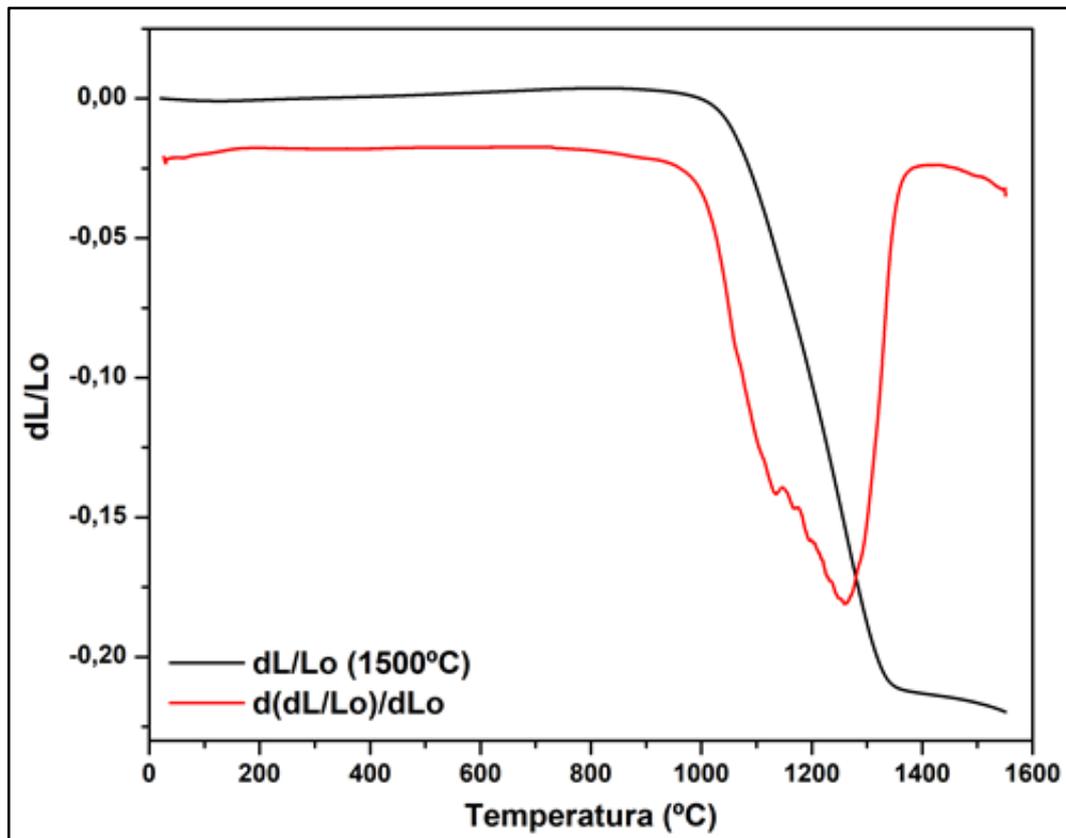
Figura 50 – Análise TG/DTG do pó de TiO₂ comercial.

Fonte: Próprio autor

5.1.1.5 Dilatometria

A Figura 51 ilustra a curva de retração linear em função da temperatura para o corpo cilíndrico de TiO₂. Observa-se pela curva dilatométrica que a amostra não apresentou retração linear até 1000°C e a partir de 1050°C verifica-se o início da retração linear do material, correspondente ao início da temperatura de sinterização. Em 1370°C foi observado a máxima taxa de variação linear, equivalente a temperatura final de sinterização, sendo termoestável até 1500°C.

Figura 51 – Gráfico da retração linear em função da temperatura para o pó de TiO_2 comercial por análise dilatométrica.



taxa de aquecimento de 5°C min^{-1} , atmosfera ambiente.

Fonte: Próprio autor

5.1.2 Viscosidade cinemática da suspensão cerâmica de TiO_2

Para a síntese dos FCT, a viscosidade da SC teve uma influência significativa. Para uma viscosidade baixa, a quantidade de suspensão fixada nas paredes era insuficiente, acarretando o colapso dos FC durante o processo de sinterização e uma baixíssima resistência mecânica. Em contrapartida, viscosidade elevada acarretava o entupimento dos poros.

A SC utilizada na produção dos FC teve a viscosidade determinada pela Equação 23 e os resultados estão ilustrados na Tabela 6.

Tabela 6 – Tempo de escoamento da SC para obtenção da viscosidade.

Testes	Tempo/s
1	21,39
2	19,33
3	18,64
4	17,62
5	17,32
Média	18,9±1,6

Fonte: Próprio autor

A partir do tempo médio dos testes, a viscosidade cinemática encontrada foi de 55,32 cSt. Com essa viscosidade, a SC apresentou melhor fixação e aderência nas paredes das espumas, e praticamente não houve obstrução dos poros reticulares.

5.1.3 Caracterização do pó do FCT sinterizado a 1500°C

A Figura 52, apresenta o FCT obtido a partir da SC após sinterização a 1500°C com patamar de 300 min.

Figura 52 – FCT sinterizado a 1500°C por 300 min.

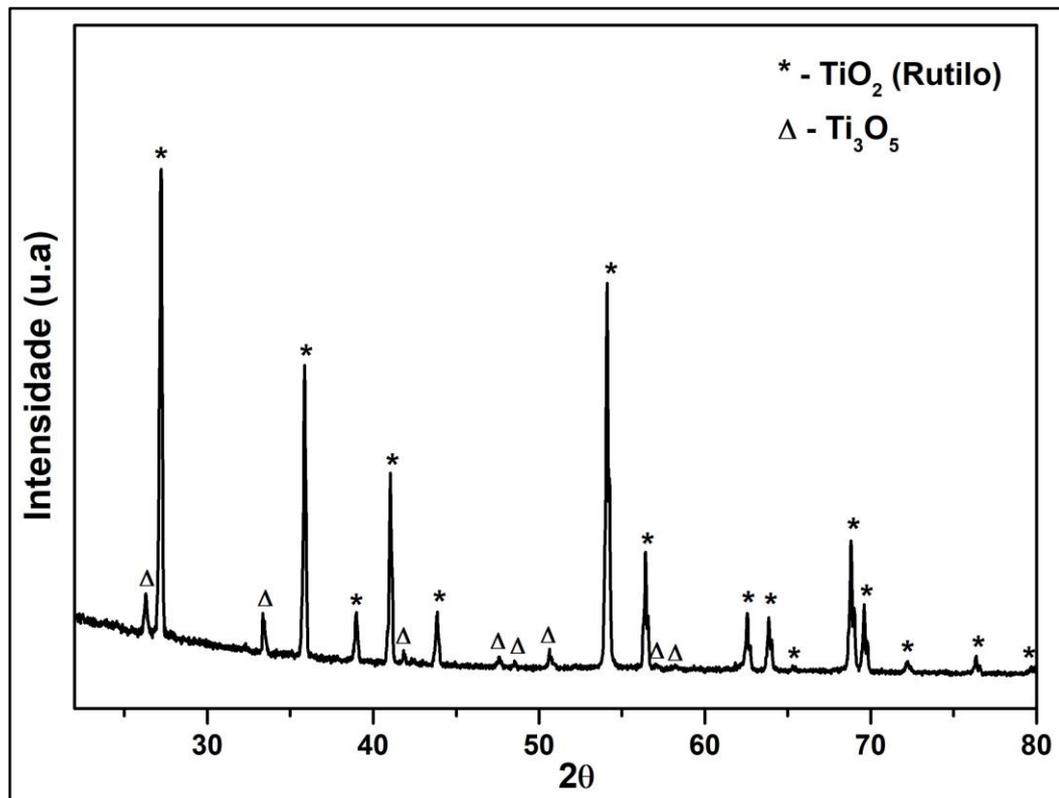


Fonte: Próprio autor

5.1.3.1 Difratomia de raios X

O FC foi macerado e peneirado em uma malha de 100 mesh (150 μm) e o pó obtido foi avaliado por análise de DRX, para identificar a formação de fases cristalinas, apresentada na Figura 53.

Figura 53 – Difratograma de raios X obtido para o pó do FCT sinterizado a 1500°C por 300 minutos.



Fonte: Próprio autor

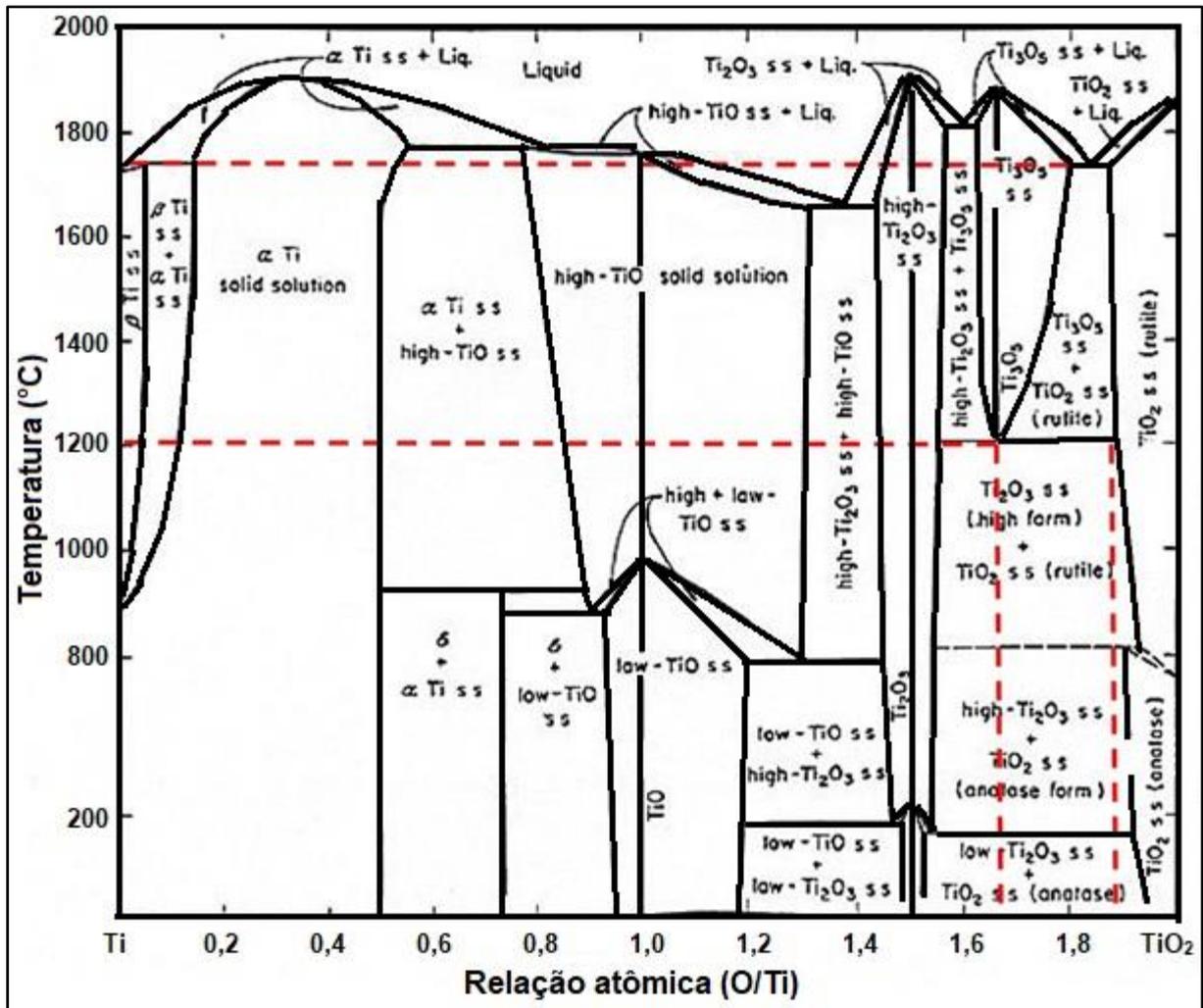
Conforme o difratograma da Figura 53, verifica-se a presença dos picos característicos da fase rutilo de estrutura tetragonal com um maior grau de cristalinidade em relação ao pó de TiO_2 comercial (Figura 47), que pode ser indicado pelo estreitamento da largura dos picos, bem definidos e de maior intensidade na linha de base. Entretanto, a Figura 53 revela uma segunda fase Ti_3O_5 , de estrutura ortorrômbica, grupo espacial CmCm , relacionado a picos de difração de baixa intensidade, correspondendo respectivamente aos planos (022), (023), (132), (043), (200), (025), (006) e (152) após sinterização do material a 1500°C. Os picos foram indexados de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 77-443 referente a fase rutilo com simetria tetragonal e JCPDS 72-2101 referente a simetria ortorrômbica para Ti_3O_5 . O surgimento dessa

fase secundária pode ser atribuído pela temperatura elevada de sinterização do material e pelo ambiente oxidante rico em oxigênio.

Fases experimentais de Ti_3O_5 (α -, β -, γ -, δ - e λ -) são relatados na literatura, principalmente por redução carbotérmica, e a fase que apresenta uma estrutura ortorrômbica de grupo espacial CmCm é a α - Ti_3O_5 (VALLEJO; OLGUÍN, 2015).

Uma série de óxidos de titânio ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$), para $n > 1$, após a sinterização do material podem ser formados, relacionado com a alta reatividade Ti com O, proveniente do contato direto em meios oxidantes, como O_2 (ar atmosférico), H_2O (umidade) ou moléculas orgânicas que contêm O, como consequência, levam a formação de vários subóxidos com uma relação atômica O/Ti extensa na faixa de 0 a 2 entre os elementos, conforme mostrado na Figura 54. Segundo o diagrama de fase do TiO_2 , a presença da fase Ti_3O_5 inicia-se após um tratamento térmico de 1200°C a partir de uma relação O/Ti próximo de 1,7, e termina a 1700°C com O/Ti próximo de 1,7 (conforme linha tracejada indicada na Figura 54). Observa-se a presença de segunda fases de Ti em toda faixa de temperatura para sinterização do material, mesmo diminuindo a relação O/Ti, ou seja, para soluções sólidas, pelo diagrama de fases é impossível obter apenas a fase rutilo sem mistura de fases.

Todavia, Rajender e colaboradores (2018), em seu estudo sobre sistema híbrido de nanopartículas de TiO_2 com deficiências de O via processo simples de ultrassom para degradação fotocatalítica de azul de metileno, obteve a fase Ti_3O_5 em sua composição, entretanto, em seus resultados experimentais o catalisador híbrido de TiO_2 apresentou boa estabilidade estrutural e a fase cristalina (anatase e Ti_3O_5) do TiO_2 permaneceu inalterada após três ciclos de fotocatalise, gerando uma alta taxa de degradação do material, e em nenhum momento os autores relacionaram a fase secundária na eficiência catalítica do composto, apenas identificaram e caracterizaram a fase Ti_3O_5 . Tanaka e colaboradores (2014), citaram que óxidos de titânio provenientes de Ti^{3+} (Ti_2O_3 , Ti_3O_5 e Ti_4O_7) são compostos funcionais bastante atraentes, pois podem ser usados como pigmentos pretos e materiais absorventes de calor.

Figura 54 – Diagrama binário de fases do Ti-TiO₂.

ss: solução sólida, high: alta, low; baixa, anatase form: forma anatase e rutile form: forma rutilo.

Fonte: Moreno et al. (2009)

5.1.3.2 Espectroscopia Raman

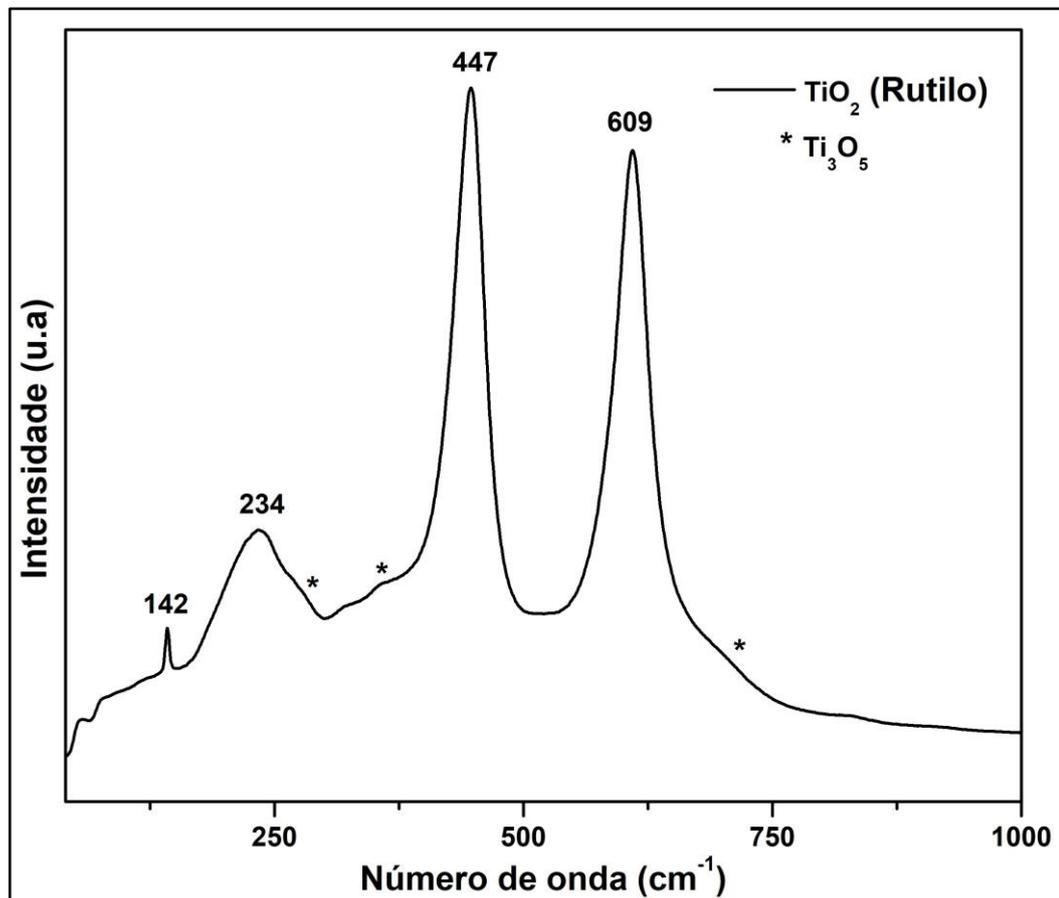
A fim de investigar os modos vibracionais Raman ativos das possíveis fases anatase e rutilo presentes, o FCT sinterizado a 1500°C, que foi macerado e peneirado em uma malha de 100 mesh, com linha de excitação em 633 nm foi analisado, e o espectro Raman é apresentado na Figura 55.

O espectro Raman exibe as bandas características do TiO₂ rutilo, que podem ser atribuídas aos quatro modos vibracionais Raman ativos da fase rutilo, dois E_g (232 cm⁻¹ e 446 cm⁻¹), um B_{1g} (142 cm⁻¹) e um A_{1g} (610 cm⁻¹), que são consistentes com os relatos da literatura (ZHANG et al., 2006). Fase essa confirmada pela análise de DRX (Figura 47). De acordo com Sansiviero e Faria (2015), verifica-se que em temperaturas elevadas, acima de 900°C, a fase

anatase se transforma na fase rutilo irreversivelmente e os modos ativos característicos E_g (144 cm^{-1}), E_g (197 cm^{-1}), B_{1g} (399 cm^{-1}), A_{1g} (515 cm^{-1}) e E_g (639 cm^{-1}) da fase anatase desaparecem com o aumento da temperatura.

Além dos modos Raman ativos singulares da fase rutilo, conforme indicado na Figura 55, bandas adicionais com baixíssimas intensidades, discretas e sobrepostas (marcados com *) relacionadas à fase Ti_3O_5 foram detectáveis, estas estão relacionadas com a vibração simétrica de estiramento e flexão da ligação O-Ti-O (CHEN; MAO, 2014), convergente com a análise de DRX da Figura 53.

Figura 55 – Espectro Raman obtido para o pó do FC de TiO_2 sinterizado a 1500°C por 300 minutos.

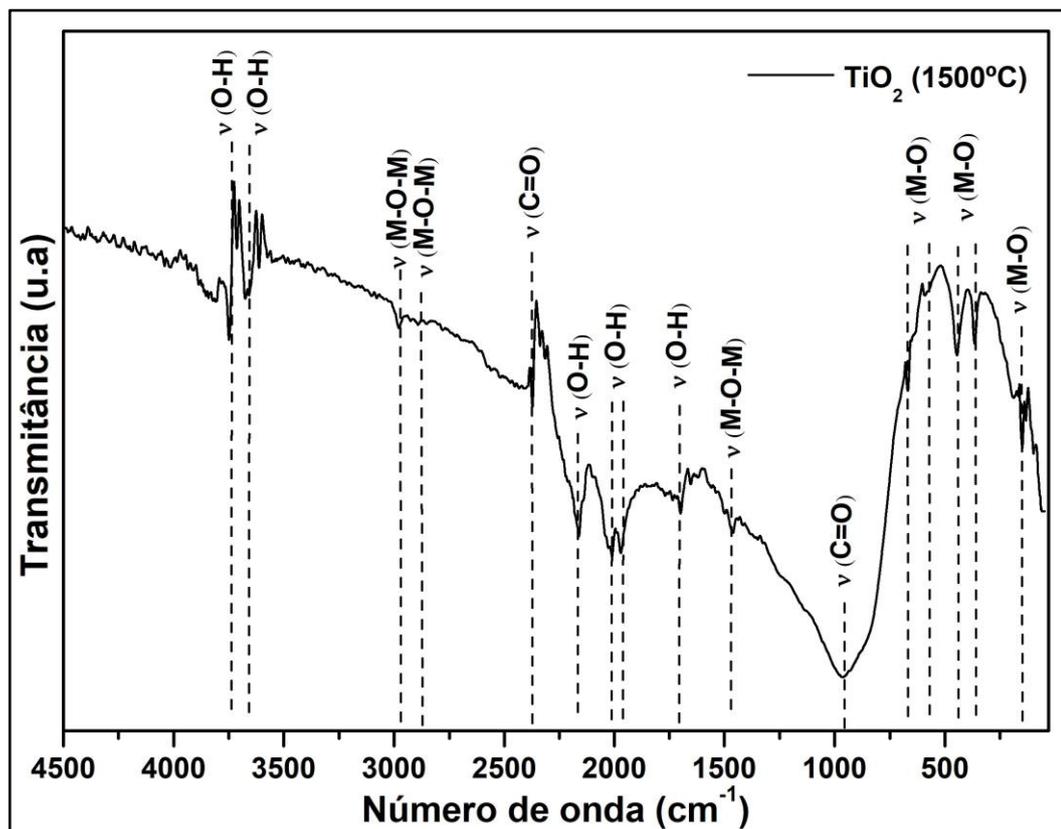


Fonte: Próprio autor

5.1.3.3 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

A espectroscopia de FTIR-ATR para o pó do FCT sinterizado a 1500°C para identificar as possíveis unidades estruturais referente ao TiO_2 e contaminantes presentes via adsorção na superfície da amostra é apresentada na Figura 56.

Figura 56 – Espectro FTIR-ATR obtido para o pó do FCT sinterizado a 1500°C por 300 minutos.



Fonte: Próprio autor

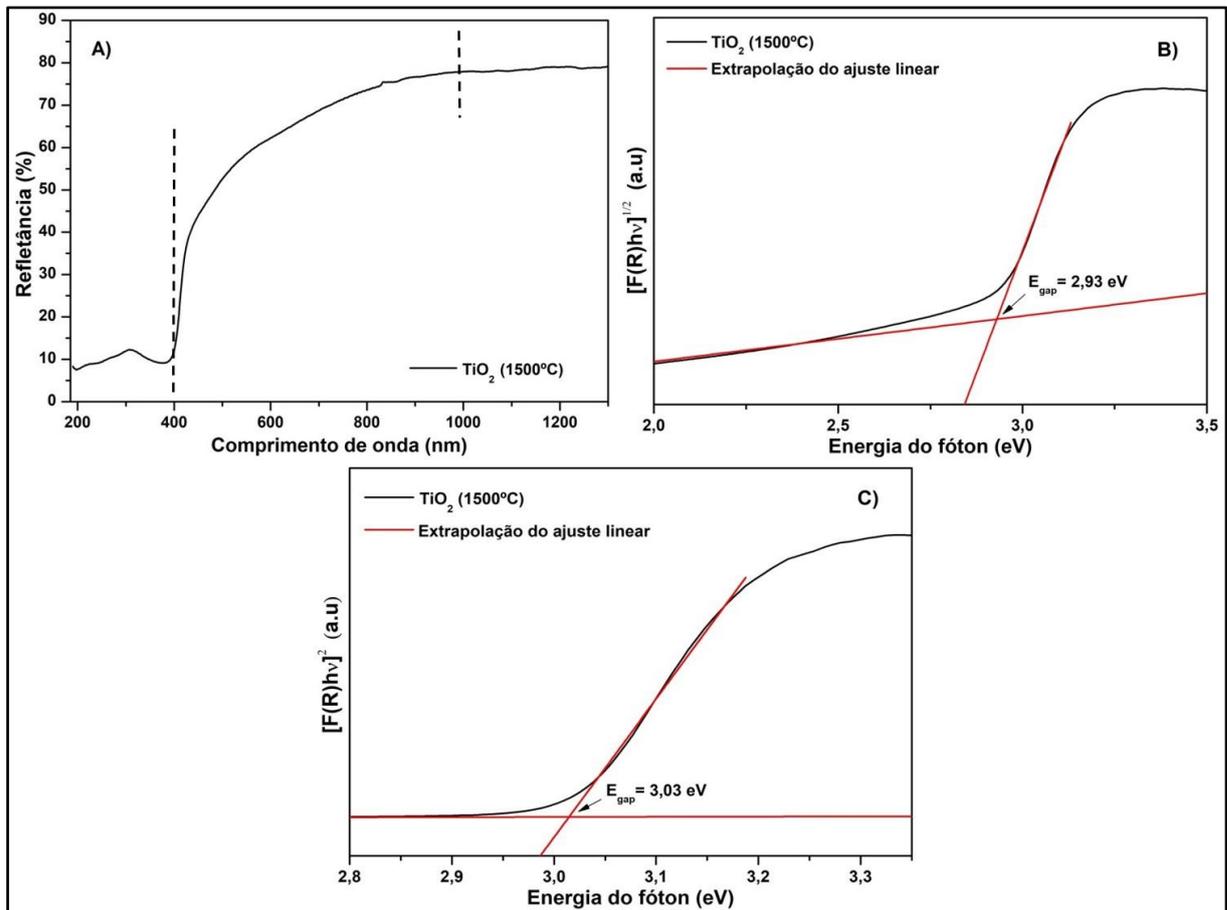
Como técnica complementar a espectroscopia Raman, no espectro FTIR-ATR observa-se bandas mais intensas atribuídas aos estiramentos vibracionais das ligações metal-O e O-metal-O do TiO_2 na região de 150 cm^{-1} e 600 cm^{-1} , além da banda em 1468 cm^{-1} , atribuída aos estiramentos vibracionais das ligações Ti-O-Ti. Conforme Chen e Mao (2014), as bandas em 2886 cm^{-1} e 2980 cm^{-1} podem ser atribuídas aos estiramentos vibracionais das ligações Ti-O-Ti da fase Ti_3O_5 . As bandas localizadas na região de 3550 cm^{-1} a 3830 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} a 2195 cm^{-1} podem ser atribuídos aos estiramentos vibracionais das ligações O-H produzidas pela umidade adsorvida na superfície. A banda larga em 960 cm^{-1} e uma de baixa intensidade em 2369 cm^{-1} podem ser associadas aos estiramentos vibracionais das ligações C=O de moléculas

de CO₂ presentes no ar. (MOKKELBOST et al., 2004; VALENTIM et al., 2014; CHEN; MAO, 2014; ARAUJO et al., 2018). O resultado da análise de FTIR-ATR para o pó do FCT corrobora com os resultados obtidos das análises de DRX (Figura 53) e Raman (Figura 55) na identificação da fase secundária Ti₃O₅.

5.1.3.4 Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta e Visível

A refletância óptica e E_{gap} para o pó do FCT sinterizado a 1500°C foram investigados por análise UV-Vis, e os espectros são ilustrados na Figura 57.

Figura 57 – Espectros de refletância difusa UV-Vis obtido para o pó do FCT sinterizado a 1500°C por 300 minutos.



a) espectro de refletância difusa, b) espectro de refletância difusa transformado mostrando valor indireto de E_{gap} e c) valor direto de E_{gap} .

Fonte: Próprio autor

O TiO₂ do FC sinterizado a 1500°C apresentou baixa taxa de refletância (Figura 57.A) na região do UV e alta na região do visível, entretanto, observou-se um comportamento mais

gradual (região de 400-1000 nm) e menos comportado ou linear (região >1000) em relação ao TiO₂ comercial, ou seja, típico de um material “impuro”, que pode ser atribuído da incorporação de substâncias moleculares do molde polimérico no FC durante o processo de sinterização. Uma segunda hipótese seria a presença de uma segunda fase, resultado que corrobora com a análise de DRX da Figura 53, em que a temperatura utilizada na sinterização do FC acarretou a formação da fase Ti₃O₅ (LIMA, 2013).

O gap encontrado a partir do modelo de K-M para uma transição eletrônica permitida indireta (n=2) foi de 2,93 eV (492 nm) e para uma transição eletrônica permitida direta (n=1/2) foi de 3,03 eV (409 nm), valores um pouco abaixo em relação aos encontrados para o pó de TiO₂ comercial (3,22 eV), onde a temperatura não afeta de forma significativa nos valores de E_{gap}. Estudos apontam valores de E_{gap} próximos de 3,0 eV e pode ser alterado pelo tamanho dos grãos ou cristalitos do material, sendo capaz de elevar a recombinação de elétrons e buracos em um determinado intervalo de tempo (HANAOR; SORRELL, 2011; LIMA, 2013).

5.2 Síntese das nanopartículas de CeO₂

Para o revestimento dos FCT, foi preparada uma RPC a partir do MPP. A resina foi padronizada por gravimetria, ilustrada pela Tabela 7.

Tabela 7 – Padronização da RPC por análise gravimétrica.

C	mC	Alíquotas 1	mC/mX	mX	Alíquotas 2	mC/mX	mX
	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)
1	14,4184	0,5804	14,4414	0,0230	1,2133	14,4662	0,0478
2	15,1995	0,6581	15,2257	0,0259	1,1934	15,2462	0,0467
3	15,4113	0,5807	15,4339	0,0226	1,1834	15,4578	0,0465

C: Cadinho; mC: massa do cadinho; mX: massa de CeO₂; mC/mX: massa do cadinho + massa de CeO₂.
Fonte: Próprio autor

A partir dos dados da Tabela 7, a concentração de Ce na solução estoque da resina polimérica foi calculada pela Equação 28. A concentração da solução precursora foi igual a $32,0 \pm 0,02 \text{ mg g}^{-1}$ e um coeficiente de variação (CV) de 0,61%.

$$m(Ce) = \frac{mX \cdot MM(Ce)}{m(\text{alíquota}) \cdot MM(X)} \quad (28)$$

no qual,

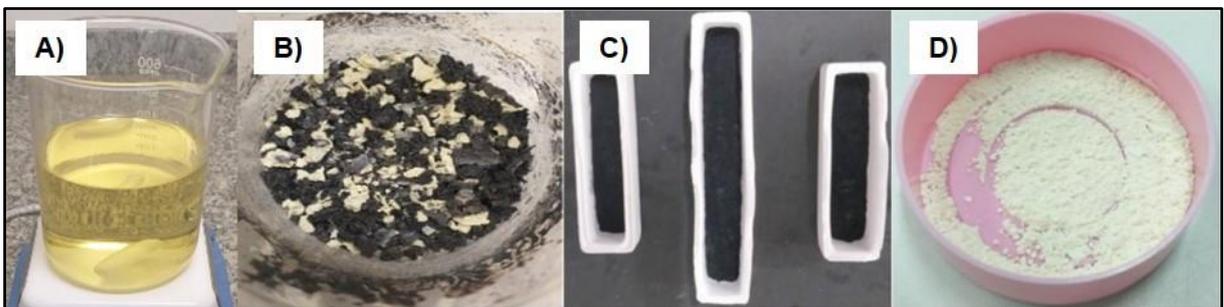
m (Ce) é a massa de cério (g g^{-1} solução);

MM (Ce) é a massa molar de cério ($140,116 \text{ g mol}^{-1}$);

MM (X) é a massa molar de CeO_2 ($172,1148 \text{ g mol}^{-1}$).

A Figura 58 ilustra o processo de obtenção do pó de CeO_2 a partir da solução estoque da RP de Ce.

Figura 58 – Etapas durante o processo do MPP para obtenção do pó de CeO_2 .



a) resina polimérica de Ce, b) aglomerados após a pré-calcinação de 300°C , c) pó desagregado e peneirado na malha de 270 mesh ($53 \mu\text{m}$) em cadinhos de alumina e d) nanopartículas de CeO_2 formado após a calcinação em 600°C .

Fonte: Próprio autor

5.2.1 Caracterização das nanopartículas de CeO_2

Na Figura 58, observa-se uma RPC de coloração amarelada, límpida e transparente. Após a pré-calcinação de 300°C por 120 minutos, o pó obtido na forma de aglomerados apresentou coloração preta e amarela, um indício da presença de grande quantidade de matéria orgânica proveniente do ácido cítrico e etileno glicol, e início da formação de CeO_2 . Quando o pó foi desagregado, peneirado e calcinado a partir de 600°C por 120 minutos, apresentou apenas coloração amarelada, indicativo da decomposição total da matéria orgânica e formação completa do CeO_2 . Para a obtenção dos FC revestidos por um filme de CeO_2 com elevada cristalinidade e morfologia homogênea, foi realizado um estudo sistemático com os pós de CeO_2 .

5.2.1.1 Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta e Visível

Com a finalidade de investigar e estimar a temperatura de calcinação e obter as perdas de massa do material em relação à decomposição do polímero, o pó de CeO₂ desagregado e peneirado após a pré-calcinação de 300°C (Figura 58), foi submetido à análise termogravimétrica. Os resultados são ilustrados na Figura 59 e observa-se dois eventos de perda de massa do material. A primeira perda de massa ocorre entre a temperatura ambiente e 200°C, sendo atribuída à saída de moléculas de H₂O fracamente ligadas por hidratação e de alguns gases adsorvidos na superfície do material, correspondente ao pico endotérmico em 62°C na curva de DTA. A segunda perda de massa ocorre entre 250°C e 450°C referente à saída de moléculas de CO₂ proveniente da decomposição do carbonato de cério (Equação 29) e de materiais orgânicos da reação de oxidação dos precursores (ácido cítrico e etileno glicol) da síntese, correspondente ao pico exotérmico em 380°C na curva de DTA, seguida pela cristalização do CeO₂ (FU et al., 2005; SANTOS, 2013).

Observa-se que acima de 500°C a perda de massa é desprezível, por isso, foi adotado temperaturas superiores à 500°C para promover a formação da fase cristalina de CeO₂ nos filmes durante os revestimentos dos FCT.

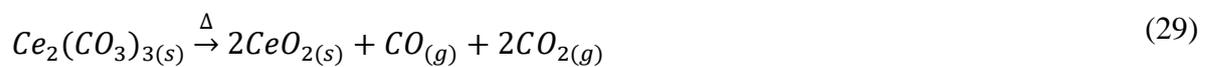
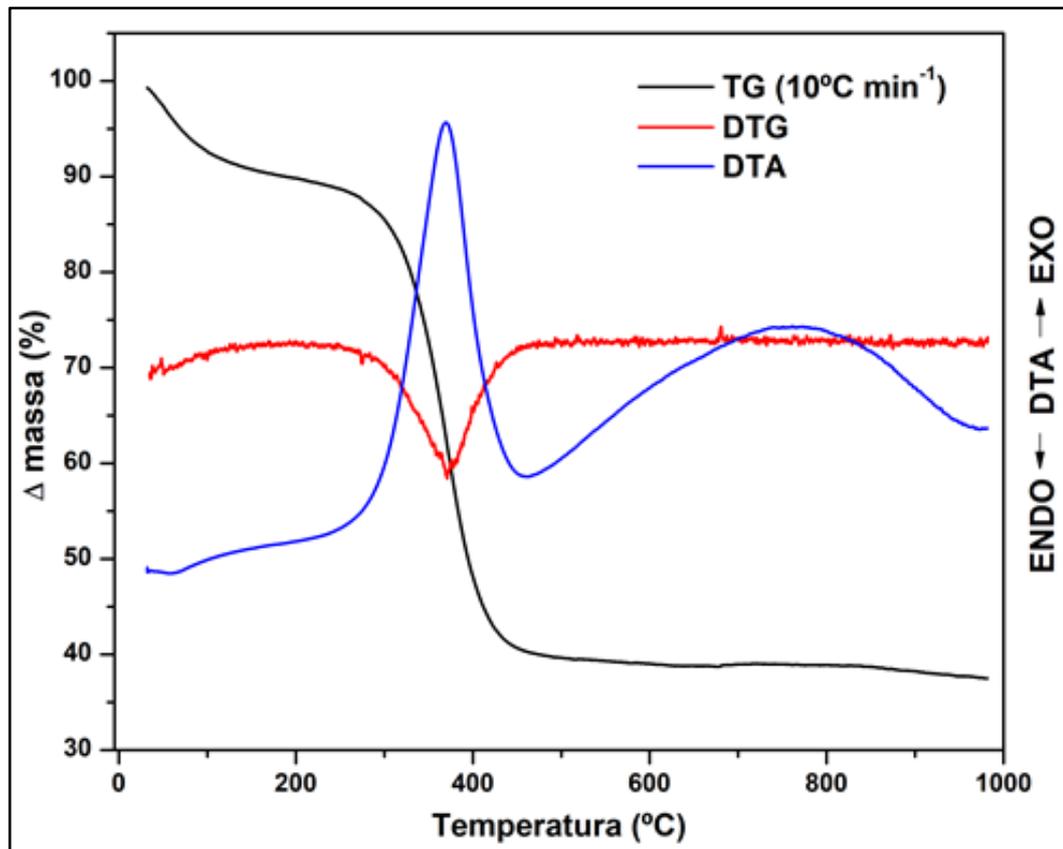


Figura 59 – Análise TG/DTA do pó de CeO_2 pré-calcinado a 300°C , desagregado e peneirado em uma malha de 270 mesh.

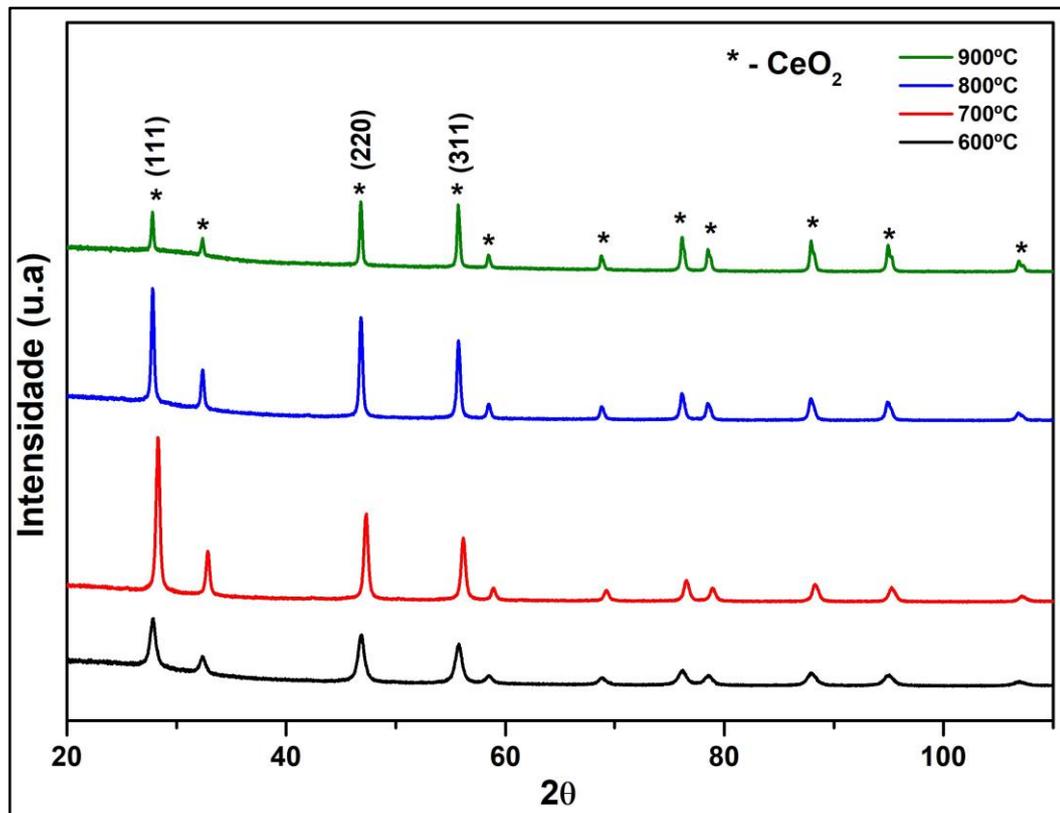


Fonte: Próprio autor

5.2.1.2 Difratomia de raios X

A partir dos resultados obtidos da análise térmica (Figura 59), o pó de CeO_2 pré-calcinado a 300°C , desagregado e peneirado em uma malha de 270 mesh foi calcinado a 600°C , 700°C , 800°C e 900°C com isotermas de 120 minutos. Os pós calcinados nessas condições térmicas foram avaliados por DRX para acompanhar e identificar a formação da fase cristalina do composto conforme a temperatura utilizada. Os difratogramas de raios-X são ilustrados na Figura 60.

Figura 60 – Difrátogramas de raios X obtidos para o pó de CeO_2 peneirado em uma malha de 270 mesh e calcinado a 600°C, 700°C, 800°C e 900°C por 120 minutos.



Fonte: Próprio autor

Com base nos planos de reflexão (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420), (422), (511) e (440), observa-se picos de difração característicos da estrutura cúbica do tipo fluorita para todas as amostras, indicando o sucesso do método utilizado. A fase CeO_2 foi indexada de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 34-394. A partir dos difratogramas de raios-X ocorre a formação de uma única fase nas temperaturas estudadas, e esses resultados mostram que o método de síntese utilizado levou à formação da fase desejada.

A partir da amostra calcinada a 600°C pode-se observar a existência da fase CeO_2 , mas com baixo grau de cristalinidade devido ao alargamento dos picos. Quando a amostra é calcinada a 700°C os picos de difração são mais intensos, mas ainda apresentam picos com larguras consideráveis. Entretanto, quando a amostra é calcinada a 800°C e 900°C, nota-se que os picos de difração são menos intensos, porém com maior grau de cristalinidade, respectivamente, que pode ser explicado pela largura mais estreita dos picos.

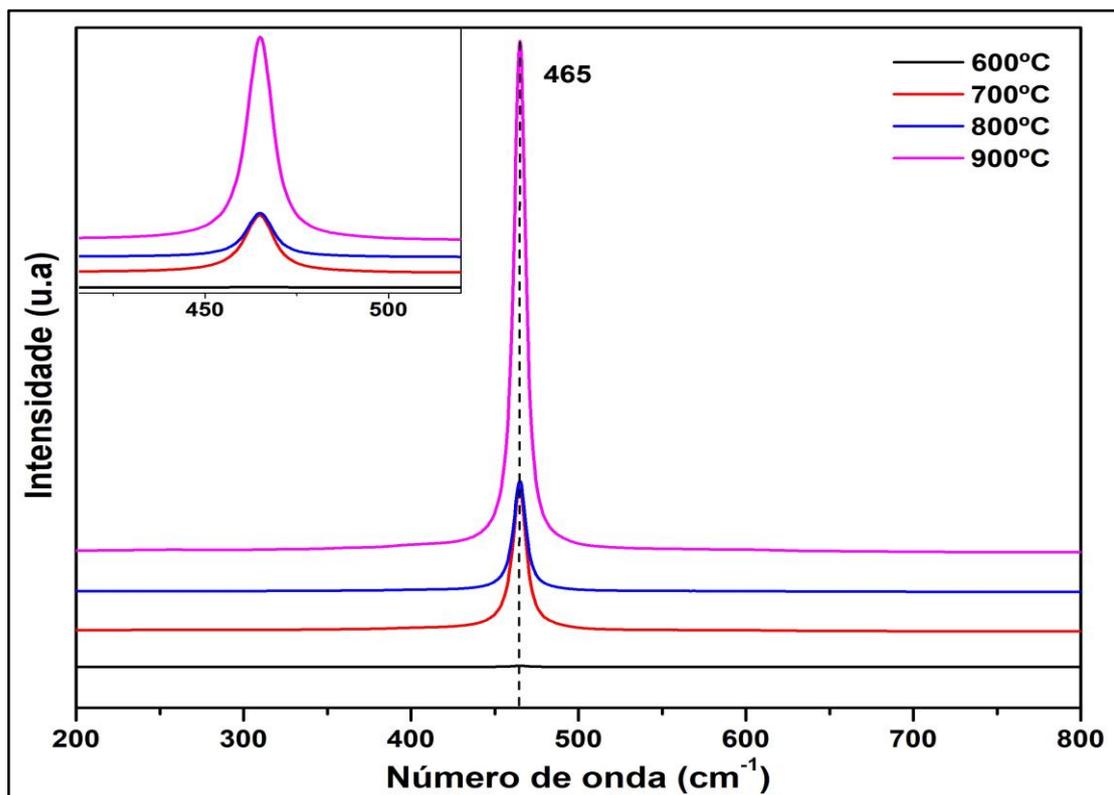
Resultados semelhantes foram obtidos por Casali e colaboradores (2014), que estudaram a influência da temperatura de calcinação na síntese do CeO_2 dopado com magnésio pelo MPP. Ao investigar as fases, observaram que a cristalização da fase CeO_2 se inicia a 500°C e que o

grau de cristalinidade aumenta com aumento da temperatura. Queiroz e colaboradores (2001) obtiveram precursores à base de cério (CeO_2) pela técnica de precipitação fracionada e troca iônica, e após uma calcinação de 900°C do material por 1 hora, os pós apresentaram picos de difração característicos do óxido de cério.

5.2.1.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman para o pó de CeO_2 calcinado a 600°C , 700°C , 800°C e 900°C por 120 minutos estão ilustrados na Figura 61. Avaliou-se o efeito da temperatura na rede cristalina e verificou-se a formação da ceria.

Figura 61 – Espectros Raman do pó de CeO_2 peneirado em uma malha de 270 mesh e calcinado a 600°C , 700°C , 800°C e 900°C por 120 minutos.



Fonte: Próprio autor

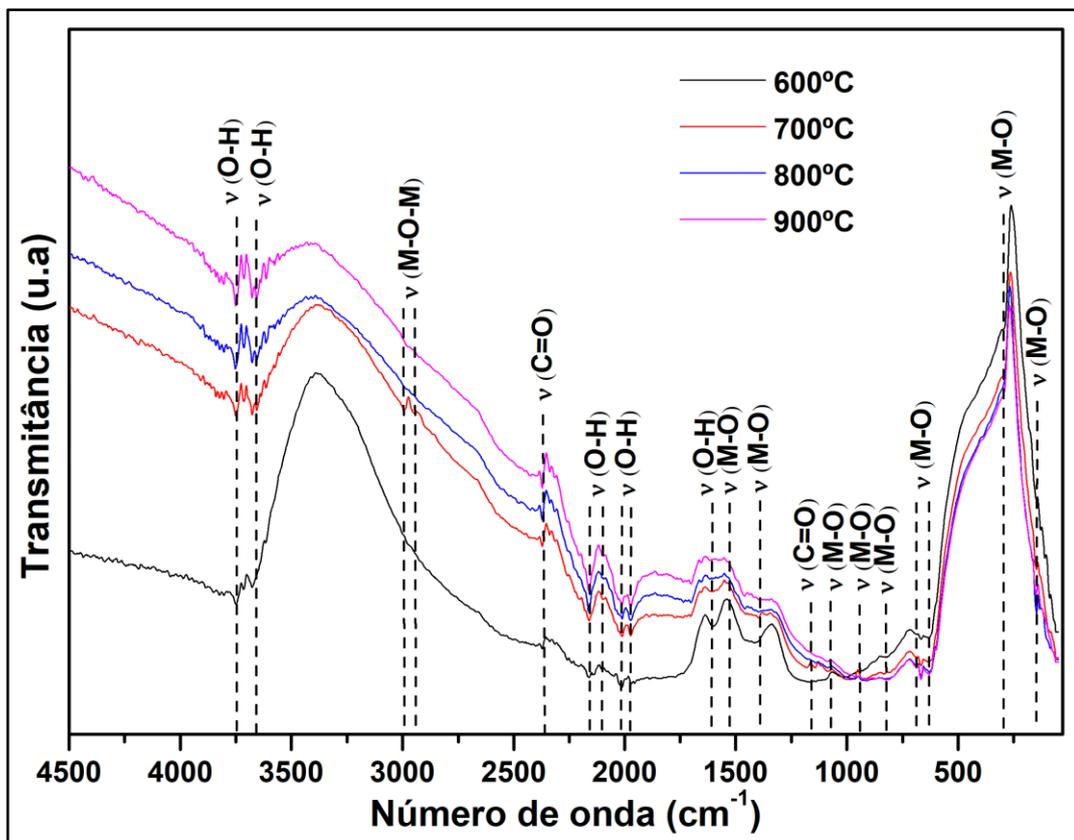
Dióxidos metálicos com estrutura cúbica do tipo fluorita possuem um único modo Raman ativo que tem simetria F_{2g} triplamente degenerado e pode ser visto como um modo de vibração simétrico de alongamentos dos átomos de oxigênio em torno dos íons cério, associado à unidade CeO_8 (WEBER et al., 1993; DEUS et al., 2015; ORTEGA et al., 2019;

CONCEIÇÃO, 2019). Observa-se na Figura 61 que a temperatura influencia as características espectrais do modo vibracional F_{2g} (465 cm^{-1}) e com o aumento da temperatura de calcinação a intensidade do modo F_{2g} é mais acentuada, enquanto a 600°C o modo ativo apresentou uma banda de menor intensidade. A presença de um único modo Raman ativo em 465 cm^{-1} é característica de um material puro, sendo consistente com a análise de DRX da Figura 60.

5.2.1.4 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

Para identificar as possíveis unidades estruturais referente ao CeO_2 e contaminantes presentes via adsorção na superfície da amostra, como técnica complementar às análises Raman e DRX, amostras do pó de CeO_2 obtido pela síntese dos precursores poliméricos calcinados a 600°C , 700°C , 800°C e 900°C por 120 minutos, foram analisadas por FTIR-ATR, conforme Figura 62.

Figura 62 – Espectros FTIR-ATR obtidos para o pó de CeO_2 peneirado em uma malha de 270 mesh e calcinado a 600°C , 700°C , 800°C e 900°C por 120 minutos.



Fonte: Próprio autor

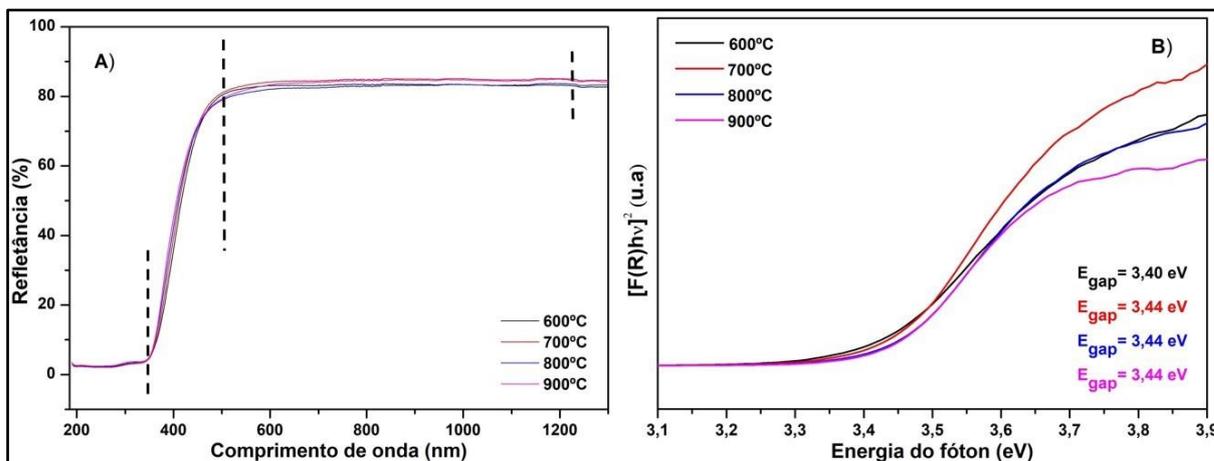
A partir do espectro FTIR-ATR apresentado na Figura 62, observa-se duas bandas em 1396 cm^{-1} e 1537 cm^{-1} atribuídas aos estiramentos vibracionais assimétricos das ligações metal-O referente a unidade CeO_8 , de acordo com a teoria de grupo, em que o CeO_2 possui 2 modos ativos triplamente degenerados, além de uma banda suplementar de baixa intensidade que pode ser identificada em 1067 cm^{-1} (PALARD et al., 2010). As bandas localizadas na região de 130 cm^{-1} a 700 cm^{-1} podem ser atribuídas aos modos de alongamentos e flexões das ligações metal-O, características das unidades tetraédricas de CeO_4 do composto (DEUS et al., 2013; FARAHMANDJOU; ZARINKAMAR, 2015). Também podem ser vistos os estiramentos vibracionais relacionadas as ligações Ce-O associadas às bandas entre 2890 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} e 800 cm^{-1} a 1100 cm^{-1} (PHOKA et al., 2009; WANG et al., 2010). Nota-se que a intensidade das bandas associadas aos estiramentos vibracionais das ligações metal-O diminui com o aumento da temperatura.

As bandas localizadas na região de 3620 cm^{-1} a 3870 cm^{-1} e 1590 cm^{-1} a 2110 cm^{-1} podem ser atribuídas aos estiramentos vibracionais das ligações O-H das moléculas de H_2O adsorvidas na superfície das amostras. As bandas de baixa intensidade em 1167 cm^{-1} e 2369 cm^{-1} podem ser associadas aos estiramentos vibracionais das ligações C=O de moléculas de CO_2 adsorvidas provenientes do ar atmosférico (CHAVES, 2009; WANG et al., 2010; DEUS et al., 2013; ORTEGA, 2018).

5.2.1.5 Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta e Visível

Para investigar a refletância óptica e determinar a E_{gap} das NPC calcinados a 600°C , 700°C , 800°C e 900°C por 120 minutos, foi realizada a análise de UV-Vis, e os espectros são apresentados na Figura 63.

Figura 63 – Espectros de refletância difusa UV-Vis obtido para o pó de CeO₂ peneirado em uma malha de 270 mesh e calcinado a 600°C, 700°C, 800°C e 900°C por 120 minutos.



a) espectro de refletância difusa e b) espectro de refletância difusa transformado mostrando valores diretos de E_{gap} em diferentes temperaturas.

Fonte: Próprio autor

Os CeO₂ nas respectivas temperaturas possuíram baixa taxa de refletância (Figura 63.A) na região do UV e alta na região do visível, apontando em relação a absorbância, alta taxa na região do UV e baixa taxa na região do visível, além de um comportamento acentuado (região de 350-550 nm) e bem-comportado (região >550 nm), típico de um material puro, ou seja, sem presença de fases secundárias e contaminantes, que corrobora com as análises de DRX da Figura 60 e Raman da Figura 61 (LIMA, 2013). O gap encontrado a partir do modelo de K-M para uma transição eletrônica permitida direta ($n=1/2$) foi de 3,44 eV aproximadamente. Nota-se que o aumento da temperatura de calcinação do CeO₂ não afetou significativamente os valores da E_{gap} , conforme a Figura 63.B.

Na literatura encontra-se valores variados de E_{gap} para NPC, por exemplo, Malleshappa e colaboradores (2015) relataram um intervalo de E_{gap} 2,98 eV a 3,40 eV para nanopartículas de CeO₂ sintetizadas por via bio usando extrato de folha de *Leucasaspera*. Yin e colaboradores (2002) discorrem valores de E_{gap} para uma transição eletrônica permitida direta entre 3,03 eV a 3,68 eV para NPC preparada via sonoquímica. Enquanto, Ho e colaboradores (2005) encontraram valores diretos de E_{gap} entre 3,36 eV a 3,62 eV para NPC formada via método de poliol. El Desouky e colaboradores (2022) sinterizaram CeO₂ heteroestrutura e nanocompósitos de SnO₂ via técnica hidrotérmica e obtiveram 3,22 eV de E_{gap} para a heteroestrutura e de 3,19 a 3,48 eV para os nanocompósitos. Portanto, os valores encontrados de E_{gap} para as NPC neste estudo foram consistentes com os citados na literatura.

5.3 Filtros cerâmicos de TiO₂ revestidos com CeO₂

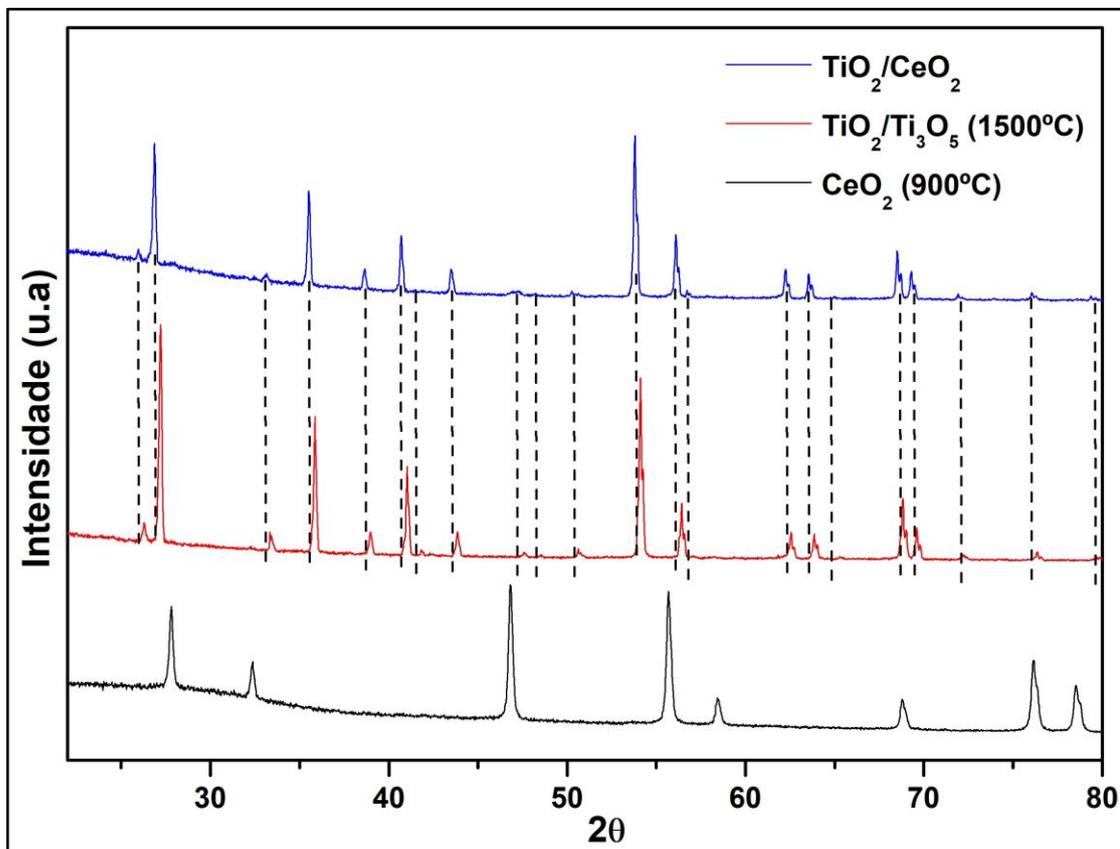
5.3.1 Caracterização dos FCT revestidos com CeO₂ na forma de pó

Para as análises de DRX, Raman, FTIR-ATR e UV-Vis os FCT revestidos com CeO₂ foram moídos e peneirados em malha de 100 mesh e os resultados são apresentados nas Figuras 64 a 67, respectivamente. Percebe-se que não foi possível detectar a presença do CeO₂ nas amostras. Marinho (2011) relata que estudos que realizam impregnação em matrizes cerâmicas encontram dificuldades para identificar cada material individualmente, e um dos possíveis motivos é a superposição dos sinais do suporte cerâmico em relação ao filme, presente em menor quantidade na matriz.

5.3.1.1 Difractometria de raios X, Espectroscopia Raman, Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho, Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta e Visível

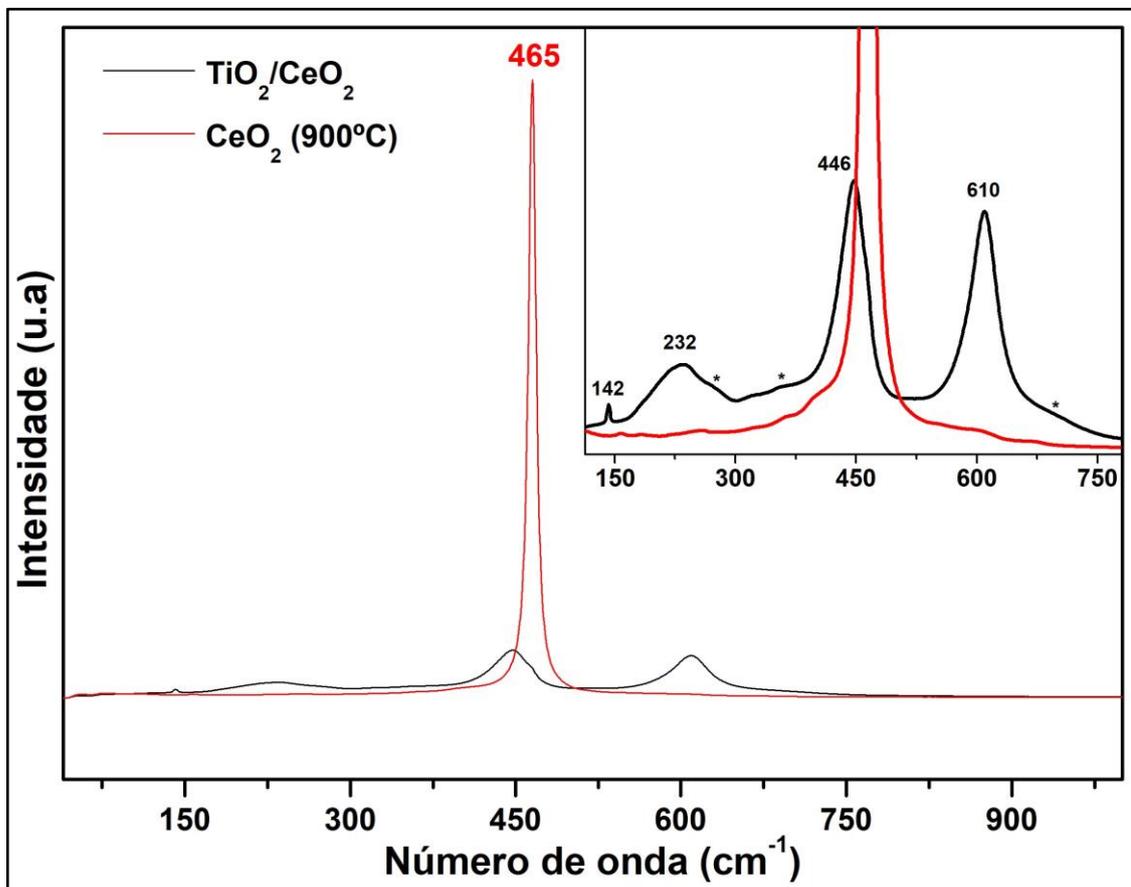
Para análise de DRX (Figura 64), observa-se um deslocamento dos picos de difração do TiO₂ e da fase Ti₃O₅ presentes. No espectro Raman (Figura 65) foi possível observar o mesmo comportamento, pequeno deslocamento dos modos ativos do TiO₂ e da fase Ti₃O₅, sem a presença do CeO₂. No espectro FTIR-ATR (Figura 66), também não foi possível identificar os estiramentos de vibração do CeO₂ nas amostras e para o espectro de refletância difusa UV-Vis (Figura 67), nota-se o mesmo comportamento gradual de refletância, porém uma ligeira elevação da refletância na região do visível e um ligeiro abaixamento da refletância na região do UV, que pode estar ligado com a presença de CeO₂ mesmo em baixa concentração. O E_{gap} encontrado a partir do modelo de K-M para uma transição permitida indireta (n=2) foi de 3,01 eV e para uma transição permitida direta (n=1/2) foi de 3,02 eV.

Figura 64 – Difratoogramas de raios-X obtidos para o pó do FCT sinterizado a 1500°C, para o pó de CeO₂ calcinado a 900°C e para o pó do FCT revestido com CeO₂ calcinado a 900°C por 120 minutos depois do filme formado após 10 camadas.



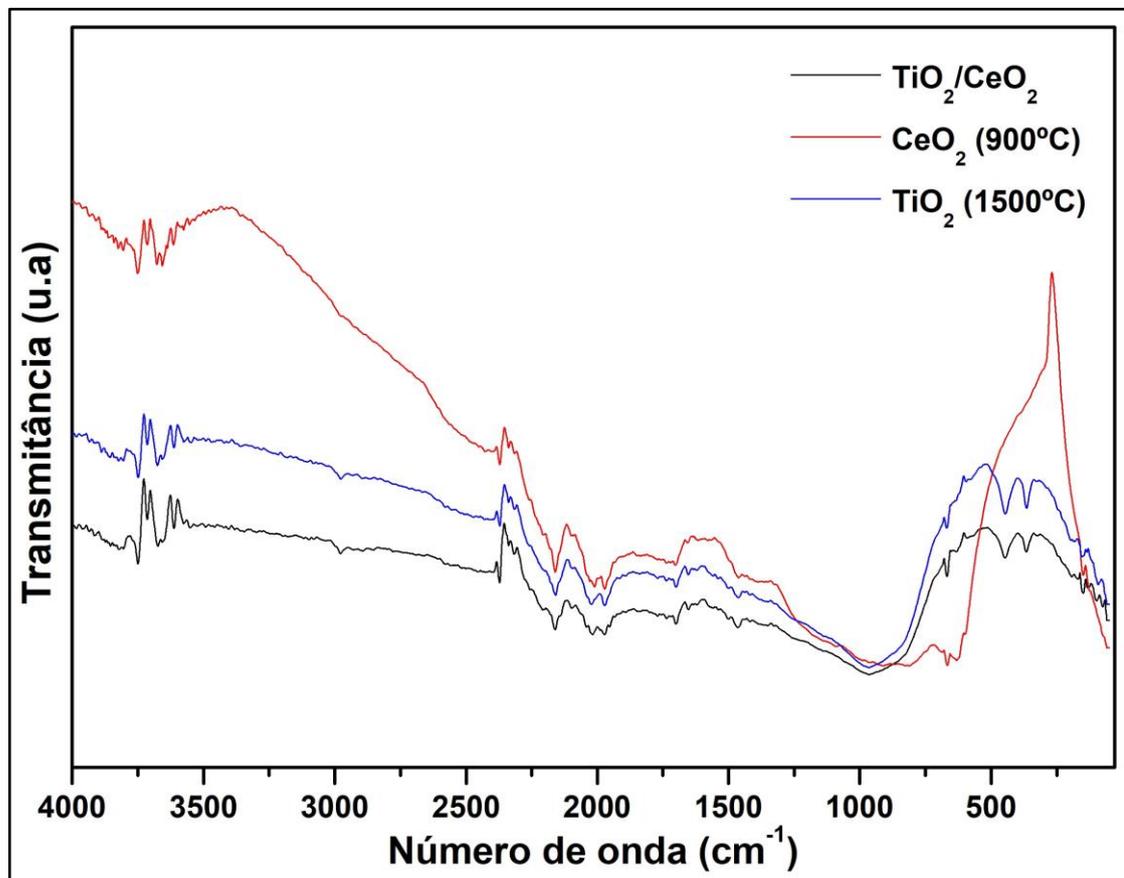
Fonte: Próprio autor

Figura 65 – Espectros Raman obtidos para o pó de CeO_2 calcinado a 900°C e para o pó do FCT revestido com CeO_2 calcinado a 900°C por 120 minutos depois do filme formado após 10 camadas.



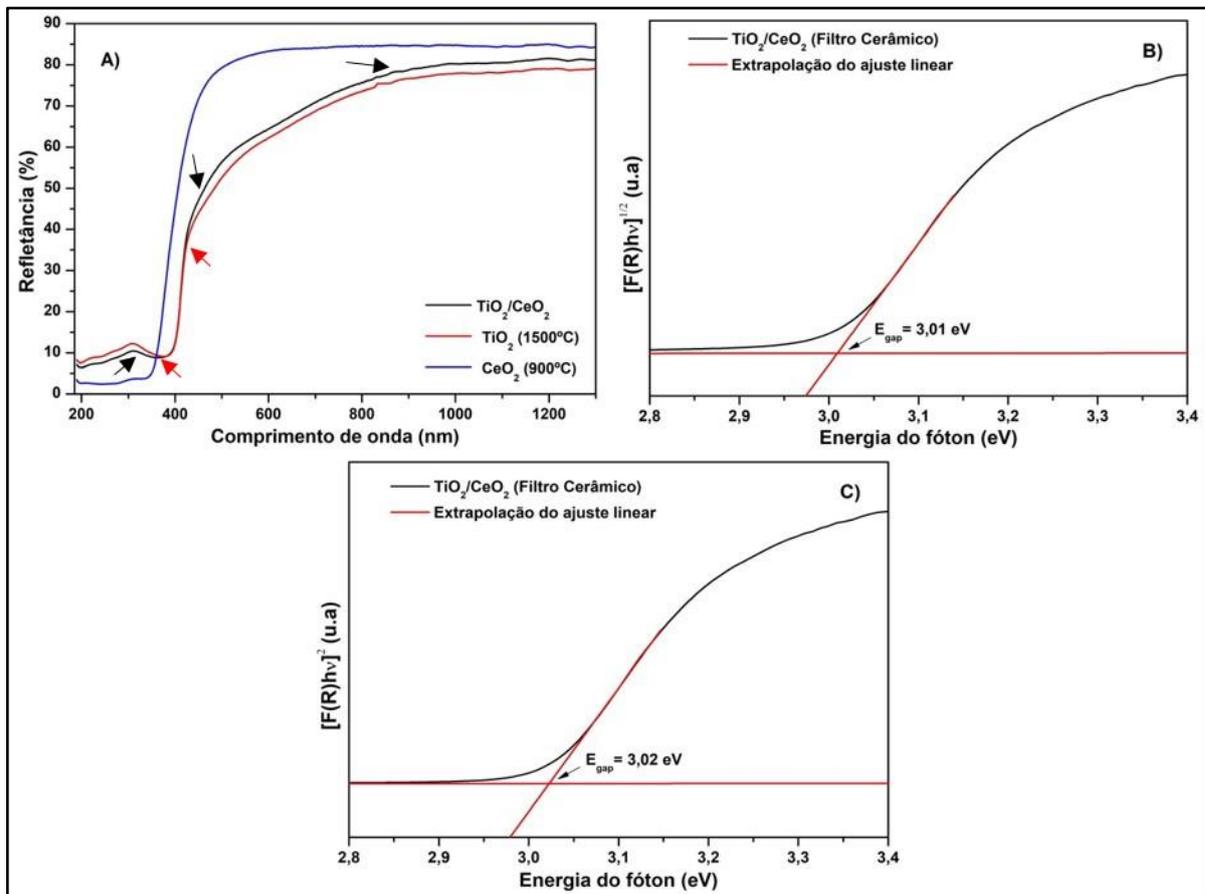
Fonte: Próprio autor

Figura 66 – Espectros FTIR-ATR obtidos para o pó do FCT sinterizado a 1500°C, para o pó de CeO₂ calcinado a 900°C e para o pó do FCT revestido com CeO₂ calcinado a 900°C por 120 minutos depois do filme formado após 10 camadas.



Fonte: Próprio autor

Figura 67 – Espectros de refletância difusa UV-Vis obtido para o pó do FCT revestido com CeO_2 calcinado a 900°C por 120 minutos depois do filme formado após 10 camadas.



a) espectro de refletância difusa, b) espectro de refletância difusa transformado mostrando valor indireto de E_{gap} e c) valor direto de E_{gap} .

Fonte: Próprio autor

5.3.2 Caracterização dos FCT revestidos com CeO_2 na forma de filme

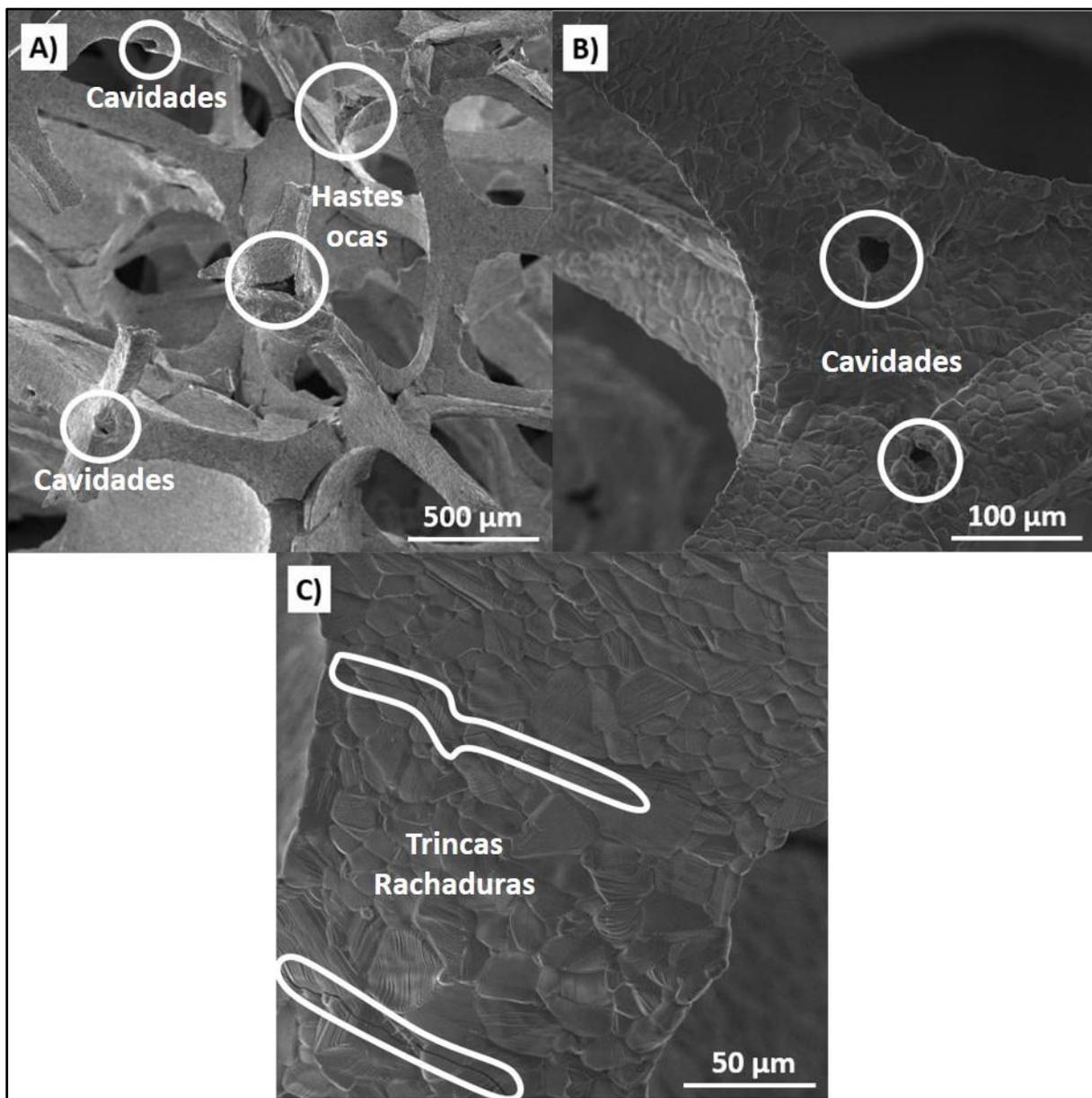
Com o intuito de verificar e identificar o crescimento e a formação dos filmes de CeO_2 nas superfícies dos FCT, os materiais foram imersos em RPC e calcinados a 900°C por 120 minutos, e analisados por MEV. O processo de imersão e calcinação para a formação do filme de CeO_2 se repetiu por 10 camadas e as micrografias dos FCT revestidos com CeO_2 são apresentadas nas Figuras 68 a 73.

5.3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 68 apresenta as micrografias do FCT sem o revestimento sinterizado a 1500°C por 300 minutos. Observou-se uma rede estrutural interconectada com hastes ocas com perfil triangular de filamento, cavidades e tamanho de poros na faixa de $500 \mu\text{m}$ (Figura 68.A e B).

Na Figura 68.C nota-se que o material apresentou algumas rachaduras ou trincas geradas devido ao estresse extensivo induzido durante a perda de umidade e densificação do material no tratamento térmico; além de apontar uma superfície heterogênea, rugosa e contorno de grãos variados. Essas observações corroboram com vários estudos da literatura, Yue e colaboradores (2014) utilizaram a técnica da réplica para a fabricação de cerâmica porosa de Si_3N_4 sinterizado à diferentes temperaturas, obtiveram suportes de Si_3N_4 com hastes ocas, e muitos poros e cavidades na superfície do material após a queima da esponja de poliuretano. Kovarik e colaboradores (2017) sintetizaram uma espuma cerâmica reticulada derivada de um precursor de geopolímero a partir da técnica da réplica, obteve uma estrutura celular interconectada uniforme com poros na faixa de 1-2 mm, hastes ocas com paredes densas de espessuras entre 50-100 mm. Enquanto, Wang e colaboradores (2019) em um estudo, utilizando o método da réplica para obter um novo material cerâmico poroso à base de céria, também obtiveram cerâmicas com hastes ocas e uma superfície com inúmeros orifícios de tamanho micro.

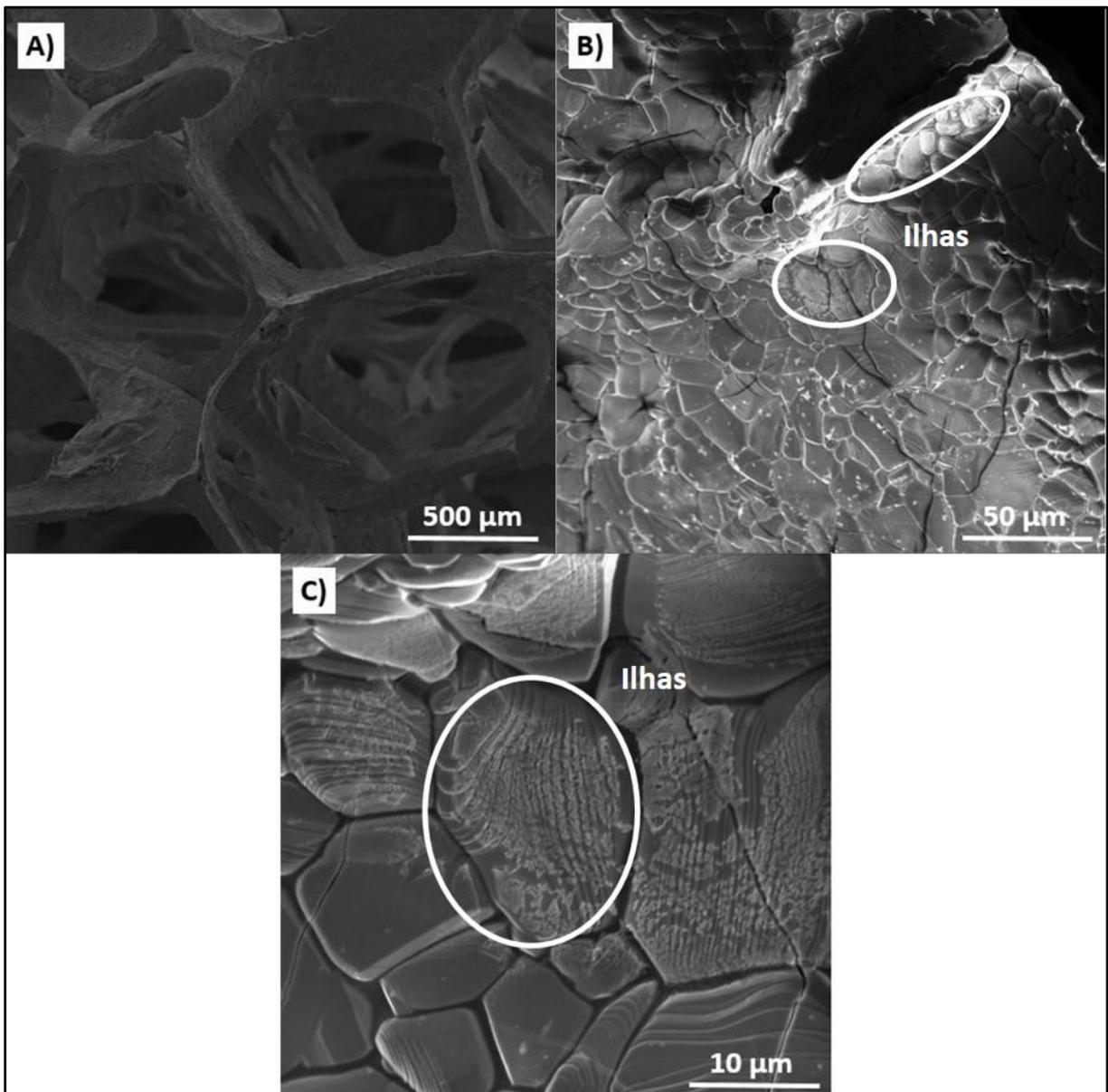
Figura 68 – Micrografias obtidas por MEV do FCT sinterizado a 1500°C por 300 minutos, sem camada RPC.



a) aumento de 100x, b) aumento de 500x e c) aumento de 5000x.
Fonte: Próprio autor

A Figura 69 apresenta as micrografias relacionadas ao início da formação do filme de CeO_2 na superfície do FCT na condição de 2 imersões e 2 calcinações, ou seja, formação do filme após 2 camadas de CeO_2 . Foi verificado que a deposição de CeO_2 ocorreu no formato de ilhas em pontos específicos na superfície do material, entretanto, essas ilhas só foram possíveis de serem visualizadas nitidamente a partir da ampliação da imagem em 5.000 vezes (Figura 69.C).

Figura 69 – Micrografias obtidas por MEV do FCT imerso em RPC, calcinado a 900°C por 120 minutos e filme formado após 2 camadas.



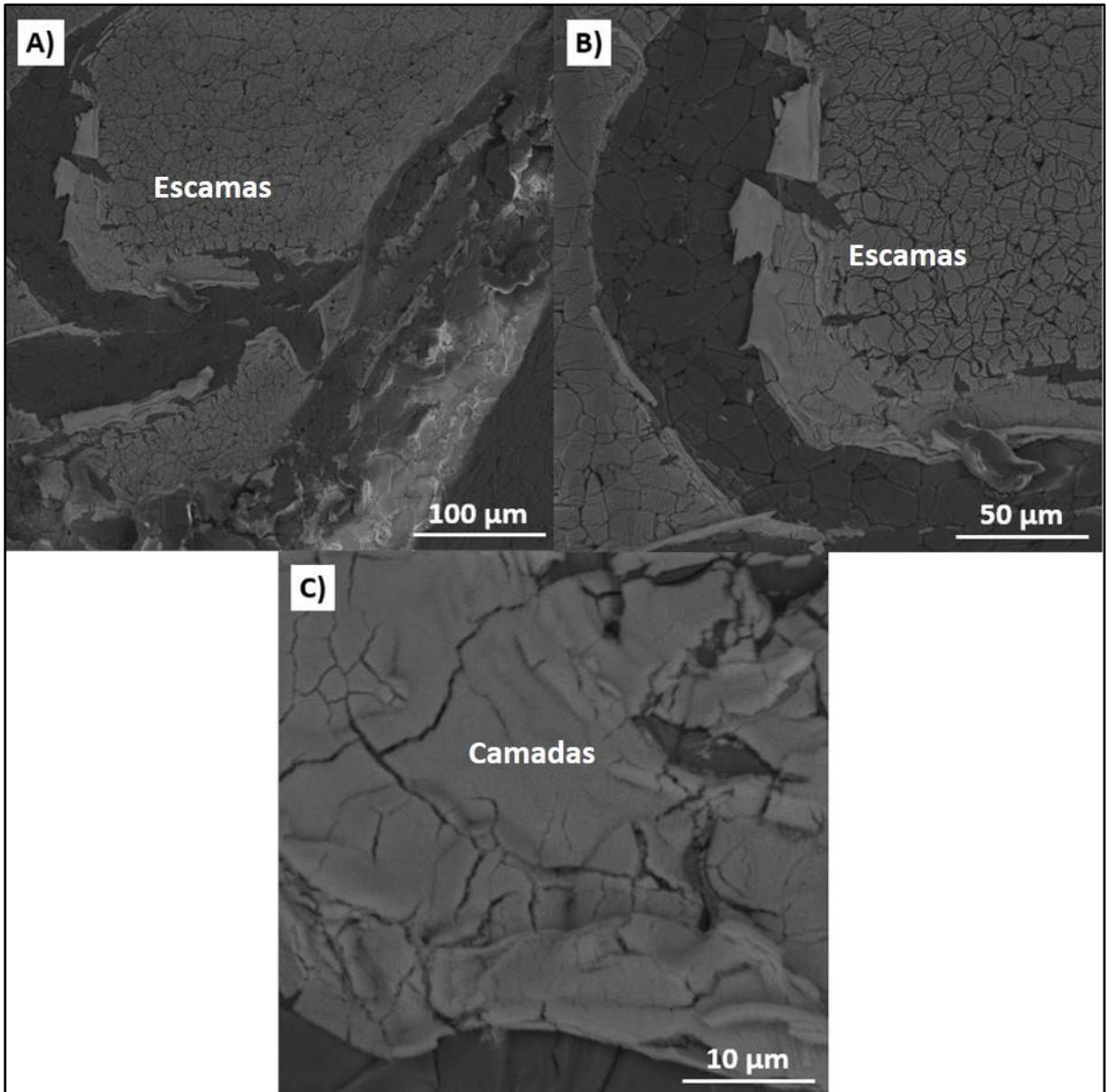
a) aumento de 100x, b) aumento de 1000x e c) aumento de 5000x.

Fonte: Próprio autor

A Figura 70 apresenta as micrografias da formação do filme de CeO_2 na superfície do FCT na condição de 4 imersões e 4 calcinações, ou seja, formação do filme após 4 camadas de CeO_2 . Nesta imagem foi possível verificar em uma região específica, a formação do filme de CeO_2 em grande parte da superfície do FCT. Observa-se que nas regiões claras das micrografias, formação de escamas de CeO_2 na superfície do material vistas a partir da ampliação da imagem em 500 e 1.000 vezes, respectivamente (Figura 70.A e B). Na Figura

70.C a partir da ampliação da imagem em 5.000 vezes, percebe-se a formação do filme em camadas heterogêneas naquela região.

Figura 70 – Micrografias obtidas por MEV do FCT imerso em RPC, calcinado a 900°C por 120 minutos e filme formado após 4 camadas.



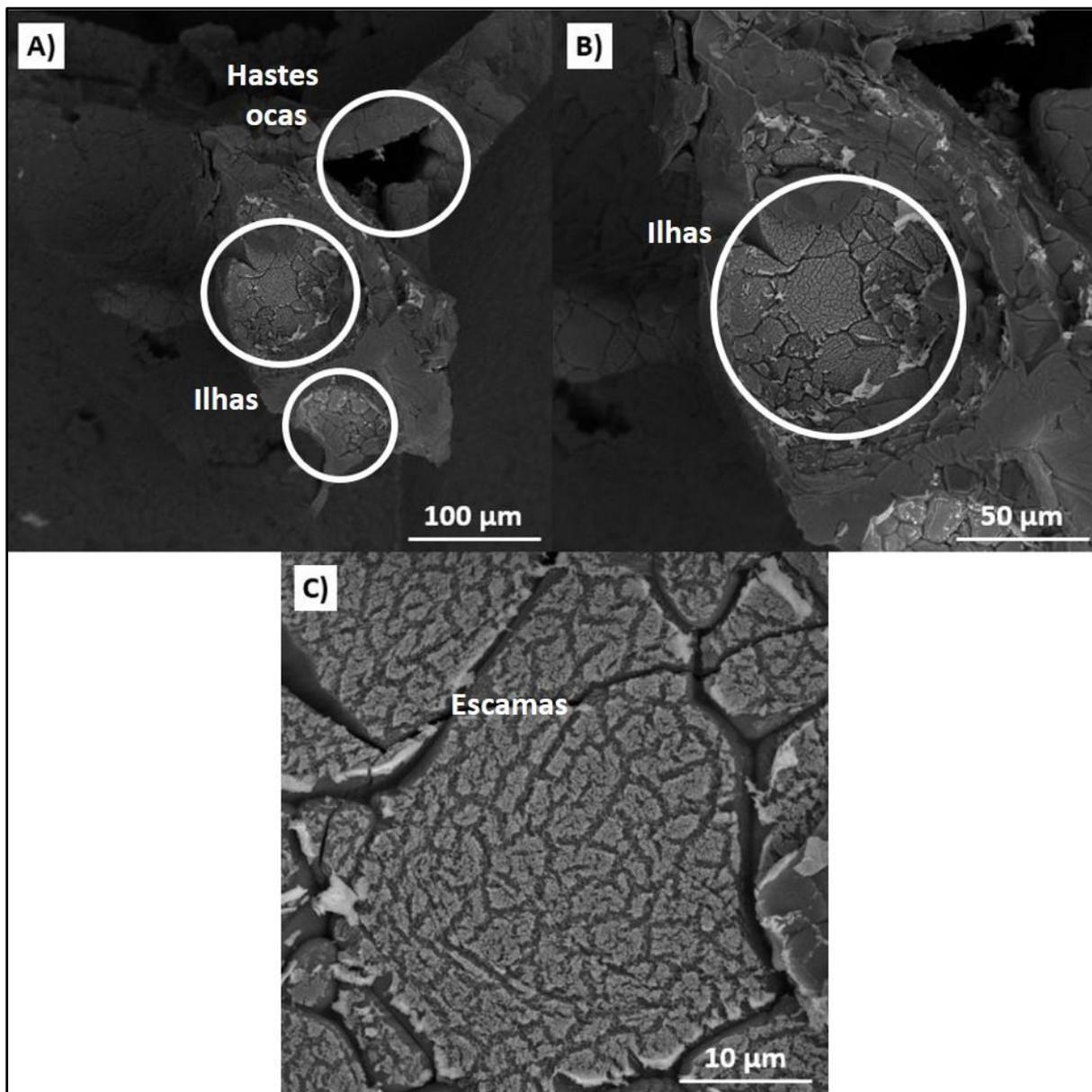
a) aumento de 500x, b) aumento de 1000x e c) aumento de 5000x.

Fonte: Próprio autor

A Figura 71 apresenta as micrografias do filme de CeO_2 na superfície do FCT nas condições de 6 imersões e 6 calcinações, ou seja, formação do filme após 6 camadas de CeO_2 . Observa-se a formação de ilhas de CeO_2 em regiões de corte ou transversal do material, ilustrando as hastes ocas quando a imagem é ampliada em 500 vezes (Figura 71.A), e quando

a imagem é ampliada em 5.000 vezes (Figura 71.C) foi possível visualizar a formação de escamas de CeO_2 nessas regiões específicas.

Figura 71 – Micrografias obtidas por MEV do FCT imerso em RPC, calcinado a 900°C por 120 minutos e filme formado após 6 camadas.



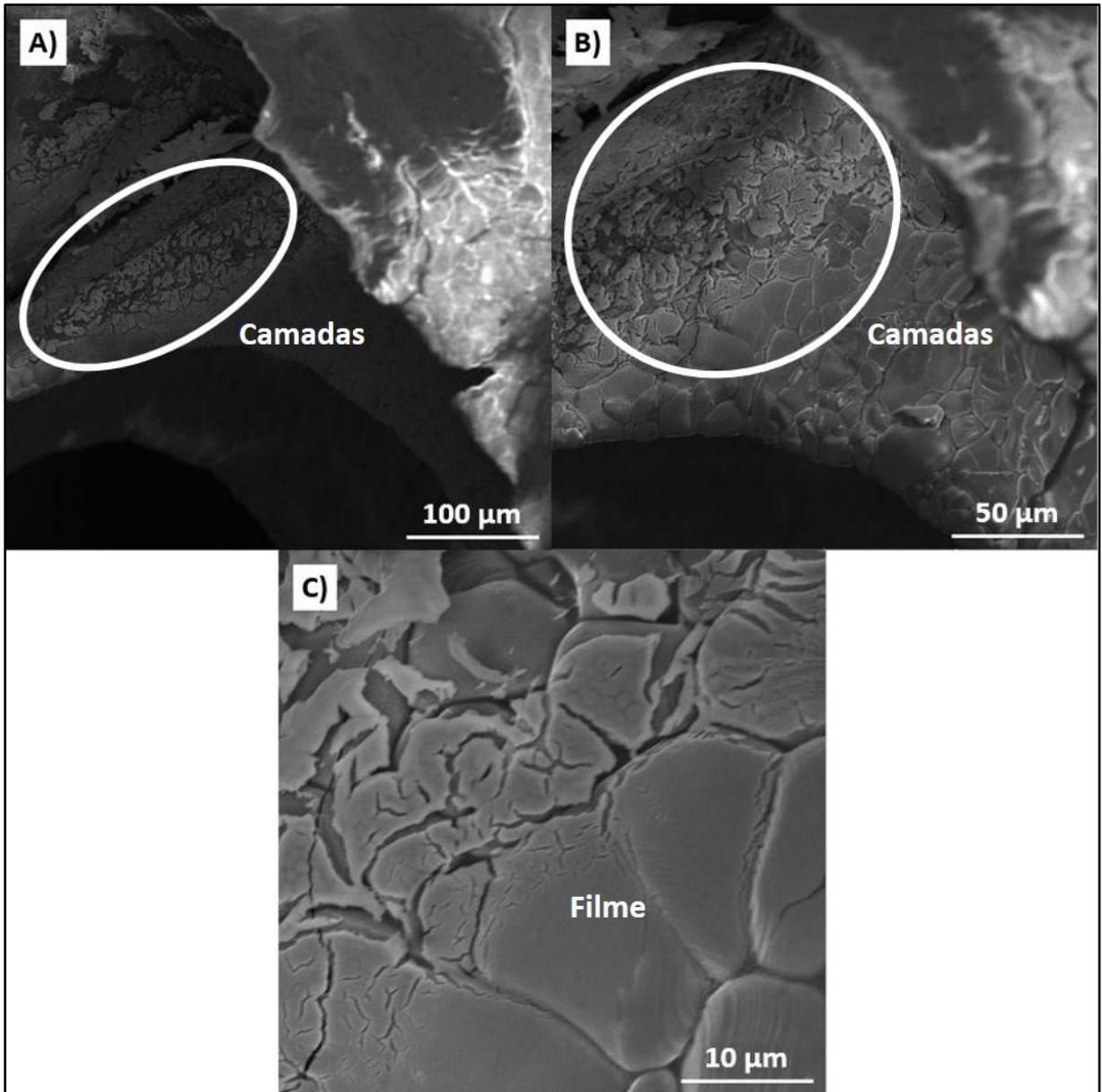
a) aumento de 500x, b) aumento de 1000x e c) aumento de 5000x.

Fonte: Próprio autor

A Figura 72 apresenta as micrografias do filme de CeO_2 na superfície do FC de TiO_2 nas condições de 8 imersões e 8 calcinações, ou seja, formação do filme após 8 camadas de CeO_2 . Nestas micrografias foi possível identificar o recobrimento do FCT na forma de filme de CeO_2 em grande parte da superfície do material, exceto em algumas regiões a partir da

ampliação da imagem em 500, 1000 e 5000 vezes, respectivamente, conforme a Figura 72.A, B e C.

Figura 72 – Micrografias obtidas por MEV do FCT imerso em RPC, calcinado a 900°C por 120 minutos e filme formado após 8 camadas.

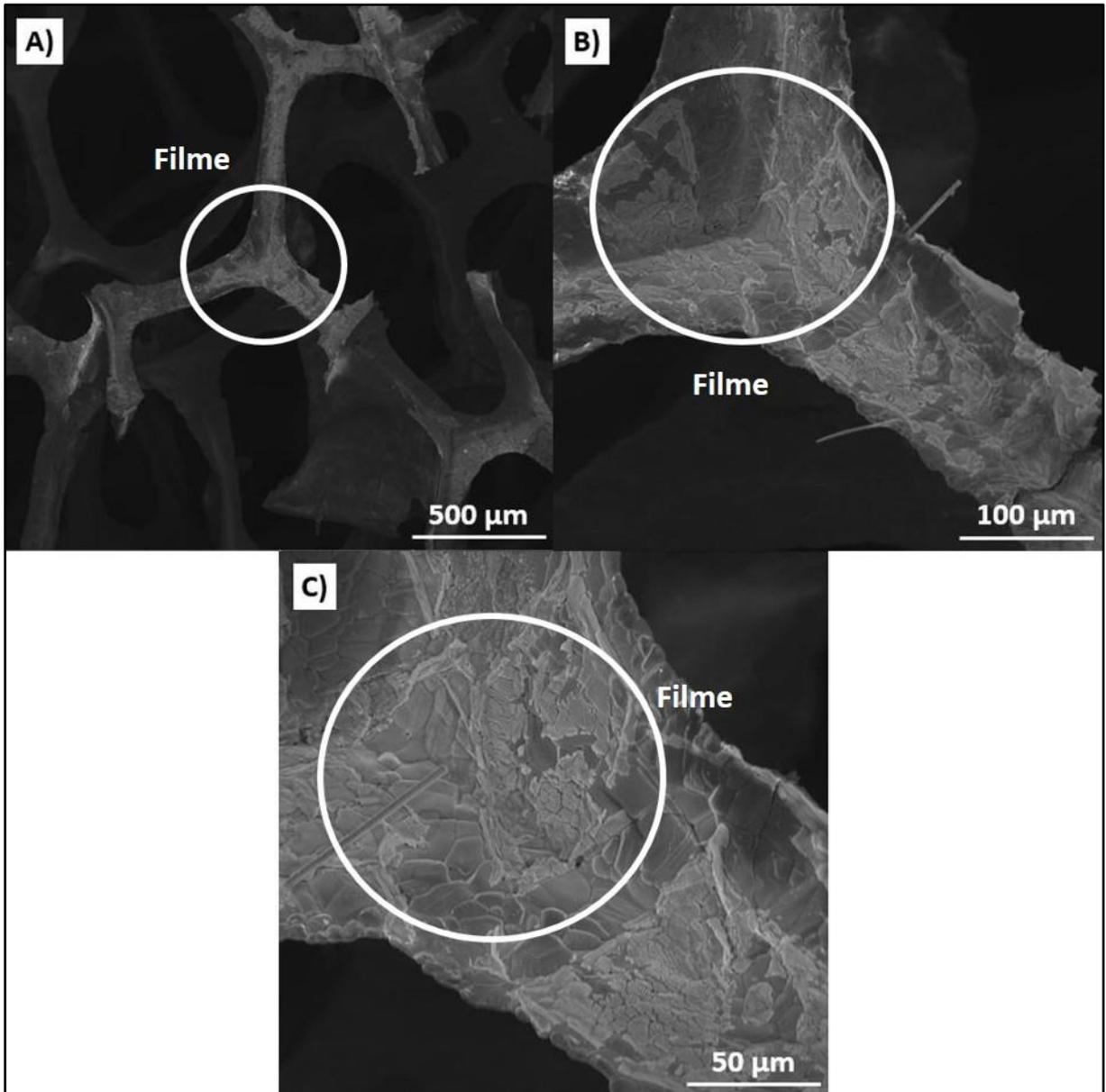


a) aumento de 500x, b) aumento de 1000x e c) aumento de 5000x.
Fonte: Próprio autor

A Figura 73 apresenta as micrografias do filme de CeO_2 na superfície do FCT nas condições de 10 imersões e 10 calcinações, ou seja, formação do filme após 10 camadas de CeO_2 . Foi possível visualizar a formação do filme de CeO_2 a partir da ampliação da imagem em 100 vezes (Figura 73.A), entretanto, ainda foi possível encontrar regiões sem o revestimento

de CeO_2 após ampliação da imagem em 500 e 1000 vezes, respectivamente, conforme Figura 73.B e C.

Figura 73 – Micrografias obtidas por MEV do FCT imerso em RPC, calcinado a 900°C por 120 minutos e filme formado após 10 camadas.



a) aumento de 100x, b) aumento de 500x e c) aumento de 1000x.
Fonte: Próprio autor

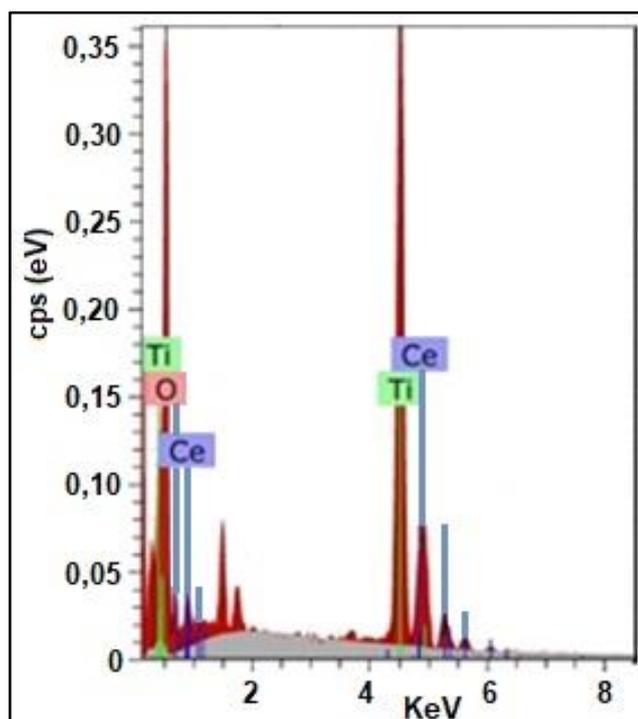
De modo geral, com base nas micrografias (Figura 68 a 73) foi possível evidenciar e acompanhar o revestimento dos FCT na forma de filme de CeO_2 ao longo do número de imersões ou camadas. Todavia, nas imagens foram observadas inúmeras trincas ou rachaduras do filme depositado, porém, quando se aumenta o número de deposições do filme sobre o FC,

ocorre um decréscimo das trincas e um aumento da espessura e homogeneidade do filme. De acordo com Marinho (2011), uma possível causa do aparecimento de trincas no filme é a diferença no coeficiente de dilatação dos dois materiais, que pode acarretar uma elevada tensão no filme, ocasionando a sua ruptura.

5.3.2.2 Espectroscopia de energia dispersiva

A partir do espectro de EDS apresentado na Figura 74, foi possível identificar e explorar de forma qualitativa os picos referentes aos elementos titânio (Ti), cério (Ce) e oxigênio (O) presentes no FC de TiO_2 revestido após 10 camadas de CeO_2 .

Figura 74 – Espectro de EDS do FCT imerso em RPC, calcinado a 900°C por 120 minutos e filme formado após 10 camadas.



Fonte: Próprio autor

5.3.2.3 Espectrometria de Fluorescência de raios-X por reflexão total

Para análise de TXRF, o FCT revestido com 10 camadas de CeO_2 foi macerado e peneirado em uma malha de 100 mesh e o pó obtido foi disperso e digerido em ácido nítrico. A solução resultante apresentou uma concentração de $486,2 \text{ mg L}^{-1}$ e $6,61 \text{ mg L}^{-1}$ para o Ti e Ce,

respectivamente, este resultado era esperado devido o substrato ser composto de TiO_2 (maior quantidade) e o filme ser composto de CeO_2 (menor quantidade).

Portanto, a partir das análises de MEV/EDS e TXRF foi possível avaliar e identificar o crescimento do revestimento na forma de filme de CeO_2 após 10 camadas de RPC na superfície dos FCT.

5.4 Teste catalítico

Para os ensaios das emissões gasosas e catalíticos foi utilizado um veículo automotivo à gasolina da marca Fiat, modelo Uno Mille Fire 1.0 2004/2005, ilustrado na Figura 75. O veículo foi abastecido com gasolina comum contendo 27% de etanol anidro.

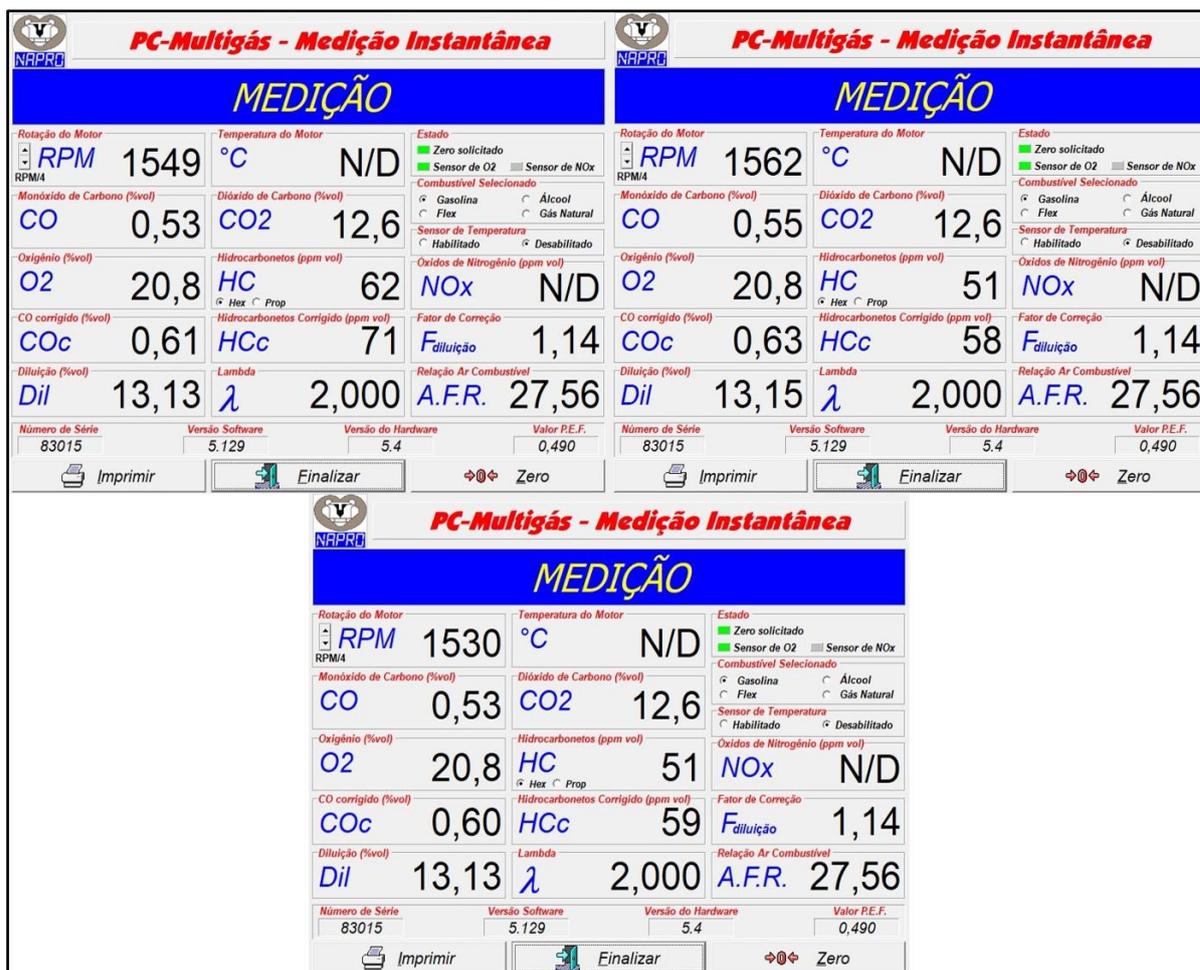
Figura 75 – Veículo automotivo da marca Fiat, modelo Uno Mille Fire 1.0/gasolina para os testes catalíticos.



Fonte: Próprio autor

Inicialmente, o carro ficou ligado por alguns minutos para a estabilização do sistema automotivo, tipo: temperatura do carro e armação da ventoinha. Em seguida, os testes foram realizados com o veículo na marcha lenta e para obter o zero ou branco das medidas, os experimentos foram conduzidos sem o filtro cerâmico catalítico (FCC) e os valores medidos para os gases são apresentados na Figura 76. Para o estudo foram selecionadas 3 medidas no intervalo de 2 minutos para o sistema automotivo com o FCC e sem ele, respectivamente.

Figura 76 – Medição instantânea do analisador de gases sem o FCC.



Fonte: Próprio autor

Para a medição instantânea dos gases sem o FCC, o veículo apresentou uma rotação média de 1547 rpm na posição de marcha lenta, além de uma emissão média de 0,536 %v de CO, 0,613%v de CO_{corrigido}, 54,66 ppm vol. de HC, 62,66 ppm vol. HC_{corrigido} e 20,8 %v de O₂. Na Figura 77, ilustra as medições instantâneas dos gases com o FCC, tendo como finalidade comparar e relacionar os resultados anteriores e posteriores de emissões para avaliar a capacidade catalítica do material.

Figura 77 – Medição instantânea do analisador de gases com o FCC.



Fonte: Próprio autor

A partir da Figura 77, observa-se para uma medição instantânea dos gases com o FCC uma rotação média de 1369 rpm na posição de macha lenta para o veículo. Em relação aos gases, obteve-se uma emissão média de 0,406 % v de CO, 0,543% v de CO_{corrigido}, 38 ppm vol. de HC, 50,6 ppm vol. HC_{corrigido} e 20,8 % v de O₂.

As análises foram realizadas em triplicadas e utilizados 3 FCC para maior confiabilidade dos dados. Entre as análises citadas acima foram realizados ensaios sem o FCC novamente. Todos os resultados obtidos estão apresentados de forma detalhada com suas respectivas médias, desvios padrão e coeficientes de variação na Tabela 8.

Tabela 8 – Resultado das medições instantâneas dos gases sem o FCC e com o FCC.

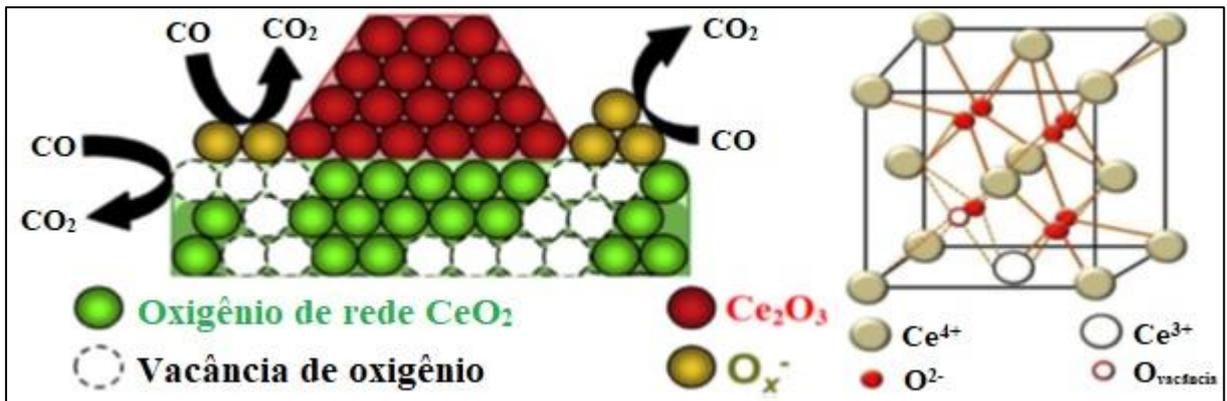
Parâmetros	SF₁	CF₁	SF₂	CF₂	SF₃	CF₃	SF_{MT}	CF_{MT}
RPM_{Média}	1547	1369	854	703	1173	1148	1191	1073
SD_{Média}	16,1	56,9	4,51	238,7	70,7	8,54	346,8	339,2
CV_{Média} (%)	1,04	4,15	0,53	33,9	6,03	0,74	29,1	31,6
CO (%v)	0,536	0,406	0,556	0,460	0,653	0,580	0,582	0,482
SD_{Média} (10⁻²)	1,15	1,52	2,51	1,00	2,51	1,00	6,25	8,91
CV_{Média} (%)	2,14	3,74	4,51	2,17	3,84	1,72	10,7	18,5
CO_C (%v)	0,613	0,543	0,706	0,600	0,763	0,693	0,694	0,612
SD_{Média} (10⁻²)	1,52	1,15	4,04	1,00	3,21	1,15	7,57	7,57
CV_{Média} (%)	2,48	2,11	5,72	1,66	4,21	1,66	10,9	12,4
HC (ppm %v)	54,6	38,0	133,6	95,0	163,0	173,6	117,1	102,2
SD_{Média}	6,35	1,00	45,3	1,00	16,7	2,52	56,1	68,1
CV_{Média} (%)	11,6	2,63	33,9	1,05	10,2	1,45	47,9	66,6
HC_C (ppm %v)	62,6	50,6	170,0	124,3	190,3	206,6	140,9	127,2
SD_{Média}	7,23	0,577	60,7	1,53	19,9	3,51	68,6	78,0
CV_{Média} (%)	11,54	1,14	35,7	1,23	10,5	1,70	48,7	61,3
O₂ (%v)	20,8	20,8	21,4	21,2	21,1	21,0	21,1	21,0

SF: Sem o FCC; CF: Com o FCC; SF_{MT}: média total das medidas sem o FCC; CF_{MT}: média total das medidas com o FCC.

Fonte: Próprio autor

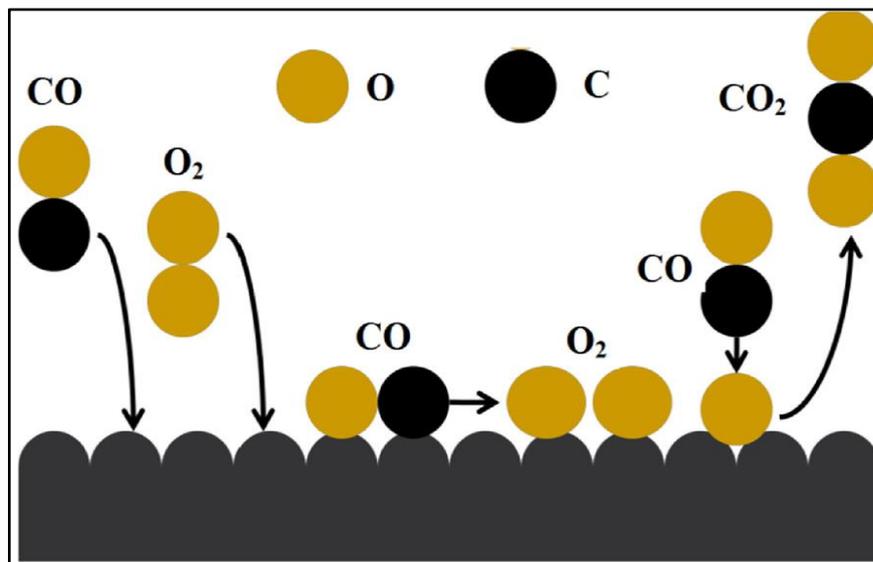
Conforme a Tabela 8, a adição do FCT revestido de CeO₂ como catalisador no sistema de medição instantânea do analisador notou-se um abaixamento das emissões de CO e HC. Essa redução pode ser relacionada com o fenômeno ou processo de catálise, em que ocorre a oxidação dos gases de CO e HC em CO₂ e água. A oxidação do CO é ilustrada na Figura 78 e seu mecanismo de conversão apresentado na Figura 79.

Figura 78 – Conversão de CO em CO₂ pelo oxigênio da rede de CeO₂.



Fonte: Dey e Dhal (2020)

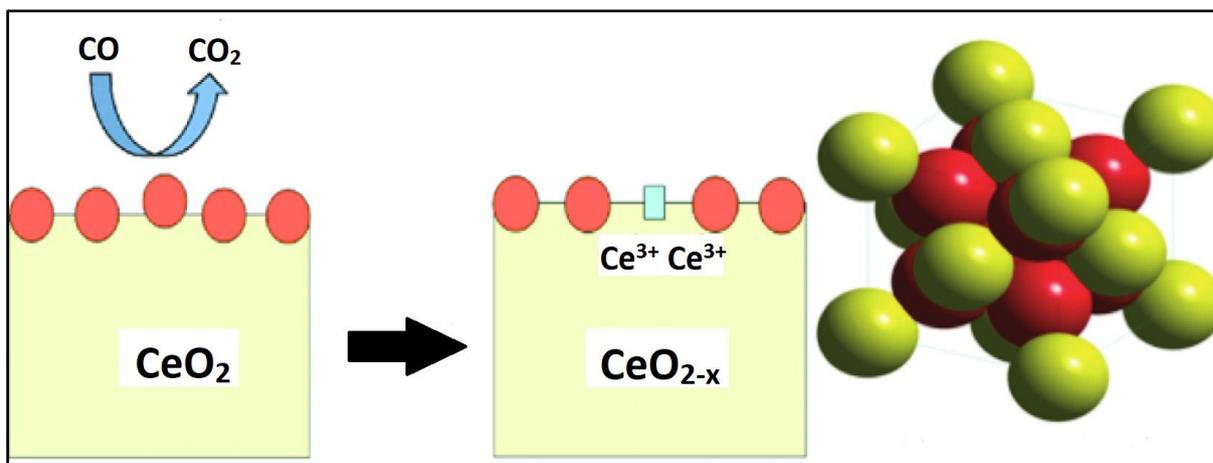
Figura 79 – Esquema do mecanismo de conversão do CO na superfície do catalisador de CeO₂.



Fonte: Dey e Dhal (2020)

Dey e Dhal (2020) relatam que presença de íons Ce³⁺ na rede cristalina favorece no processo de oxidação do CO (Figura 78), pois aumenta a quantidade de vacâncias de oxigênio na rede, e o mecanismo de adsorção do CeO₂ é ativo para quimissorção de CO (Figura 79). Além disso, outros fatores como tamanho de partícula, área superficial, estrutura, morfologia das partículas de CeO₂ e presença de metais de transição na superfície do material também favorecem para o aumento da CAO (DEY; DHAL, 2020; ANDANA et al., 2017; JAMPA et al., 2017; DEY et al., 2017). Entretanto, os autores Dey e Dhal (2020) citam que filmes finos de cério não dopados praticamente são inativos no processo de catálise do CO em temperatura ambiente, devido à baixa redutibilidade do Ce⁴⁺ em Ce³⁺, conforme mostrado na Figura 80.

Figura 80 – Conversão de CO em catalisador de CeO₂.



Fonte: Dey e Dhal (2020)

A baixa redutibilidade está diretamente relacionada com a baixa presença de defeitos (intrínsecos ou extrínsecos) e baixa agitação térmica na estrutura da céria, o que dificulta a migração de oxigênio do ambiente para a superfície do composto. Um outro fator que eleva a formação de defeitos na rede cristalina é a exposição do material em ambientes deficientes de oxigênio, que provoca o aumento da vacância de oxigênio devido à perda de oxigênio de sítio regular e o aumento da redução do cério para manter a eletroneutralidade da rede, pois os íons Ce³⁺ ficam expostos e criando sítios ativos para a formação de quimissorção do CO (LQES, 2020; DEY; DHAL, 2020; FERREIRA, 2013). A Figura 19 e Figura 20 ilustram perfeitamente esse comportamento redox do cério, em que, os elétrons deixados na rede pela vacância de oxigênio preenchem os orbitais 4f dos átomos de Ce próximos ao defeito, conduzindo a redução do íon Ce⁴⁺ para Ce³⁺. Então, elétrons excedentes populam os orbitais atômicos 4f formando uma banda estreita entre a banda de condução e a banda de valência, que acarreta em uma menor E_{gap} para formar vacâncias de oxigênio quando próximo a um par de íons Ce³⁺ em relação no CeO₂ puro, conforme relatam Skorodumova e colaboradores (2002) e Ganduglia-pirovano e colaboradores (2007). Portanto, a presença de íons Ce³⁺ na rede e a temperatura de reação catalítica são fatores importantes e indispensáveis no desempenho do processo de conversão do CO em CO₂ (DEY et al., 2017).

Dey e colaboradores (2017) estudaram o efeito de precursores de nitrato de Ce, Cu, Mn e Co calcinados a 300°C por 2 horas para oxidação total de CO. Dentre os reagentes, o catalisador de nitrato de Ce apresentou o melhor desempenho de conversão do CO em CO₂ a baixa temperatura, entre 65°C a 100°C obtiveram 50% de conversão do CO e entre 120°C a 190°C uma conversão de 100% para o gás.

Yang e colaboradores (2014) obtiveram soluções sólidas não estequiométricas de $Ce_{1-x}Cu_xO_{2-\delta}$ por co-precipitação, suportadas em catalisadores de CuO por deposição-precipitação apresentaram ótimos desempenhos para oxidação preferencial de CO. O catalisador CuO/ $Ce_{0,978}Cu_{0,022}O_{2-\delta}$ contendo 15% de Cu foi o mais ativo para oxidação preferencial de CO a baixa temperatura, sendo 73°C com 50% de conversão do CO e 115°C com 100% de conversão para o gás. A incorporação de Cu^{2+} na rede cristalina do CeO_2 foi eficaz no aumento de vacâncias de oxigênio, na redutibilidade do suporte e maior capacidade de quimissorção de CO.

Nhiem e colaboradores (2013) apresentam uma série de pós de óxido misto nanoestruturados de CeO_2/Al_2O_3 com diferentes razões molares de Ce/Al obtidos pelo método de combustão usando PVA como agente polimérico. A oxidação catalítica de CO sobre as nanoestruturas foi afetada diretamente na razão molar dos metais, sendo a amostra calcinada a 850°C por 2h com razão molar 5/5 atingiu um valor máximo de conversão de CO de 99,7% a 160°C, fator explicado pela coexistência das espécies Ce^{3+}/Ce^{4+} e os íons Ce^{4+} atuando como sítios ativos catalíticos.

A partir de inúmeros trabalhos, catalisadores à base de CeO_2 com propriedades diversas podem apresentar diferentes atividades catalíticas frente a oxidação do CO e de acordo com Xuesong e colaboradores (2009) isso se deve a dois fatores principais, que são as propriedades estruturais que podem mudar a interface entre CO e o composto, diretamente ligado a quantidade de sítios ativos do catalisador, e, os mecanismos catalíticos onde a partir deles são analisados a reatividade dos sítios ativos, facilitando a compreensão da qualidade e desempenho dos catalisadores à base de cério (DEY et al., 2017; YANG et al., 2014; YAN et al., 2014).

Nesse estudo, conforme a Tabela 8, a taxa de conversão de CO pelo catalisador foi de 17,2% e para $CO_{\text{corrigido}}$ de 11,8% a 41,7°C aproximadamente, valor relativamente baixo, porém, que pode estar relacionado com as condições de reação, subprodutos do processo de combustão da gasolina, vacâncias de oxigênio e presença de íons Ce^{3+} na rede cristalina do material. A baixa temperatura dos gases na saída do sistema de depuração gasosa do veículo (Figura 81) favorece a condensação dos vapores d'água (Figura 82) provenientes da combustão interna do motor pelo sistema, e para minimizar ou evitar a produção excessiva de subproduto, os gases provenientes precisam estar a uma temperatura acima de 100°C aproximadamente, conforme alguns estudos citados anteriormente.

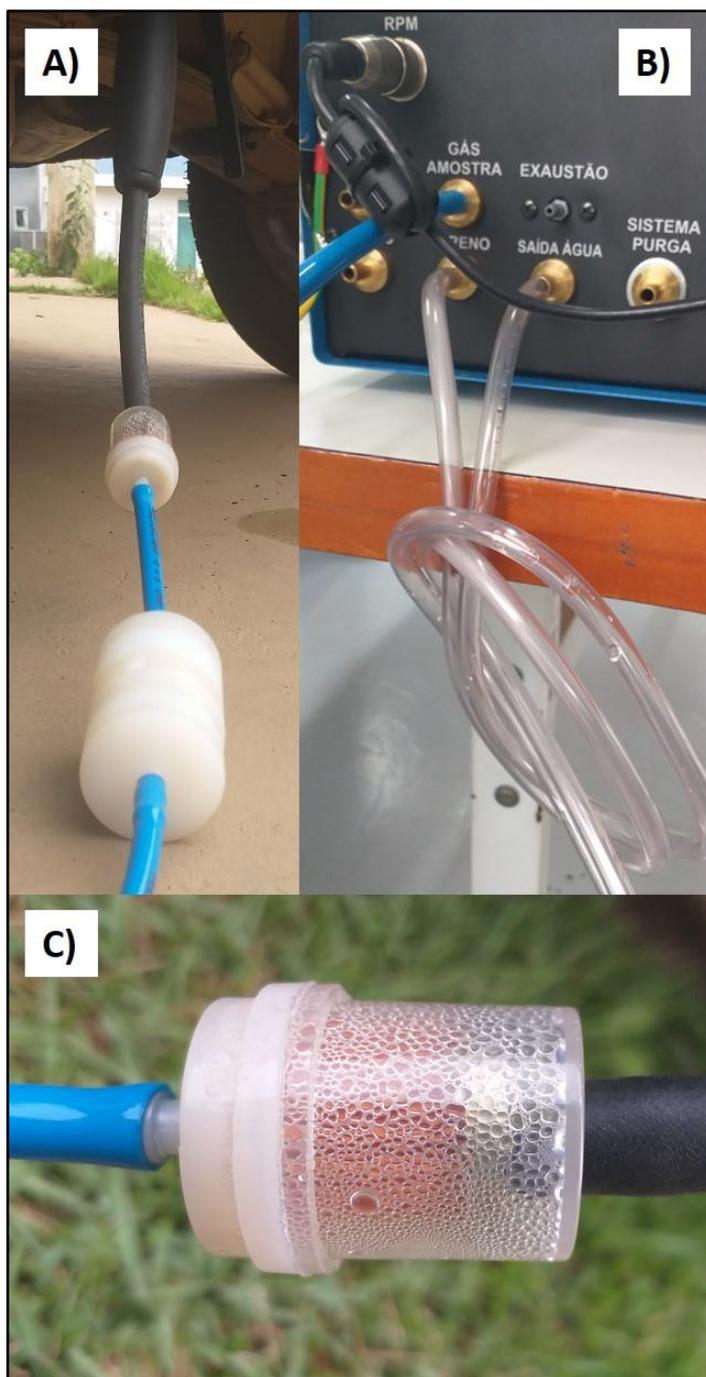
Figura 81 – Temperatura dos gases na saída do escapamento automotivo.



Fonte: Próprio autor

Na Figura 82, observa-se uma grande quantidade de água condensada oriundo do processo de combustão interna do motor à gasolina. Essa água pode ser vista pela Equação 8, um subproduto do meio reacional. Conforme Rangel e Carvalho (2003), essa reação é uma das principais que ocorre nos conversores catalíticos automotivos. Todavia, a água resultante proveniente de combustíveis com presença de álcool ou adulterados não é favorável para eficiência catalítica do FC e ao analisador de gases (Figura 82.B), pois dificulta a medição dos gases (SANTOS, 2019; BATISTA; DUTRA, 2013).

Figura 82 – Sistema catalítico, analisador de gases e saída de exaustão e condensado.



a) sistema catalítico (filtro cerâmica/filtro de teflon, filtro de segurança e escapamento automotivo), b) parte traseira do analisador de gases indicando a saída de exaustão e do condensado e c) filtro de segurança com formação de água.

Fonte: Próprio autor

O subproduto também pode ser visto na Figura 83, uma grande quantidade de condensado dentro do filtro de nylon e do material catalítico. O funcionamento adequado do catalisador foi prejudicado pela água condensada, pois dificultou e atrapalhou a interação de quimissorção do filme de CeO_2 com os gases CO e HC.

Figura 83 – Água condensada produzida do processo de combustão interna do motor no FCT revestida de CeO_2 .



Fonte: Próprio autor

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste estudo uma cerâmica porosa de óxido de titânio foi obtida a partir do método da esponja polimérica, e revestida com óxido de cério na forma de filme fino pelo método dos precursores poliméricos, sendo aplicado na oxidação catalítica do gás monóxido de carbono em dióxido de carbono.

O método da esponja polimérica utilizado se mostrou simples e prático na síntese das cerâmicas porosas de óxido de titânio. Todavia, os materiais apresentaram baixa resistência mecânica devido à presença de trincas e hastes ocas, uma desvantagem do método. Após a sinterização até 1500°C formou-se uma fase rutilo de simetria tetragonal e uma segunda fase Ti_3O_5 de simetria ortorrômbica. O método utilizado para a síntese das nanopartículas de CeO_2 se mostrou eficiente, pois forneceu pós com cristalinidade a partir de 600°C e uma única fase de CeO_2 de simetria cúbica do tipo fluorita, conforme as análises de difração de raios X e Raman. A formação do filme fino de óxido de cério na superfície dos filtros cerâmicos de óxido de titânio pela técnica *dip coating* foi otimizada após a realização de 10 camadas seguidas de calcinações com filme distribuído homogeneamente na superfície da cerâmica porosa de TiO_2 . A quantificação do cério foi realizada por fluorescência de raios X. Para o estudo de catálise, o filtro cerâmico catalítico apresentou baixa taxa de conversão do monóxido de carbono em dióxido de carbono, apresentando apenas 17,2% eficiência com SD igual a 0,0891 e CV de 18,5% e para $CO_{\text{corrigido}}$ de 11,8% com SD igual 0,0757 e CV de 12,4%, aproximadamente. Resultado que pode estar relacionado com a baixa redutibilidade do Ce^{4+} em Ce^{3+} e quantidade de vacâncias de oxigênio na rede, além da temperatura de reação (41°C) e alta produção de água condensada

Portanto, mesmo com estas condições e interferentes, o filme de óxido de cério foi ativo para quimissorção de CO. Além disso, em condições adequadas, este filme pode ser utilizado na aplicação catalítica em veículos automotivos, pois os principais metais nobres utilizados na fabricação dos TWC, como o paládio, a platina e o ródio, estão cada vez mais escassos na natureza. Deste modo, precisam ser reciclados por meio de processos de recuperação de catalisadores usados ou inativados. Adicionalmente, a utilização de CeO_2 , na forma de filme fino, torna-se uma alternativa viável aos catalisadores automotivos.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- MET e MEV/FEG para determinar a morfologia, tamanho, forma e estrutura das nanopartículas de CeO₂.

- Medidas de adsorção de N₂ pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller) para avaliar a área superficial das nanopartículas de CeO₂ calcinadas em 600°C e 900°C.

- Avaliar a influência de defeitos extrínsecos com metais de transição na estrutura e morfologia das nanopartículas de CeO₂ pelo método dos precursores poliméricos.

- Ensaio sensores para avaliar o nível de sensibilidade das nanopartículas de CeO₂ ao CO.

- Ensaio dos filtros catalíticos em um reator com passagem de CO e com temperatura adequada e controlada.

- Melhorar a resistência mecânica dos FC.

8. REFERÊNCIAS

AGUIAR, Edson Carlos de. **Desenvolvimento de cerâmicas texturizadas de titanato de bismuto puro e dopado com nióbio**. 2009. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

AHMAD, W.; NOOR, T.; ZEESHAN, M. Effect of synthesis route on catalytic properties and performance of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ for carbon monoxide and hydrocarbon oxidation under realengine operating conditions. **Catalysis Communications**, v. 89, p. 19-24, 2017.

ALBUQUERQUE, A. R.; SANTOS, I. M. G.; SAMBRANO, J. R. Propriedades estruturais e eletrônicas de nano filmes de TiO_2 anatase: cálculos B3LYP-D* em sistemas periódicos bidimensionais. **Química Nova**, v. 37, n. 8, p. 1318-1323, 2014.

ALMOMANI, F.; BHOSALE, R.; KHRAISHEH, M.; KUMAR, A.; TAWALBEH, M. Photocatalytic conversion of CO_2 and H_2O to useful fuels by nanostructured composite catalysis. **Applied Surface Science**, v. 483, p. 363-372, 2019.

ANDANA, T.; PIUMETTI, M.; BENSALD, S.; VEYRE, L.; THIEULEUX, C.; RUSSO, N.; FINO, D.; QUADRELLI, E. A.; PIRONE, R. CuO nanoparticles supported by ceria for NO_x -assisted soot oxidation: insight into catalytic activity and sintering. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 216, p. 41-58, 2017.

ARASU, M. V.; THIRUMAMAGAL, R.; SRINIVASAN, M. P.; AL-DHABIA, N. A.; AYESHAMARIAM, A.; KUMAR, D. S.; PUNITHAVELAN, N.; JAYACHANDRAN, M. Green chemical approach towards the synthesis of CeO_2 doped with seashell and its bacterial applications intermediated with fruit extracts. **Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology**, v. 173, p. 50-60, 2017.

ARAÚJO, D. S.; DINIZ, V. C. S.; TORQUATO, R. A.; COSTA, A. C. F. M. Evaluation of the optical gap of TiO_2 obtained by Pechini method: influence of the variation of the anatase-rutile phases. **Revista Matéria**, v. 23, n. 1, 2018.

BAO, Z.; LI, K.; WANG, S.; GAO, K.; ZHANG, D.; LI, M. Preparation and characterization of submicron-cerium oxide by hypergravity coprecipitation method. **Advanced Powder Technology**, v. 32, p. 1611-1618, 2021.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa: Ed. UFV, 2007.

BARCELOS JUNIOR, Adão Edson de. **Análise direta de vestígios de explosivos empregando espectroscopia vibracional: Uma proposta de auxílio à perícia**. 2017. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

BATISTA, C. H.; DUTRA, A. J. B. Caracterização de catalisadores automotivos novos e usados visando à reciclagem dos metais. **Revista Matéria**, v. 18, n. 4, p. 1451-1458, 2013.

BERTONI, Patrícia Maria Vieira. **Obtenção de corpos cerâmicos porosos de TiO_2 para o emprego como biomateriais**. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de

Materiais) – Instituto de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas.

BETKE, U.; LIEB, A.; SCHEFFLER, F.; SCHEFFLER, M. Manufacturing of reticulated open cellular aluminum nitride ceramic foams from aqueous AlN suspensions, **Advanced Engineering Materials**, v. 19, n. 3, p. 660-668, 2016.

BET-MOUSHOUL, E.; MANSOURPANAH, T.; FARHADI, KH.; TABATABAEI, M. TiO₂ nanocomposite based polymeric membranes: A review on performance improvement for various applications in chemical engineering processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p 29-46, 2016.

BEZERRA, Marta Maria de Moura. **Síntese e caracterização de óxido semicondutor a base de estannatos pelo método precursor polimérico**. 2015. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Goiás, Catalão.

BICKELA, J.; ODENDALL, B.; EIGENBERGER, G.; NIEKEN, U. Oxygen storage dominated three-way catalyst modeling for fresh catalysts. **Chemical Engineering Science**, v. 160, p. 34-53, 2017.

BRAGA, A. L.; LUDTKE, D. S.; SCHNEIDER, P. H.; ANDRADE, L. H.; PAIXÃO, M. W. Catálise assimétrica no brasil: desenvolvimento e potencialidades para o avanço da indústria química brasileira. **Química Nova**, v. 36, n. 10, p. 1591-1599, 2013.

BUSACCA, C. A.; FANDRICK, D. R.; SONG, J. J.; SENANAYAKE, C. H. The growing impact of catalysis in the pharmaceutical industry. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 353, p. 1825-1864, 2011.

CABRAL, Ana Cristina Tolentino. **Desenvolvimento de heteroestruturas artificiais para aplicação em memórias correlacionadas por elétrons**. 2019. Tese (Doutorado em Ciências em Materiais para Engenharia) – Universidade Federal de Itajubá, Itabira.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CARLOS, M. O.; OLIVEIRA, I. R.; GARCIA, J. R.; PANDOLFELLI, V. C. Otimização da suspensão para obtenção de cerâmicas porosas via “gelcasting”. **Cerâmica**, v. 52, p. 172-178, 2006.

CARROCCI, Juliana Sanches. **Aplicações de catalise heterogênea com TiO₂ fotoirradiada por luz solar como pré-tratamento da vinhaça para posterior tratamento biológico**. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia, Universidade de São Paulo, Lorena.

CASALI, G. P.; MAZZO, T.; LONGO, E.; MUCCILLO, R. Síntese e propriedades fotoluminescentes do óxido de cério dopado com magnésio. **Cerâmica**, v. 60, p. 371-378, 2014.

CHANG, S.; LI, M.; HUA, Q.; ZHANG, L.; MA, Y.; YE, B.; HUANG, W. Shape-dependent interplay between oxygen vacancies and Ag-CeO₂ interaction in Ag/CeO₂ catalysts and their influence on the catalytic activity. **Journal of Catalysis**, v. 293, p. 195-204, 2012.

CHAVES, Alexandra Cristina. **Síntese, estudo cinético e análise microestrutural do sistema cério-níquel obtido pelo método Pechini**. 2009. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

CHEN, F.; JIANG, X.; ZHANG, L.; LANG, R.; QIAO, B. Single-atom catalysis: Bridging the homo- and heterogeneous catalysis. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 39, p. 893-898, 2018.

CHEN, Y.; MAO, J. Sol-gel preparation and characterization of black titanium oxides Ti₂O₃ and Ti₃O₅. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 25, p. 1284-1288, 2014.

COELHO, Sabrina Mesquita. **Síntese e aplicação de catalisadores à base de óxidos de cério, tungstênio e HZSM-5 para a produção do biodiesel**. 2016. Tese (Doutorado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.

CONCEIÇÃO, Emanuel José Ferreira da. **Produção e caracterização óptica e estrutural de nanopartículas de Ce_{1-x}Gd_xO_{2-δ}**. 2019. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília.

DENG, Z-Y.; FERREIRA, J. M. F.; TANAKA, Y.; ISODA, Y. Microstructure and thermal conductivity of porous ZrO₂ ceramics. **Acta Mater**, v. 55, p. 3663-3669, 2007.

DESCORME, C.; TAHA, R.; MOUADDIB-MORAL, N.; DUPREZ, D. Oxygen storage capacity measurements of three-way catalysts under transient conditions. **Applied Catalysis A: General**, v. 223, p. 287-299, 2002.

DEUS, R. C.; CILENSE, M.; FOSCHINI, C. R.; RAMIREZ, M. A.; LONGO, E.; SIMÕES, A. Z. Influence of mineralizer agents on the growth of crystalline CeO₂ nanospheres by the microwave-hydrothermal method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 550, p.245-251, 2013.

DEUS, R. C.; CORTÉS, J. A.; RAMIREZ, M. A.; PONCE, M. A.; ANDRES, J.; ROCHA, L. S. R.; LONGO, E.; SIMÕES, A. Z. Photoluminescence properties of cerium oxide nanoparticles as a function of lanthanum content. **Materials Research Bulletin**, v. 70, p. 416-423, 2015.

DEY, S.; DHAL, G. C. Cerium catalysts applications in carbon monoxide oxidations. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 3, p. 6-24, 2020.

DEY, S.; DHAL, G. C.; PRASAD, R.; MOHAN, D. Effect of nitrate metal (Ce, Cu, Mn and Co) precursors for the total oxidation of carbon monoxide. **Resource-Efficient Technologies**, v. 3, n. 3, p. 293-302, 2017.

DIAS, F. R. F.; FERREIRA, V. F.; CUNHA, A. C. Uma visão geral dos diferentes tipos de catálise em síntese orgânica. **Revista Virtual de Química**, v. 4, n. 6, p. 840-871, 2012.

DING, Y.; XIAO, B. Anisotropic elasticity, sound velocity and thermal conductivity of TiO₂ polymorphs from first principles calculations. **Computational Materials Science**, v. 82, p. 202-218, 2014.

DIONIGI, C.; LIOTTA, L. F.; ORTOLANI, L.; PANTALEO, G.; IVANOVSKA, T.; RUANI, G. New active meso-porous titania foam as size limiter for metal nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 735, p. 1611-1619, 2018.

DONADEL, K.; GOMES, J. M.; RAMBO, C. R.; HORTZA, D.; OLIVEIRA, A. P. N. Processamento e caracterização de espumas cerâmicas de microfibras naturais de sílica amorfa obtidas pelo método de réplica. **Exacta**, v. 6, p. 41-47, 2008.

DRESSLER, M.; REINSCH, S.; SCHADRACK, R.; BENEMANN, S. Burnout behavior of ceramic coated open cell polyurethane (PU) sponges. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, p. 3333-3339, 2009.

DRUMM, F. C.; GERHARDT, A. E.; FERNANDES, G. D.; CHAGAS, P.; SUCOLOTTI, M. S.; KEMERICH, P. D. C. Poluição atmosférica proveniente da queima de combustíveis derivados do petróleo em veículos automotores. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, n. 1, p. 66-78, 2014.

DUAN, Z.; LIU, J.; SHI, J.; ZHAO, Z.; WEI, Y.; ZHANG, X.; JIANG, G.; DUAN, A. The selective catalytic reduction of NO over Ce_{0.3}TiO_x-supported metal oxide catalysts. **Journal of Environmental Sciences**, v. 65, p. 1-7, 2018.

DUMONT, Marcello Rosa. **Síntese e caracterização de alumina- γ nanoestruturada dopada com céria e zircônia, obtida por rota sol-gel, para uso em *washcoat* de catalisadores automotivos**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

EDERER, J.; JANOS, P.; STASTNÝ, M.; HENYCH, J.; EDERER, K.; SLUSNA, M. S.; TOLASZ, J. Nanocrystalline cerium oxide for catalytic degradation of paraoxon methyl: Influence of CeO₂ surface properties. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 106229, 2021.

EL DESOUKY, F. G.; SAADELDIN, M. M.; EL ZAWAWI, I. K. Synthesis and tuning the structure, morphological, optical, and photoluminescence properties of heterostructure cerium oxide and tin oxide nanocomposites. **Journal of Luminescence**, v. 241, p. 118450, 2022.

EOM, J-H.; KIM, Y-W.; RAJU, S. Processing and properties of macroporous silicon carbide ceramics: A review. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 1, p. 220-242, 2013.

FARAHMANDJOU, M.; ZARINKAMAR, M. Synthesis of nano-sized ceria (CeO₂) particles via a cerium hydroxyl carbonate precursor and the effect of reaction temperature on particle morphology. **Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials**, v. 48, n. 1, p. 5-10, 2015.

FELTRIN, J.; SARTOR, M. N.; NONI JR., A.; BERNARDIN, A. M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J. A. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. **Cerâmica**, v. 59, n. 352, p.620-632, 2013.

FERNANDES, Mérilin Cristina dos Santos. **Scaffolds de óxido de titânio e biosilicato para aplicações médicas e odontológicas obtidos com o uso de partículas orgânicas**. 2015. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

FERREIRA, Reginaldo. **Síntese e caracterização de cerâmicas à base de céria duplamente dopada**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

FERREIRA, Daniele Cristina. **Síntese e caracterização de nanopartículas de CeO_{2-x} e avaliação de sua atividade catalítica**. 2013. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

FEY, T.; BETKE, U.; RANNABAUER, S.; SCHEFFLER, M. Reticulated replica ceramic foams: Processing, functionalization, and characterization. **Advanced Engineering Materials**, v. 19, p. 369-383, 2017.

FREITAS, Juliana Cristina de; CAOVILO, Lucas. **Obtenção e caracterização de peças porosas de alumina obtidas por gelatinização**. 2014. Trabalho Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas.

FU, Y-P; LIN, C-H.; HSU, C-S. Preparation of ultrafine CeO₂ powders by microwave-induced combustion and precipitation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 391, p. 110-114, 2005.

GAMA, Ednilton Moreira. **Desenvolvimento de métodos para determinação de analitos inorgânicos em bebidas empregando procedimentos mínimos de preparo de amostras**. 2018. Tese (Doutorado em Ciências - Química), Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

GANDUGLIA-PIROVANO, M. V.; HOFMANN, A.; SAUER, J. Oxygen vacancies in transition metal and rare earth oxides: Current state of understanding and remaining challenges. **Surface Science Reports**, v. 62, p. 219-270, 2007.

GANESH, I. Surface, structural, energy band-gap, and photocatalytic features of anemulsion-derived B-doped TiO₂ nano-powder. **Molecular Catalysis**, v. 451, p. 51-65, 2018.

GONÇALVES, Alécia Maria. **Catalisadores nanoestruturados de titânio impregnado com nanopartículas de óxido de cobalto e/ou óxido de magnésio**. 2011. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia.

GONZENBACH, U. T.; STUDART, A. R.; STEINLIN, D.; TERVOORT, E.; GAUCKLER, L. J. Processing of particle-stabilized wet foams into porous ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, p. 3407-3414, 2007.

- GUPTA, K. K.; JASSAL, M.; AGRAWAL, A. K. Sol-gel derived titanium dioxide finishing of cotton fabric for self cleaning. **Indian Journal of Fibre Textile Research**, v. 33, p. 443-450, 2008.
- GUPTA, S. M.; TRIPATHI, M. A review of TiO₂ nanoparticles. **Chinese Science Bulletin**, v. 56, n. 16, 1639-1657, 2011.
- HA, J-H; LEE, S.; CHOI, J. R.; LEE, J.; SONG, I-H.; LEE, S. J.; CHOI, J. Development of a carbon-coated reticulated porous alumina material with tailored structural properties for potential radar-absorption applications. **Ceramics International**, v. 43, n. 18, p. 16924-16930, 2017.
- HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, v. 46, p. 855-874, 2011.
- HASSAN, S. M.; AHMED, A. I.; MANNAA, M. A. Structural, photocatalytic, biological and catalytic properties of SnO₂/TiO₂ nanoparticles. **Ceramics International**, v. 44, p. 6201-6211, 2018.
- HO, C.; YU, J. C.; KWONG, T.; MAK, A. C.; LAI, S. Morphology-controllable synthesis of mesoporous CeO₂ nano- and microstructures. **Chemistry of Materials**, v. 17, p. 4514-4522, 2005.
- HOSOKAWA, S.; IMAMURA, S.; IWAMOTO, S.; INOUE, M. Synthesis of CeO₂-ZrO₂ solid solution by glycothermal method and its oxygen release capacity. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, p. 2463-2470, 2011.
- HOU, Z.; YE, F.; LIU, L.; LIU, Q.; ZHANG, H. Effects of solid content on the phase assemblages, mechanical and dielectric properties of porous α -SiAlON ceramics fabricated by freeze casting. **Ceramics International**, v. 39, n. 2, p. 1075-1079, 2013.
- IONASHIRO, M. **Giolito: Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial**. São Paulo: Giz Editorial, 2004.
- JAMPA, S.; WANGKAWEE, K.; TANTISRIYANURAK, S.; CHANGPRADIT, J.; JAMIESON, A. M.; CHAISUWAN, T.; LUENGNARUEMITCHAI, A.; WONGKASEMJIT, S. High performance and stability of copper loading on mesoporous ceria catalyst for preferential oxidation of CO in presence of excess of hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 5537-5548, 2017.
- JOLY, M.; ANTONETTI, Y.; PYTHON, M.; LAZO, M. A. G.; GASCOU, T.; HESSLER-WYSER, A.; SCARTEZZINI, J.-L.; SCHÜLER, A. Selective solar absorber coatings on receiver tubes for CSP – energy-efficient production process by sol-gel dip-coating and subsequent induction heating. **Energy Procedia**, v. 57, p. 487-496, 2014.
- KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. Synthesis and characteristics of complex multicomponent oxides prepared by polymer complex method. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 72, n. 7, p. 1427-1443, 1999.

- KITIYANAN, A.; SAKULKHAEMARUETHAI, S.; SUZUKI, Y.; YOSHIKAWA, S. Structural and photovoltaic properties of binary TiO₂-ZrO₂ oxides system prepared by sol-gel method. **Composites Science and Technology**, v. 66, p. 1259-1265, 2006.
- KORNER, R.; RICKEN, M.; NOLTING, J. Phase transformations in reduced ceria: Determination by thermal expansion measurements. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 78, p. 136-147, 1989.
- KOVÁRÍK, T.; KRENEK, T.; RIEGER, D.; POLA, M.; RÍHA, J.; SVOBODA, M.; BENEŠ, J.; ŠUTTA, P.; BELSKY, P.; KADLEC, J. Synthesis of open-cell ceramic foam derived from geopolymer precursor via replica technique. **Materials Letters**, v. 209, p. 497-500, 2017.
- KROGER, F. A.; VINK, H. J. **Solid state physics**. Edited by Seitz, F., Turnbull, D. Academic Press: New York, 1956.
- KUBELKA, P.; MUNK, F. Einbeitragzuroptik der farbanstriche. **Zeitschrift fur Technische Physik**, v. 12, p. 593-601, 1931.
- KURIAN, M. Cerium oxide based materials for water treatment – A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, p. 104439, 2020.
- KUSIOR, A.; BANAS, J.; TRENCZEK-ZAJAC, A.; ZUBRZYCKA, P.; MICEK-ILNICKA, A.; RADECKA, M. Structural properties of TiO₂ nanomaterials. **Journal of Molecular Structure**, v. 1157, p. 327-336, 2018.
- LAWRENCE, N. J.; BREWER, J. R.; WANG, L.; WU, T.; WELLS-KINGSBURY, J.; IHRIG, M. M.; WANG, G.; SOO, Y.; MEI, W.; CHEUNG, C. L. Defect engineering in cubic cerium oxide nanostructures for catalytic oxidation. **Nano Letters**, v. 11, p. 2666-2671, 2011.
- LEE, C.; PARK, J.; SHUL, Y.-G.; EINAGA, H.; TERAOKA, Y. Ag supported on electrospun macro-structure CeO₂ fibrous mats for diesel soot oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 174-175, p. 185-192, 2015.
- LI, P.; CHEN, X.; LI, Y.; SCHWANK, J. 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**, v. 327, p. 90-115, 2019.
- LIANG, X.; LI, Y.; LIU, J.; SANG, S.; CHEN, Y.; LI, B.; ANEZIRIS, C.G. Improvement of the mechanical properties of SiC reticulated porous ceramics with optimized three layered struts for porous media combustion. **Ceramics International**, v. 43, n. 4, p. 3741-3747, 2017.
- LIMA, Juliana Fonseca de. **Nanocompostos a base de cério com aplicações na absorção da radiação ultravioleta**. 2013. Tese (Doutorado em Ciências) – Departamento de Química, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.
- LING, H.; XIU-MIN, Y.; GUO-LIANG, L.; NAN, X. Dynamic response of a three-way catalytic converter. **Energy Procedia**, v. 17, p. 547-554, 2012.
- LIU, Y.; TIAN, L.; TAN, X.; LI, X.; CHEN, X. Synthesis, properties, and applications of black titanium dioxide nanomaterials. **Science Bulletin**, v. 62, p. 431-441, 2017.

LQES, Laboratório de Química do Estado Sólido – Instituto de Química/UNICAMP. **Notação de Kröger-Vink para defeitos pontuais em sólidos iônicos.** Disponível em: <http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_index_defeitos_pontuais.pdf> Acesso em: 21 Ago. 2020.

LUSTOSA, Glauco Meireles Mascarenhas Morandi. **Síntese via método dos precursores poliméricos e caracterização multifuncional de nanopartículas de SnO₂ modificadas com zinco-nióbio e cobalto-nióbio.** 2017. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

MA, L.; WANG, D.; LI, J.; BAI, B.; FU, L.; LI, Y. Ag/CeO₂ nanospheres: Efficient catalysts for formaldehyde oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 148-149, p. 36-43, 2014.

MALAGUTTI, A. R.; MOURÃO, H. A. J. L.; GARBIN, J. R.; RIBEIRO, C. Deposition of TiO₂ and Ag:TiO₂ thin films by the polymeric precursor method and their application in the photodegradation of textile dyes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 90, p. 205-212, 2009.

MALAVASI, L.; FISHER, C. A. J.; ISLAM, M. S. Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features. **Chemical Society Reviews**, v. 39, p. 4370-4387, 2010.

MALLESHAPPA, J.; NAGABHUSHANA, H.; SHARMA, S. C.; VIDYA, Y. S.; ANANTHARAJU, K. S.; PRASHANTHA, S. C.; DARUKA PRASAD, B.; RAJA NAIKA, H.; LINGARAJU, K.; SURENDRA, B. S. *Leucasaspera* mediated multifunctional CeO₂ nanoparticles: Structural, photoluminescent, photocatalytic and antibacterial properties. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 149, p. 452-462, 2015.

MAMBRINI, Giovanni Pimenta. **Filmes finos de LaNiO₃ depositados sobre substratos monocristalinos pelo método dos precursores poliméricos.** 2004. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

MARINHO, Rosa Maria de Medeiros. **Filtro cerâmico – Uso como suporte do SrSnO₃: para aplicação em catálise.** 2011. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

MARTINS, T. S.; HEWER, T. L. R.; FREIRE, R. S. Cério: propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2001-2006, 2007.

MENDES, Armando Monte. **Estudo da deposição de filmes finos de BaTi_(1-x)Zn_(x)O₃ por meio de planejamento Box-Behnken.** 2015. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

MESQUITA, Rodrigo Mendes. **Desenvolvimento de cerâmicas porosas à base de Nitreto de Silício.** 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo.

- MOKKELBOST, T.; KAUS, I.; GRANDE, T.; EINARSRUD, M.-A. Combustion synthesis and characterization of nanocrystalline CeO₂-based powders. **Chemistry of Materials**, v. 16, p. 5489-5494, 2004.
- MONTANARO, L.; JORAND, Y.; FANTOZZI, G.; NEGRO, A. Ceramic foams by powder processing. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, n. 9, p. 1339-1350, 1998.
- MORAES, Graziela Guzi de. **Produção e caracterização de espuma cerâmica obtida a partir de lodo de anodização de alumínio**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais). Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- MORENO, B.; CARBALLO, M.; JURADO, J. R.; CHINARRO, E. Una revisión del uso del TiO₂ en terapias e ingeniería tisular. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 48, n. 6, p. 321-328, 2009.
- NASCIMENTO, Marcelo Rodrigues do. **Síntese e caracterização catalítica do sistema Sr_{1-x}Ni_xSnO₃**. 2007. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.
- NHIEM, D. N.; DAI, L. M.; VAN, N. D.; LIM, D. T. Catalytic oxidation of carbon monoxide over nanostructured CeO₂-Al₂O₃ prepared by combustion method using polyvinyl alcohol. **Ceramics International**, v. 39, p. 3381-3385, 2013.
- NIYAMA, E.; ALENCAR, A. C.; VILA, L. D.; STUCCHI, E. B.; DAVOLOS, M. R. Filmes delgados luminescentes obtidos a partir de hidroxicarbonatos de ítrio ativados por európio ou térbio. **Química Nova**, v. 27, n. 2, p. 183-187, 2004.
- NOLAN, M.; PARKER, S. C.; WATSON, G. W. Reduction of NO₂ on ceria surfaces. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 2256-2262, 2006.
- NOLAN, Michael. Formation of Ce³⁺ at the cerium dioxide (1 1 0) surface by doping. **Chemical Physics Letters**, v. 492, p. 115-118, 2010.
- OLIVEIRA, M. J. C.; QUIRINO, M. R.; NEIVA, L. S.; GAMA, L.; OLIVEIRA, J. B. Síntese de óxido de cério (CeO₂) com alta área superficial por meio do método hidrotérmico assistido por micro-ondas. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 3, p. 70-174, 2011.
- OLIVEIRA, Paloma Lima de. **Nanoestrutura magnética TiO₂:CoFe₂O₄ aplicada como fotocatalisador na degradação do diuron padrão por fotocatalise**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.
- ORTEGA, P. P.; ROCHA, L. S. R.; CORTÉS, J. A.; RAMIREZ, M. A.; BUONO, C.; PONCE, M. A.; SIMÕES, A. Z. Towards carbon monoxide sensors based on europium doped cerium dioxide. **Applied Surface Science**, v. 464, p. 692-699, 2019.
- ORTEGA, Pedro Paulo da Silva. **Desenvolvimento de sensores de gás a partir de óxidos semicondutores não estequiométricos**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

OZAWA, M.; TAKAHASHI-MORITAB, M.; KOBAYASHI, K.; HANEDA, M. Core-shell type ceria zirconia support for platinum and rhodium three way catalysts. **Catalysis Today**, v. 281, p. 482-489, 2017.

PAIVA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. Trad. 4. ed. Washington: Cengage Learning, 2010.

PALARD, M.; BALENCIE, J.; MAGUER, A.; HOICHEPIED, J.-F. Effect of hydrothermal ripening on the photoluminescence properties of pure and doped cerium oxide nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 120, p. 79-88, 2010.

PECHINI, Maggio P. **Method preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same two form a capacitor**. U.S. Patent n°. 3.330.697, 1967.

PLESCH, G.; GORBÁR, M.; VOGT, U. F.; JESENÁK, K.; VARGOVÁ, M. Reticulated macroporous ceramic foam supported TiO₂ for photocatalytic applications. **Materials Letters**, v. 63, p. 461-463, 2009.

PREDA, G.; MIGANI, A.; NEYMAN, K. M.; BROMLEY, S. T.; ILLAS, F.; PACCHIONI, G. Formation of superoxide anions on ceria nanoparticles by interaction of molecular oxygen with Ce³⁺ sites. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 5817-5822, 2011.

PENG, H. X., EVANS, J. R. G.; BUSFIELD, J. J. C. Microstructure of ceramic foams. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, p. 807-813, 2000.

PERAZOLLI, L.; NUÑEZ, L.; SILVA, M. R. A.; PEGLER, G. F.; COSTALONGA, A. G. C.; GIMENES, R.; KONDO, M. M.; BERTOCHI, M. A. Z. TiO₂/CuO films obtained by citrate precursor method for photocatalytic application. **Materials Sciences and Applications**, v. 2, p. 564-571, 2011.

PHOKA, S.; LAOKUL, P.; SWATSITANG, E.; PROMARAK, V.; SERAPHIN, S.; MAENSIRI, S. Synthesis, structural and optical properties of CeO₂ nanoparticles synthesized by a simple polyvinyl pyrrolidone (PVP) solution route. **Materials Chemistry and Physics**, v. 115, p. 423-428, 2009.

PIRES, Marina Côrtes. **Estudo de cerâmicas porosas de titânia e zircônia mono e multicamadas para aplicação como sensores de umidade do ar**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos.

POLYCHRONOPOULOUA, K.; ZEDAN, A. F.; KATSIOTIS, M. S.; BAKER, M. A.; ALKHOORI, A. A.; ALQARADAWI, S. Y.; HINDER, S. J.; ALHASSAN, S. Rapid microwave assisted sol-gel synthesis of CeO₂ and Ce_xSm_{1-x}O₂ nanoparticle catalysts for CO oxidation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 428, p. 41-55, 2017.

POURKHALIL, M.; IZADI, N.; RASHIDI, A.; MOHAMMAD-TAHERI, M. Synthesis of CeO_x/γ-Al₂O₃ catalyst for the NH₃-SCR of NO_x. **Materials Research Bulletin**, v. 97, p. 1-5, 2018.

POZZOBOM, Ida Eunice Favarin. **Processamento e caracterização de espumas vitro cerâmicas (LZSA) como suportes catalíticos na produção de hidrogênio a partir do etanol.** 2015. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

PUSHKAREV, V. V.; KOVALCHUK, V.I.; D'ITRI, J. L. Probing defect sites on the CeO₂ surface with dioxygen. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 5341-5348, 2004.

QU, Z.; YU, F.; ZHANG, X.; WANG, Y.; GAO, J. Support effects on the structure and catalytic activity of mesoporous Ag/CeO₂ catalysts for CO oxidation. **Chemical Engineering Journal**, v. 229, p. 522-532, 2013.

QUEIROZ, C. A. S.; ÁVILA, D. M.; ABRÃO, A.; MUCCILLO, E. N. S. Síntese e caracterização de precursores de cério de alta pureza. **Cerâmica**, v. 47, n. 301, 2001.

QUINTINO, L. 1 – Overview of coating Technologies. In: R. Miranda (Ed.), **Surface Modification by Solid State Processing: Woodhead Publishing**, p. 1-24, 2014.

RAETHER, F.; IUGA, M. Effect of particle shape and arrangement on thermoelastic properties of porous ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, p. 2653-2667, 2006.

RAJENDER, G.; KUMAR, J.; GIRI, P. K. Interfacial charge transfer in oxygen deficient TiO₂-graphene quantum dot hybrid and its influence on the enhanced visible light photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 224, p. 960-972, 2018.

RAJESHKUMAR, S.; NAIK, P. Synthesis and biomedical applications of Cerium oxide nanoparticles – A Review. **Biotechnology Reports**, v. 17, p. 1-5, 2018.

RAMALHO, Eduardo Galvão. **Análise do comportamento mecânico de espumas cerâmicas a base de alumina obtidas pelo método da réplica.** 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

RANGEL, M. C.; CARVALHO, M. F. A. Impacto dos catalisadores automotivos no controle da qualidade do ar. **Química Nova**, v. 26, n. 2, p. 265-277, 2003.

RIBEIRO, C.; VILA, C.; STROPPIA, D. B.; MASTELARO, V. R.; BETTINI, J.; LONGO, E.; LEITE, E. R. Anisotropic growth of oxide nanocrystals: Insights into the rutile TiO₂ phase. **Journal of Physics Chemical C**, v. 111, p. 5871-5875, 2007.

RIBEIRO, P. C.; COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A.; SASAKI, J. M.; LIRA, H. L. Synthesis of TiO₂ by the Pechini method and photocatalytic degradation of methyl red. **Materials Research**, v. 16, n. 2, p. 468-472, 2013.

RICCARDI, C. S., LIMA, R. C., DOS SANTOS, M. L., BUENO, P. R., VARELA, J. A., LONGO, E., Preparation of CeO₂ by a simple microwave-hidrothermal method. **Solid State Ionics**, v.180, p. 288-291, 2009.

ROMANO, R. C. O.; PANDOLFELLI, V. C. Obtenção e propriedades de cerâmicas porosas pela técnica de incorporação de espuma. **Cerâmica**, v. 52, p. 213-219, 2006.

RONCONI, C. M.; RIBEIRO, C.; BULHOES, L. O. S.; PEREIRA, E. C. Insights for phase control in TiO₂ nanoparticles from polymeric precursors method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 466, p. 435-438, 2008.

RÓZ, A. L.; LEITE, F. L.; FERREIRA, M. OLIVEIRA JR, O. N. **Técnicas de nanocaracterização – Princípios e aplicações**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2015.

RUSSELL, J. B. **Química Geral**. 2. ed. vol. 2 São Paulo: Pearson Makron Books, 1994.

SALEIRO, G. T.; CARDOSO, S. L.; TOLEDO, R.; HOLANDA, J. N. F. Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 56, p. 162-167, 2010.

SANGIORGI, N.; AVERSA, L.; TATTI, R.; VERUCCHI, R.; SANSON, A. Spectrophotometric method for optical band gap and electronic transitions determination of semiconductor materials. **Optical Materials**, v. 64, p. 18-25, 2017.

SANSIVIERO, M. T. C.; FARIA, D. L. A. Influência do tratamento térmico no nanocompósito fotocatalisador ZnO/TiO₂. **Química Nova**, v. 38, n. 1, p. 55-59, 2015.

SANTANA, Jerusa Goes Aragão. **Estudo e desenvolvimento de cerâmicas porosas de dióxido de titânio aditivadas com proteínas de soja**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

SANTOS, Carlos Christiano Lima dos. **Síntese e aplicação biotecnológica de nanoestrutura de óxido de cério (IV), obtidas pelo método hidrotermal de micro-ondas**. 2013. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

SANTOS, Joelmir dos. **Avaliação e aplicação de metodologia da técnica espectrométrica de fluorescência de raios x por reflexão total (TXRF) na caracterização multielementar em particulados sólidos de amostras ambientais**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo.

SCHWARTZWALDER, K.; SOMERS, A. V. **Method of making porous ceramic articles**. U.S. Patent n°. 3.090.094 A, 1963.

SILVA FILHO, Ruy Braz da. **Estudo de caracterização de rotas de síntese de dióxido de titânio**. 2006. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

SILVA, André Diniz Rosa da. **Obtenção de cerâmicas porosas de alumina-zircônia pelo método da réplica recobertas com fosfato de cálcio**. 2017. Tese (Doutorado em Ciências) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga.

SILVA, Leonardo Lopes de Oliveira. **Síntese e caracterização de suportes de alumina usados em membranas cerâmicas**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

SILVA, M. D. P.; GONÇALVES, R. F.; NOGUEIRA, I. C.; LONGO, V. M.; MONDONI, L.; MORON, M. G.; SANTANA, Y. V.; LONGO, E. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of $\text{Ag}_2(\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x)\text{O}_4$ heterostructures: Nucleation of Ag, morphology, and photoluminescence properties. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 153, p. 428-435, 2016.

SILVA, Márcia Rejane Santos da. **Obtenção de pós e filmes finos do sistema $\text{SrTiO}_3:\text{Nd}$** . 2010. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

SILVA, R. A.; VIANA, M. M.; MOHALLEM, N. D. S. Caracterização textural, morfológica e estrutural de catalisadores automotivos novos e usados. **Cerâmica**, v. 55, p. 170-176, 2009.

SILVA, S. S.; MAGALHÃES, F.; SANSIVIERO, M. T. C. Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO_2 . Testes fotocatalíticos. **Química Nova** v. 33, n. 1, p. 85-89, 2010.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6. ed. Santa Fe: Cengage Learning, 2008.

SKORODUMOVA, N. V.; SIMAK, S. I.; LUNDQVIST, B. I.; ABRIKOSOV, I. A.; JOHANSSON, B. Quantum origin of the oxygen storage capability of ceria. **Physical Review Letters**, v. 89, p. 166601, 2002.

SORARU, G. D.; CAMPOSTRINI, R.; EJIGU, A. A.; ZERA, E.; JANA, P. Processing and characterization of polymer derived SiOC foam with hierarchical porosity by HF etching. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 124, p. 1023-1029, 2016.

STUDART, A. R.; GONENBACH, U. R.; TERNOORT, E.; GAUCKLER, L. J. Processing routes to macroporous ceramics: A review. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, p. 1771-1789, 2006.

TANAKA, K.; NASU, T.; MIYAMOTO, Y.; OZAKI, N.; TANAKA, S.; NAGATA, T.; HAKOE, F.; YOSHIKIYO, M.; NAKAGAWA, K.; UMETA, Y.; IMOTO, K.; TOKORO, H.; NAMAI, A.; OHKOSHI, S.-I. Structural phase transition between $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$ and $\delta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ by rebaking of a one-dimensionally conducting pathway. **Crystal Growth & Design**, v. 15, n. 2, p. 653-657, 2014.

TORQUATO, Wagner Lopes. **Desenvolvimento e caracterização de filtros cerâmicos para aplicações a altas temperaturas**. 2012. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

TRINDADE, Rafael Scheer. **Cerâmicas reticuladas produzidas pelo método de gelcasting utilizando espumas rígidas de poliuretano produzidas com óleo de mamona**. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Instituto de Física, Instituto de Química e Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

TRIPATHY, S.; SAINI, D. S.; BHATTACHARYA, D. Synthesis and fabrication of MgAl₂O₄ ceramic foam via a simple, low-cost and eco-friendly method. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 4, p. 149-154, 2016.

TURAKULOVA, A. O.; KHARLANOV, A. N.; LEVANOV, A. V.; ISAIKINA, O. Y.; LUNIN, V. V. Catalytic properties of the VO_x/Ce_{0.46}Zr_{0.54}O₂oxide system in the oxidative dehydrogenation of propane. **Russian Journal of Physical Chemistry A**, v. 91, n. 1, p. 21-29, 2017b.

TURAKULOVA, A. O.; KHARLANOV, A. N.; LEVANOV, A. V.; LUNIN, V. V. Oxidative dehydrogenation of propane on the VO_x/CeZrO/Al₂O₃ supported catalyst. **Russian Journal of Physical Chemistry A**, v. 91, n. 5, p. 769-777, 2017a.

ULRICH, V.; FROESE, C.; MOROZ, B.; PYRJAEV, P.; GERASIMOV, E.; SINEV, I.; CUENYA, B. R.; MUHLER, M.; BUKHTIYAROV, V.; GRÜNERT, W. Three-way catalysis with supported gold catalysts: Poisoning effects of Hydrocarbons. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 237, p. 1021-1032, 2018.

VAKIFAHMETOGLU, C.; ZEYDANLI, D.; COLOMBO, P. Porous polymer derived ceramics. **Materials Science and Engineering R**, v. 106, p. 1-30, 2016.

VALENTIM, A. C. S.; TAVARES, M. I. B.; SILVA, E. O. Efeito da adição de TiO₂ nas propriedades térmicas e na cristalinidade do copolímero de etileno/acetato de vinila. **Química Nova**, v. 37, n. 2, p. 255-259, 2014.

VALLEJO, E.; OLGUÍN, D. New metastable phases in a trititanium pentoxide compound. **Materials Research Express**, v. 2, n. 12, 126101, 2015.

VILA-FUNGUEIRIÑO, J. M.; RIVAS-MURIAS, B.; RIVADULLA, F. Strong interfacial magnetic coupling in epitaxial bilayers of LaCoCO₃/LaMnO₃ prepared by chemical solution deposition. **Thin Solid films**, v. 553, p. 81-84, 2014.

VOIGT, C.; JACKEL, E.; ANEZIRIS, C. G.; HUBALKOVA, J. Investigations of reticulated porous alumina foam ceramics based on different coating techniques with the aid of μCT and statistical characteristics. **Ceramics International**, v. 39, n. 3, p. 2415-2422, 2013.

VOIGT, C.; ZIENERT, T.; SCHUBERT, P.; ANEZIRIS, C.G.; HUBÁLKOVÁ, J. Reticulated porous foam ceramics with different surface chemistries. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, p. 2046-2053, 2014.

WANG, G.; MU, Q.; CHEN, T.; WANG, Y. Synthesis, characterization and photoluminescence of CeO₂ nanoparticles by a facile method at room temperature. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 493, p. 202-207, 2010.

WANG, S.; ZHANG, X.; KUANG, F.; LI, J.; WANG, Y.; WANG, R.; WANG, Y.; LIN, X.; LI, J. Preparation and properties of a new porous ceramic material used in clean energy field. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 35, p. 1255-1260, 2019.

WEBER, W. H.; BASS, K. C.; MCBRIDE, J. R. Raman study of CeO₂: Second-order scattering, lattice dynamics, and particle-size effects. **Physical Review B**, v. 48, n. 1, p. 178-185, 1993.

WENDLANDT, W. W. **Thermal Analysis**. 3. ed. Houston: John Wiley e Sons, 1988.

WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144-3151, 1972.

XUESONG, L.; JIQING, L.; KUN, Q.; WEIXIN, H.; MENGFEI, L. A comparative study of formaldehyde and carbon monoxide complete oxidation on MnO_x-CeO₂ catalysts. **Journal of Rare Earths**, v. 27, n. 3, p. 418-424, 2009.

YAN, C.; CHEN, H.; HU, R.; HUANG, S.; LUO, W.; GUO, C.; LI, M.; LI, W. Synthesis of mesoporous Co-Ce oxides catalysts by glycine-nitrate combustion approach for CO preferential oxidation reaction in excess H₂. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 18695-18701, 2014.

YANG, J.; YU, J.; HUANG, Y. Recent developments in gelcasting of ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, p. 2569-2591, 2011.

YANG, L.; ZHOU, S.; DING, T.; MENG, M. Superior catalytic performance of non-stoichiometric solid solution Ce_{1-x}Cu_xO_{2-δ} supported copper catalysts used for CO preferential oxidation. **Fuel Processing Technology**, v. 124, p. 155-164, 2014.

YIN, L.; WANG, Y.; PANG, G.; KOLTYPIN, Y.; GEDANKEN, A. Sonochemical synthesis of cerium oxide nanoparticles-effect of additives and quantum size effect. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 246, p. 78-84, 2002.

YU, L.; PENG, R.; CHEN, L.; FU, M.; WU, J.; YE, D. Ag supported on CeO₂ with different morphologies for the catalytic oxidation of HCHO. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p. 2480-2487. 2018.

YUE, H.; WANG, H.; TIAN, J. Fabrication of Si₃N₄ reticulated porous ceramics reinforced by needle-like β-Si₃N₄. **Ceramics International**, v. 40, n. 6, p. 8525-8532, 2014.

YURYEV, R.; LIESE, A. Biocatalysis: The outcast. **ChemCatChem**, v. 2, p. 103-107, 2010.
ZHANG, J.; LI, M.; FENG, Z.; CHEN, J.; LI, C. UV Raman spectroscopic study on TiO₂. I. Phase transformation at the surface and in the bulk. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 927-935, 2006.

ZHAO, Y.; TENG, B.-T.; WEN, X.-D.; ZHAO, Y.; CHEN, Q.-P.; ZHAO, L.-H.; LUO, M.-F. Superoxide and peroxide species on CeO₂ (111), and their oxidation roles. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p. 15986-15991, 2012.

ZHU, H.; RAZZAQ, R.; LI, C.; MUHMAD, Y.; ZHANG, S. Catalytic methanation of carbon dioxide by active oxygen material Ce_xZr_{1-x}O₂ supported Ni-Co bimetallic nanocatalysts. **The Global Home of Chemical Engineers**, v. 59, n. 7, p. 2567-2576, 2013.