

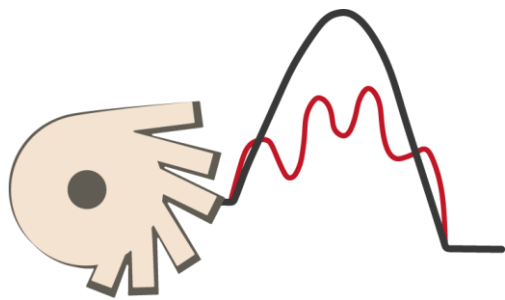
XIV Encontro Regional de Catálise

22 e 23 de abril de 2024
CNPEM | Campinas-SP, Brasil

Livro de Resumos

Sociedade Brasileira de Catálise

***Regional 3 – Paraná, São Paulo,
Triângulo e Sul de Minas Gerais***



XIV Encontro Regional de Catálise

22 e 23 de abril de 2024
CNPEM | Campinas-SP, Brasil

Comitê Organizador

Amanda Coltro – CNPEM

Amélie Rochet – LNLS/CNPEM

Ariane Almeida – CNPEM

Cristiane Rodella – LNLS/CNPEM

Dora Marques – CNPEM

Giovana Nogueira – CNPEM

Kerolen Cavanholi – CNPEM

Priscila Alves – LNLS/CNPEM

Vanessa Pereira – CNPEM

Comitê Científico

Amélie Rochet – LNLS/CNPEM

Carla Queiroz – Clariant

Cristiane Alves Perreira – UFLA

Cristiane B. Rodella – LNLS/CNPEM

Fernando Alves da Silva – UTFPR

Janaína Fernandes Gomes – UFSCar



Poly(Heptazine Imide) for Photocatalytic Production of H₂O₂ from O₂

Luis F.G. Noletto^{1*}, Ivo F. Teixeira¹.

¹Universidade Federal de São Carlos – UFSCar. *fernandoguimaraes621@gmail.com

Abstract

ABSTRACT - Photocatalysis provides a sustainable approach for producing hydrogen peroxide (H₂O₂) from atmospheric oxygen through an oxygen reduction reaction (ORR), employing sodium poly(heptazine imide) (Na-PHI) as a photocatalyst. Here, we demonstrate that Na-PHI exhibits high activity, yielding 16.96 mmol L⁻¹ of H₂O₂ under 4 h of irradiation, using glycerol as sacrificial agent. This finding opens exciting prospects for future investigations.

Keywords: Poly(Heptazine Imide), Carbon Nitride, Hydrogen Peroxide, Oxygen Reduction.

RESUMO - A fotocatalise fornece uma abordagem sustentável para produzir peróxido de hidrogênio (H₂O₂) a partir do oxigênio atmosférico através de uma reação de redução do oxigênio (ORR), empregando o poli(heptazina imida) de sódio (Na-PHI) como fotocatalisador. Aqui, demonstramos que o Na-PHI exibe alta atividade, produzindo 16,96 mmol L⁻¹ de H₂O₂ sob 4 h de irradiação, usando glicerol como agente de sacrifício. Esta descoberta abre perspectivas promissoras para investigações futuras.

Palavras-chave: Poli(Heptazina Imida), Nitreto de Carbono, Peroxido de Hidrogênio, Redução de Oxigênio.

Introduction

Hydrogen peroxide (H₂O₂) stands as an exceedingly versatile and valuable inorganic chemical compound, serving not only consumer applications but also finding widespread use in industrial processes (1). Presently, more than 3.5 million metric tons of H₂O₂ are annually synthesized through the anthraquinone process (2). Nevertheless, this method relies on pressurized and flammable H₂, catalysts predominantly composed of noble metals, and substantial volumes of organic solvents in extraction stages (2), thereby diminishing its allure.

In this context, significant endeavors have been directed towards the development of efficient catalytic methods to produce H₂O₂ with high atomic efficiency, converting solely hydrogen- and oxygen-containing molecules, thereby minimizing waste, and ensuring clean catalysis (3). An example of this is photocatalysis using carbon nitride-based catalysts, such as poly(heptazine imides) (PHI) (4), combined with the use of industrial waste, such as glycerol, as a sacrificial agent in the reaction.

Thus, the purpose of this investigation is to synthesize the sodium-functionalized PHI catalyst (Na-PHI) in a facile and economical manner and evaluate its photocatalytic performance in the generation of H₂O₂ through the two-electron oxygen reduction reaction (2e-ORR) using glycerol as a sacrificial electron donor under visible light and mild conditions.

Procedures

Synthesis and Characterization of Na-PHI

Na-PHI was synthesized *via* the thermal condensation method (5). For this, 1 g of melamine with 10 g of NaCl were ground in a ball mill for 10 min and then calcined at 600 °C for 4 h under a constant flow of N₂. Finally, the

resulting product was washed five times with deionized water and dried at 60 °C overnight (**Figure 1**). Subsequently, the catalyst was characterized using X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy, and diffuse reflectance UV-Vis spectroscopy (DRS-UV-Vis).

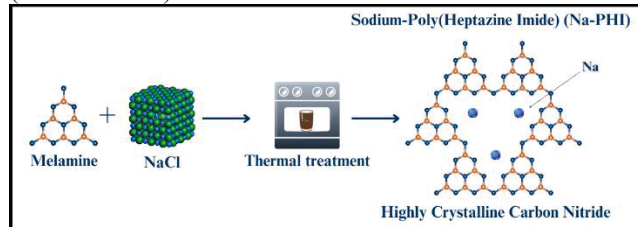


Figure 1. Schematic representation of the synthesis of Na-PHI.

Photocatalytic tests

For the photocatalytic production of H₂O₂, 5 mg of catalyst was dispersed in 2 mL of an aqueous solution of glycerol (3.5% w/w) in a 4 mL flask, with O₂ gas bubbled through for 1 min. The solution was kept under stirring and irradiated with LEDs (410 nm - 10 W). The supernatant containing H₂O₂ was separated by centrifugation and quantified spectrophotometrically (6).

Results and Discussion

Characterization of Na-PHI

XRD analysis was used to evaluate the degree of crystallinity of the synthesized material. The Na-PHI sample exhibits a pattern with intense signals related to the (100) and (110) planes, characteristic of highly crystalline carbon nitride (4, 5), while the broader signal (002) is attributed to layer stacking (**Figure 2a**).

FTIR spectrum also confirms the structure of Na-PHI, as shown in **Figure 2b** (4). Bands attributed to stretching



modes of hydroxylamine groups, terminal cyanamides, and C=N/C–N bonds present in the heptazine rings are observed. The important band attributed to the presence of metals in the carbon nitride structure (M–NC₂) was also identified in the spectrum.

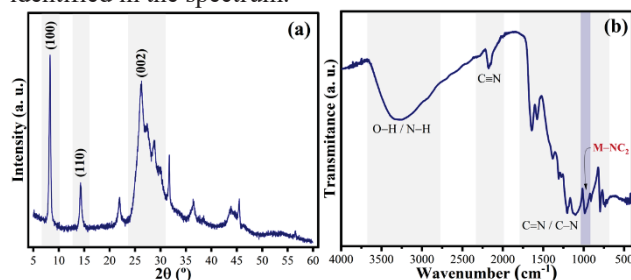


Figure 2. (a) XRD pattern and (b) FTIR spectrum of Na-PHI.

UV-Vis spectroscopy revealed that the Na-PHI sample exhibits an energy absorption band in the visible region, close to 467 nm, attributed to $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions (**Figure 3a**). Additionally, the estimated bandgap energy (E_{gap}) value obtained through the Kubelk-Munk equation was 2.79 eV (**Figure 3b**).

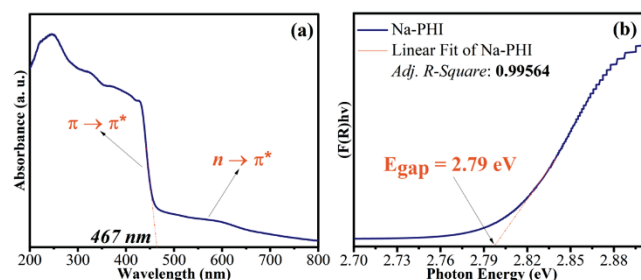


Figure 3. (a) UV-Vis absorption spectra and (b) bandgap energy of Na-PHI.

Finally, the results of the photocatalytic production of H₂O₂ using glycerol as a sacrificial agent are depicted in **Figure 4a**. It can be observed that Na-PHI exhibits efficient photocatalytic activity, reaching 4.04 mmol L⁻¹ of H₂O₂ in 1 h of reaction. Additionally, it was found that increasing the reaction time to 4 h significantly enhanced the amount of H₂O₂ produced (16.96 mmol L⁻¹). However, it was observed that after 6 h of reaction, the concentration decreased to 11.7 mmol L⁻¹, suggesting that the degradation of H₂O₂ is favored beyond this reaction time. Emphasized is the fact that the absence of glycerol as an electron donor to the catalyst's valence band leads to the inefficiency of the reaction, as schematized in **Figure 4b**. This suggests that the formation of H₂O₂ occurs through the reduction of oxygen species in



the valence band and that restricting the process of electron/hole pair recombination is essential.

According to the reaction kinetics, it was found that the highest yield was achieved at 2 h (1034.5 mmol L⁻¹ h⁻¹ g⁻¹), followed by 4, 1, and 6 h, respectively (**Figure 4a**). Previous studies demonstrate that the use of fully protonated PHI (H-PHI) results in even more promising performance, achieving a yield of 1556 mmol L⁻¹ h⁻¹ g⁻¹ under the same conditions (4).

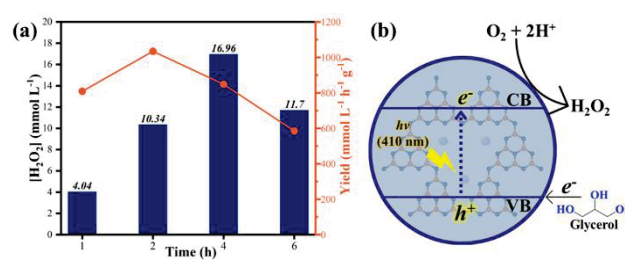


Figure 4. (a) Kinetic study and (b) proposed reaction mechanism of photocatalytic H₂O₂ production tests.

Although it is widely recognized that the metal in the PHI structure facilitates the degradation of produced H₂O₂, our results suggest a new research direction: exploring the possibility of eliminating the protonation step and still achieving significant results with the use of Na-PHI.

Conclusions

Na-PHI catalyst was synthesized through a facile and low-cost method, demonstrating effective photocatalytic properties in H₂O₂ generation using glycerol as a sacrificial agent under mild conditions. Tests revealed a maximum H₂O₂ production of 16.96 mmol L⁻¹ in 4 h, with satisfactory yield rates. These preliminary results underscore the feasibility of Na-PHI for such reactions, indicating the potential for adjustments under various conditions to further enhance its efficiency in this system.

Agradecimentos

UFSCar, CNPq and FAPESP.

Referências

1. M.V. Urban, T. Rath, C. Radtke. *Wien Med Wochenschr*, **2019**, 169, 222-225; 2. T. Nishimi, et al. *EurJOC*, **2011**, 22;
3. S. Fukuzumi, Y.M. Lee, W. Nam. *Chin. J. Catal.*, **2021**, 42, 1241-1252; 4. A. Rogolino et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 44, 49820-49829; 5. M.A.R. da Silva, et al. *Appl. Cat. B: Envir.*, **2022**, 304, 120965; 6. R.M. Sellers. *Analyst*, **1980**, 105, 950-954.



Experimentos de Difração de raios-X *In-situ* e *Operando* na linha Paineira do Sirius

Cristiane B. Rodella^{1,*}, João L. Biondo Neto¹, Érick A. Santos¹, Flávia R. Estrada¹, Guilherme R. Barreto¹, Junior C. Maurício¹ e Amanda S. Iglesias¹.

¹ Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Rua Máximo Scolfaro, 10000, CEP: 13083-100, Polo II de Alta Tecnologia de Campinas – Campinas/SP. *Email: cristiane.rodella@lnls.br ou paineira@lnls.br

RESUMO – Estudos da evolução estrutural de catalisadores em condições cinéticas (*in situ* e *operando*) podem ser realizadas na linha de luz Paineira do LNLS-CNPEM. A Paineira é uma instalação dedicada à experimentos de difração de raios-X em geometria capilar. Um difratograma de raios-X completo pode ser adquirido em segundos e com elevada qualidade para estudos qualitativos e quantitativos usando o modo de detecção rápida da instalação. Os experimentos de catálise podem ser com fluxo controlado de gás, vapor ou líquido, variação de temperatura de 20-850°C e futuramente, com variação de pressão até 95bar. A instrumentação para atender estes experimentos engloba dois tipos de cela de reação, um módulo de controle de fluxo e experimento, soprador de ar quente, espectrômetro de massas e micro-GC.

Palavras-chave: Difração de raios-X, experimentos cinéticos, cela de reação catalítica, fluxo de fluidos, pressão

ABSTRACT - Studying the structural evolution of catalysts under kinetic conditions (*in situ* and *operando* conditions) can be carried out at the Paineira beamline at Sirius synchrotron laboratory in Brazil. Paineira is a dedicated facility for X-ray diffraction experiments in capillary geometry. A complete XRD pattern with high data quality can be acquired in seconds for qualitative and quantitative studies using the fast detection mode. Catalysis experiments will be executed using a controlled flow of gas, vapor, or liquid phase of reactants, with pressure variation up to 95 bars and temperature variation of 25-850°C. The instrumentation available at Paineira for these experiments includes two types of reaction cells, a flow control module, a hot air blower, a mass spectrometer, and micro-GC.

Keywords: X-ray Diffraction, kinetics experiments, catalytic reaction cell, flow of fluids, pressure

Introdução

As propriedades estruturais de catalisadores heterogêneos são melhor determinadas usando dados de difração de alta qualidade de fontes de raios X síncrotron (SR-PXRD) [1]. Especialmente quando os parâmetros estruturais são adquiridos durante medições *in-situ* ou *operando* de catalisadores [2-4]. Altos fluxos de fótons da fonte síncrotron, combinados com detectores de fótons de última geração e uma elevada razão sinal-ruído possibilitam a detecção de mudanças de fase cristalinas, do tamanho médio de cristalitos e tensões da rede cristalina, modificações no parâmetro de rede cristalina, inserção ou remoção de íons, por exemplo, de um catalisador durante o processo de síntese, ativação e catálise [2-4]. O síncrotron de quarta geração (SR) Sirius combina fluxos de fótons extremamente altos e baixa emitância para esses experimentos [5].

A linha de luz Paineira é dedicada à difração de raios X (SR-PXRD) de materiais policristalinos do Sirius no LNLS [6]. Foi projetada para ser eficiente e flexível para aquisição de dados, principalmente em estudos cinéticos. Além disso, Paineira opera em modo *high-throughput*, com sistema automatizado composto por um magazine de amostras,

braços robóticos, sensores e software de gerenciamento experimental. Isto permitir a aquisição remota de dados de XRD e com variação de temperatura. A energia da linha pode variar de 5 a 30 keV (2,48 – 0,41Å). O fluxo de fótons estimado em $\approx 10^{13}$ ph/s/100mA a 15eV na posição da amostra, ou seja, e. 10.000 vezes maior do que a antiga linha de luz XPD na antiga instalação síncrotron UVX.

A linha de luz possui difratômetro concêntrico de 3 círculos (*Heavy-Duty* Newport), operando em geometria capilar (ou de transmissão) e abrigará dois tipos de detectores: um detector de alta resolução, com resolução estimada de 0,008° 2 θ FWHM (2h para adquirir um padrão XRD) e um detector rápido, resolução estimada de 0,05° 2 θ FWHM (padrão PXRD obtido em segundos).

Instrumentação para Catálise

Reatores capilares usados nas instalações síncrotron, simulam um reator de leito fixo permitindo que os catalisadores sejam estudados em condições operacionais. Nesta geometria, o volume total do fluido usado na reação cinética interage com a amostra. Isto é fundamental para determinar conversão e seletividade do catalisador [4]. Dois



tipos de reatores de células capilares *plug and flow* foram desenvolvidos para operar na linha de luz Paineira, conforme mostrado na Figura 1. Um é usado para experimentos usando fluxo de gás, líquido ou vapor em pressão ambiente (Figura 1 (a)). A segunda célula possui um sistema conector mais sofisticado para vedar o capilar Figura 2 (b). Emprega um encaixe para cromatografia gasosa, o que permite vedação em pressões até 95 bar. A variação de temperatura das celas é feita com soprador de ar quente (25 – 850°C na amostra) segurado por um braço robótico, durante o experimento.

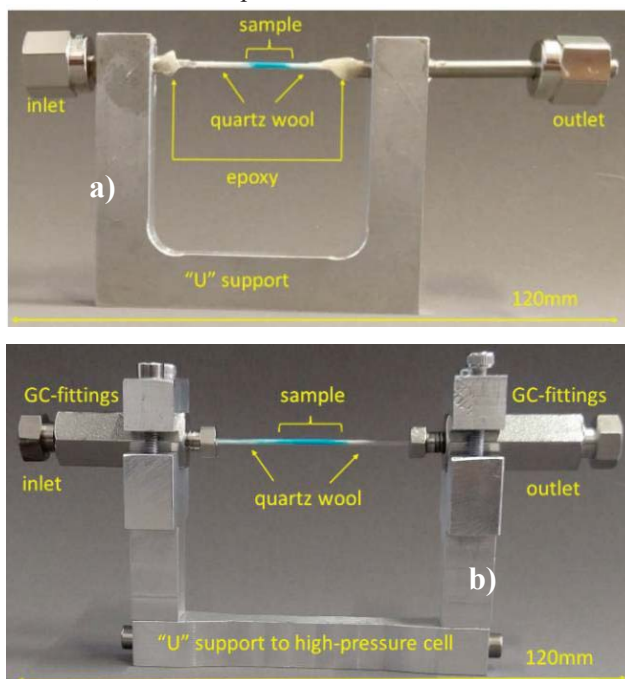


Figura 1. Células capilares *plug-flow* e acessórios disponíveis na linha de luz Paineira para experimentos *in situ* e *operando*: a) célula para experimentos em pressão ambiente (b) célula para experimentos até 95 bar.

O reator de célula capilar *plug-and-flow* (Fig. 1) é instalada num suporte para ficar no centro do difratômetro e conectada ao módulo mostrado na Figura 2. Este módulo que permite o controle do experimento através de válvulas solenoides. Dentro do módulo, têm-se 5 controladores mássicos para operando de 0,1 – 20 mL/min para diferentes tipos de gases (He, H₂, CH₄, CO₂ e ar sintético, por exemplo). Também será acoplado ao módulo uma bomba injetora de líquidos. Na saída e na entrada do reator capilar, mas dentro do módulo têm-se medidores de pressão. Uma válvula *back-pressure* também está instalada na saída da cela capilar e dentro do módulo para controle da pressão no experimento. É possível gerar vapor num saturador acoplado ao módulo e este ser levado até a amostra na cela capilar a partir de fluxo de hélio. O aquecimento do vapor pode chegar até 60°C. Existe também um *by-pass* para que o fluxo dos fluídos passem fora da amostra e quando conveniente, este pode ser desviado para a amostra. Além



disso, um espectrômetro de massa e um micro-GC podem ser instalados na saída da célula capilar para análise de gases.

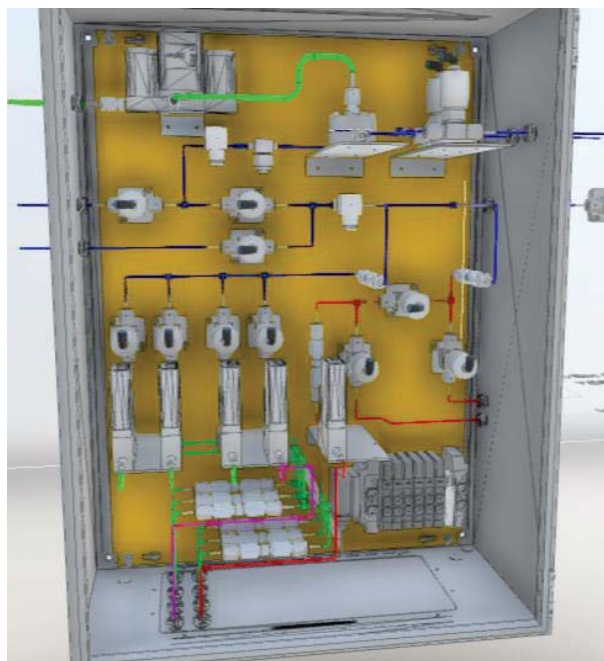


Figura 2. Módulo para controle do fluxo de gases e tipo de experimento que será instalado próximo ao difratômetro na linha Paineira.

Conclusões

A linha de luz Paineira no Sirius fornece capacidades variadas e diferenciadas para a caracterização estrutural de catalisadores sob condições *in-situ* e *operando*. Um padrão XRD de alta qualidade pode ser obtido em poucos segundos. A linha de luz é equipada com reatores capilares *plug and flow*, soprador de ar quente (25 – 850 °C na amostra) para variação de temperatura e a possibilidade do uso de líquidos e vapor. Além disso, a linha de luz fornecerá um módulo para controlar remotamente o fluxo de gases (até 5 gases diferentes), pressão (até 95 bar) e fluxo de vapor (pressão ambiente), permitindo uma variedade de experimentos de catálise durante a aquisição de dados XRD.

Agradecimentos

À Divisão de Engenharia de Linhas de Luz do Sirius, equipe Paineira e FAPESP (2012/17942-6, 2017/50261-9 e 2023/15615-2).

Referências

1. Fitch A 2019 Synchrotron radiation and powder diffraction 51–65.
2. van Beek W and Pattison P 2019 Cells for *in situ* powder-diffraction investigation of chemical reactions 189–99.
3. I. L. C. Buurmans, B. M. Weckhuysen, Nat. Chem. 2012, 4, 873-886.
4. P. Willmott, *An Introduction to Synchrotron Radiation: techniques and application*, John Wiley and Sons, Ltd, United Kingdom. 2011.
5. <https://www.lnls.cnpem.br/>
6. <https://www.lnls.cnpem.br/facilities/paineira/>



Avaliação dos defeitos estruturais pela adição de CTAB na síntese de catalisadores Ni/CeO₂

Lucas da Silva Ricci^{1*}, Luiz Gustavo Possato²

lucas.ricci@unesp.br¹, gustavo.possato@unesp.br², UNESP, Faculdade de Ciências de Bauru, Departamento de Química.

Resumo/Abstract

RESUMO – A adição de brometo de centrônio (CTAB) na síntese de catalisadores Ni/CeO₂ por sol-gel foi estudada a fim de avaliar os efeitos na estrutura do catalisador, visando a formação de defeitos estruturais de vacâncias de oxigênio, característica favorável na reação catalítica de conversão de CO₂ em CH₄. 4 catalisadores foram sintetizados, com as quantidades de 0, 6, 12 e 24 mmol de CTAB. Os catalisadores foram avaliados utilizando difração de raios X, espectroscopia Raman, análise de adsorção e dessorção de nitrogênio e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X. A diminuição da ocupação de oxigênio na cela unitária coincidiu com o aumento da concentração de Ce³⁺ pela análise quantitativa das fases na banda Ce3d no XPS. A partir dos espectros Raman é possível notar que o campo da fase cúbica da fluorita F₂g da céria está distorcido pela formação de ombros na banda característica da céria, podendo ser pela interação fase ativa-suporte e pela formação de vacâncias.

Palavras-chave: catalisadores Ni/CeO₂, CTAB, vacâncias.

ABSTRACT - The addition of centrimonium bromide (CTAB) in the descriptions of Ni/CeO₂ by method sol-gel was studied to evaluate the effects on the structure of the incident, involving the formation of structural defects of oxygen vacancies, a beneficial characteristic in catalytic conversion of CO₂ into CH₄. Four samples were synthesized, with sizes of 0, 6, 12, and 24 mmol of CTAB. The results were evaluated using X-ray diffraction, Raman spectroscopy, nitrogen adsorption and desorption analysis, and X-ray excited photoelectron spectroscopy. The decrease in oxygen occupancy in the unit cell is consistent with an increase in Ce³⁺ concentration by quantitative analysis of the phases in the Ce3d band in XPS. From the Raman spectra, it is possible to notice that the field of the cubic phase of ceria fluorite F₂g is distorted by the formation of shoulders in the characteristic band of ceria, which could be due to the active phase-support interaction and the formation of vacancies. It can be concluded that the addition of CTAB induced defects in the structure.

Keywords: Ni/CeO₂ catalysts, CTAB, vacancies.

Introdução

O uso de catalisadores Ni/CeO₂ na hidrogenação de CO₂ para a formação de CH₄ é uma maneira sustentável de obter um combustível com alto valor calorífico utilizado amplamente na indústria. Este tipo de catalisador se mostrou muito eficaz na conversão seletiva em CH₄, quando sintetizados via sol-gel apresentaram características propícias à atividade catalítica. Características físico-químicas como o aumento de defeitos de vacância podem aumentar a atividade catalítica e são aprimorados neste trabalho através do uso de surfactante ¹.

Experimental

Os catalisadores foram sintetizados segundo a síntese de Luo *et al.*, (2007) pelo método sol-gel, variando a concentração de brometo de centrônio (CTAB, Sigma-Aldrich 98%), onde foi feita uma síntese sem CTAB, e outras 3 variando a concentração de 6 mmol, 12 mmol e 24 mmol deste surfactante. Adicionou-se 200 mL de água destilada em agitação, no qual o CTAB, Ni(NO₃)₂·3H₂O (2 mmol, Sigma-Aldrich 98%) e Ce(NO₃)₃·6H₂O (9,5 mmol, Sigma-Aldrich 99%) são inseridos. Após 0,5 horas é adicionado NaOH (50 mmol, Sigma-Aldrich, 98%) em 300 mL de água destilada e

agitados por mais 16 horas. Em seguida, o material é levado à estufa a 90° C por 5 horas, depois lavado e em sequência transferido para estufa à 110° C por 16 horas. O material é então calcinado na mufla com rampa de 3° C por 4 horas à 450° C. A nomenclatura das amostras é Ni/CeO₂-X, onde X é a quantidade em mmol de CTAB utilizada na síntese. A caracterização de foi feita por DRX, adsorção-dessorção de N₂, espectroscopia Raman e MEV.

Resultados e Discussão

É possível observar os picos característicos da fase cúbica do CeO₂ (Fig. 1) através dos planos (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420) e (422). A determinação do tamanho médio do cristalito, a ocupação dos átomos de oxigênio na fase cúbica de CeO₂ e a deformação dos cristalitos foram obtidos a partir do refinamento de Rietveld.

É possível observar o aumento do tamanho e da desorganização do cristalito com a adição do surfactante. A quantidade de oxigênio na cela unitária diminui, indicando a formação de vacâncias de oxigênio pela adição do surfactante. O aumento do tamanho e da microdeformação do cristalito pela adição de CTAB refletiram na variação do



valor de área específica dos catalisadores, que variaram em torno de 124 m²/g, sem intervalos definidos.

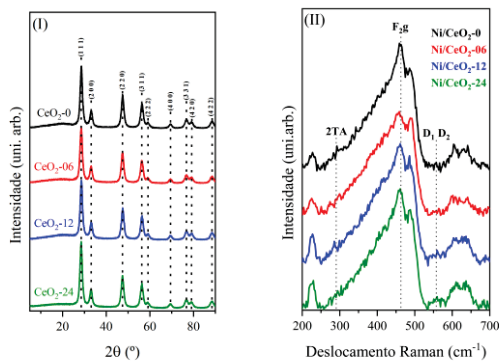


Figura 1. (I) Difratoograma de raios X das amostras de Ni/CeO₂ preparadas na presença ou ausência de CTAB. (II) Espectros Raman dos catalisadores.

Tabela 1. Características texturais dos catalisadores.

Catalisador	S _{BET} (m ² /g)	Cristalito (Å)	Ocupação de Oxigênio	Microdeforção (x 10 ⁻³)
Ni/CeO ₂ -0	132	96	0,95	3,4
Ni/CeO ₂ -6	116	96	0,93	3,3
Ni/CeO ₂ -12	119	99	0,85	3,8
Ni/CeO ₂ -24	131	100	0,90	4,0

A banda em 466 cm⁻¹ corresponde ao campo F_{2g}, à estrutura fluorita do suporte de CeO₂ no espectro de espalhamento Raman (Fig. II). É notada uma perturbação nesta banda, causando a formação de “ombros” na banda de 404 e 487 cm⁻¹, indicando defeitos estruturais do CeO₂. A banda em 480 cm⁻¹ é um indicativo direto de Ce³⁺ no campo F_{2g}. As bandas de 550-600 cm⁻¹ evidenciam as vacâncias do catalisador, sendo denominada banda D. A banda D1 (540-570 cm⁻¹) é relacionada com vacâncias de oxigênio extrínsecas, e aumenta em função da concentração de CTAB. A banda D2 (600 cm⁻¹) é relacionada a vacâncias de oxigênio no suporte de CeO₂.

No espectro do cério (Ce3d) os picos atribuídos ao Ce⁴⁺ (u^{III}, u^{II}, u, v^{III}, v^{II} e v) e ao Ce³⁺ (u^I, u⁰, v^I e v⁰), cujo picos de aumentam com a adição do surfactante, indicando a formação de mais vacâncias de oxigênio.

No espectro de níquel (Ni2p), 3 picos que correspondem ao sinal Ni2p_{3/2} são localizados em 854,4 eV, associado ao Ni²⁺ na forma de NiO, 855,8 eV, associado ao Ni³⁺ na forma de NiOOH e que pode corresponder a defeitos na interface entre a fase ativa e o suporte por sua forte interação, e 857,3 eV, associado ao Ni²⁺ na forma de Ni(OH)₂. Os sinais



satélites estão localizados com uma distância em torno de 6.1 eV.

As concentrações de Ce³⁺ coincidem com os dados de ocupação de oxigênio na cela obtidos a partir do refinamento de Rietveld, onde é visto uma diminuição de

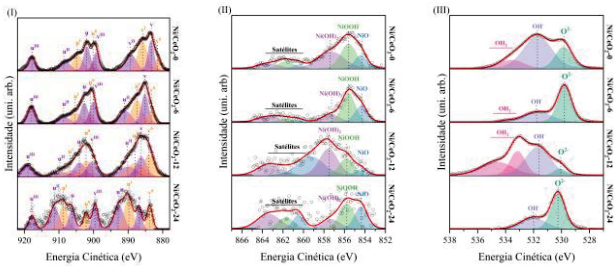


Figura 2. Espectroscopia de fotoelétrons (I) Ce3d, (II) Ni2p, (III) O1s.

oxigênio, levando à maiores concentrações de Ce³⁺ na estrutura.

No espectro de oxigênio, de 529 a 530 eV tem-se o sinal do oxigênio, de 531 a 532 eV está o sinal relacionado à hidroxila presente. Os demais sinais são relacionados à água na estrutura a partir de 533 eV.

Tabela 2. Quantificações de cério, níquel e espécies de cério e níquel.

Catalisador	%Ce	%Ni	%Ce ³⁺	%Ni ³⁺
Ni/CeO ₂ -0	36	5	40	40
Ni/CeO ₂ -6	35	7	41	47
Ni/CeO ₂ -12	35	5	44	19
Ni/CeO ₂ -24	36	6	43	30

Conclusões

A introdução do surfactante CTAB na síntese levou à formação de catalisadores com estrutura mais desorganizada e aumento da concentração de vacâncias de oxigênio que são requeridas em reações de redução de CO₂.

Agradecimentos

À entidade financiadora FAPESP e aos colaboradores do projeto da UNESP Bauru que tornaram o projeto possível.

Referências

1. Z. Ni *et al.*, Sci Rep **2022** 12, 5344.
2. M. Luo *et al.*, Journal of Catalysis. **2007**, 246, 52-59.
3. S. Loridant, Catalysis Today. **2021**, 373 98-111.
4. L. Atzori, *et al.* Frontiers of Chemical Science and Engineering. **2020**, 15, 251–268
5. D. J. Morgan. Surface and Interface Analysis, **2023**, 55, 845–850.



Catalisadores Ni/CeO₂ sintetizados através de irradiação ultrassônica

Marcela de Andrade Lucas* e Luiz Gustavo Possato

Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho (Unesp), Faculdade de Ciências de Bauru, Departamento de Química.¹
marcela.lucas@unesp.br.

Resumo/Abstract

RESUMO - As características de Ni/CeO₂ foram realizadas utilizando o método de irradiação ultrassônica, resultando na formação de cristais com uma variedade de texturas, áreas específicas e tamanhos de poros. Para caracterizar esses materiais, foram utilizadas diversas técnicas, incluindo difração de raios X (DRX), análise de fissorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia raman. A variação da potência da irradiação ultrassônica demonstrada impactar diretamente na cristalinidade, com uma redução na dimensão dos cristallitos. Além disso, uma análise de fissorção de nitrogênio revelou isothermas do tipo III, IV e V, típicas de sistemas com macro ou mesoporos, com um tamanho médio de poros de aproximadamente 8 nm para as amostras sintetizadas via irradiação ultrassônica. Esses resultados destacam a influência significativa da metodologia de descrição na estrutura e nas propriedades dos resultados encontrados.

Palavras-chave: co-precipitação, catálise heterogênea, catalisadores Ni/CeO₂, irradiação ultrassônica.

ABSTRACT - The synthesis of Ni/CeO₂ catalysts was carried out using the ultrasonic irradiation method, forming crystals with various textures, specific areas, and pore sizes. Several techniques were used to characterize these materials, including X-ray diffraction (XRD), nitrogen physisorption analysis, scanning electron microscopy (SEM), and Raman spectroscopy. The variation in the power of ultrasonic irradiation has been shown to directly impact crystallinity, with a reduction in the size of the crystallites. Furthermore, a nitrogen physisorption analysis revealed type III, IV, and V isotherms, typical of systems with macro- or mesopores, with an average pore size of approximately 8 nm for samples synthesized via ultrasonic irradiation. These results highlight the description methodology's significant influence on the results' structure and properties.

Keywords: co-precipitation, heterogeneous catalysis, Ni/CeO₂ catalysts, ultrasonic irradiation.

Introdução

O fenômeno do aquecimento global é atribuído ao aumento nas emissões de gases de efeito estufa, atingindo em diversas áreas, notadamente nas alterações climáticas. Nesse contexto, estratégias para mitigar esse quadro têm sido objeto de investigação, com destaque para a Captura de Dióxido de Carbono (CO₂). Os aumentos observados em concentrações de GEE misturados de forma homogênea desde cerca de 1750 são inequivocamente causados por emissões de GEE de atividades humanas durante esse período. Em 2019, as concentrações atmosféricas de CO₂ (410 partes por milhão) foram mais altas do que em qualquer período em pelo menos 2 milhões de anos (alta confiança), e as concentrações de metano (1866 partes por bilhão) e óxido nitroso (332 partes por bilhão) foram mais altas do que em qualquer momento em pelo menos 800.000 anos (confiança muito alta) de inscrição (1). Consequentemente, urge o desenvolvimento de sistemas aprimorados visando a redução da concentração de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera. Catalisadores baseados na combinação de níquel (Ni) e óxido de cério (CeO₂) surgem como agentes capazes de catalisar a conversão do CO₂ em espécies moleculares de menor impacto ambiental e de maior valor socioeconômico.

Nesse contexto, sintetizamos catalisadores de Ni/CeO₂ por meio de irradiação ultrassônica, com o intuito de gerar uma ampla diversidade de morfologias, dimensões e características texturais.

Experimental

Foram sintetizados catalisadores de Ni/CeO₂ utilizando o método de co-precipitação com auxílio de irradiação ultrassônica, utilizando uma metodologia adaptada de P.Margan, M.Haghighi (2). Na etapa preparatória, foram solubilizados cerca de 0,3654 g de nitrato de níquel e 4,1252 g de nitrato de cério em 200 mL de água ultrapura, seguidos por aquecimento a 70 °C para induzir a precipitação. Quando a temperatura foi atingida, uma solução aquosa de NH₄OH 1:1 mol/L foi adicionada à mistura para elevar o pH para 8,5. Com o propósito de avaliar o efeito da irradiação ultrassônica na dimensão da microestrutura dos catalisadores, quatro níveis de potência de irradiação: 45W, 180W, 90W e 360W, foram empregados durante o processo de síntese. Adicionalmente, uma amostra foi preparada sem a aplicação do método de sonocoprecipitação, visando a comparação dos efeitos da irradiação nas microestruturas. Na etapa de pós-tratamento as amostras se decantaram e



foram centrifugadas até ocorrer a separação total de fases. O precipitado separado foi seco em uma estufa sob 110 °C durante o período de aproximadamente 12h e depois foi calcinado a 450 °C por 4 h. As amostras foram nomeadas como: Sem Ultra, 45W, 90W, 180W e 360W.

Resultados e Discussão

A técnica de difração de raios X foi aplicada para verificar a estrutura volumétrica das amostras. Através dos resultados de difração de raios X, foi possível avaliar a presença da estrutura do tipo fluorita do CeO₂. Não houve picos referentes ao NiO segregado. Nota-se a diminuição da intensidade das reflexões quando compara-se a amostra Sem ultra e 45W. Isso dá um indício que há a diminuição dos cristais ou aumento da desorganização da estrutura cristalina quando há a presença do ultrassom. No entanto, com o aumento da exposição à irradiação ultrassônica, os picos tenderam a aumentar sistematicamente, atingindo o máximo de intensidade na amostra 360W.

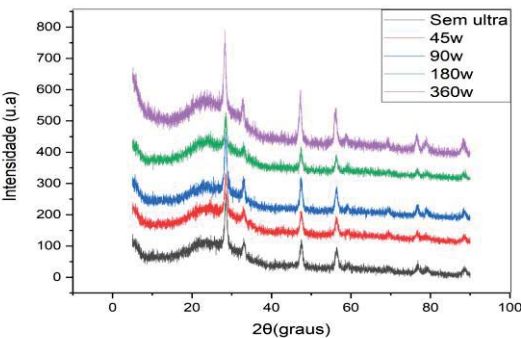


Figura 1. Padrões de DRX dos catalisadores Sem Ultra, 45W, 90W, 180W e 360W.

De acordo com S.Brunauer *et al.*(3), cada amostra exibiu uma distinta isoterma de adsorção-dessorção de N₂. Os resultados da análise mostraram que o catalisador submetido à radiação a 180W apresentou um aumento significativo em sua área superficial, em comparação com as outras amostras que não foram submetidas a variações notáveis nesse parâmetro (Tabela 1). No entanto, em relação ao volume de mesoporos, não foram observadas diferenças significativas entre as amostras.



Tabela 1. Propriedades texturais das amostras sintetizadas pelo método de coprecipitação. Ni/CeO₂ foi preparado por mistura física

Amostra	S _{BET} (m ² /g)	Vol. _{meso} (cm ³ /g)	Tamanho de poro (nm)
Ni/CeO ₂ -Sem Ultra	31	0,09	7,8
Ni/CeO ₂ -45W	30	0,08	8,7
Ni/CeO ₂ -90W	30	0,08	8,8
Ni/CeO ₂ -180W	41	0,09	7,9
Ni/CeO ₂ -360W	30	0,07	7,5

Conclusão

A síntese conduzida mediante a aplicação de irradiação ultrassônica viabilizou a produção de catalisadores Ni/CeO₂ com uma ampla gama de porosidades, as quais não foram submetidas a variações notáveis nesse parâmetro. Observou-se que os tipos de isoterma encontrados compartilham a característica de interações muito fracas em sistemas contendo macro ou mesoporos. A introdução de porosidade e o aumento da área superficial podem facilitar a exposição de sítios ativos e promover uma maior disponibilidade de oxigênio na estrutura cristalina, fatores que são favoráveis para a conversão eficiente de CO₂. Esses resultados sugerem que a estratégia de síntese empregada, combinada com a irradiação ultrassônica, pode ser uma abordagem viável para o desenvolvimento de catalisadores altamente eficientes e seletivos para processos de conversão de CO₂.

Agradecimentos

Agradeço à Unesp pelo suporte, aos professores do campus Unesp Bauru pela colaboração fundamental e à FAPESP pelo financiamento da bolsa, CAPES e CNPq.

Referências

1. A.Andrés; *et al.*, *Climate Change 2021 – the physical science basis: Working Group I contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press. **2023**.
2. Payan Margan,Mohammad Haghigh; *et al.*, *Ult.Sonochemistry*, **2018**, 40, 332-332.
3. S.Brunauer,P.H Emmett, E Teller, *et al.*, *Adsorption of gases in Multimolecular Layers*, **1938**, 60,2,309-319.



Adsorção de Vermelho Congo utilizando Argilas pilarizadas.

Marcos Vinícius A. Colares^{1*}; Yvan J. O. Asencios^{1,2}.

¹Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP). Campus Baixada Santista. Laboratório de Catálise e Química Sustentável. Rua Maria Máximo, 168, Ponta da Praia. 11.030-100. Santos-SP. Brasil.

²Universidade Federal do ABC (UFABC) - Av dos Estados, 5001, Santo André, São Paulo, Brasil.

*colares.marcos@unifesp.br; yvan.jesus@unifesp.br

Resumo/Abstract

RESUMO – O presente trabalho teve como objetivo sintetizar argilas pilarizadas com Ti a Al e verificar a eficiência na remoção do corante diazo aniônico Vermelho Congo. Nos ensaios de adsorção foram estudados o equilíbrio cinético, a dosagem do catalisador, e isotermas de adsorção. Até o momento, os adsorventes foram caracterizados por EDS-X, MEV e FTIR. Os resultados dos ensaios de adsorção indicaram que o tempo de equilíbrio do processo foi de 90 minutos, as quantidades de corante removido (mg) por grama de adsorvente ($=Q_e$) foram de 23,4; 35,1 e 26,0 mg.g⁻¹ para argilas: LG, Ti-PILC e Al-PILC, respectivamente. No estudo da cinética do processo, o modelo de pseudo primeira ordem foi melhor ajustado para Al-PILC e o pseudo segunda ordem para as amostras LG e Ti-PILC, já a melhor dosagem de adsorvente para remoção de Vermelho Congo foi de 0,5 g.l⁻¹ para LG e Ti-PILC e 1 g.l⁻¹ para Al-PILC, todas as amostras tiveram melhor ajuste para a isoterma de Langmuir. As análises EDS mostraram que a composição esperada das argilas principalmente montmorillonita. As argilas demonstraram ter um alto potencial para remover Vermelho Congo, sendo a mais promissora a argila pilarizada com Titânio (Ti-PILC).

Palavras-chave: Adsorção, Vermelho Congo, Argila.

ABSTRACT – The present work aimed to synthesize pillared clays with Ti to Al and verify the efficiency in removing the anionic diazo dye Congo Red. In the adsorption tests, the kinetic equilibrium, catalyst dosage, and adsorption isotherms were studied. To date, adsorbents have been characterized by EDS -X, SEM and FTIR. The results of the adsorption tests indicated that the process equilibrium time was 90 minutes, the amounts of dye removed (mg) per gram of adsorbent ($=Q_e$) were 23.4; 35.1 and 26.0 mg.g⁻¹ for clays: LG, Ti-PILC and Al-PILC, respectively. In the study of the process kinetics, the pseudo first order model was best adjusted for Al-PILC and the pseudo second order model for the LG and Ti-PILC samples, whereas the best adsorbent dosage for removing Congo Red was 0.5 g.l⁻¹ for LG and Ti-PILC and 1 g.l⁻¹ for Al-PILC, all samples had a better fit to the Langmuir isotherm. EDS analyzes showed that the expected composition of the clays was mainly montmorillonite. Clays have been shown to have a high potential for removing Congo Red, with the most promising being titanium pillared clay (Ti-PILC).

Keywords: Adsorption, Congo Red, Clay.

Introdução

O vermelho Congo é um corante diazo aniônico que possui estabilidade química e estrutura complexa, persistindo por longos períodos de tempo no ambiente além de ser prejudicial à saúde humana (1).

A montmorillonita é um material argiloso com capacidade de realizar trocas de cátions porque apresentam íons e minerais entre as lamelas.

Experimental

Preparo dos pilares de Alumínio e Titânio.

A argila purificada foi homoionizada em uma solução de NaCl 2M e agitada por 24 horas. A fração sólida foi separada por centrifugação, lavada até a eliminação dos íons Cl⁻ e deixando secar em estufa a 60°C.

A pilarização da argila Ti e Al, foi feita, adaptada da referência (2). Para a solução pilar de Al foi utilizado os reagentes NaOH 0,2 M e AlCl₃ 0,1 M com uma razão molar OH/Al de 2 e razão metal/argila 4 mmol.g⁻¹.

Para a solução pilar de Ti foi utilizado Butóxido de Titânio e HCl 6 M para obter uma concentração de 10 mmol de Ti/g de argila. As amostras foram nomeadas de Al-PILC, Ti-PILC e LG para a amostra sem pilar.

Ensaio de adsorção: Os experimentos para estudar a cinética da adsorção (tempo de equilíbrio) e a variação da dosagem do adsorvente foram feitos com uma solução de vermelho congo de concentração de 40 ppm, em pH natural da solução. As isotermas de adsorção foram feitas com soluções em diversas concentrações (100, 200, 300, 400 e 500 ppm). Depois do processo de adsorção, a separação da argila e solução de corante ocorreu por centrifugação (5000 rpm). A concentração do corante vermelho Congo foi monitorada por Espectrofotometria UV (leitura a $\lambda = 498$ nm) e com a respectiva elaboração de uma curva de calibração de Lambert-Beer. Os materiais foram caracterizados por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), microscopia eletrônica de varredura (MEV)



e Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier (FTIR).

Resultados e Discussão

Cinética de adsorção.

A Figura 1a mostra os resultados dos testes cinéticos, como pode ser visto, a adsorção alcançou o equilíbrio em 90 minutos e a quantidade de corante Vermelho Congo adsorvido pelos adsorventes LG, Ti-PILC e Al-PILC (expressa em Q_e = miligrama de corante por gramas de argila, mg.g^{-1}) foram de 23,4; 35,1 e 26,0 mg.g^{-1} respectivamente. O modelo cinético pseudo-primeira ordem teve melhor ajuste para a amostra Al-PILC com R^2 igual à 0,9747, já o modelo pseudo-segunda ordem foi melhor conciliado as amostras LG e Ti-PILC com valores de R^2 de 0,9929 e 0,997 respectivamente. Também foram estudadas a influência da dosagem do adsorvente para remoção do corante (gramas de adsorvente/litro de solução de corante), os resultados estão graficados na Figura 1b; 0,5 g.l^{-1} foi a melhor dosagem para as amostras LG e Ti-PILC; e 1 g.l^{-1} para Al-PILC. Para investigação dos mecanismos de adsorção foram realizados os testes de isotermas de adsorção, os perfis das isotermas obtidas para cada amostra se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir com os seguintes valores de R^2 : 0,845; 0,9874 e 0,7003 para as amostras LG, Ti-PILC e Al-PILC respectivamente. Este modelo assume uma adsorção homogênea formando monocamada de adsorvato na superfície do adsorvente sem interação entre moléculas do corante e há apenas a interação de um sítio ativo por molécula de corante. A investigação elementar por EDS mostrou a composição esperada das argilas montmorillonita (rica em Al, Si, O, e em menor presença Na, Mg, Ca, Fe e Ti), houve incorporação de Al, e Ti nas argilas pilarizadas detectada pelo aumento da % elemental destes na composição das argilas Al-PILC e Ti-PILC, respectivamente. A argila pilarizada com Ti (Ti-PILC) demonstrou ser superior as outras argilas. Isto pode ser devido que a adição de Ti tenha modificado a carga superficial da superfície da argila (argila montmorillonita usualmente tem carga superficial negativa), e os pilares de titânio tenham formado maior espaçamento na região interlamelar das argilas (pilares maiores), pois o raio atômico do Ti é maior do que o Al. Este estudo está em andamento, posteriormente com ajuda de técnicas de caracterização de DRX e área BET poderá ser afirmada essa hipótese.

Adesina et al (3) estudaram a mistura TiO_2 /Argila, e observaram que a adição de TiO_2 levou o pH_{PZC} a próximo de pH 6-7, a diferença da montmorillonita pura que usualmente apresenta uma carga superficial líquida negativa (em todo intervalo de pH). Isto pode indicar que a argila Ti-PILC tenha uma carga superficial mais neutra do que as outras argilas, favorecendo assim a adsorção do corante.



A modificação da superfície da argila pela adição de Ti, influência na adsorção e pode favorecer as forças de atração entre o Vermelho Congo (corante é aniônico) e a superfície da argila.

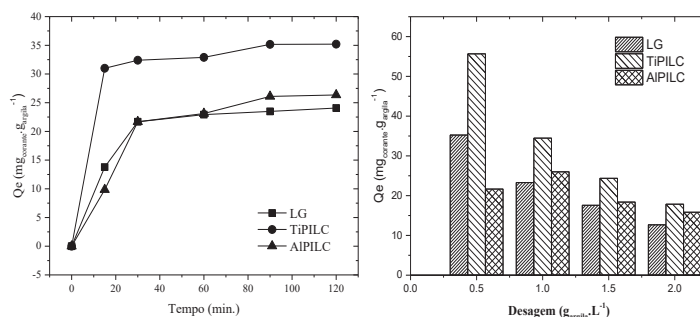


Figura 1a (esquerda): Remoção do corante: Q_e (mg. de corante por g de adsorvente) ao longo do tempo (min.). **Figura 1b (direita):** Efeito da dosagem de adsorvente (g. de argila/L de solução de corante).

Conclusões

Todas as argilas estudadas neste trabalho removem o Vermelho Congo em tempo de equilíbrio de 90 minutos e a adsorção ocorre de acordo com o modelo de Langmuir. A melhor dosagem de LG e Ti-PILC foi de 0,5 g.l^{-1} ; e 1 g.l^{-1} para Al-PILC. O material Ti-PILC foi a amostra que teve melhor desempenho na remoção de vermelho congo, suponha-se que tais resultados tenham ocorrido pela formação de espaçamentos interlamelares maiores (pilares maiores), visto que o raio atômico do Ti é maior do que o Al e possíveis alteração na carga superficial da argila, assim favorecendo a adsorção do corante. As amostras Al-PILC e LG tiveram menores desempenhos e comportamento cinético muito semelhantes um em relação ao outro, indicando que as alterações realizadas com pilares de Al não afetaram positivamente a adsorção do vermelho congo.

Tais resultados são preliminares e o presente projeto está em andamento.

Agradecimentos

Agradeço a UNIFESP por toda estrutura fornecida para realização do presente trabalho.

Referências

1. H. Helmiyati; N. Fitriana; M. L. Chaerani; F. W. Dini, *Opt. Mat.*, **2022**,124, 111982.
2. D. L. Guerra; V. P. Lemos; R. S. Angélica; C. Airoidi, *Ecl. Quí.* **2007**, 32, 4, 19-26.
3. M. O. Adesina; I. Block; C. Günter; E. I. Unuabonah; A. Taubert, *ACS Ome.* **2023**, 8, 24, 21594–21604



Tracking the evolution of hydrides on shape-controlled palladium nanoparticles

Marlon M. da Silva ^{1,2}, Igor F. Torquato ¹, Amélie Rochet * ^{1,2}

¹ Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS), Brazilian Center for Research in Energy and Materials (CNPEM), Campinas, São Paulo, Brazil. ² Institute of Chemistry (IQ), State University of Campinas (UNICAMP), Campinas, São Paulo, Brazil.

*amelie.rochet@lnls.br

Resumo/Abstract

RESUMO – Materiais catalisadores compostos por nanopartículas possuem uma estrutura não estática, apresentando transformações dinâmicas durante sua vida útil. Através da espectroscopia de absorção de raio-X *in situ* e resolvida no tempo de nanopartículas de paládio com forma controlada, acompanhamos a formação reversível de hidretos durante a etapa de ativação, com peculiaridades dependentes do seu tamanho e do tipo de suporte utilizado.

Palavras-chave: *in situ*, XAS, paládio com forma controlada, hidretos.

ABSTRACT – Catalytic materials, composed of nanoparticles, have a non-static structure, exhibiting dynamic transformations during their lifetime. By *in situ* time-resolved X-ray absorption spectroscopy of shape-controlled palladium nanoparticles, we followed the reversible hydride formation during the activation step, with peculiarities dependent on the size and the support.

Keywords: *in situ*, XAS, shape-controlled palladium, hydride.

Introduction

Catalysts play a crucial role in advancing the industry by facilitating the development of faster and more efficient chemical processes (1). Among the promising catalysts, palladium nanoparticles (PdNP) and Au@Pd core-shells, are reported to be highly active and selective in various reactions (2,3). The catalytic activities of these nanoparticles are significantly influenced by their morphological and structural characteristics.

The catalyst changes during operation highlight the necessity for *in situ/operando* studies to enhance information gathering under reactions. X-ray absorption spectroscopy (XAS) measurements combined with chemometric analysis prove to be a highly effective technique for the structural characterization of heterogeneous catalysts (4) at the different steps of their lifetime.

In this study, we employed *in situ* time-resolved XAS to track the catalysts during their activation under hydrogen, following the dynamics of hydride formation.

Experimental

Supported catalysts with shape-controlled PdNP (~84 nm), Pd_{seed} (~19 nm) and Au@Pd core-shell nanoparticles (~61 nm) were prepared by seed-mediated growth method (5) or hydrothermal synthesis method (6,7).

X-ray absorption measurements at the Pd K-edge, in combination with mass spectrometry, were conducted *in situ*, in a time-resolved manner, on the ROCK beamline at the synchrotron SOLEIL (8). The data analysis, by

multivariate curve resolution with alternating least squares (MCR-ALS) minimization, was performed using the CORAL tool, recently developed on QUATI (9).

Results and Discussion

The complete XAS dataset of the cubic monometallic PdNP (Fig. 1A) obtained for the Pd K-edge during the activation pre-treatment under hydrogen is presented in Fig. 1B, with the Fourier transforms moduli as a function of the time. The analysis by MCR-ALS revealed the spectra of the three transient species that better represent the data set and their corresponding concentration profiles (Fig. 1C,D).

The spectrum of the pristine sample consisted of the two components, Comp. 1 (green) and Comp. 2 (blue), presenting spectra characteristics of oxidic and metallic palladium species (Fig. 1D). As soon as the hydrogen flow mixture was introduced in the *in situ* flow cell at room temperature, the XAS spectra rapidly transformed into the new component, Comp. 3 (purple). Then, immediately after the heating process begins, the resonances observed on the XAS data are shifted back to higher energies, with Comp. 2 reaching 100%. Finally, during the cooling step, Comp. 3 becomes the majority, reaching more than 70% at the end of the activation treatment. This shows a highly dynamic process under H₂, as illustrated by the rapid evolution of concentrations from Fig. 1C.

For the identification of the different components, the EXAFS spectra of the corresponding transient species extracted by MCR-ALS were fitted. The results reveal that Comp. 1 and Comp. 2 correspond to PdO and metallic Pd,

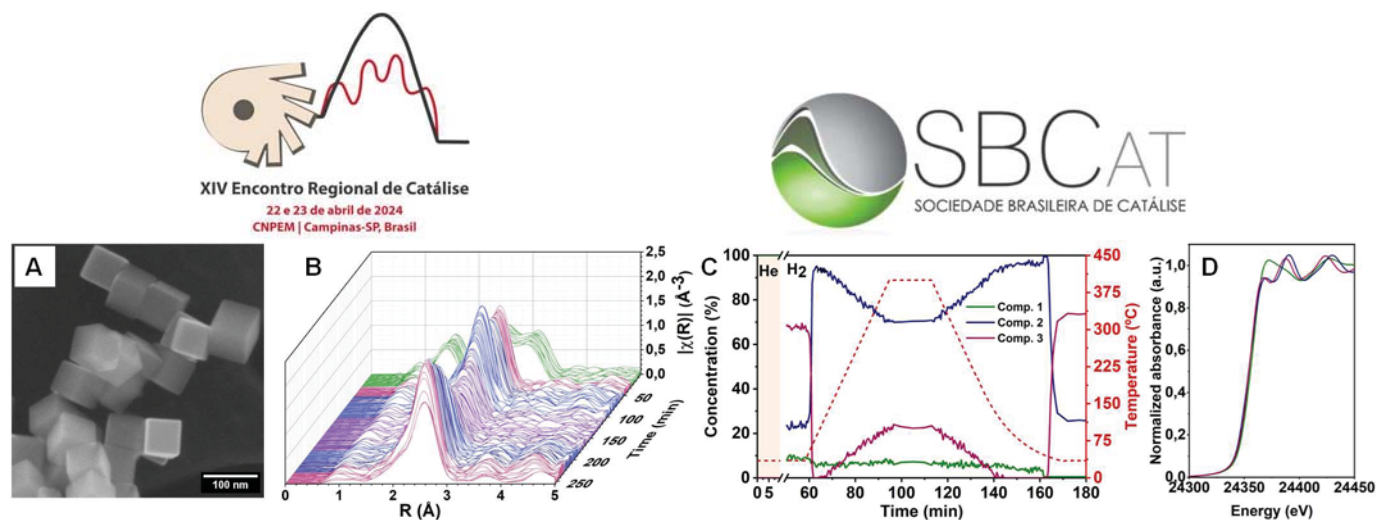


Figure 1. Cubic Pd nanoparticles: **A** – Secondary electrons SEM image of well-controlled cubes; **B** – Fourier transform moduli of Pd K-edge XAS data recorded during the thermal pre-treatment under hydrogen; **C** – Concentration profile extracted by MCR-ALS from the dataset, as function of the time with the temperature profile of the thermal pre-treatment. The different types of gas present in the *in situ* cell are indicated by a color background. Missing data, the first spectrum under H₂ has been obtained 40 min after the gas switch (break from 10 to 50 min) **D** – XANES of the corresponding spectra of the transient species..

respectively, while Comp. 3 exhibits a shift to a longer Pd-Pd distance, 2.84 Å compared to 2.75 Å in Pd metal. These differences are attributed to lattice expansion resulting from interstitial hydrogen commonly observed in palladium hydrides (10).

Similar behaviors have been observed for Au@Pd samples with equivalent size and the Pd_{seed}. However, for the latter, only a smaller part of the palladium is transformed into hydrides. Moreover, for shape-controlled nanoparticles deposited on TiO₂, the oxidic species seem to be more stable, and only 20% is transformed into hydride at room temperature.

Conclusion

By X-ray absorption spectroscopy, we successfully tracked the dynamic transformation of Pd catalysts under activation. Thanks to the time-resolved study, we could observe the rapid and reversible metal-hydride transformation under hydrogen. The type of support and the size of the nanoparticles affect the hydride formation, which can alter the catalytic performances.

At SIRIUS, to improve our understanding of dynamic processes, similar *in situ/operando* studies could be performed on the QUATI beamline, currently finalizing its installation.

Acknowledgments

This research was supported by the São Paulo Research funding agency FAPESP (grant n° 2021/11217-7, 2017/23050-4, and 2019/01474-2). The National Laboratory of Nanoscience (LNNano) for the support during electron microscopy measurements and the Brazilian synchrotron laboratory (LNLS) for the infrastructure are acknowledged. This work was supported by a public grant overseen by the French National Research Agency (ANR) as part of the “Investissements d’Avenir” program (reference: ANR10-EQPX45”).

Reference

- (1) M. A. Newton, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 2644.
- (2) V. V. Kaichev, A. A. Saraev, A. V. Fedorov, E. Y. Gerasimov, *Catalysts* **2023**, 13, 1.
- (3) E. Guan, A. C. Foucher, N. Marcella, T. Shirman, M. Luneau, A. R. Head, D. M. A. Verbart, J. Aizenberg, C. M. Friend, D. Stacchiola, E. A. Stach, A. I. Frenkel, *ChemCatChem* **2020**, 12, 717.
- (4) A. Rochet, B. Baubet, V. Moizan, E. Devers, A. Hugon, C. Pichon, E. Payen, V. Briois, *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 18544.
- (5) W. Niu, L. Zhang, G. Xu, *ACS Nano* **2010**, 4, 1987.
- (6) C. C. Chang, H. L. Wu, C. H. Kuo, M. H. Huang, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 7570.
- (7) C. Y. Chiu, M. Y. Yang, F. C. Lin, J. S. Huang, M. H. Huang, *Nanoscale* **2014**, 6, 7656.
- (8) V. Briois, C. La Fontaine, S. Belin, L. Barthe, T. Moreno, V. Pinty, A. Carcy, R. Girardot, E. Fonda, *J. Phys. Conf. Ser.* **2016**, 712, 012149.
- (9) S. J. A. Figueroa, A. Rochet, I. Ferreira Torquato, A. M. Espíndola, H. Rigamonti, B. C. Meyer, G. de M. Azevedo, *Radiat. Phys. Chem.* **2023**, 212, 111198.
- (10) C. Zlotea, Y. Oumellal, K. Provost, F. Morfin, L. Piccolo, *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, 237, 1059.



Quati at SIRIUS, the XAS beamline dedicated to dynamic studies

Amélie Rochet * ^{1,2}, Alexey M. Espindola¹, Igor F. Torquato¹, Santiago J.A. Figueroa ¹

¹ Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS), Brazilian Center for Research in Energy and Materials (CNPEM), Campinas, São Paulo, Brazil. ² Institute of Chemistry (IQ), State University of Campinas (UNICAMP), Campinas, São Paulo, Brazil
amelie.rochet@lnls.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Na fonte de luz síncrotron brasileira SIRIUS, a nova linha de luz Quati concentrou seu projeto em sondar por espectroscopia de absorção de raios X (XAS) a natureza dinâmica de materiais funcionais sob condições realistas. Apresentaremos a nova linha de luz e sua estação final, atualmente em montagem. Apresentaremos também os primeiros passos do comissionamento da linha de luz.

Palavras-chave: XAS, Quati, *in situ*, resolução temporal.

ABSTRACT - At the Brazilian synchrotron light source SIRIUS, the new beamline Quati has focused its design to probe by X-ray absorption spectroscopy (XAS) the dynamic nature of functional materials under realistic conditions. We will introduce the new beamline and its end station, currently under assembly. We will also present the first steps of the beamline's commissioning.

Keywords: XAS, Quati, *in situ*, time-resolved

Introduction

The development of innovative materials requires an in-depth understanding of the material's structure directly related to its macroscopic properties (such as catalytic performances). X-ray absorption spectroscopy (XAS) provides chemical, atomic, electronic, and structural information about a selected element. It gives detailed element-specific insights about the local geometric structure on the atomic scale (bond distances, coordination numbers, disorder) and information on the unoccupied density of states and the valence.

In situ/operando XAS studies became essential for explaining functional materials structure-activity relationships. In particular, time-resolved studies under increasingly complex conditions, in sophisticated ways, are required.

Quati (QUick X-Ray Absorption Spectroscopy for TIME-Resolved experiments) is the first beamline from the Brazilian synchrotron light source SIRIUS (1), dedicated to high quality X-ray absorption spectroscopy experiments, XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) and EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) modes.

Experimental

At SIRIUS, the new beamline Quati (2) has focused its design on probing the dynamic nature of functional materials under realistic conditions. Based on a 3.2 T superbend magnet source, the Quati beamline will provide a

high monochromatic photon flux of 10^{10} - 10^{11} ph/s across the full energy range from 4.5 to 35 keV with a fixed-exit in-house designed monochromator: high-dynamic double crystal monochromator (3).

Besides, a moveable experimental table (moving up to 3 m after the focal point) provides an adaptable spot size from ~ 10 's μm to ~ 6 mm (Figure 1). In addition to giving flexibility on the beam size, it also allows reducing the flux density while keeping the highest flux, essential for high-quality XAS data measurements and avoiding beam damage for sensitive samples.

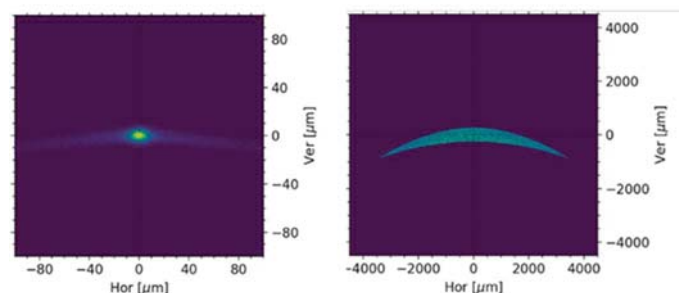


Figure 1. Simulation of the Quati beam cross-section at two sample positions: at the focus (45 m from the source) (left) and 48 m from the source (right).

A complete infrastructure around the sample is proposed to perform *operando* characterizations with a focus on the combination of multi-techniques in future implementations (such as Raman spectroscopy, X-ray diffraction, spectro-tomography...). A drawing of the experimental station is presented Figure 2.



Developments of integrated experimental controls, pipelines of data acquisition, treatment and analysis of a huge amount of data, including the development of an experimental database, are integer parts of the beamline's developments beamline to ensure the quality of XAS studies on Quati.

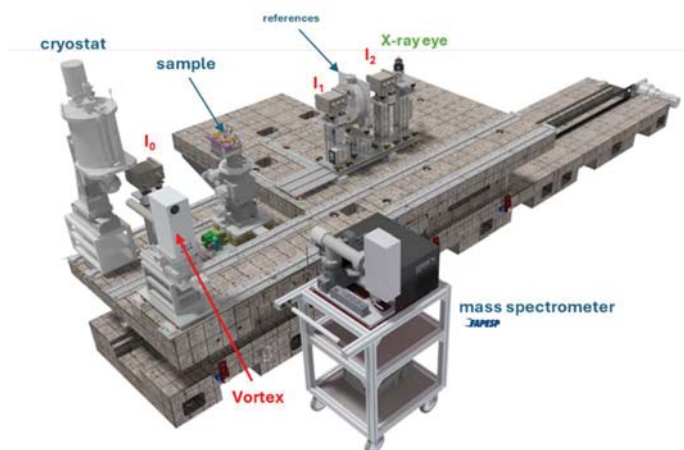


Figure 2. Drawing of the experimental table on Quati, with the main elements planned for the first XAS measurements.

Results and discussion

We will present the new beamline and its end station, currently under assembly. The first optical elements of the beamline have been illuminated by the beam and the first steps of commissioning will be discussed (Figure 3).

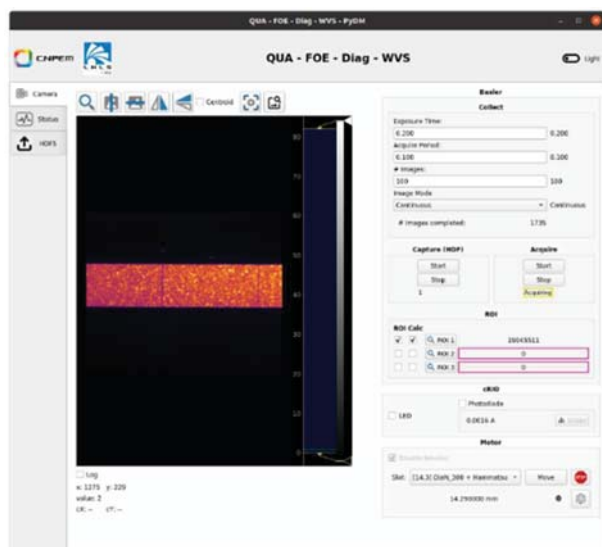


Figure 3. Visualisation of the photon beam in the front-end of Quati, after reflection on the first mirror.

Conclusion

The Quati beamline, designed and optimized for the study of functional materials in conditions of reaction, is currently under final installation and is expecting its first monochromatic beam in 2024.

Acknowledgments

All the LNLS staff working on this project.

References

1. L. Liu, N. Milas, A. H. C. Mukai, X. R. Resende, F. H. de Sá, *J. Synchrotron Radiat.* **2014**, 21, 904-911.
2. S. J. A. Figueroa, A. Rochet, I. Ferreira Torquato, A. M. Espíndola, H. Rigamonti, B. C. Meyer, G. de M. Azevedo, *Radiat. Phys. Chem.* **2023**, 212, 111198-111204.
3. A. V Perna, G. S. de Albuquerque, H. O. C Duarte, R. R. Galdes, M. A. L Moraes, M. Saveri Silva, M. S. Souza, *Proc. MEDSI2020* **2021**, 203-206.



Two catalysis sample environments for QUATI beamline

Rafael G. Yoshimura^{*1,2}, María Belén A. Vera³, Alexey M. Espíndola¹, Ricardo Floriano⁴, Esteban A. Ramos³, Cristián H. Iriart³, Diego G. Lamas³, Santiago J. A. Figueroa¹

¹ Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS), Brazilian Center for Research in Energy and Materials (CNPEM), Brazil.

² Institute of Chemistry (IQ), State University of Campinas (UNICAMP), Brazil. ³ Universidad Nacional de San Martín, Argentina. ⁴ Faculty of Applied Sciences (FCA), State University of Campinas (UNICAMP), Brazil.

* rafael.yoshimura@lnls.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Ambientes de amostra de catálise são as ferramentas que podem possibilitar caracterizações *in situ/operando* detalhadas e significativas para correlacionar a estrutura física e a atividade de um catalisador alvo em suas condições de trabalho. Neste trabalho, apresentamos 2 projetos de ambientes de amostra de catálise a serem usados na linha de luz QUATI, que incluem i) um microreator de fluxo por capilaridade versátil com temperatura controlada que permitirá caracterizar materiais na interação sólido-gás e ii) uma célula espectroelectroquímica (SEC) dedicada ao estudo de célula de combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (ITSOFC).

Palavras-chave: ambiente de amostra de catálise, microrreator plug-flow, célula a combustível de óxido sólido intermediário, absorção de raio-X *in situ/operando*.

ABSTRACT - Catalysis sample environments are the tools that may enable detailed and meaningful *in situ/operando* characterizations to correlate the physical structure and activity of a target catalyst at its working conditions. In this work, we present 2 designs of catalysis sample environments to be used at QUATI beamline, which include i) a versatile capillary plug-flow microreactor and ii) a spectroelectrochemical cell (SEC) devoted to the study of intermediate temperature solid oxide fuel cell (ITSOFC).

Keywords: catalysis sample environment, plug-flow microreactor, intermediate solid oxide fuel cell, *in situ/operando* XAS.

Introduction

QUATI (QUick x-ray Absorption spectroscopy for Time and spaceresolved experiments) beamline will be dedicated to high-quality X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) experiments^{1,2}. XAS affords a multifaceted analysis of chemical, atomic, electronic, and structural attributes inherent to a designated chemical element. This analytical technique gives detailed element-specific elucidations concerning the local geometric structure on the atomic scale (bond distances, coordination numbers, disorder) and information on the unoccupied density of states in the valence¹.

QUATI beamline will contemplate a complete sample environment structure proposed to perform true *in situ/operando* characterization. Special attention has been devoted to developing versatile and robust cells that mainly aim to reproduce industrial conditions of chemical processes, at a laboratory scale, coupled with ease handle by the users.

In this work, we present 2 designs of sample environments to be used at QUATI beamline, which include

i) a versatile capillary plug-flow microreactor and ii) a spectroelectrochemical cell (SEC) devoted to the study of intermediate temperature solid oxide fuel cell (ITSOFC).

Experimental

Modeling.

The designs of the cells were modeled using the software Autodesk Inventor.

Results and Discussion

Capillary plug-flow microreactor.

This setup will allow to explore the often complex structure-property relationships, characterizing materials in long (XRD) and short (XAFS) range order under solid-gas heterogeneous catalysis³.

The samples can be placed in quartz capillaries up to 2 mm of external diameter in the center of an aluminum oven's cavity. The extremities of the capillary are attached, through Swagelok® fittings, to a gas inlet and outlet system, which can be connected to a gas analysis system to evaluate the catalytic activity. The heating system was designed to



increase the heating by focused IR radiation and to minimize axial gradient temperature along the bed. This experimental setup will enable environments with temperature and pressure up to 1273 K and 20 bar, respectively, in controlled atmospheres to explore, phase transition, reaction kinetics of gas-solid interaction, and heterogeneous catalysis. Fig. 1 exhibits the schematic representation of the capillary plug-flow microreactor in different configurations.

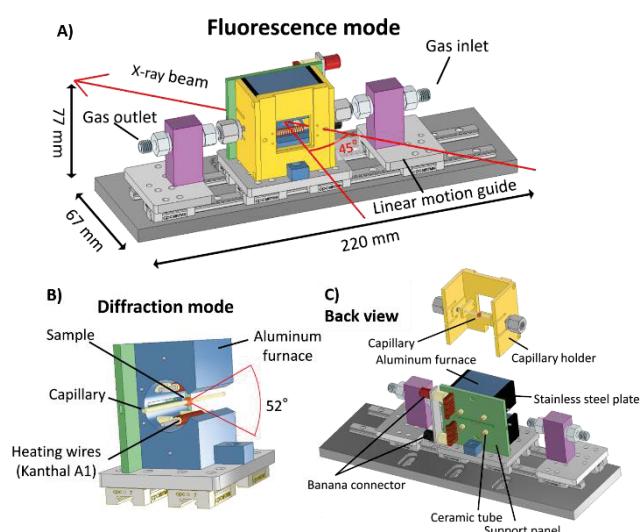


Figure 1. Schematic representation of the capillary plug-flow microreactor. A) Fluorescence mode; B) Diffraction mode; C) Back view.

Spectroelectrochemical cell (SEC) for ITSOFC.

Solid oxide fuel cells (SOFCs) have emerged as a promising technology for the environmentally friendly conversion of chemical energy of fuels into electrical energy. To enhance SOFCs development, an *operando* characterization of electrode materials under electrochemical reaction conditions is crucial.

This SEC incorporates a sample stage meticulously engineered to fulfill the prerequisites inherent in conducting *operando* experiments. The sample holder was designed to enable different reaction environments for each electrode and is made of stainless steel (Type 316) to facilitate heat conduction to the cell. The heating element consists of a cylindrical cartridge heater in direct contact with the cylindrical part of the sample holder, which has cross sections to minimize influences of eddy currents. The cartridge heaters could reliably reach a maximum temperature of 900°C. The tubes used for the inlet of gases are placed close to the heating element to pre-heat and are positioned toward the cell. For the current collection of both sides of the cell, silver wires are threaded through bores in an alumina tube, which also threaded 2 thermocouple that can be placed close to the electrodes. An aluminum structure with Kapton windows houses the SEC. Fig. 2 shows the schematic representation of the SEC for the ITSOFC.

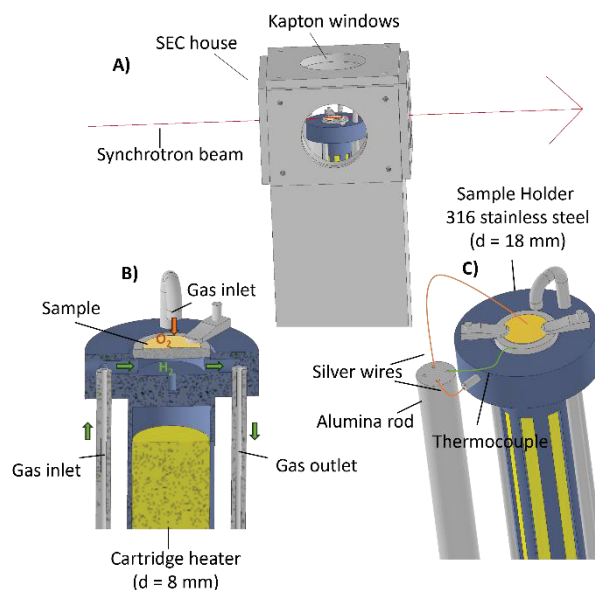


Figure 2. Schematic representation of the SEC for ITSOFT. A) Transmission mode; B) Cross section of the sample stage; C) Sample stage.

Conclusion

Two catalysis sample environments are proposed to perform true *in situ/operando* characterization at QUATI beamline.

Acknowledgments

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico CNPq (382276/2023-0), CONICET (Argentina, grant PIP 2022-2024 11220210100929CO), and Agencia I+D+i (Argentina, grants PICT 2018-03021 and PICT 2020 SERIE A-03759).

References

1. S. J. A. Figueroa; A. Rochet; I. F. Torquato; A. M. Espíndola; H. Rigamonti Jr.; B. C. Meyer; G. M. Azevedo, *Rad. Phys. and Chem.* **2023**, 212, 111198.
2. L. Liu; N. Milas; A. H. C. Mukai; X. R. Resende, F. H. de Sá, *J. Synchrotron Radiat.* **2014**, 21, 904–911.
3. S. J. A. Figueroa; J. C. Mauricio; J. Murari; D. B. Beniz; J. R. Piton; H. H. Slepicka; M. F. de Sousa; A. M. Espíndola; A. P. S. Levinsky, *J. Phys. Conf.* **2016**, 712, 012022.



Copper Single Atoms on Titanium Dioxide for Selective Oxidation of Benzene to Phenol

Luana L. B. da Silva^{1*}, Marcos A. R. da Silva¹, Ivo F. Teixeira¹.

*luanasilva@estudante.ufscar.br

¹ Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Química, 13565-905, São Carlos, SP, Brazil

Abstract

ABSTRACT – Single-atom catalysis has been gaining attention from the scientific community due to its unique ability to resemble homogeneous complexes on solid supports and to maximize metal utilization. Titanium dioxide (TiO₂) is one of most applied catalysts in the world, but few reports are devoted to stabilize single-atoms (SAs) on its structure. Herein, we demonstrate that copper single-atoms stabilized on TiO₂ can efficiently promote the catalytic oxidation of benzene to phenol. In addition, our data suggest that Cu SAs are more active than supported larger particles. Moreover, we verified that Cu-TiO₂ does not produce CO₂ as side-product, while other Cu SAs on carbon-based display low phenol yields, as well as higher CO₂ amounts. This study expands the applicability of TiO₂ as suitable support SAs for selective oxidation reactions.

Keywords: *Single-Atoms, Selective Oxidation, Titanium Dioxide, Benzene Oxidation.*

RESUMO – A catálise de átomos únicos tem chamado a atenção da comunidade científica devido à sua capacidade única de se assemelhar a complexos homogêneos em suportes sólidos e maximizar a utilização de metal. O dióxido de titânio (TiO₂) é um dos catalisadores mais aplicados no mundo, mas poucos relatos são dedicados à estabilização de átomos únicos (SAs) em sua estrutura. Neste trabalho, demonstramos que átomos únicos de cobre estabilizados em TiO₂ podem eficientemente promover a oxidação catalítica de benzeno a fenol. Além disso, nossos dados sugerem que os SAs de Cu são mais ativos do que partículas maiores suportadas. Ademais, verificamos que Cu-TiO₂ não produz CO₂ como subproduto, enquanto outros SAs de Cu em base de carbono exibem baixos rendimentos de fenol, assim como maiores quantidades de CO₂. Este estudo amplia a aplicabilidade do TiO₂ como suporte adequado para SAs em reações de oxidação seletiva.

Palavras-chave: *Single-Atoms, Oxidação Seletiva, Dióxido de Titânio, Oxidação do Benzeno.*

Introduction

Single-atom catalysts exhibit excellent uniformity of active sites, as they feature supports capable of isolating individual metal atoms, ensuring high interaction between the ligand and the metal. This results in high atomic efficiency, influencing greater yields in chemical reactions.^[1] Various studies report the efficiency of single-atom catalysts for the catalytic oxidation of benzene to phenol.^[2,3,4] This reaction is attractive due to the importance of phenol in the chemical industry. Currently, the industrial process for phenol synthesis involves multiple steps with low yields and hazardous intermediates, such as cumene hydroperoxide.^[5] Therefore, single-step oxidation routes are highly desirable.

Benzene oxidation using single atoms (SAs) has been studied with carbon-based supports such as carbon nitrides or N-doped carbons.^[2,3,6] At the same time, few reports are devoted to study SAs onto oxides. In special, TiO₂ is one of the most studied catalysts in the world, but few studies investigate the catalytic activity of SAs-TiO₂. Recently, Yarong *et al.* synthesized Cu single atoms stabilized on TiO₂ for CO oxidation reactions, the copper sites present low-valence states, which makes them suitable for oxygen activation.^[7] Their work opened a new horizon for SAs supported on TiO₂ for different oxidation reactions.

In this study, we synthesized Cu-TiO₂ single atoms catalysts and applied them to benzene oxidation reactions. The results indicate that copper single atoms are more active than larger particles such as clusters or nanoparticles for benzene oxidation. Moreover, we observed a clear difference between catalysts with TiO₂ support and carbon-based supports, indicating that this oxide is highly selective to produce phenol rather than produce CO₂ as sub-product.

Experimental

The Cu-TiO₂ material was synthesized using a similar sol-gel procedure as previously reported except for the addition of Pluronic F127 instead of P123.^[7] Likewise, Cu-PCN and Cu-CN were prepared as mentioned earlier in other studies.^[4,8] CuO_x-TiO₂ were synthesized by a typical impregnation method. Each reaction involved the use of 25 mg of catalyst dispersed in 1.5 mL of H₂O₂ 30%, 0.75 mL of acetonitrile (CH₃CN), and 100 µL of benzene (**Figure 1**). At the end of the experiments, aliquots of the reactions were withdrawn, extracted with ethyl acetate, and analyzed by GC-FID and GC-MS.

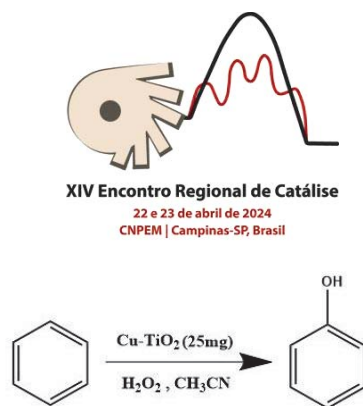


Figure 1. Schematic representation of the oxidation reactions from benzene to phenol.

Results

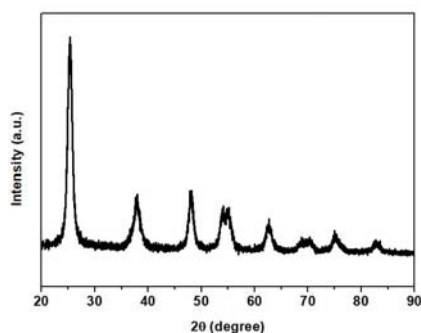


Figure 2. XRD diffraction of Cu-TiO₂ catalyst.

Figure 2 shows the XRD diffraction pattern for Cu-TiO₂, which is in agreement with the anatase phase of titanium dioxide and with the previous report.^[7] This result is an indication that the synthesis was successful. It is worth to highlight that any peak related to copper species is observed, suggesting that these sites are highly dispersed, possibly as single-atoms, as previously reported.^[7]

According to **Figure 3**, it is clear that Cu-TiO₂ is highly active to produce phenol from benzene. In only 5h of reaction, benzene conversion reaches 26%. However, when we extend the reaction time to 20h, a conversion of 63% is obtained. After this time, phenol is the major product with 91% selectivity followed by benzoquinone (9%).

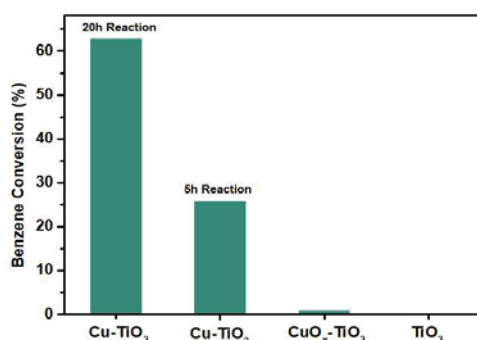


Figure 3. Benzene conversion results using different catalysts. Reaction time: 20h (except when indicated).

When we compare Cu SAs with CuO_x species supported on TiO₂, we observed a huge difference in benzene conversion. This feature is attributed due to the inefficacy of such species to activate H₂O₂, instead, we



observed a significant O₂ evolution with CuO_x-TiO₂ catalyst, produced through peroxide decomposition. Moreover, pure TiO₂ does not produce any oxidation product, showing that Cu sites are essential.

We also observed that Cu single-atoms supported on TiO₂ are far more selective to phenol than other supports. As revealed by **Figure 4**, Cu-TiO₂ does not produce CO₂ as a byproduct after 20h of reaction. In contrast, supports such as polymeric carbon nitride (PCN) and N-doped carbon (CN) produce higher amounts of carbon dioxide, probably due to the presence reactive oxygen species in excess, generated from H₂O₂.

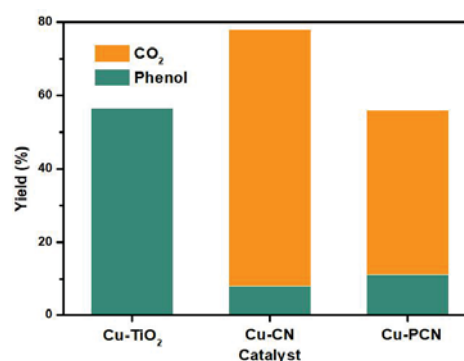


Figure 4. Yield of phenol and CO₂ after 20h of reaction with Cu SAs on different supports.

Conclusions

In this work, copper single atoms supported on titanium dioxide were employed in selective oxidation reactions of benzene to phenol. The obtained results indicated that Cu-TiO₂ shows excellent catalytic activity (63%) in the oxidation reaction compared to CuO_x-TiO₂ (2%) and/or pure TiO₂ (0%). Additionally, it presents a high selectivity to phenol compared to Cu-CN and Cu-PCN type catalysts, as these tend to produce CO₂.

Acknowledgments

The authors acknowledge FAPESP, CNPQ, and CAPES for their support.

References

1. J. Perez-Ramirez *et al.* Chem. Rev. **2020**, 120, 21, 11703–11809.
2. C. Chen *et al.* Nat Commun. **2019**, 10, 4290.
3. X. Bao *et al.* Sci. Adv. **2021** 1, 11, e1500462.
4. Z. Zhao *et al.* Nat Commun. **2022**, 13, 6996.
5. R. J. Schmidt. Appl. Cat. A. **2005**, 280, 1, 89-103.
6. Z. Zhao *et al.* J. Am. Chem. Soc. **2018**, 140, 49, 16936–16940.
7. Y. Guo *et al.* Angew. Chem. **2022**, 134, 48, e202212273.
8. X. Huang *et al.* Nat Commun. **2021**, 12, 6022.



Produção de catalisador ácido sólido utilizando filtros de resíduos de cigarro para esterificação

Leonan LA Teixeira^{1*}, Rayanne O. Araújo², Jamily L. Santos³, Mariana N. Guimarães⁴, Victoria ML Ribeiro⁵, Leandro A. Pocrifka⁶, Jorge Alberto S. Tenório⁷, Joyce R. de Araújo⁸, Sanair M. de Oliveira⁹, Luciano do Nascimento Batista¹⁰, Luiz KC de Souza¹¹ ¹ leonan.quimica@gmail.com Universidade Federal do Amazonas - UFAM

Resumo

RESUMO : Filtros de cigarro foram utilizados como fonte de carbono para a produção de catalisadores sólidos de ácido, os catalisadores foram caracterizados por MEV, FT-IR, XPS, TG-MS, e testados na reação de esterificação.

palavras-chaves: Filtro de cigarro, Catalisador ácido sólido, reação de esterificação.

ABSTRACT : Cigarette filters were used as a carbon source for the production of solid acid catalysts, the catalysts were characterized by SEM, FT-IR, XPS, TG-MS, and tested in the esterification reaction.

keywords: cigarette filter, solid acid catalyst, esterification reaction

Introdução

O consumo global de cigarros ultrapassou os 4 bilhões de unidades em 2019, com um aumento previsto de 2 bilhões de unidades até 2025(1) O descarte inadequado desses filtros representa ameaças à saúde humana e aos ecossistemas, pois contêm substâncias nocivas. Para resolver isso, é necessário um sistema de gestão de resíduos. Estudos recentes propõem o reaproveitamento de filtros de cigarro como fontes de carbono(2) Este estudo concentra-se na utilização de filtros de cigarro para sintetizar catalisadores ácidos sólidos para reações de esterificação. O inovador método de síntese em uma etapa, envolvendo carbonização e sulfonação simultâneas, apresenta praticidade com baixo consumo de energia.

Experimental

Síntese e Caracterização:

Filtros de cigarro foram coletados em Manaus, Brasil, lavados e secos a 80°C por 4 horas. O catalisador foi preparado usando 1 grama de filtros e 5 mL de ácido sulfúrico concentrado em uma autoclave a diferentes temperaturas e tempos. As amostras foram rotuladas como CHSx-y, indicando carbono hidrotérmico sulfonado com diferentes durações (x) e temperaturas (y). As amostras foram caracterizadas por MEV-EDS, TG-DTG, TG/MS para monitorar gases liberados, FT-IR, XPS e a densidade de grupos sulfônicos foi determinada por titulação de Boehm.

Testes Catalíticos

Utilizando o reator Parr modelo 5500 Compact, reações foram conduzidas com ácido oleico e metanol (proporção 1:12) a 100°C por 1 h com 5% de catalisador.

Resultados e Discussão

Caracterização

A morfologia da amostra de carbono sem grupos sulfônicos (CH4-190)(a) revela fibras de acetato de celulose parcialmente preservadas após carbonização hidrotérmica. A adição de ácido sulfúrico a 190°C durante a sulfonação resulta em completa degradação das fibras, apresentando uma superfície rugosa amostra CH4-190.



Figura 1. MEV imagens (a) CH4-190 (b) CHS4-190

A análise FT-IR foi utilizada para investigar os grupos funcionais nos catalisadores de carbono. A presença exclusiva nas amostras sulfonadas de bandas em 1158 e 1038 cm⁻¹ sugere a presença do grupo sulfônico -SO₃H no catalisador.

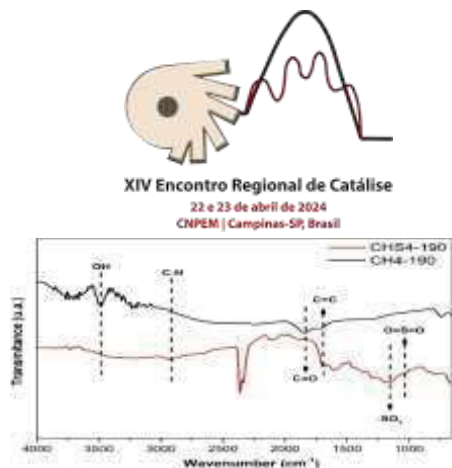


Figura 2. FT_IR CH4-190 e CHS4190

As amostras sulfonadas apresentam dois picos característicos do enxofre S2p (Fig3). Eles estão localizados na energia de ligação em 169,1 e 170,3 eV, correspondendo às ligações C–SO 2 –C e C–SO 3 –H (3). Estes resultados colaboram com os resultados obtidos por FT-IR.

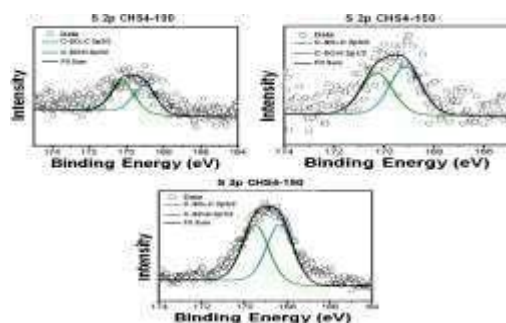


Figura 3. espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

O TG-MS foi utilizado para analisar os gases liberados durante a decomposição da amostra sulfonada (CHS4-190). Três sinais proeminentes em m/z 18, 64 e 80 foram observados, correspondendo à desorção de H_2O , liberação de SO_2 e SO_3 , respectivamente(4) Os picos em m/z 64 e 80 indicam temperaturas de decomposição para os grupos sulfônicos de 200–400 °C (SO_2) e 200–380 °C.

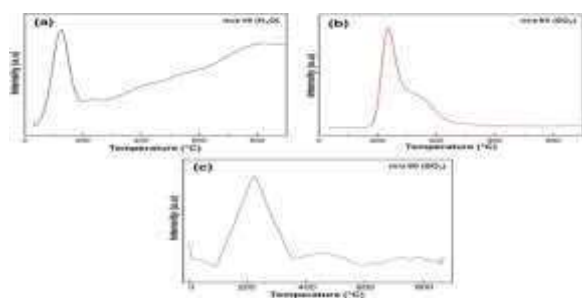


Figura 4. termogravimetria acoplada à espectrometria de massas (TG-MS)
Testes catalíticos



Observa-se que temperaturas de síntese acima de 100 °C favorecem a conversão do ácido oleico em ésteres metílicos, rendimentos acima de 80%. Deve-se notar que estes resultados foram obtidos variando o tempo de síntese do catalisador de 2 a 8 h, e a reação de teste envolveu a esterificação de ácido oleico e metanol (proporção molar 1:12) a 100 °C por 1 h e carregamento de catalisador de 3% em peso.

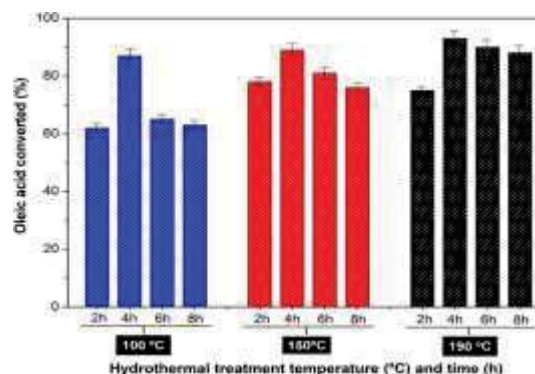


Figura 5. Rendimento dos catalisadores na reação de esterificação

Conclusão

Filtros de cigarro reutilizados como fonte de carbono produziram catalisadores ácidos eficazes para esterificação,

Referências

1. K. R. Vanapalli; H. B. Sharma; B. Mohanty; Cigarettes butt littering: The story of the world's most littered item from the perspective of pollution, remedial actions, and policy measures. *Journal of Hazardous Materials*. **2023**. v. 453, p. 131387.
2. Y. F. Wu; Y. C. Hsiao; Y. J. Kubendhiran; C. Y. Huang; S. Yougbaré; L. Y. Lin. Synthesis of cigarette filter-derived activated carbon using various activating agents for flexible capacitive supercapacitors. *Journal of Energy Storage*. **2022**. v. 54, p. 105379.
3. I. Thushari ; S. Babel. Sustainable utilization of waste palm oil and sulfonated carbon catalyst derived from coconut meal residue for biodiesel production. *Bioresource Technology*. **2018**. v. 248, p. 199-203.
4. E. M Santos; D.E Carvalho; A. P. Teixeira; D.A. Silva, F. G. Cibaka; T. E. Araújo; M. H. Oliveira; W. X. C. Lago. New heterogeneous catalyst for fatty acid esterification produced by aromatization/sulfonation of oilseed cake surface. *Fuel*. **2015**. v. 150, n. 3 p. 408-414.



Avaliação fotocatalítica de heteroestruturas ternárias de TiO_2 , Ag e Pontos Quânticos de Carbono

Lucca Sunao Inoue Omori^{1*}, Luiz Gustavo Sakaguti¹, Leonardo Zavilenski Fogaça¹, Vagner Roberto Batistela², Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante¹

¹ Departamento de Engenharia Química – Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo 5790, CEP 87020-900, Maringá, Paraná.

² Departamento de Farmacologia – Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo 5790, CEP 87020-900, Maringá, Paraná.

*e-mail: luccaomori@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO - A fotodegradação catalítica de poluentes orgânicos é uma alternativa eco-amigável para melhorar a qualidade dos corpos d'água, reduzindo o uso de oxidantes fortes. Neste estudo, foram sintetizados heteroestruturas fotocatalíticas utilizando TiO_2 P25, prata (Ag) e pontos quânticos de carbono (CQDs) para melhorar o desempenho fotocatalítico. Os resultados mostraram aumentos significativos na eficiência da fotodegradação, com aumentos de 827% para o catalisador contendo apenas CQD e 400% para a heteroestruturas contendo CQD e Ag. Tal atividade é traduzida pela sinergia das propriedades de transferência eletrônica balística e menor disponibilidade de sítios para recombinação do semicondutor, propiciando a geração de radicais oxidativos.

Palavras-chave: fotocatalise heterogênea, pontos quânticos de carbono, fotodegradação catalítica.

ABSTRACT - The catalytic photodegradation of organic pollutants is an eco-friendly alternative to improve water quality by reducing the use of strong oxidants. In this study, photocatalytic heterostructures were synthesized using TiO_2 P25, carbon quantum dots (CQDs), and silver (Ag) to enhance photocatalytic performance. The results showed significant increases in photodegradation efficiency, with an 827% increase for the catalyst containing only CQDs and a 400% increase for the heterostructures containing CQDs and Ag. Such activity is translated by the synergy of the ballistic electronic transfer properties and the diminished availability of recombination sites of the semiconductor, enabling the generation of oxidative radicals.

Keywords: heterogeneous photocatalysis, carbon quantum dots, catalytic photodegradation.

Introdução

A fotocatalise, utilizando semicondutores como o TiO_2 , demonstrou-se promissora na degradação de poluentes por meio de processos oxidativos avançados. Porém, esse semicondutor apresenta desafios como a alta energia de *bandgap* e a baixa absorção de luz visível. Tais complicações podem ser superadas com a dopagem de cocatalisadores, como os pontos quânticos de carbono (CQD) e a prata (Ag), melhorando a eficiência dos fotocatalisadores. Esse trabalho tem como objetivo investigar a influência dos CQDs e Ag como cocatalisadores na fotodegradação catalítica de azul de metileno.

Experimental

Síntese dos fotocatalisadores.

Nesta etapa, desenvolveu-se três sistemas com a utilização de 2 g de TiO_2 P25 (Evonik). Dois sistemas foram adicionados em 50 mL de água deionizada e o remanescente a uma solução de AgNO_3 0,01 M. Um sistema com água deionizada e o sistema com AgNO_3 tiveram a adição de 1,5% m/m de CQD, cuja síntese foi realizada a partir da rota adaptada de (1). O sistema com AgNO_3 foi exposto à luz

UVC por 1 hora para fotodecomposição do AgNO_3 . Após, os sistemas contendo água deionizada foram submetidos a um processo hidrotérmico a 160 °C por 4 horas. Todos os catalisadores foram secos em estufa a 60 °C por 12 horas e denominados TiO_2HT , TiO_2/CQD e $\text{TiO}_2/\text{CQD}/\text{Ag}$.

Ensaios de Fotodegradação Catalítica

Os ensaios envolveram uma solução com 0,2 g/L de catalisador e 3 mL de azul de metileno ($8,5 \cdot 10^{-6}$ M) em uma cubeta de quartzo. A solução foi mantida sem luz por 30 minutos, seguida de irradiação com LED UVA por 60 minutos. A absorbância foi medida em 665 nm por intervalos pré-estabelecidos até 60 minutos, utilizando um espectrofotômetro Shimadzu UV-1800.

Resultados e Discussão

Caracterizações do CQD e dos catalisadores

Com o MET realizado para o CQD, foi possível uma visualização deste material, conseguindo assim verificar a presença de partículas tanto aglomeradas quanto dispersas em sua estrutura. Para a avaliação de tamanhos de partículas, utilizou-se do software ImageJ (2023), comparando estes resultados com o valor de tamanho obtido por técnica de DLS. Pela tabela 1 nota-se uma pequena



diferença entre os resultados de tamanho de partícula, muito provavelmente devido ao método de preparação dos grids, onde as partículas tenderam a aglomerar-se. No entanto, ambos apresentaram tamanho menor de 10 nm, que segundo (2) é o tamanho máximo de CQDs para haver efeito quântico do material.

Tabela 1. Resultados de tamanhos de partículas obtido a partir de DLS e MET.

DLS	
Distribuição	Tamanho (nm)
D (10%)	4,1
D (50%)	4,6
D (90%)	5,3
Média	4,9
MET	
Amostra	Tamanho (nm)
A	8,5 ± 3,1
B	8,4 ± 4,6
Média	8,5 ± 5,6

Ao analisar os resultados das análises de espectroscopia fotoacústica, representado na Figura 2, pode-se perceber que o CQD demonstrou uma intensidade relativamente baixa em relação aos demais materiais, no entanto, o material apresentou absorções luminosas durante toda a curva, comportamento diferente de um semiconductor, dada a presença dos efeitos quânticos. O catalisador TiO₂/CQD apresentou uma diminuição desta energia ao adicionar o CQD, justamente por sua possível alta energia de bandgap. Por fim, o fotocatalisador TiO₂/CQD/Ag apresentou deslocamento ainda maior na capacidade de absorção da radiação, porém sem possibilidade de cálculo do valor de bandgap pelas metodologias tradicionais.

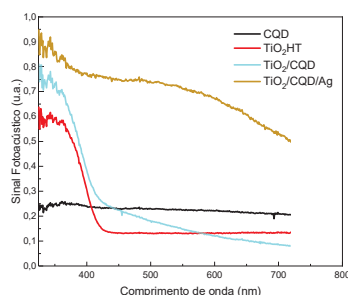


Figura 2. Resultados de espectroscopia de fotoacústica.

Fotodegradação Catalítica

Os dados obtidos da cinética das reações de fotodegradação do azul de metileno, foram expressos na Tabela 2. O ajuste de pseudo-primeira ordem feito se mostrou satisfatório, já que, em todos os sistemas foram apresentados R² superior a 0,98, garantindo a estabilidade do catalisador durante toda a reação no mini-reator. Analisando os valores obtidos, nota-se que o TiO₂/CQD



apresentou uma grande melhora na taxa de reação, isto pois as moléculas orgânicas deste leva a uma maior proximidade do catalisador com o corante, além do material carbonáceo apresentar uma alta mobilidade eletrônica, diminuindo a recombinação eletrônica do TiO₂.

No entanto, a prata apresentou um efeito que minimizou a cinética da reação. Pode-se supor que isto se deve à alta concentração de prata utilizada, o que pode formar *clusters* que agem como núcleos de recombinação eletrônica (3), ou ainda seu excesso tornou-se uma possível barreira, dificultando o contato do catalisador com o corante.

Tabela 2. Parâmetros relativos à fotodegradação catalítica.

Catalisador	Experimento 1		Experimento 2		Ganho (%)	Bandgap (eV)
	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²		
TiO ₂ HT	0,0404 ± 0,0026	0,989	0,0360 ± 0,0027	0,984	-	3,00
TiO ₂ /CQD	0,383 ± 0,013	>0,999	0,325 ± 0,010	>0,999	827%	2,98
TiO ₂ /CQD/Ag-U	0,125 ± 0,005	>0,99	0,257 ± 0,019	>0,99	400%	-

Conclusões

Com este trabalho foi possível realizar a síntese e a avaliação de heteroestruturas utilizando o TiO₂, pontos quânticos de carbono e prata para a fotodegradação catalítica. Assim, as caracterizações permitiram confirmar que o método de síntese atingiu o CQD satisfatoriamente. No estudo da cinética de reação, foi verificado uma grande melhora do catalisador TiO₂/CQD em relação ao somente o TiO₂ comercial (9,5x). Apesar da adição da Ag ao sistema TiO₂/CQD, observou-se menor resposta cinética para a mesma reação de fotodegradação, porém ainda muito eficiente quando comparada TiO₂ puro (3,1x).

Agradecimentos

COMCAP-UEM, LATI-UEM, e auxílio dos professores Dr. Mauro Luciano Baesso e Dr. Wilker Caetano.

Referências

1. L. Zhu et al., Int. J. Bio. Macromolecules **2022**, 194, 0141-8130.
2. H. B. A. Sousa, C. S. M. Martins, J. A. V. Prior, Nanomaterials **2021**, 11, 2079-4991.
3. A. Bhosale, J. Kadam, T. Gade, K. Sonawane, K. Garadkar, J. Indian Chem. Soc. **2023**, 100, 0019-4522.
4. I. Groeneveld, M. Kanelli, F. Ariese, M. R. van Bommel, Dyes Pigments **2023**, 210, 0143-7208.



Experimentos de Difração de raios-X *In-situ* e *Operando* na linha Paineira do Sirius

Cristiane B. Rodella^{1,*}, João L. Biondo Neto¹, Érick A. Santos¹, Flávia R. Estrada¹, Guilherme R. Barreto¹, Junior C. Maurício¹ e Amanda S. Iglesias¹.

¹ Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Rua Máximo Scolfaro, 10000, CEP: 13083-100, Polo II de Alta Tecnologia de Campinas – Campinas/SP. *Email: cristiane.rodella@lnls.br ou paineira@lnls.br

RESUMO – Estudos da evolução estrutural de catalisadores em condições cinéticas (*in situ* e *operando*) podem ser realizadas na linha de luz Paineira do LNLS-CNPEM. A Paineira é uma instalação dedicada à experimentos de difração de raios-X em geometria capilar. Um difratograma de raios-X completo pode ser adquirido em segundos e com elevada qualidade para estudos qualitativos e quantitativos usando o modo de detecção rápida da instalação. Os experimentos de catálise podem ser com fluxo controlado de gás, vapor ou líquido, variação de temperatura de 20-850°C e futuramente, com variação de pressão até 95bar. A instrumentação para atender estes experimentos engloba dois tipos de cela de reação, um módulo de controle de fluxo e experimento, soprador de ar quente, espectrômetro de massas e micro-GC.

Palavras-chave: Difração de raios-X, experimentos cinéticos, cela de reação catalítica, fluxo de fluidos, pressão

ABSTRACT - Studying the structural evolution of catalysts under kinetic conditions (*in situ* and *operando* conditions) can be carried out at the Paineira beamline at Sirius synchrotron laboratory in Brazil. Paineira is a dedicated facility for X-ray diffraction experiments in capillary geometry. A complete XRD pattern with high data quality can be acquired in seconds for qualitative and quantitative studies using the fast detection mode. Catalysis experiments will be executed using a controlled flow of gas, vapor, or liquid phase of reactants, with pressure variation up to 95 bars and temperature variation of 25-850°C. The instrumentation available at Paineira for these experiments includes two types of reaction cells, a flow control module, a hot air blower, a mass spectrometer, and micro-GC.

Keywords: X-ray Diffraction, kinetics experiments, catalytic reaction cell, flow of fluids, pressure

Introdução

As propriedades estruturais de catalisadores heterogêneos são melhor determinadas usando dados de difração de alta qualidade de fontes de raios X síncrotron (SR-PXRD) [1]. Especialmente quando os parâmetros estruturais são adquiridos durante medições *in-situ* ou *operando* de catalisadores [2-4]. Altos fluxos de fótons da fonte síncrotron, combinados com detectores de fótons de última geração e uma elevada razão sinal-ruído possibilitam a detecção de mudanças de fase cristalinas, do tamanho médio de cristalitos e tensões da rede cristalina, modificações no parâmetro de rede cristalina, inserção ou remoção de íons, por exemplo, de um catalisador durante o processo de síntese, ativação e catálise [2-4]. O síncrotron de quarta geração (SR) Sirius combina fluxos de fótons extremamente altos e baixa emitância para esses experimentos [5].

A linha de luz Paineira é dedicada à difração de raios X (SR-PXRD) de materiais policristalinos do Sirius no LNLS [6]. Foi projetada para ser eficiente e flexível para aquisição de dados, principalmente em estudos cinéticos. Além disso, Paineira opera em modo *high-throughput*, com sistema automatizado composto por um magazine de amostras,

braços robóticos, sensores e software de gerenciamento experimental. Isto permitir a aquisição remota de dados de XRD e com variação de temperatura. A energia da linha pode variar de 5 a 30 keV (2,48 – 0,41Å). O fluxo de fótons estimado em $\approx 10^{13}$ ph/s/100mA a 15eV na posição da amostra, ou seja, e. 10.000 vezes maior do que a antiga linha de luz XPD na antiga instalação síncrotron UVX.

A linha de luz possui difratômetro concêntrico de 3 círculos (*Heavy-Duty* Newport), operando em geometria capilar (ou de transmissão) e abrigará dois tipos de detectores: um detector de alta resolução, com resolução estimada de 0,008° 2 θ FWHM (2h para adquirir um padrão XRD) e um detector rápido, resolução estimada de 0,05° 2 θ FWHM (padrão PXRD obtido em segundos).

Instrumentação para Catálise

Reatores capilares usados nas instalações síncrotron, simulam um reator de leito fixo permitindo que os catalisadores sejam estudados em condições operacionais. Nesta geometria, o volume total do fluido usado na reação cinética interage com a amostra. Isto é fundamental para determinar conversão e seletividade do catalisador [4]. Dois



tipos de reatores de células capilares *plug and flow* foram desenvolvidos para operar na linha de luz Paineira, conforme mostrado na Figura 1. Um é usado para experimentos usando fluxo de gás, líquido ou vapor em pressão ambiente (Figura 1 (a)). A segunda célula possui um sistema conector mais sofisticado para vedar o capilar Figura 2 (b). Emprega um encaixe para cromatografia gasosa, o que permite vedação em pressões até 95 bar. A variação de temperatura das celas é feita com soprador de ar quente (25 – 850°C na amostra) segurado por um braço robótico, durante o experimento.

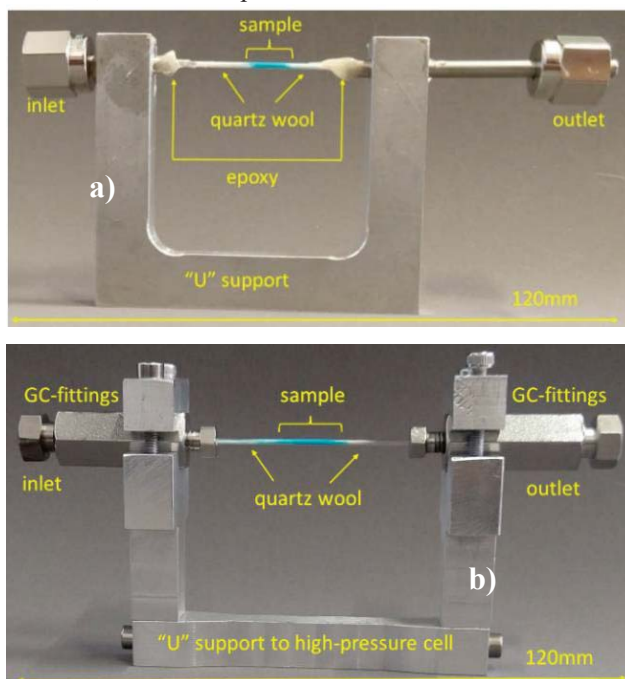


Figura 1. Células capilares *plug-flow* e acessórios disponíveis na linha de luz Paineira para experimentos *in situ* e *operando*: a) célula para experimentos em pressão ambiente (b) célula para experimentos até 95 bar.

O reator de célula capilar *plug-and-flow* (Fig. 1) é instalada num suporte para ficar no centro do difratômetro e conectada ao módulo mostrado na Figura 2. Este módulo que permite o controle do experimento através de válvulas solenoides. Dentro do módulo, têm-se 5 controladores mássicos para operando de 0,1 – 20 mL/min para diferentes tipos de gases (He, H₂, CH₄, CO₂ e ar sintético, por exemplo). Também será acoplado ao módulo uma bomba injetora de líquidos. Na saída e na entrada do reator capilar, mas dentro do módulo têm-se medidores de pressão. Uma válvula *back-pressure* também está instalada na saída da cela capilar e dentro do módulo para controle da pressão no experimento. É possível gerar vapor num saturador acoplado ao módulo e este ser levado até a amostra na cela capilar a partir de fluxo de hélio. O aquecimento do vapor pode chegar até 60°C. Existe também um *by-pass* para que o fluxo dos fluídos passem fora da amostra e quando conveniente, este pode ser desviado para a amostra. Além



disso, um espectrômetro de massa e um micro-GC podem ser instalados na saída da célula capilar para análise de gases.

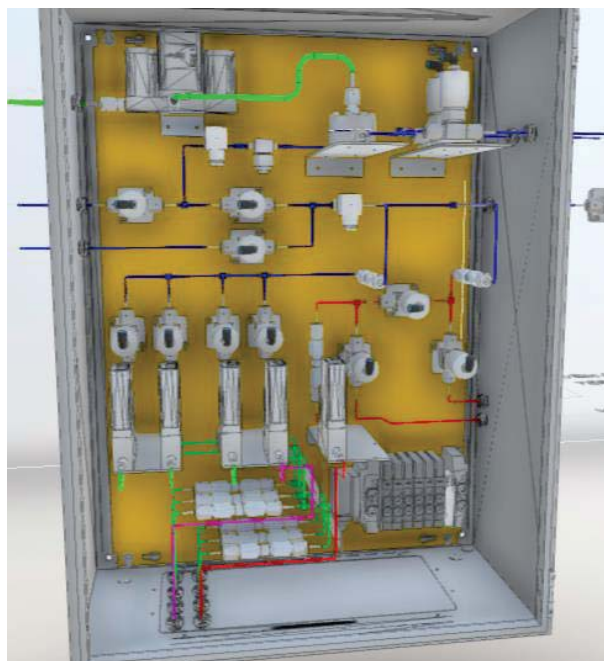


Figura 2. Módulo para controle do fluxo de gases e tipo de experimento que será instalado próximo ao difratômetro na linha Paineira.

Conclusões

A linha de luz Paineira no Sirius fornece capacidades variadas e diferenciadas para a caracterização estrutural de catalisadores sob condições *in-situ* e *operando*. Um padrão XRD de alta qualidade pode ser obtido em poucos segundos. A linha de luz é equipada com reatores capilares *plug and flow*, soprador de ar quente (25 – 850 °C na amostra) para variação de temperatura e a possibilidade do uso de líquidos e vapor. Além disso, a linha de luz fornecerá um módulo para controlar remotamente o fluxo de gases (até 5 gases diferentes), pressão (até 95 bar) e fluxo de vapor (pressão ambiente), permitindo uma variedade de experimentos de catálise durante a aquisição de dados XRD.

Agradecimentos

À Divisão de Engenharia de Linhas de Luz do Sirius, equipe Paineira e FAPESP (2012/17942-6, 2017/50261-9 e 2023/15615-2).

Referências

1. Fitch A 2019 Synchrotron radiation and powder diffraction 51–65.
2. van Beek W and Pattison P 2019 Cells for *in situ* powder-diffraction investigation of chemical reactions 189–99.
3. I. L. C. Buurmans, B. M. Weckhuysen, Nat. Chem. 2012, 4, 873-886.
4. P. Willmott, *An Introduction to Synchrotron Radiation: techniques and application*, John Wiley and Sons, Ltd, United Kingdom. 2011.
5. <https://www.lnls.cnpem.br/>
6. <https://www.lnls.cnpem.br/facilities/paineira/>



Transferência de Hidrogênio Fotocatalisada por *Single-Atoms* de Níquel suportados em Nitreto de Carbono Cristalino

Pietra F. R. Martins,^{1*} Guilherme F. S. R. Rocha,¹ Marcos A. R. da Silva,¹ Ivo F. Teixeira.¹

¹Universidade Federal de São Carlos

Resumo/Abstract

Em processos industriais que demandam grandes quantidades de energia e causam um importante impacto em termos de emissões de CO₂, como a hidrogenação de moléculas orgânicas insaturadas, há uma crescente busca por fontes de energia alternativas, em destaque, a solar. Catalisadores como os nitretos de carbono cristalinos têm sido explorados devido à sua atuação no espectro visível e sua capacidade de coordenar *single atoms* de metais com atividade catalítica, possibilitando por exemplo reações de transferência de hidrogênio fotocatalítica, sem a necessidade de H₂ molecular. Este estudo focou na otimização do processo de redução de nitrobenzeno em anilina, utilizando água como fonte de prótons e glicerol como reagente de sacrifício, visando a sustentabilidade e eficácia do sistema. O principal êxito reside na viabilização de uma rota fotocatalítica para promover a redução de grupos nitro, mais sustentável e evitando o uso de H₂, consequentemente diminuindo a pegada de carbono desse importante processo industrial.

Palavras-chave: Hidrogenação, Fotocatálise, Nitreto de Carbono, *Single Atoms*, Poli(heptazina imida).

In energy-intensive industrial processes with a significant CO₂ emissions footprint, such as the hydrogenation of unsaturated organic molecules, the pursuit of alternative energy sources is escalating, with solar energy taking center stage. Catalysts as crystalline carbon nitrides are under exploration for their efficacy in the visible spectrum and their capability to coordinate single metal atoms, enabling catalytic activity. This study focuses on optimizing the nitrobenzene reduction process to aniline, utilizing water as a proton source and glycerol as a sacrificial reagent, emphasizing sustainability and system efficiency. The key accomplishment lies in establishing a photocatalytic route for the sustainable reduction of nitro groups, eliminating the need for molecular H₂ and consequently reducing the carbon footprint of this crucial industrial process.

Keywords: Hydrogenation, Photocatalysis, Carbon Nitride, *Single Atoms*, Poli(heptazine imides).

Introdução

Nitretos de carbono são materiais poliméricos de forma geral C₃N₄, compostos por anéis aromáticos heterocíclicos, notáveis por suas propriedades ópticas, eletrônicas e semicondutoras, promissoras para aplicações fotocatalíticas. As poli(heptazina imidas) são um tipo cristalino de nitreto de carbono, propriedade atingida graças a síntese realizada na presença de um sal alcalino.(1) Sua estrutura única permite a coordenação de *single atoms* de variados metais, uma valiosa estratégia para diminuir a quantidade necessária de metal para se obter sítios catalíticos ativos com a maior eficiência.(2)

Reações de hidrogenação possuem diversas aplicações industriais, porém os métodos tradicionais apresentam custo elevado, além de serem poluentes devido ao uso de catalisadores de metais nobres e hidrogênio molecular, oriundo de fontes fósseis.(3) Reações de transferência de hidrogênio oferecem uma rota sustentável, permitindo o uso de fontes limpas de hidrogênio, como a água, vantajosa devido seu baixo custo, alta disponibilidade e baixa toxicidade, apesar de sua termoestabilidade apresentar um desafio a ser resolvido.(4)

Experimental

Síntese dos catalisadores

A síntese de nitretos de carbono cristalinos é realizada tratando termicamente a melamina a 600°C com NaCl, resultando em folhas 2D de poli (heptazina imida) com cátions de sódio estabilizados. A troca catiônica permite substituir o sódio por *single atoms* de níquel na estrutura, adicionando cloreto de níquel à solução aquosa de Na-PHI para obter Ni-PHI, com controle da porcentagem de metal na estrutura pela quantidade de cloreto usado.(5)

Transferência de Hidrogênio

Os ensaios catalíticos são realizados em *vials* de quartzo, em reator com agitação magnética, irradiação monocromática (410 nm), na presença do reagente (nitrobenzeno), reagente de sacrifício (glicerol ou etanol), e um solvente (solução 1,5:1 de 1,4-diohexano e água ou etanol e água), a 40 °C.

Análise dos resultados

Foram realizadas análises estruturais dos nitretos de carbono com *single atoms* utilizando uma variedade de técnicas analíticas, como difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de infravermelho, STEM-HAADF e EXAFS.

Os testes catalíticos foram qualificados e quantificados utilizando cromatografia gasosa com detector FID e Massas.



Resultados e Discussão

Caracterização do catalisador

A microscopia eletrônica realizada trouxe fortes indícios da cristalinidade do material, além da existência de *single atoms*. Portanto, afim de reforçar a veracidade destas características estruturais, o material foi submetido a análises por DRX e EXAFS (Figura 1)

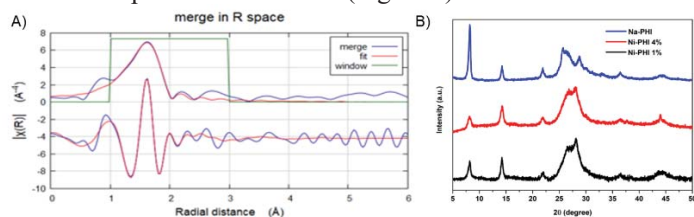


Figura 1: a) EXAFS do Ni-PHI 0,5%; b) Caracterização dos catalisadores Na-PHI, Ni-PHI 4% e Ni-PHI 1% por DRX

O espectro EXAFS obtido evidenciou a presença de ligações Ni-N no material (distância radial entre 1 e 2 Å), e a ausência de ligações Ni-Ni (acima de 2 Å), indicando *single atoms*, enquanto os difratogramas, revelaram que os aspectos cristalinos do material se preservam após a troca catiônica.

Testes catalíticos

Para a hidrogenação do nitrobenzeno, o Ni-PHI 2% mostrou-se especialmente ativo, portanto, passou a ser utilizado em todos os ensaios posteriores.

O captador de buracos usado nos testes foi trietanolamina (TEOA), (4) resultando em alta conversão em apenas 5h (Figura 2a). Contudo TEOA, além de possuir alto custo, é considerado tóxico, especialmente para o ambiente marinho. Para otimizar a viabilidade econômica e a sustentabilidade do processo, testou-se o glicerol, um subproduto do biodiesel e, embora exija mais tempo de irradiação para atingir 100% de conversão (Figura 2b), o glicerol foi escolhido devido seu menor custo e maior sustentabilidade.

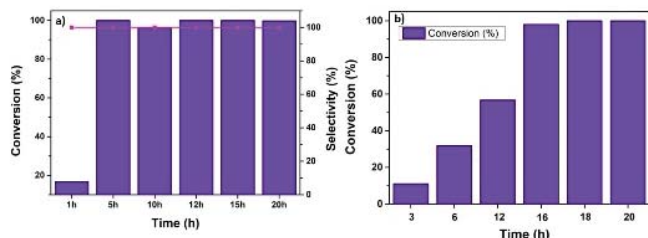


Figura 2: Cinética da conversão de nitrobenzeno para anilina, utilizando a) Trietanolamina; b) glicerol; como reagente de sacrifício

Foi constatado através de testes na ausência de água, que esta possui um papel fundamental nesta reação, não só por ser a fonte de prótons, mas também por auxiliar o ciclo



catalítico, promovendo a adsorção do nitrobenzeno e dessorção da anilina na superfície catalisador.(6)

Etanol também passou a ser utilizado no lugar do Diohexano como solvente, visto que a taxa de conversão permaneceu inalterada, portanto, é uma substituição válida devido as vantagens em termos de economia e sustentabilidade.

Por fim, água deuterada foi utilizada para confirmar a fonte de prótons na hidrogenação, obtendo um aumento no isótopo de anilina m/z 94, confirmando que a fonte de prótons nessa reação de transferência de H é mesmo a água.

Conclusões

É possível realizar reações de transferência de hidrogênio a partir da luz solar, utilizando apenas materiais de baixo custo e não tóxicos ao meio ambiente, tendo a água como principal doadora de prótons graças ao uso do fotocatalisador Ni-PHI.

Agradecimentos

Agradeço as agências de fomento que tornaram este projeto possível, como FAPESP, Capes e CNPQ.

Referências

- Chen, Z.; Savateev, A.; Pronkin, S.; Papaefthimiou, V.; Wolff, C.; Willinger, M. G.; Willinger, E.; Neher, D.; Antonietti, M.; Dontsova, D. "The Easier the Better" Preparation of Efficient Photocatalysts—Metastable Poly(heptazine imide) Salts. *Advanced Materials* **2017**, 29 (32), 1700555.
- Kaiser, S. K.; Chen, Z.; Faust Akl, D.; Mitchell, S.; Pérez-Ramírez, J. Single-Atom Catalysts across the Periodic Table. *Chemical Reviews* **2020**, 120 (21), 11703-11809.
- Hu, Y.; Huang, W.; Wang, H.; He, Q.; Zhou, Y.; Yang, P.; Li, Y.; Li, Y. Metal-Free Photocatalytic Hydrogenation Using Covalent Triazine Polymers. *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, 59 (34), 14378-14382.
- Zhao, E.; Zhang, W.; Dong, L.; Zbořil, R.; Chen, Z. Photocatalytic Transfer Hydrogenation Reactions Using Water as the Proton Source. *ACS Catalysis* **2023**, 13 (11), 7557-7567.
- Rocha, G. F. S. R.; Diab, G. A. A.; Martins, P. F. R.; Teixeira, I. F. Carbon nitride based materials: The ultimate support for single-atom catalysis. *Revista Virtual de Química* **2023**, 15 (2), 352-366.
- Zhao, E., Li, M., Xu, B., Wang, X. L., Jing, Y., Ma, D., ... & Chen, Z. (2022). Transfer Hydrogenation with a Carbon-Nitride-Supported Palladium Single-Atom Photocatalyst and Water as a Proton Source. *Angewandte Chemie* **2022**, 134(40), e202207410.



WO₃-Ag-AgCl films for sunlight-driven continuous water treatment

Priscila Hasse Palharim^{1*}, Carolina Gusmão¹, Bruno Ramos², Antonio Carlos S. C. Teixeira¹

¹Research Group in Advanced Oxidation Processes (AdOx), Department of Chemical Engineering, Escola Politécnica, University of São Paulo, São Paulo, Brazil

²Microfluidic and Photoelectrocatalytic Engineering Lab (μFEC), Department of Chemical Engineering, FEI University Center, São Bernardo do Campo, Brazil

*pri.palharim@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO - Este estudo descreve a síntese bem-sucedida de filmes de WO₃-Ag-AgCl em substratos de vidro por meio de um método econômico que combina pirólise assistida por nebulização ultrassônica e fotorredução. Os filmes são projetados para uso em reatores fotoquímicos de placa plana irradiados por luz solar. O estudo utilizou o planejamento composto central para otimizar as quantidades de WO₃ e AgCl depositadas na superfície do substrato. Os filmes, produzidos em diferentes condições, apresentaram heterojunções de WO₃ e AgCl. A eficiência desses filmes na degradação fotocatalítica do contaminante modelo acetaminofeno (ACT) sob fluxo contínuo foi significativamente influenciada pela quantidade de AgCl depositada, enquanto que a quantidade de WO₃ teve impacto mínimo na remoção de ACT. Notavelmente, o filme com uma razão molar de WO₃:AgCl de 1,84 demonstrou estabilidade excepcional ao longo de 20 horas de operação contínua, com apenas uma redução de 4% na remoção de contaminantes. Testes adicionais usando águas residuais farmacêuticas reais contaminadas com ACT confirmaram que esta formulação de filme alcançou mais de 92% de remoção de ACT e manteve sua estabilidade. Estes resultados apresentam métodos promissores e econômicos para produzir filmes altamente estáveis de WO₃-Ag-AgCl que tratam eficientemente águas residuais farmacêuticas reais contendo contaminantes emergentes usando luz solar.

Palavras-chave: Fotocatálise heterogênea, Filmes de catalisadores imobilizados, Planejamento composto central, Reator contínuo de placas planas.

ABSTRACT - This study describes the successful synthesis of WO₃-Ag-AgCl films on glass substrates through an economical method combining ultrasonic spray-pyrolysis and photoreduction. These films are designed for use in flat plate photochemical reactors powered by sunlight. The study employed a central composite design to optimize the amounts of WO₃ and AgCl deposited on the surface of the substrate. The films, produced under different conditions, featured heterojunctions of WO₃ and AgCl. The efficiency of these films in photocatalytically degrading the model contaminant acetaminophen (ACT) under continuous flow was found to be significantly influenced by the amount of AgCl deposited, whereas the amount of WO₃ had minimal impact on ACT removal. Notably, the film with a WO₃:AgCl molar ratio of 1.84 demonstrated exceptional stability over 20 hours of continuous operation, with only a 4% reduction in contaminant removal. Further tests using actual pharmaceutical wastewater spiked with ACT confirmed that this film formulation achieved over 92% ACT removal and maintained its stability. These results present promising and cost-effective methods for producing highly stable WO₃-Ag-AgCl films that efficiently treat real pharmaceutical wastewater containing emerging contaminants using sunlight.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis, Immobilized catalyst films, Central composite design, Continuous flat plate reactor.

Introduction

As new environmental pollutants cannot be completely removed by conventional water treatment techniques, they pose a significant risk to the aquatic ecosystem (1). Therefore, advanced oxidative processes have shown promising results for wastewater treatment, particularly heterogeneous photocatalysis. Among commonly studied semiconductors, WO₃ is a material with interesting

properties: its narrow band gap (2.5-2.8 eV) makes it active in the broad UV-visible range. Silver-based materials (Ag₂S, Ag₂WO₄, AgCl etc.) can be coupled to WO₃ to increase its photocatalytic activity at a low cost, while extending its absorption range into the visible spectrum and reducing charge recombination (2).



The type of reactor is also important; continuous microreactors allow an initial evaluation of different photocatalysts in reduced scale, and allow the study of scale-up (3). One of the techniques used for depositing photocatalysts onto a substrate is the ultrasonic spray-pyrolysis (USP), which is based on the generation of droplets induced by ultrasonic waves, and is associated with low maintenance and energy consumption costs, simplicity, continuous operation, high deposition rate and high stability of the films obtained. Thus, this work aims to synthesize WO_3 -Ag-AgCl films and evaluate their photocatalytic performances in microreactors under simulated sunlight using acetaminophen (ACT) as a model contaminant.

Experimental

Different volumes of a 0.05 mol L^{-1} -peroxotungstic acid solution were deposited on a glass slide substrate by ultrasonic spray-pyrolysis on a hot plate at 100°C . The deposited films were placed in an oven heated at 450°C for 3 h for the transformation to WO_3 to occur. For AgCl deposition, aqueous solutions of NaCl and AgNO_3 with different concentrations were simultaneously ultrasonic sprayed onto the substrate containing WO_3 , placed on a hot plate at 100°C . Finally, the substrate containing WO_3 -AgCl was irradiated with an UV-C lamp to partially photoreduce the silver from the AgCl particles, resulting in WO_3 -Ag-AgCl films. A total of 9 films were produced.

The photocatalytic activity was evaluated in a microstructured continuous flat plate photochemical reactor. The reactor was exposed to UV-vis irradiation and ACT was continuously fed at 1.5 mL h^{-1} , resulting in approximately 120 min of space time. Samples were collected at the reactor outlet and analyzed by high-performance liquid chromatography (HPLC).

Results and Discussion

The SEM images (Fig. 1a) indicate that the synthesized films exhibit thicknesses from 1.9 to $5.3 \mu\text{m}$, with flat plates and deformed nearly-spherical particles. Raman spectra show five characteristic peaks of WO_3 at 272, 326, 714, 805 and 946 cm^{-1} (Fig. 1b). The peaks at 714 and 805 cm^{-1} are attributed to the W–O–W stretching vibration mode ($\nu(\text{O–W–O})$), while the peaks at 272 and 326 cm^{-1} are induced by the bending vibration of W–O–W ($\delta(\text{O–W–O})$) (4). The peak at 946 cm^{-1} , assigned to the W=O bond (5), becomes larger as the amount of AgCl deposited increases (Film 1). The peak at 773 cm^{-1} , however, disappeared when AgCl was coupled to WO_3 (Films 1 and 8). The band at 437 cm^{-1} , more evident for Film 1, can be attributed to the $\text{W}^{5+}=\text{O}$ bond. The appearance of W^{5+} indicates that oxygen vacancies were formed during the calcination process.

The number of moles of WO_3 deposited is observed not to have considerably affected the ACT removal; while the number of AgCl moles above 0.51 mmol led to films with



enhanced photocatalytic activities, regardless of the amount of WO_3 used, and were significantly stable throughout the four test cycles. Film 1 was submitted to ten consecutive cycles of 120 min of space time, resulting in a 4.0% reduction in ACT removal by the end of the ten cycles (Fig. 1c). Tests using a real effluent sample resulted in almost the same ACT removal when ultrapure water was used.

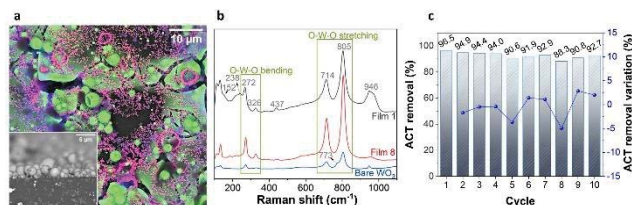


Figure 1. a) Elemental mapping and SEM image of Film 1 (green = WO_3 ; pink = AgCl); b) Raman spectra; c) Reuse test of Film 1.

Conclusions

WO_3 -Ag-AgCl films immobilized on glass substrates were successfully synthesized using a simple and low-cost ultrasonic spray-pyrolysis/photoreduction method, for application to a continuous microstructured flat plate photochemical reactor, under simulated solar irradiation. The photocatalytic efficiency of the films, evaluated by the removal of ACT under continuous flow rate, was highly influenced by the amount of AgCl deposited on the substrate, while that of WO_3 did not significantly affect the removal of ACT. Finally, these findings provide a promising alternative to easily synthesize low-cost WO_3 -Ag-AgCl films that are highly stable after several hours of continuous flow, making them an efficient option for treating real pharmaceutical effluents containing contaminants of emerging concern.

Acknowledgements

Authors thank to FAPESP (2019/24158-9; 2018/2171-6), to CNPq (131467/2017-4; 311230/2020-2), and to CAPES (Finance code 001).

References

- Salimi, M. et al., *Envir. Mon. and Asses.* **2017**, 189, 414–436.
- Yu, C. et al., *J. Alloys and Comp.* **2019**, 809, 151844–151854.
- Binjhade, R. et al. *J. Environ. Chem. Eng.* **2022**, 10, 107746–107770.
- Xu, L. et al. *Sci. Rep.* **2014**, 4, 6745–6752.
- Daniel, M.F. et al. *J. Solid State Chem.* **1987**, 67, 235–247.



Polioxomolibdato modificado para uso como catalisador na fotodegradação de moléculas poluentes em água

Samuel M. Breder¹, Ana Pacheli¹, Cinthia C. Oliveira¹, Luiz C. A. Oliveira^{1*}

¹ Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte, Brasil

*E-mail: lcao.ufmg@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO - A água é um recurso vital para a vida e para o progresso social e vem sendo cada vez mais demandada, seja pelo crescimento populacional ou por uso industrial. A degradação fotocatalítica surge como solução promissora para reutilização de efluentes, o que poderia ajudar no processo de escassez desse importante insumo. Nesse trabalho foi possível sintetizar um polioxomolibdato modificado que foi utilizado como catalisador na fotodegradação do corante Rodamina B (RhB). A síntese se deu pela mistura de molibdato de amônio tetrahidratado, ácido sulfúrico, fosfato dipotássico e peróxido de hidrogênio em uma autoclave a 100°C por 24 horas. O processo produziu um composto que foi caracterizado pelas técnicas: espectroscopia de refletância difusa, difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva. Os resultados obtidos pelo ERD indicaram picos de molibdênio e peróxido em 330 e 200 nm, enquanto o DRX identificou fases que corroboram os dados obtidos pelo ERD. O valor do band-gap, calculado pelo método Kubelka-Munk, foi de 2,26eV, valor este interessante para o uso de radiação de baixa energia para o processo de ativação do material. A fotodegradação da RhB alcançou uma remoção de 90% após 5 h. Esse resultado de degradação se justifica pela presença dos grupos peróxidos e a possível geração de radicais ($\cdot\text{OH}$ e $\cdot\text{O}_2$) desencadeado pelo processo de fotocatalise.

Palavras-chave: fotocatalise; poluentes emergentes; reciclagem de água; molibdênio.

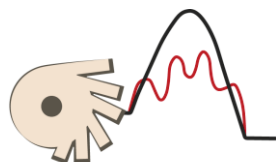
ABSTRACT – Water is a vital resource for life and social progress, which is facing increasing scarcity. With the population increasing by 0.9% in the last year, greater demands arise in agriculture and industry. And photocatalytic degradation emerges as a promising solution for reusing effluents. In this work it was possible to synthesize a modified polyoxomolybdate that was used as a catalyst in the photodegradation of the dye Rhodamine B (RhB). The synthesis was carried out by mixing ammonium molybdate tetrahydrate, sulfuric acid, dipotassium phosphate and hydrogen peroxide in an autoclave at 100°C for 24 hours producing a heterogenized compound, which was characterized by the techniques: diffuse reflectance spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy. The results obtained by DRS indicated molybdenum and peroxide peaks at 330 and 200 nm, while DRX identified phases that support the data obtained by DRS. The band-gap value, calculated using the Kubelka-Munk method, was 2.26 eV. The photodegradation of RhB achieved a removal of 90% after 5 hours, this degradation result is justified by the presence of peroxide groups, supporting the potential of MoPH in addressing water-related challenges through effluent treatment.

Keywords: photocatalysis; emerging pollutants; water recycling; molybdenum.

Introdução

A água é um recurso natural fundamental para a vida, o desenvolvimento econômico e o bem-estar social, tendo uma infinidade de utilizações, das mais simples às mais complexas. Apesar de ser um bem público, tornou-se gradativamente um recurso escasso que precisa ser manejado com muito discernimento. No último ano, a população mundial teve uma taxa de crescimento de 0,9%, indicando um aumento de 67 milhões de pessoas, o que também proporciona um aumento no consumo de água (1). Consequentemente, haverá um aumento na demanda por alimentos e na utilização de recursos hídricos para sua

produção, bem como em diversas atividades industriais. Neste sentido, torna-se cada vez mais importante encontrar novas formas de tratamento de efluentes, sobretudo agrícolas, cuja atividade é responsável pela maior percentagem de consumo de água. Desta forma, a degradação fotocatalítica parece ser muito promissora, pois dependendo do percentual de remoção dos agentes nocivos, seria possível reaproveitar o efluente em algumas atividades do meio agrícola, reduzindo assim o consumo de água (2). Por fim, esse trabalho tem como objetivo síntese de um composto a base de molibdênio que permita a fotodegradação da molécula Rodamina B.



XIV Encontro Regional de Catálise

22 e 23 de abril de 2024
CNPq | Campinas-SP, Brasil

Experimental

Para a síntese do composto à base de molibdênio MoPH foram utilizados os seguintes reagentes: solução de ácido sulfúrico 15% v/v, solução de fosfato dipotássico $1,62 \times 10^{-6}$ mol/L, solução de molibdato de amônio tetra hidratado $9,71 \times 10^{-6}$ mol/L e uma solução de peróxido de hidrogênio a 35% v/v. Utilizando autoclave a 100°C por 24 horas com pressão autôgena, o material foi heterogeneizado e em seguida o composto foi analisado com as seguintes técnicas de caracterização: Espectroscopia de refletância difusa (ERD), Difração de raios-X (DRX), Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EED). As concentrações para as reações de fotodegradação com duração de 5h do corante Rodamina B utilizando luz UV (280nm) foram: $[\text{RhB}] = 5,22 \times 10^{-5}$ mol/L e $[\text{Mo}] = 1,34 \times 10^{-9}$ mol/L, a cinética foi monitorada através de Espectroscopia UV-VIS.

Resultados e Discussão

A partir dos dados obtidos pela técnica de ERD foi possível detectar dois picos próximos a 330 e 200 nm, que se referem-se a espécies dos grupos molibdênio e peróxido (3). O valor do band-gap do material também foi calculado pelo método Kubelka-Munk, no qual o valor calculado foi de 2,26 eV, indicando que o material apresenta características de um semiconductor que absorve radiação na região UV e visível. Com os dados obtidos da DRX foi possível identificar duas fases, uma das quais pode conter grupos peróxidos em sua composição, corroborando os resultados do ERD (4). Nos testes de fotocatalise, utilizando radiação UV, observa-se que o composto MoPH removeu cerca de 90% da Rodamina B após 5 h de reação. O ataque à molécula orgânica do corante se deve provavelmente à presença de grupos peróxidos presentes no composto, como foi observado no ERD. Além disso, como já demonstrado na literatura, é conhecido que compostos a base de molibdênio possuem a capacidade de formação de radicais como $\cdot\text{OH}$ e $\cdot\text{O}_2^-$ através da incidência de luz no meio reacional os quais atuam na fotodegradação de moléculas orgânicas (5).

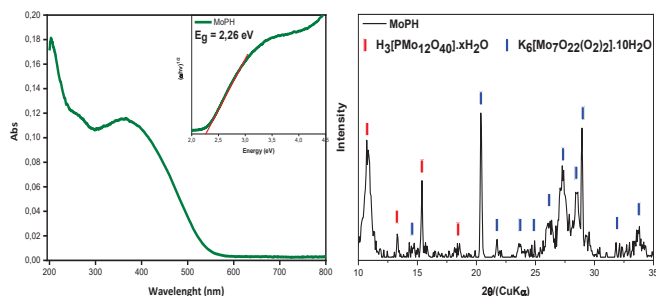


Figura 1. (a) Espectroscopia de refletância difusa e cálculo Kubelka-Munk e (b) Difração de Raios X.

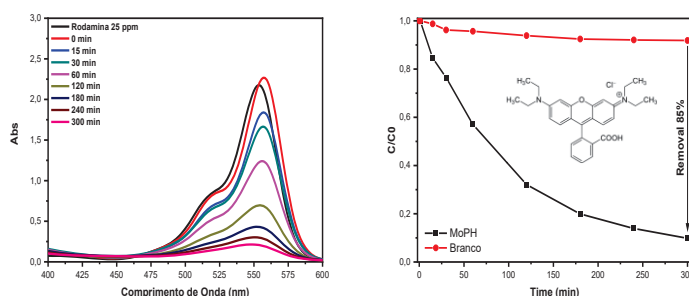
SBCAT
SOCIEDADE BRASILEIRA DE CATÁLISE

Figura 2. (a) Espectro UV-VIS de degradação do corante Rodamina B e (b) Cinética de degradação do corante Rodamina B.

Conclusões

As caracterizações realizadas no composto MoPH indicaram a presença de grupos peróxidos e um valor de band-gap igual a 2,26eV, o que permitiu que o material sintetizado possuísse uma ótima performance de remoção da molécula de Rodamina B (poluente modelo). Outros estudos, igualmente promissores, estão sendo realizados na degradação de efluentes reais oriundos da indústria agro e deverão ser apresentados à época do congresso.

Agradecimentos

Agradeço à instituição de ensino UFMG, departamento de química e ao programa de pós-graduação, essencial no meu processo de formação profissional. E aos órgãos de fomento CNPq, Capes, Fapemig, pelo fornecimento de dados e materiais que foram fundamentais para o desenvolvimento da pesquisa que possibilitou a realização deste trabalho.

Referências

- Shakir K et al., *Water Research*. **2010**, 1449-1461, 44 (5)
- Tian Q et al., *Industrial Crops and Products*. **2023**, 115966, 191 (PA)
- Zhao et al., *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2020**, 104221, 8(5)
- Ingeborg Persdotter et al., *Acta Chemica Scandinavica*. **1986**, A40, 335-343
- Jourshabani et al., *Applied Catalysis B: Environmental*. **2023**, 336



Sistemas eletrocatalíticos aprimorados para produção de energia sustentável: Nanopartículas de platina suportadas em materiais 2D

Santiago J. A. Figueroa^{1*}, Valeria S. Marangoni^{2*}, Rafael G. Yoshimura¹, Igor F. Torquato¹, Maria F. Figueroa Estrada¹, Giovanna V. Colares², Yohanna de M. Moura², Raphaella T. S. Gonçalves², James M. de Almeida^{2*}

¹ Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), CEP 13083-970, Campinas, São Paulo, Brasil.

² Ilum Escola de Ciencia (ILUM), Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), CEP 13083-970, Campinas, São Paulo, Brasil

e-mail: santiago.figueroa@lnls.br, james.almeida@ilum.cnpem.br, valeria.marangoni@ilum.cnpem.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Nanopartículas de platina foram sintetizadas utilizando MoS₂ esfoliado em meio líquido e Óxido de Grafeno funcionalizado como suportes, obtendo partículas com diâmetros médios de 3,0 e 4,5 nm, respectivamente. A aplicação dos sistemas para reações de evolução de hidrogênio (HER) demonstrou elevada eficiência catalítica. Experimentos eletroquímicos, Espectroscopia UV, Microscopia Eletrônica de Transmissão, Absorção e Fluorescência de raios X entre outros foram realizados para caracterizar os nanomateriais de platina sintetizados. A investigação das propriedades catalíticas foi aprofundada com simulações *ab initio*, de NPs de Pt de 38 átomos, e com hidrogênios adsorvidos em diferentes sítios que nos permitiram determinar energias livres de Gibbs da etapa limitante da HER. Simulamos espectros XANES, para a determinação do $\Delta\mu$ XANES teórico e fizemos a comparação com espectros medidos experimentalmente para diferentes sítios de adsorção o que nos levou a determinar que o sítio 4-Fold com um ΔG próximo zero resulta um grande candidato a ser o sítio ativo da reação. Essas análises teóricas aliadas a caracterizações *in situ* permitem uma compreensão aprofundada da estrutura eletrônica e atômica local dos nanoeletrocatalisadores sintetizados.

Palavras-chave: MoS₂, Óxido de Grafeno, Reação de Evolução de Hidrogênio, XANES, Simulações DFT.

ABSTRACT - Platinum nanoparticles were synthesized using liquid-phase exfoliated MoS₂ and functionalized Graphene Oxide as supports, resulting in particles with average diameters of 3.0 and 4.5 nm, respectively. The application of these systems for hydrogen evolution reactions (HER) demonstrated high catalytic efficiency. Electrochemical experiments, UV spectroscopy, transmission electron microscopy, X-ray absorption, X-ray Fluorescence, and other experiments were conducted to characterize the synthesized platinum nanomaterials. The investigation of catalytic properties was deepened with *ab initio* simulations of Pt nanoparticles with 38 atoms, along with hydrogen adsorbed at different sites, allowing us to determine Gibbs free energies of the limiting step of the HER. XANES simulations were used to determine the theoretical $\Delta\mu$ XANES and compared it with spectra measured experimentally for different adsorption sites, leading us to conclude that the 4-Fold site with a ΔG close to zero is a strong candidate for the active reaction site. These theoretical analyses, coupled with *in situ* characterizations, enable a profound understanding of the electronic and atomic structure of the synthesized nanoelectrocatalysts.

Keywords: MoS₂, Graphene Oxide, HER, XANES, DFT Simulations

Introdução

Nanoestruturas de platina, destacam-se por suas eficiências catalíticas para a reação de evolução de hidrogênio (HER). Apesar do elevado custo, platina na forma de partículas ultrapequenas (<5 nm) resulta uma alternativa viável dado que pela grande relação superfície/volume minimiza custos e otimiza as reações de superfície [1]. Nessa escala, controlar forma, tamanho e estabilidade resulta desafiador devido à grande energia superficial das nanopartículas. Materiais bidimensionais (2D), como óxido de grafeno (GO) e dissulfeto de molibdênio (MoS₂), surgem como

alternativas para contornar esse problema. Essas estruturas permitem o crescimento de nanopartículas metálicas sem a necessidade de estabilizantes, preservando a disponibilidade da superfície das nanopartículas (NPs) e proporcionando controle sobre forma, tamanho e distribuição. Entre os materiais 2D, o MoS₂ destaca-se como catalisador promissor para HER, aproveitando sua afinidade natural com partículas metálicas e eliminando a necessidade de funcionalização adicional. Com isso o objetivo do presente trabalho é desenvolver um eletrocatalisador baseado em nanopartículas de platina para



uma reação de evolução de hidrogênio (HER) para produzir hidrogênio verde a partir da água, permitindo minimizar os custos de produção. Como materiais 2D para suporte das NPs, Grafeno e MoS₂ foram testados. Combinando simulações teóricas e caracterização desses sistemas, informações sobre os locais ativos dos materiais sintetizados são obtidas por meio da análise dos espectros de XANES. A forte sinergia entre simulação, síntese e caracterização nos permite compreender melhor o funcionamento dos catalizadores.

Metodologia

Síntese das amostras.

As nanopartículas de platina foram geradas conforme o procedimento de Zhang et al[2]. A partir de 2 mL da suspensão final sobre materiais 2D foram adicionadas diferentes concentrações do precursor K₂PtCl₄, correspondendo a 30 µL. A solução foi mantida em agitação por 30 minutos. Em seguida, foram adicionados 5 µL do agente redutor, NaBH₄, respectivamente, e a mistura foi mantida em agitação por mais 30 minutos. Posteriormente, as nanopartículas foram submetidas a um processo de lavagem.

Resultados e Discussão

Os resultados de medidas eletroquímicas demonstram elevado potencial para aplicações em HER, com sobrepotenciais muito próximos ao da platina bulk e a materiais de referência como nanopartículas estabilizadas por polímeros (PVP-Pt).

Simulação DFT do ΔG vs. Coordenada de Reação:

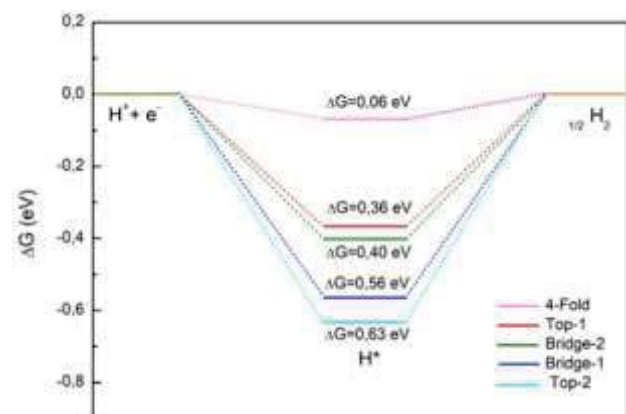


Figura 1. ΔG vs. Coordenada de Reação.

Foram feitos os cálculos de energia de adsorção do hidrogênio através da minimização de energias. Com esses valores, podemos obter as energias livres de adsorção (ΔG), para os diferentes sistemas simulados: MoS₂, 4-Fold, Bridge-1, Bridge-2, Top-1 e Top-2, como visto na Fig. 1.

Determinação do $\Delta\mu$ XANES:

A técnica $\Delta\mu$ XANES é baseada nas diferenças entre os espectros XANES para isolar as mudanças causadas por adsorbatos na superfície do material como o H adsorvido.

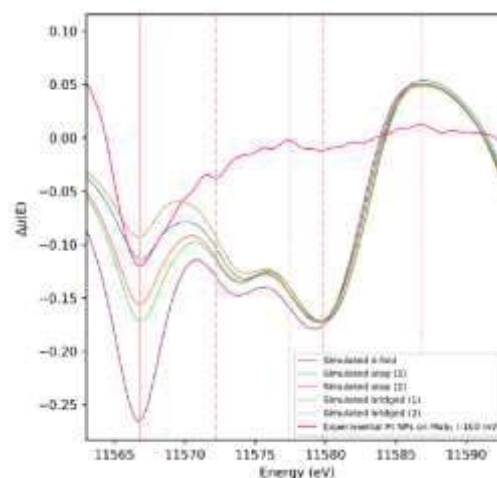


Figura 2. Gráfico de $\Delta\mu$ XANES experimentais e teóricos comparados para a amostra de Pt sobre MoS₂.

Os resultados mostram o cálculo a energia livre de Gibbs (ΔG) para adsorção de hidrogênio em nanopartículas de platina na Fig. 1. Os cálculos de ΔG foram elucidadores sobre a performance das nanopartículas na eletrocatalise, visto que o sítio 4-fold teve um $\Delta G = -0.067$ eV, inferior a platina bulk, que é de -0.09 eV [3]. As simulações de espectros XANES permitiram comparar com os resultados experimentais obtidos para o $\Delta\mu$ XANES na Fig. 2. As comparações indicam que o sítio 4-fold resulta ser de todos o mais próximo ao experimental.

Conclusões

Se determinou que o sítio 4-Fold resulta o sítio ativo preferencial para a adsorção de hidrogênio na amostra caracterizada, em concordância com cálculos teóricos de energia livre de Gibbs. O estudo nos permitiu uma compreensão mais aprofundada da relação estrutural-atividade de nanoeletrocatalisadores de Pt para HER.

Agradecimentos

Esta pesquisa utilizou instalações do LNLS/CNPEM, Organização Social supervisionada pelo MCTI. O Dr. Itamar Nekel, é reconhecido pela assistência durante os experimentos da proposta 20233881 – linha CARNAUBA.

Referências

1. L.D. Germano, V.S. Marangoni, N.V.V. Mogili, L. Seixas and C.M. Maroneze, ACS Appl. Mater. Interfaces 2019, 11, 6, 5661–5667.
2. A. Shan, X. Teng, Y. Zhang, P. Zhang, Y. Xu, C. Liu, H. Li, H. Ye, R. Wang, Nano Energy 2022, 94, 106913.
3. Z.Wei Seh, J. Kibsgaard, C. F. Dickens, I.B. Chorkendorff, J.K. Nørskov, and T.F. Jaramillo. Science 2017, 355, 6321.



Diferentes morfologias de ZnO nanoestruturado: correlação entre estrutura local, propriedades fotoluminescentes e fotocatalíticas.

Thiago Ardana Chaim^{1*}, Maria Inês Basso Bernardi², Fabio Simões de Vicente¹, Alexandre Mesquita¹

*thiago.a.chaim@unesp.br

¹Unesp- Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro – SP, Brasil.

²Universidade de São Paulo, Instituto de Física de São Carlos, São Carlos – SP, Brasil.

Resumo/Abstract

RESUMO –O ZnO é conhecido por ser um semicondutor de *gap* largo muito empregado em eletrônica óptica por sua emissão verde e nafotocatálise. Assim, o objetivo do trabalho foi analisar as diferenças das formas de síntese do material e suas influências na fotocatalise. Os resultados de difração e raios X indicam que houve a formação do material por todas as rotas sem que houvesse fases espúrias. Os MEV's nos permitem confirmar que há diferenças morfológicas, porém, o EXAFS mostra que a estrutura local não apresenta dependência com a metodologia de síntese. Por fim, a degradação da rodamina B nos permite concluir que o ZnO preparado por precursores poliméricos apresenta maior atividade fotocatalítica.

Palavras-chave: ZnO, fotocatalise, precursores poliméricos, solvothermal, coprecipitação.

ABSTRACT - ZnO is known to be a wide gap semiconductor widely used in optical electronics due to its green emission and in photolysis due to the size of its particles. Thus, the objective of the work was to analyze the differences in the ways the material is synthesized and their influence on photocatalysis. The X-ray diffractogram indicates that the material was formed along all routes without any spurious phases. SEMs allow us to confirm that there are morphological differences, however, EXAFS shows that the local structure does not depend on the synthesis methodology. Finally, the degradation of rhodamine B allows us to conclude that ZnO prepared by polymeric precursors has greater photocatalytic activity.

Keywords: ZnO, photocatalysis, polymeric precursors, solvothermal, coprecipitation.

Introdução

O óxido de zinco (ZnO) ganhou destaque nos últimos anos devido a sua forma única e as propriedades químicas, tornando-o um material promissor para aplicações em fotocatalise, células solares, sensores e eletrônica óptica. Para a fotocatalise as moléculas do ZnO são intrinsecamente dependentes das suas características eletrônicas, o perfil atômico, formato e morfologia. Assim, novos métodos de síntese do ZnO estão sendo buscados para controlar o tamanho e o formato da nanoestrutura, aplicando-os em nanofios, nanotubos, nanobastões, nanocintos e nanoflores (1).

Experimental

Para a síntese pelo método de co-precipitação (2) utilizou-se o nitrato de zinco hexahidratado [Zn(NO₃).6H₂O] dissolvendo-o em uma solução de hidróxido de amônia (NaOH) e mantendo sob agitação por seis horas. Em seguida, foram levados a uma centrifuga para separar os precipitados e lavando-os até a obtenção do pH=7. A secagem ocorreu a uma temperatura de 60 °C. Para os precursores poliméricos (2), o Zn(NO₃).6H₂O foi misturado com o ácido cítrico e o etileno glicol formando um poliéster. A resina resultante foi tratada termicamente a 400 °C por 4 h para a sua pirólise e, por fim, a calcinação ocorrendo a uma temperatura de 700 °C. Por fim, as

amostras de solvothermal foram feitas com dicloreto de zinco (ZnCl₂) dissolvida no etilenoglicol e levado a uma solução de 5 molar de NaOH. A termalização ocorreu em 140 °C por 10 min com uma taxa de 40 °/min (2). Com isso, essas materiais foram diluídos separadamente em rodamina B(RhB) com uma concentração de 2,5 ppm e uma quantidade total de 40 ml. Para a fotocatalise ocorreu em um reator contendo dois LED's de 30W ao redor da amostra, com uma tensão de 17,5 V. A solução ficou sob agitação constante, sendo os primeiros 30 minutos no escuro sob agitação constante.

Resultados e Discussão

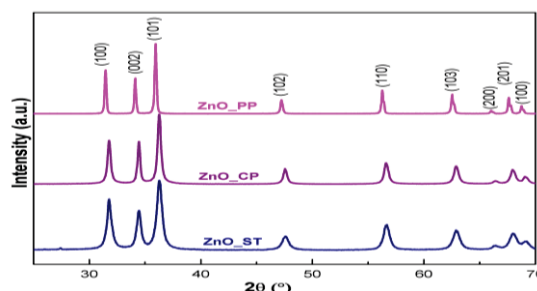


Figura 1. Difrátogramas de raios X das amostras de ZnO preparadas por precursores poliméricos, coprecipitação e solvothermal.

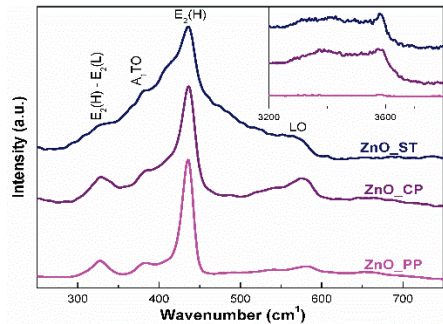


Figura 2. Espectroscopia de Raman com identificação dos modos vibracionais para as amostras ZnO_ST, ZnO_CP e ZnO_PP.

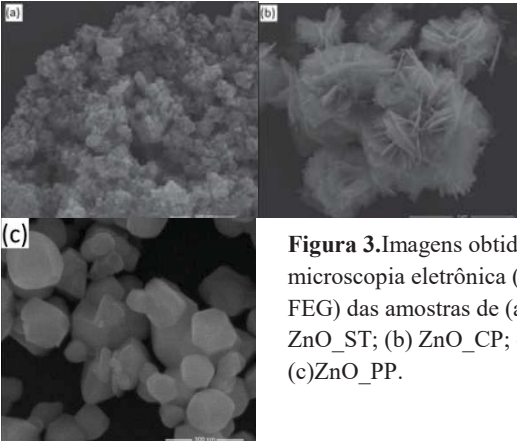


Figura 3.Imagens obtidas pela microscopia eletrônica (MEV-FEG) das amostras de (a) ZnO_ST; (b) ZnO_CP; e (c)ZnO_PP.

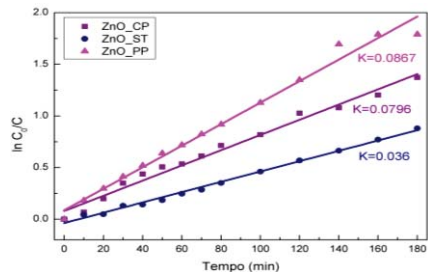


Figura 4. Demonstração da degradação da Rodamina B para a diferentes formas de síntese do ZnO com os respectivos valores da constante ‘K’.

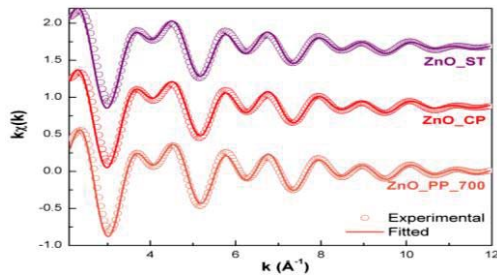


Figura 5. Espectro EXAFS ajustados e experimentais para as diferentes amostras de ZnO na borda K de Zn.

Tabela 1. Resultados dos ajustes dos espectros EXAFS para amostras ZnO fator qualidade (FQ), o número de coordenação (N), distâncias interatômicas (R) e o fator Debye_Waller (σ^2).

Amostra	Camada	R(A)	N	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$	FQ
ZnO_PP	Zn - O _I	1.96(1)	4.8(6)	0,0058(15)	6,72
	Zn - Zn _I	3.27(2)	6.2(1,2)	0,0080(1)	
	Zn - Zn _{II}	3.21(2)	6,0(1,0)		
	Zn - O _{II}	3.72(3)	7,5(3,2)		
ZnO_ST	Zn - O _I	1,95(1)	4,69(4)	0,00528(1)	8,18
	Zn - Zn _I	3,3(1)	6,2(1,1)	0,008	
	Zn - Zn _{II}	3,2(1)	5,9(0,9)		
	Zn - O _{II}	3,7(4)	5,5(2,7)		
ZnO_CO	Zn - O _I	1,96(1)	4,69(6)	0,00522(1)	8,30
	Zn - Zn _I	3,28(1)	6,3(1,1)	0,008	
	Zn - Zn _{II}	3,19(1)	6,1(1,0)		
	Zn - O _{II}	3,64(9)	4,8(2,6)		

Conclusões

- Amostras foram preparadas com diferentes morfologias e tamanhos de partícula em torno de 500 nm (ST), 2 µm (CP) e 300 nm (PP).
- Estrutura local, embora com diferentes morfologias e defeitos cristalinos, não apresenta dependência com a metodologia de síntese.
- Amostra PP apresenta maior atividade fotocatalítica devido ao maior grau e cristalinidade e defeitos associados com vacâncias de O, além de amostras ST e CP apresentam Zn(OH)₂, como mostra a espectroscopia de Raman.

Agradecimentos

Agradecemos as agências de fomento FAPESP, CNPq e CAPES.

Referências

1. A. K. Mourya;R. P. Singh; T. Kumar; A. S. Talmale; G. S. Gaikwad; A. V. Wankhade, *I. Chem. Commun.* 2023, 1387-7003.

2. R. C. de Oliveira; D. E. Martins; M. I. B. Bernardi; A. Mesquita, *Opt. Mat.* 2018, 0925-3467.



Efeitos da temperatura de calcinação no catalisador $\text{NH}_4\text{ReO}_4/\text{TiO}_2$ para a hidrogenação de CO_2

Vinícius C. Santos^{1*}; Maitê L. Gothe¹; Laís Borges¹; Pedro Vidinha¹

¹Instituto de Química, Universidade de São Paulo. Av Professor Lineu Prestes 748, São Paulo, 05508-000 Brasil. E-mail: vcsantos@usp.br; pvidinha@iq.usp.br. <https://www.suscarbon.com>.

Resumo/Abstract

RESUMO – O trabalho estudou a performance catalítica do catalisador de $1\text{Re}/\text{TiO}_2$ na hidrogenação do CO_2 a metanol em condições supercríticas. Avaliou-se o efeito da temperatura de calcinação ($250^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C}$) na seletividade de metanol, em reações em batelada e fluxo contínuo. O máximo rendimento de metanol foi obtido com a amostra calcinada a 450°C , com seletividade de metanol de 86% e 72% para a reação em batelada e sob fluxo, respectivamente; com conversão de CO_2 (4-5%).

Palavras-chave: Hidrogenação, CO_2 supercrítico, catálise, metanol.

ABSTRACT - The study investigated the catalytic performance of the $1\text{Re}/\text{TiO}_2$ catalyst in the hydrogenation of CO_2 to methanol under supercritical conditions. The effect of calcination temperature ($250^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C}$) on methanol selectivity was evaluated in batch and continuous flow reactions. The maximum methanol yield was achieved with the sample calcined at 450°C , with methanol selectivity of 86% and 72% for batch and flow reactions, respectively; with CO_2 conversion of (4-5%).

Keywords: Hydrogenation, Supercritical CO_2 , catalysis, methanol

Introdução

A reação de hidrogenação de CO_2 tem recebido muita atenção dos pesquisadores devido ao potencial de conversão de um gás de efeito estufa a produtos químicos de valor agregado. Dependendo da condição reacional e do catalisador utilizados, algumas reações podem ser favorecidas, conforme são representadas abaixo (1,2):



Dentre os produtos descritos, o metanol apresenta interesse na indústria energética, pois é um combustível líquido sob condições ambientes, pode ser um precursor para síntese de moléculas maiores, além de ser um carreador de hidrogênio. A síntese de metanol é convencionalmente obtida pela hidrogenação do CO , a rota a partir da hidrogenação CO_2 é mais interessante, pois é sustentável uma vez que permite uma menor emissão de carbono (3,4).

O catalisador de óxido de Rênio suportado em titânia se destaca na reação de hidrogenação do CO_2 a metanol, com 98% de seletividade de metanol, conforme reportado por Gothe et al. (5).

Este trabalho avaliará os efeitos da temperatura de calcinação no catalisador em Re/TiO_2 na reação de hidrogenação de CO_2 em reatores batelada e de fluxo contínuo.

Experimental

A síntese foi realizada por impregnação úmida, utilizando a massa necessária de perrenato de amônio (NH_4ReO_4 - Moymet[®]) para obter 1 m/m % do Re suportado no óxido de Titânia (P25 - Degussa[®]).

A calcinação foi realizada em um Forno tubular horizontal (WT Industria[®]) com fluxo de ar sintético (40 ml min^{-1}) sob diferentes temperaturas (250°C , 300°C , 350°C , 400°C , 450°C e 500°C) por 1 hora.

A reação de hidrogenação de CO_2 foi realizada em um reator batelada de 10 mL em aço de inox, utilizando 10 mg de catalisador; sob a proporção de reagentes 4 H_2 :1 CO_2 a 100 bar durante 20 horas. A reação também foi testada em um reator de fluxo contínuo, de leito fixo, usando 1,2 g de catalisador; 2,5 $\text{L.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$, na proporção de 4 H_2 :1 CO_2 a 100 bar. Os reagentes e produtos foram quantificados por cromatografia gasosa (Shimadzu Nexis GC - 2030).

O catalisador foi caracterizado quanto a sua área superficial específica pelo método BET, a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio, no equipamento Quantachrome Nova 1200e. O teor real de Rênio foi determinado por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), modelo Spectro Arcos.

Resultados e Discussão

Os dados de conversão de CO_2 e seletividade de produtos (CO , CH_4 , CH_3OH) são apresentados na Figura 1 e 2, para a reação em batelada e em fluxo, respectivamente. Nas reações em batelada, ao comparar a reação utilizando o catalisador não calcinado com o calcinado na menor temperatura (250°C), a seletividade para metano diminui aproximadamente 3 vezes, enquanto com o catalisador calcinado a 450°C , a seletividade diminui em até 46 vezes em relação ao não calcinado, com a menor taxa de metanação dentre todos os catalisadores. Já nas reações em fluxo contínuo, o efeito da temperatura de calcinação é



menos significativo em relação as reações em batelada. Contudo, a calcinação desfavoreceu a seletividade para metano, que é de 2 a 3 vezes menor quando comparados ao catalisador não calcinado, apesar de não ter mudanças na seletividade para metanol. Desta forma, a calcinação modulou a taxa da reação reversa de deslocamento gás-água e metanação, esta última que é indesejada num processo que visa separação gás-líquido e reciclo dos gases não-reagentes.

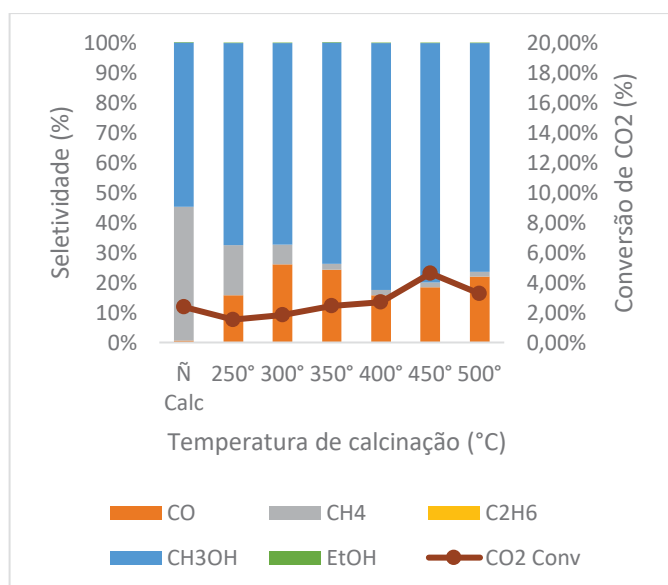


Figura 1. Conversão de CO₂ e seletividade de produtos para hidrogenação com catalisador 1Re/TiO₂ (reduzido a 250°C sob H₂), em reator de batelada a 200°C; 10 mg; 1CO₂:4H₂.

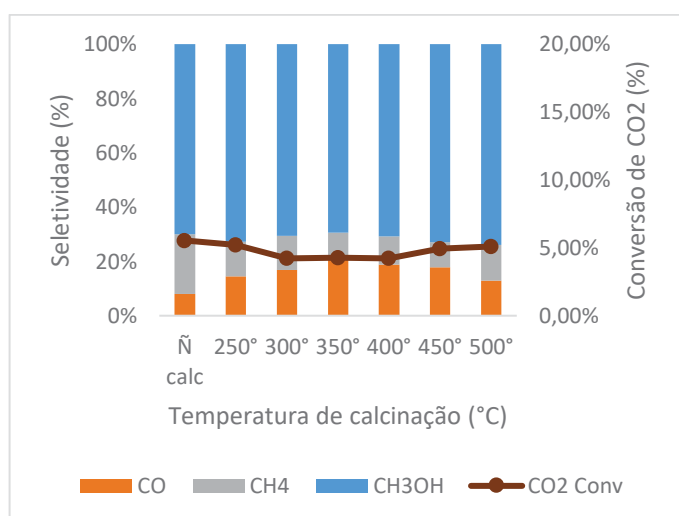


Figura 2. Conversão de CO₂ e seletividade de produtos para hidrogenação com catalisador 1Re/TiO₂ (reduzido a 500°C sob H₂), em reator de leito fixo 200°C; 1.2 g; 1CO₂:4H₂; 2,5 L.g⁻¹.h⁻¹.



A partir dos dados de ICP-OES, o teor mássico de rênio foi próximo ao teórico (1% m/m), com valores entre 0,83 a 1,05% (m/m). A área superficial específica não foi afetada com a temperatura de calcinação, mantendo entre 51 a 41 m².g⁻¹, sugerindo que não houve sinterização da partícula de rênio sob a superfície da titânia. A área dos catalisadores 1Re/TiO₂ coincidem com os BET do óxido de titânia P25 – Degussa[®] puro (57 m².g⁻¹), indicando mais uma vez uma alta dispersão das partículas de Re_xO_y. Serão realizadas mais caracterizações do material a fim de investigar as variações de estado de oxidação de rênio e tamanho da nanopartícula de Re, e relacioná-las com a atividade catalítica. Estudos iniciais de difratometria de raios X indicam que não há variação da fase da titânia com o aumento da temperatura de calcinação, sugerindo que as mudanças na taxa de metanação estão relacionadas as espécies de Rênio presentes sob atmosfera reacional.

Conclusões

Conclui-se que a temperatura de calcinação apresenta maior efeito nas reações em batelada, diminuindo a seletividade de metano e aumentando a de metanol conforme aumenta-se a temperatura de calcinação, com máxima a 450° C de calcinação, obtendo 3,93% de conversão de CO₂ e 85,41% de seletividade para metanol.

No fluxo, o efeito é menos significativo, contudo, continua presente, com máxima no catalisador calcinado a 450° C, apresentando 4,98% de conversão e 71,77% de seletividade para metanol.

Agradecimentos

Agradecemos o apoio do RCGI – Research Centre for Gas Innovation, localizado na Universidade de São Paulo (USP) e financiado pela FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (2014/50279-4 e 2020/15230-5) e Shell Brasil, e a importância estratégica do apoio dado pela ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) através do incentivo regulatório de P&D.

Referências

1. Saeidi S, Amin NAS, Rahimpour MR, *Journal of CO₂ Utilization*. **2014**, 5, 66–81. Para artigos em revistas: R. Ling; M. Yoshida; P.S. Mariano, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 4439-4445.
2. Jia J, Qian C, Dong Y, Li YF, Wang H, Ghossoub M, et al., *Chem Soc Rev.* **2017**, 46(15), 4631–44.
3. Reed TB, Lerner RM, *Science*. **1973**, 182(4119), 1299–304.
4. Olah GA, *Angewandte Chemie*. **2005**, 44(18), 2636–9.
5. Gothe ML, Pérez-Sanz FJ, Braga AH, Borges LR, Abreu TF, Bazito RC, et al, *Journal of CO₂ Utilization*. **2020**, 40.



Impacto da concentração de Ni e de defeitos estruturais na metanação de CO₂ em catalisadores NiCeO₂

Matheus Silva de Assis^{*1}, Luiz Gustavo Possato¹

¹Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências, Departamento de Química, Bauru, São Paulo, Brasil.¹

^{*}ms.assis@unesp.br.

Resumo/Abstract

RESUMO – Este estudo avaliou o impacto da incorporação de Ni na estrutura de CeO₂, estudando a formação de vacâncias de oxigênio e alterações morfológicas. As análises de difração de raios X (DRX) revelaram que a adição de Ni modifica a estrutura cristalina do CeO₂, resultando na redução no tamanho dos cristalitos. A espectroscopia Raman revelou alterações nos picos relacionados às vacâncias de oxigênio, indicando que o aumento da concentração de Ni promove desordem estrutural, aumentando as vacâncias. As análises de XPS demonstraram um aumento na proporção de íons Ce³⁺ em relação aos íons Ce⁴⁺ com a adição de Ni, correlacionando-se com um aumento nas vacâncias de oxigênio e aumento da formação de CH₄ na metanação do CO₂.

Palavras-chave: Método dos precursores poliméricos, catalisadores NiCeO₂, vacâncias de oxigênio.

ABSTRACT – This study evaluated the impact of Ni incorporation into the CeO₂ structure, studying the formation of oxygen vacancies and morphological changes. XDR analyses revealed that adding Ni modifies the crystal structure of CeO₂, indicating a reduction in crystal size. Raman spectroscopy revealed changes in peaks related to oxygen vacancies, indicating that Ni promotes structural disorder, increasing vacancies. XPS analyses demonstrated an increase in the proportion of Ce³⁺ ions relative to Ce⁴⁺ ions with the addition of Ni, correlating with an increase in oxygen vacancies and CH₄ formation in CO₂ methanation.

Keywords: Polymeric precursor method, NiCeO₂ catalysts, oxygen vacancies.

Introdução

Combater o aquecimento global e as mudanças climáticas, desencadeadas principalmente pelas emissões de gases de efeito estufa como o CO₂, é uma necessidade urgente no século XXI. Diante disso, esforços estão sendo direcionados para transformar o CO₂ em produtos químicos de interesse industrial, como por exemplo o gás CH₄, pela redução catalítica do gás estufa (1).

Catalisadores à base de NiCeO₂ têm se destacado na reação de redução catalítica de CO₂ para formação de CH₄, devido à atividade do Ni como fase ativa, em conjunto de um suporte eficaz como a céria (CeO₂). Neste trabalho, apresentamos uma investigação sobre a síntese, caracterização de catalisadores NiCeO₂ e o efeito da concentração de Ni nos defeitos estruturais do suporte na reação de metanação do CO₂.

Experimental

Catalisadores de NiCeO₂ foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos, com metodologia adaptada (2). Quatro catalisadores com diferentes proporções molares de Ni para Ce foram obtidas: 0, 5, 10 e 20%, sendo identificados respectivamente como CeO₂, 5NiCeO₂, 10NiCeO₂ e 20NiCeO₂. Sais Ce(NO₃)₃·6H₂O e Ni(NO₃)₂·6H₂O foram misturados em proporções adequadas a temperatura ambiente sob agitação para atingir cada fração molar desejada. Uma solução aquosa de ácido cítrico (AC) foi adicionada visando atingir uma razão molar para cátions

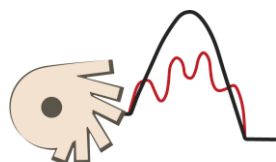
metálicos de AC/(Ce + Ni) de 3/1. O pH da mistura reacional foi ajustado para 4, com solução aquosa de NH₄OH 0,5 mol L⁻¹. A solução resultante foi aquecida a 60 °C, em banho de glicerol com agitação constante por 30 min.

O etileno glicol (EG) foi então adicionado na razão molar AC/EG de 3/2. A temperatura foi elevada para 95 °C e mantida durante a poliesterificação até evaporação da água formada como subproduto e a formação de uma resina polimérica viscosa. As resinas precursoras foram secas a 110 °C *overnight* e calcinadas em mufla em duas rampas de aquecimento: a primeira em 300 °C por 30 min e a segunda em 500 °C durante 5 h, ambas com taxa de aquecimento de 1 °C min⁻¹.

As fases cristalinas nas amostras calcinadas foram analisadas por difração de raios X, usando um difratômetro Rigaku DMAX Ultima+ com radiação Cu K α (40 kV 20 mA⁻¹). Espectros Raman foram coletados utilizando um i-Raman Plus 532H Portable Spectrometer, com comprimento de onda de excitação de 532 nm. Os espectros de XPS de alta resolução de Ce 3d foram obtidos na linha de luz IPE no Síncrotron Sirius, no LNLS. A ativação dos catalisadores foram realizadas sob vazão de H₂ a 400 °C por 1 h. A metanação ocorreu a 300 °C na proporção 4:1 H₂:CO₂, conduzido em um reator catalítico capilar de vidro/quartzo sob pressão atmosférica.

Resultados e Discussão

Os padrões de DRX mostram que os picos das amostras correspondem à estrutura cúbica de fluorita CeO₂. Apenas na amostra 20NiCeO₂, um pico de baixa intensidade, do plano (200), foi identificado pertencente ao NiO (Figura 1).



XIV Encontro Regional de Catálise

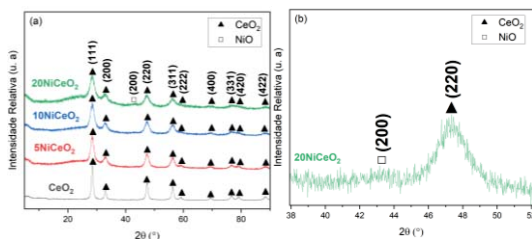
22 e 23 de abril de 2024
CNPq | Campinas-SP, Brasil

Figura 1. (a) Padrões de DRX dos catalisadores, (b) ampliação do difratograma do catalisador 20NiCeO₂.

A Figura 1a evidencia o alargamento dos picos de reflexão da CeO₂ com o aumento da concentração Ni. Esse efeito é causado pela redução no tamanho dos cristallitos de 20,97 nm na amostra CeO₂ para 5,685 nm, 5,142 nm e 4,246 nm nas amostras 5NiCeO₂, 10NiCeO₂, 20NiCeO₂, respectivamente.

Conforme ilustrado na Figura 2a, identificou-se o pico vibracional característico F_{2g} da fluorita cúbica CeO₂ em 463 cm⁻¹ (3). Bandas de baixa intensidade foram observadas próximo a 603 cm⁻¹, associadas às vacâncias de oxigênio (4). A adição de Ni causou mudanças estruturais na matriz da fluorita, evidenciadas pela diminuição do pico F_{2g} e pelo alargamento do pico das vacâncias de oxigênio. A estrutura se ajusta à desordem causada pelo incremento de Ni, compensando com o surgimento de vacâncias de oxigênio (5).

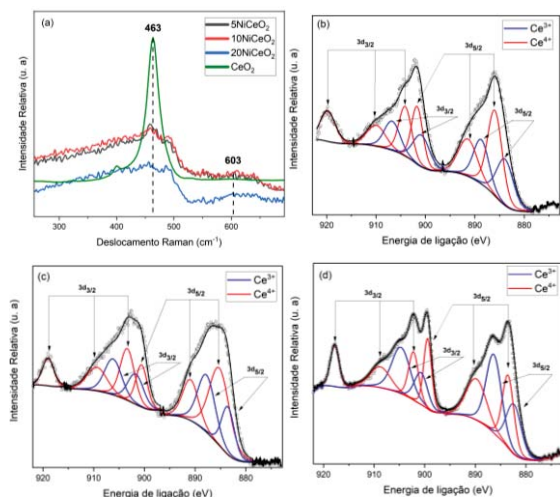


Figura 2. (a) Espectros Raman, (b-d) Espectros XPS de alta resolução de Ce 3d_{3/2,5/2} das amostras 5NiCeO₂, 10NiCeO₂ e 20NiCeO₂.

A Figura 2b-d exibe os espectros XPS de Ce 3d_{3/2} e 3d_{5/2} para os catalisadores. A Tabela 1 exibe a composição de íons Ce³⁺ e Ce⁴⁺. É possível observar que o incremento de Ni refletiu em um aumento de íons Ce³⁺ também na superfície dos catalisadores.

SBCAT
SOCIEDADE BRASILEIRA DE CATÁLISE

A Figura 3 revela a conversão de CO₂ e a pressão de formação do CH₄. A amostra 5NiCeO₂ apresentou menor conversão, ao passo que 10NiCeO₂ e 20NiCeO₂ apresentaram conversões semelhantes. No entanto a amostra 20NiCeO₂ mostrou maior pressão de formação de CH₄, o que pode estar relacionado com a concentração de vacâncias.

Tabela 1. Composição iônica superficial de Ce 3d_{3/2,5/2} nos catalisadores.

Amostra	Ce ³⁺ (%)	Ce ⁴⁺ (%)
5NiCeO ₂	28	72
10NiCeO ₂	39	61
20NiCeO ₂	48	52

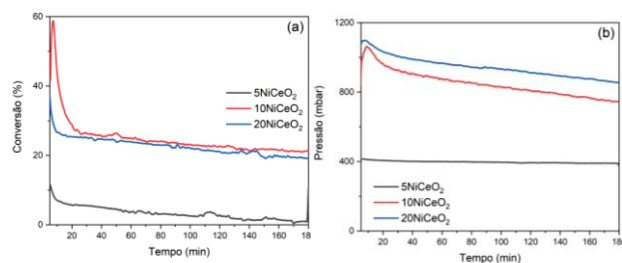


Figura 3. (a) Conversão de CO₂ e (b) Pressão de formação de CH₄.

Conclusões

A incorporação de Ni na estrutura de CeO₂ tem um impacto significativo na formação de vacâncias de oxigênio e no tamanho dos cristallitos. O acréscimo de Ni resulta em uma alteração estrutural evidenciada por picos de DRX, indicando redução no tamanho dos cristallitos. Adicionalmente, a presença de Ni aumenta a proporção de íons Ce³⁺, refletindo no aumento das vacâncias de oxigênio, na distribuição dos produtos da reação, aumentando a concentração de CH₄ formado.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Unesp pelo suporte, à FAPESP pelo financiamento da bolsa, CAPES e CNPq.

Referências

1. S. Dang; B. Qin; *et al.*, Sci Adv, **2020**, 6, 25.
2. M. Pechini, U. S. Patent 3 330 697A, **1967**.
3. C. Tang; J. Li; *et al.*, Appl Catal A Gen, **2015**, 494.
4. J. R. McBride; K. C. Hass; *et al.*, J Appl Phys, **1994**, 76.
5. A. Trovarelli, Catal Ver Sci Eng, **1996**, 38.

¹ Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências, Bauru, São Paulo, Brasil.



Set up for *In-Situ* XRD Analysis of Energy Storage devices at the Paineira Beamline

Érick A. Santos^{1,2}, Tháís Almeida², Hudson G. Zanin², Cristiane Barbieri Rodella^{1*}

¹Brazilian Synchrotron Light Laboratory, Brazilian Center for Research in Energy and Materials, 13083-970, Campinas - SP, Brazil

²Advanced Materials Labs and Manufacturing Group, Advanced Energy Storage Division; Center for Innovation on New Energies; University of Campinas; 13083-852, Campinas - SP, Brazil

Resumo/Abstract

RESUMO – A caracterização estrutural dos eletrocatalisadores apresentados no eletrodo de uma bateria em condição *in situ* é valiosa para entender os fatores físicos e químicos que afetam o desempenho do dispositivo. Assim, este trabalho mostra o design e aplicação do suporte de amostra para difração de raios-X eletroquímica *in situ* para estudar eletrocatalisadores em sistemas de armazenamento de energia

Palavras-chave: DRX, Instrumentação, Design de suporte de amostra, Eletroquímica, Baterias de enxofre.

ABSTRACT – The structural characterization of the electrocatalysts presented in the electrode of a battery in the *in-situ* condition is valuable to understanding the physical and chemical factors affecting the device's performance. Thus, this work shows the design and application of the electrochemical X-ray diffraction *in situ* sample holder to study electrocatalysts in energy storage systems.

Keywords: XRD, Instrumentation, Sample holder design, Electrochemical, Sulfur-batteries.

Introduction

The energy transition is currently at a globally significant moment. Clean energy matrices have gained prominence in research sectors, making energy storage systems a hot topic. In addition to generating clean energy, storing the generated energy is a current challenge that battery-focused technologies must overcome. Generally, batteries use a crystalline material in the electrode composition. This material is dispersed on carbon-based matrices and acts as an electro-catalyst, additive, or adsorbent (1). Thus, X-ray diffraction (XRD) is an important tool for understanding the structural modification of a fundamental and crystalline component in energy storage systems. Using synchrotron radiation as a light source of the XRD analysis, the improved signal-to-noise rate, fast acquisition time, and high-quality data allow structural investigation during the electrochemical charge and discharge cycles (2) of specific states of charge (SOC).

Considering these factors, the idea of developing a user-friendly setup for the Paineira beamline to be used for qualitative *in-situ* XRD analyses applied to observing the behavior of electrocatalysts into carbon electrodes was conceived. This instrumentation aims to meet the needs of potential future users studying different energy storage systems that require dynamic analysis in two-electrode cells using the adapted CR2032 coin cell model. We expect to measure *in-situ* XRD patterns of an electrochemistry

experiment in transmission geometry using the fast detector system (*PiMega*) available at Paineira beamline. A modified coin cell CR2032 was also applied to allow the experiment's incoming and outgoing X-ray beam. This cell sample holder will also be available for future users.

Experiment

Instrumentation development

The coin cell case was modified due to the need for an aperture on both sides of the incident X-ray beam impinging the sample and the diffracted beam reaching the detector. Then, a circular hole was made in the middle of the coin cell case on both sides (5mm). The apertures were closed with Kapton foil, which is transparent to X-rays (6mm). In the battery assembly, as we want to understand what happens in the working electrode, all the components also have a hole in the middle. So, the electrode was the only component interacting with the X-ray beam. The battery assembly and sealing were carried out in a GloveBox at the UNICAMP. As the chemistry reactions are fast, the *PiMega* detector is the most appropriate for our experiments, with a suitable angular range (3°-100°) at 15.95 KeV.

Figure 1 (1-5) shows the sample holder developed in the next. The **numbers 1, 2, and 3** are the electrical contacts of the battery that can be applied to two and three electrodes. The **number 4** represents a support piece that



works together with hole 2. In this set-up, the stability of the cell in the sample holder was thinking and, during the electrical contact, screwed onto the coin cell, which is then pressed onto part **number 4**, stabilizing the battery securely in front of the beam, thereby eliminating the risk of misalignment during *in-situ* analysis, thus facilitating the work of future users and beamline researchers. The hole **number 5** is where the light source will pass.

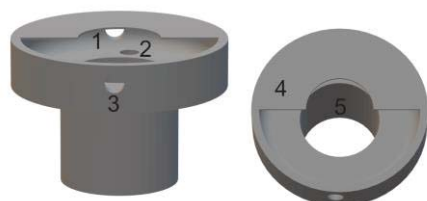


Figure 1. Sample holder design.

Electrochemical and XRD *in-situ* setup

We brought the BCS-815 potentiostat *BioLogic* from the FEE-UNICAMP to be used at the beamline. It will operate in galvanostatic mode applying current with a density charge of 2 C (mA s⁻¹) to simulate charge and discharge cycles. The potential is known to be between 1.7-2.7 V. We will measure XRD patterns and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) (3) using two batteries, one with 0% of CMA and the other with 50% of CMA_{w/w}. We will do 40 cycles of operation for each battery, and each cycle will be carried out in 30 min, 15 min for charge, and 15 min for discharge. Whole XRD patterns are collected at each 2 min. So, for each cycle, we will end up with 14 XRD patterns. After each cycle, EIS will be measured. To collect EIS, the relaxation time of the battery is 20 minutes. The EIS is a stationary technique, and the relaxation period of 20 min is very important to collect good results (3). The cycling steps are applied with the potentiostat. Therefore, we will end up with 40 points of EIS for each battery.

Results and discussion

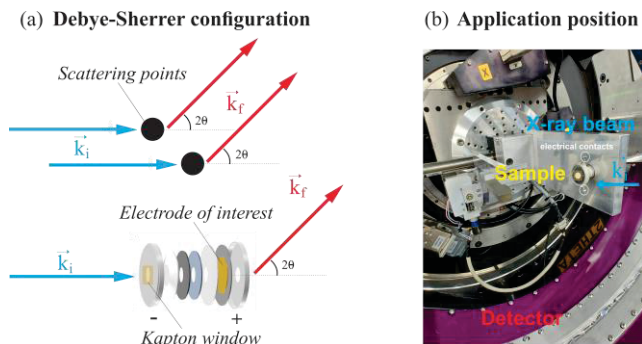


Figure 2. (a) Comparison of transmission XRD configurations and the coin CR3032 cell adapted (b) Diffractometer position of the sample holder and contact area of the electrocatalyst with the x-ray beam.



Figure 2 (a) shows the X-ray path and interaction with the electrode (up) and with the assembled coin cell into sample holder and (b) its the support positioning at the center of the diffractometer for the formation of diffraction cones collected by the *PiMega* detector after interaction of the electrocatalysts present in the battery electrode. After conducting the experiments, images of the diffraction cones were collected from the sample containing the activated carbon (AC) electrode, the spinel under study, and the Aluminum (Al) current collector used. During the experiment, it was possible to observe that the sample holder does not stay in front of the synchrotron beam. Only data from the electrode of interest were collected, and thinking about the transmission *in-situ* experiments, we noticed that the sample holder is a good option to accomplish the qualitative XRD experiments. Figure 3 shows the acquired results from the Debye-Sherrer geometry, where the focus of this study is to identify and monitor the degradation mechanism of the $\text{Co}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$ (CMA) spinel composite electrode material as an additive in lithium-sulfur batteries (Li-S), that was previously studied for or group (1).

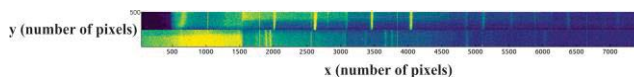


Figure 3. Image collected by the *PiMega* detector corresponding to the diffraction rings of the cobalt spinel (CMA) as electrocatalyst in the battery.

Sooner, the beamline staff will implement an algorithm to process the image generated by the fast detector (*PiMega*). This algorithm performs the image's azimuthal integration and alignment corrections to create the Intensity vs. 2θ diffractogram.

Conclusion

We conclude that the sample holder is efficient for its application, allowing us to observe changes in the electrocatalyst structure during *in-situ* experiments. However, further studies are required to optimize its design. Our goal is also to produce sample holders for pouch cell model batteries.

Acknowledgments

We thank the Paineira beamline for your support and the Tháís Almeida for the design cell insights.

References

1. É.A. Santos, C.G. Anchieta, R.C. Fernandes, M.J. Pinzón C, A.N. Miranda, I. Galantini, F.C.B. Maia, G. Doubek, C.B. Rodella, L.M. Da Silva, H. Zanin. *Nano Energy*. **2023**, 116, 108809.
2. Barrett, D. H. & Rodella, Curr Opin Electrochem. **2023**, 38.
3. É.A. Santos, R.C. Fernandes, R. Vicentini, J.P. Aguiar, L.M. Da Silva, H. Zanin. *J Energy Storage*. **2023**, 71, 108203.



Investigação da dinâmica durante a síntese sol-gel de catalisadores por XPCS

Lucas Aguiar Portela^{1,2}, Aline Ribeiro Passos^{1*}

¹Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) – Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM)

²Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

Resumo/Abstract (Helvética, tam. 12)

RESUMO – Sílica macroporosa com propriedades ajustáveis são catalisadores promissores para uso em microrreatores de fluxo. A otimização direcionada da estrutura porosa requer o conhecimento da relação entre composição, estrutura e propriedades. As capacidades únicas do XPCS para investigar a dinâmica e a evolução estrutural em sistemas fora do equilíbrio podem responder a questões fundamentais sobre a formação da morfologia durante a gelatinização para o controle eficiente da estrutura do catalisador. Aplicamos espectroscopia de correlação de fótons de raios X *in situ* (XPCS) na geometria de espalhamento a baixo ângulo (SAXS) para investigar a evolução estrutural e a dinâmica nanoscópica em sílica porosa produzida pelo processo sol-gel acompanhado de separação de fases. O processo de gelatinização é caracterizado por duas etapas. No estágio final, durante a maturação da rede do gel, a dinâmica é caracterizada pelo movimento hiperdifusivo devido ao relaxamento das tensões internas incorporadas na amostra durante a agregação dos aglomerados para formar a rede de gel e o engrossamento dos domínios de separação de fases. XPCS é adequado para capturar a evolução da estrutura e dinâmica de tais sistemas complexos com escalas de comprimento e tempo de movimento de partículas que se estendem de microns a nanômetros e de minutos a milissegundos.

Palavras-chave: XPCS, sílica, sol-gel, macroporos.

ABSTRACT – Macroporous silica with tailored properties are promising catalysts for use in flow microreactors. The targeted optimization of the porous structure requires the knowledge of the relation between composition, structure, and properties. The unique capabilities of XPCS to probe dynamics and structural evolution in non-equilibrium systems can answer fundamental questions about morphology formation during gelation for the efficient control of catalyst structure. We applied *in situ* X-ray photon correlation spectroscopy (XPCS) in the small angle scattering (SAXS) geometry to investigate the structural evolution and nanoscopic dynamics in porous silica produced by the sol-gel process accompanied by phase separation. The gelation process is characterized by two stages. At the late stage where the gel network formation matures, the dynamics are characterized by hyperdiffusive motion due to the relaxation of internal stresses built into the sample during the clusters aggregation to form the gel network and the coarsening of phase separating domains. XPCS is uniquely suited to capture the evolution of the structure and dynamics of such complex systems with length and time scales of particle motion extending from microns down to nanometers and from minutes to milliseconds.

Keywords: XPCS, silica, sol-gel, macropores.

Introdução

A aplicação de materiais macroporosos com estrutura hierárquica de poros em catálise heterogênea está em constante crescimento. Nesses sistemas os macroporos ($d > 50$ nm) são responsáveis pelo aumento da difusão dos reagentes no catalisador e os mesoporos ($2 < d < 50$ nm) contribuem para uma elevada área superficial específica. Catalisadores porosos são tradicionalmente produzidos com método de moldes para a produção da estrutura porosa. No entanto, esse método consiste em múltiplas etapas. A síntese sol-gel do suporte permite a obtenção de materiais com porosidade controladas em poucas etapas. Quando a transição sol-gel é combinada com a separação de fases, espontaneamente formam-se duas fases, a fase gel e a fase fluida rica em solvente. Após a gelificação do sistema, a fase fluida pode ser removida com relativa facilidade criando

mesoporos e macroporos. Um dos maiores desafios na produção de catalisadores porosos é determinar as condições de síntese para que a transição sol-gel ocorra em paralelo com separação de fases e congele o estado transitório. A técnica de Espectroscopia de Correlação de Fótons de Raios X (XPCS) permite o estudo de dinâmicas e evolução estrutural em sistemas fora do equilíbrio. O objetivo desse trabalho foi a investigação da dinâmica e evolução estrutural durante a síntese de sílica porosa usando XPCS *in situ* para determinar a relação entre composição e estrutura.

Experimental

Síntese

O procedimento usado foi adaptado da metodologia desenvolvida por Nakanishi et al (2) para produção coluna de separação em cromatografia líquida. 0,17g de PEO foi



adicionado a 2,58 mL de água e 0,19 mL de HNO_3 e mantido sob agitação por 30 minutos. 2,13 mL de TEOS foi adicionado à solução sob agitação, após 30 minutos, a solução foi transferida para um banho a 40 °C, onde permaneceu por 24 horas para gelatinização e envelhecimento. Os géis foram secos a 50 °C por 48 horas e calcinados a 550 °C.

Caracterização

As medidas de XPCS foram realizadas na linha Cateretê com feixe de raios X a 9keV. Os dados foram coletados *in situ* durante a gelatinização a 40 °C. A morfologia da sílica porosa foi determinada por microscopia eletrônica de varredura (FEI Inspect F50, LNNano).

Resultados e Discussão

Sílicas porosas foram produzidas utilizando a rota sol-gel acompanhada de separação de fase, o óxido de polietileno (PEO) foi empregado como indutor de separação de fase. Quando uma quantidade apropriada de PEO é incluída ao sistema sol-gel, a separação de fase e a transição sol-gel coincidem, o que resulta na formação de um gel poroso após a remoção da fase fluida (Figura 1).

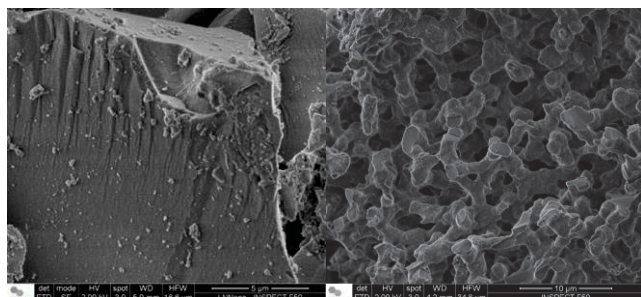


Figura 1. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras calcinadas preparadas sem PEO (esquerda) e com PEO (direita).

A dinâmica da gelatinização foi estudada por espectroscopia de correlação de fótons de raios X (XPCS). As curvas de autocorrelação indicam uma dinâmica lenta próximo ao ponto de gel ~320 min (Figura 2). A dinâmica sub-difusiva é característica de líquidos complexos. Após a formação do gel as curvas de autocorrelação se deslocam para tempos maiores indicando o movimento restrito dos agregados. Durante a maturação da rede do gel, a dinâmica é caracterizada pelo movimento hiperdifusivo devido ao relaxamento das tensões internas incorporadas na amostra durante a agregação dos aglomerados para formar a rede do gel e o engrossamento dos domínios de separação de fases. A transição da dinâmica sub-difusiva para hiperdifusiva pode estar relacionada com congelamento do estado



transitório das fases separadas, permitindo a obtenção de um material macroporoso após a remoção do indutor de separação de fases.

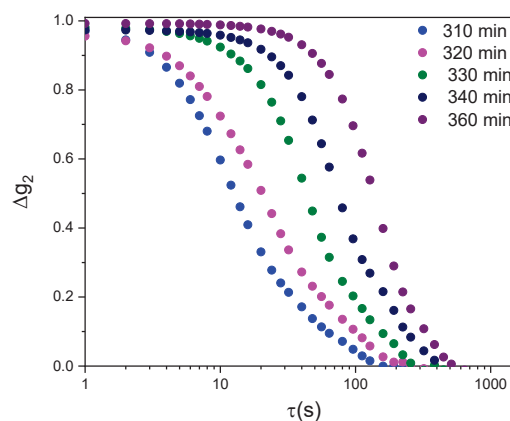


Figura 2. Função de correlação obtidas *in situ* durante a síntese sol-gel de sílica.

Conclusões

A combinação da transição sol-gel com a indução de separação de fases permitiu a síntese de sílica macroporosa em poucas etapas. Os estudos *in situ* de XPCS permitiram a identificação do mecanismo de gelatinização e a determinação do ponto onde ocorre o congelamento do estado transitório das fases separadas. Os resultados se mostram promissores para determinação da relação entre a composição da síntese e a estrutura do material final.

Agradecimentos

À FAPESP e CNPq pelo suporte financeiro. Esta pesquisa utilizou instalações do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPq), uma Organização Social supervisionada pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (MCTI). A equipe da linha de luz Cateretê é reconhecida pela assistência durante os experimentos 20220694.

Referências

1. K. Nakanishi, N. Tanaka; Acc. Chem. Res., **2007**, 40, 863–873.
2. A.R. Passos, S.H. Pulcinelli, C. V. Santilli; J. Sol-Gel Sci. Technol. **2022**, 102, 6-17.
3. Zhang, Q. et al. Physical Review Letters, **2017**, 119, 178006.



Operando XAS Studies for Photocatalytic Oxidation Reactions with Single-Atoms Supported on Carbon Nitrides

Marcos A. R. da Silva,^{1*} Nadezda V. Tarakina,² Carla S. Cunha,¹ Guilherme F. S. R. Rocha,¹ Gabriel A. A. Diab,¹ Davide Ravelli,³ Luca Braglia,⁴ Ivo F. Teixeira.¹

*marcosgusto96@gmail.com

¹ Department of Chemistry, Federal University of São Carlos, 13565-905, São Carlos, SP, Brazil

² Department of Colloid Chemistry, Max Planck Institute of Colloids and Interfaces, Potsdam, Germany

³ Department of Chemistry, University of Pavia, viale Taramelli 12, 27100 Pavia, Italy

⁴ TASC Laboratory, CNR – IOM, Istituto Officina dei Materiali, 34149 Trieste, Italy

Abstract

ABSTRACT - Single-atom catalysts offer unique characteristics, maximizing metal utilization and bridging the gap between homogeneous and heterogeneous catalysis. Iron and manganese single atoms stabilized on crystalline carbon nitrides have demonstrated exceptional yields for C-H activation under irradiation. In this study, we illustrate that this enhanced performance can be attributed to the formation of metal-oxo groups within the heterogeneous catalyst, as identified through operando X-ray Absorption Spectroscopy (XAS). Our findings illustrate the applicability of XAS analysis in unraveling reaction mechanisms and identifying catalytic intermediate groups.

Keywords: Photocatalysis, XAS, Single Atoms, Carbon Nitrides

Introduction

Single atom catalysts (SACs) have garnered significant attention from the scientific community due to their impressive features. These include the exceptional activity and selectivity resulting from their unique electronic structures and active sites' chemical environment. Additionally, SACs are closely related to homogeneous complexes in that they both involve isolated metal sites within well-defined environments created by organic ligands.^[1] Therefore, analogies with homogeneous catalysts and enzymes can be a starting point for comprehending structure-activity relationships at the atomic-scale in SACs. Also, this resemblance enables the possibility of creating homogeneous-like mechanisms in heterogeneous materials, which can achieve similar yields, while also being highly recyclable and robust due to the nature of the support.^[1]

Our group recently reported the stabilization of iron single atoms in poly(heptazine imide) (PHI) by a simple cation exchange method.^[2] This material offers numerous advantages, including the abundance of carbon and nitrogen as support elements, as well as highly reproducible and controlled metal loading for single atom coordination. Recently, some evidence has been found suggesting that iron oxo groups may be the reactive species responsible for the selective oxidation of hydrocarbons using Fe-PHI photocatalysts.^[2]

In this study, we perform *operando* XAS experiments to evaluate the oxidation state of iron and manganese single atoms supported on poly(heptazine imide) structures under reaction conditions. The results shows that hypervalent metal species are formed with the presence of oxygen and

light. Further comparisons indicates that metal-oxo groups are formed, similar to the mechanism behind some enzymes.

Experimental

Metal single-atoms supported on crystalline carbon nitrides were synthesized according to previous reports.^[2] For the *operando* XAS experiment, small amounts of the Fe-PHI and Mn-PHI photocatalysts (*ca.* 5 mg), in form of loose powder, were hand pressed on the sample holder of the reaction cell of the APE beamline at the ELETTRA synchrotron radiation. The measurements were performed at the Mn and Fe L_{2,3}-edges with the addition of O₂, H₂O and/or light irradiation (405 nm laser).

Results

XRD patterns and fast Fourier transforms (FFTs) obtained from high-resolution TEM and bright-field STEM (Figure 1) images were indexed in a hexagonal lattice, space group *P31m*, similar to previously reported PHIs.^[2] High-resolution bright-field (BF) STEM images showed that these flakes comprise domains about 30 nm in diameter (Figure 1a,c). High-angle annular dark-field (HAADF) STEM images of both Fe-PHI and Mn-PHI show bright spots, which are clearly visible on thin areas of the PHI flakes and correspond to metal single atoms (Figure 1b,d).

Photocatalytic oxidation reactions shows that Fe-PHI and Mn-PHI are highly selective to produce benzaldehyde from toluene. This high selectivity is not comprehensible through radical-based mechanisms, since radicals tends to be much oxidizing, producing typically benzoic acid. The formation of reactive high-valent metal groups is possible.



safely assigned to Mn(IV) or even Mn(V) by comparison with literature data.^[4]

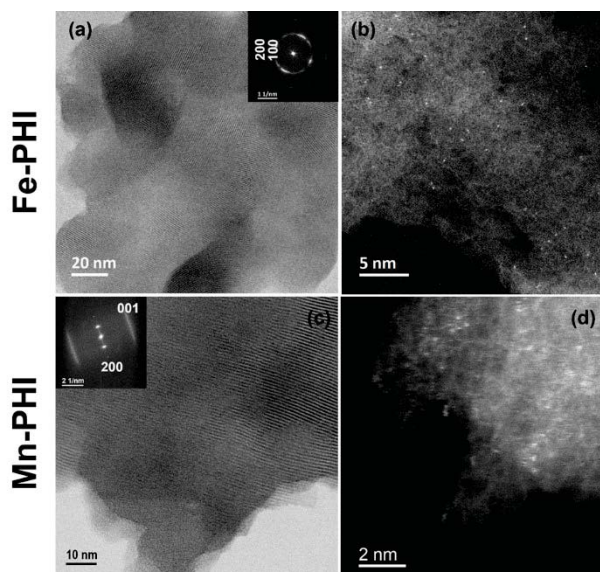


Figure 1. (a, c) BF-STEM images of Fe-PHI and Mn-PHI and the corresponding FFT patterns in insets. (b, d) HAADF-STEM images of Fe-PHI and Mn-PHI showing isolated metal atoms as bright dots on the lower-contrast carbon-nitride matrix.

To understand the reaction mechanism of these materials, *operando* X-ray absorption spectroscopy (XAS) experiments were performed. Observing the Fe $L_{2,3}$ -edge, and flowing only O_2 , a small decrease of the peak at 708 eV is observed, coupled with a shift towards higher energies of the main peak at 709.5 eV, indicating a further oxidation of iron species in Fe-PHI. Switching on the laser, and flowing a mixture of O_2 and H_2O , a more pronounced shift of the main peak towards higher energies is detected, coupled with an increase of spectral weight in the 713–718 eV range, with the appearance of two additional peaks in this region (Figure 2a,b). This is clearly indicative that under these conditions the population of oxidized iron species increases, possibly with the formation of Fe in higher oxidation states. Furthermore, after turning off the light, we observe a shift back to lower energies, suggesting that hyper-valent iron species are promoted by light.

The results obtained for the Mn-PHI catalyst at the Mn $L_{2,3}$ -edges indicate the same effect. In the presence of O_2 , water and under illumination, significant increase in the spectral weight in high-energy regions, i.e. between 640 and 645 eV, is detected (Figures 2c and 2e). Also, a clear shift towards higher energies for the main peak at 640 eV is observed under these conditions. We point out that these changes are reversible as in the case of the Fe-PHI catalyst.

In addition, recent studies showed that the Fe $L_{2,3}$ -edge spectrum of Fe(IV) oxo compounds is characterized by an intense tail nearby the 715 eV energy range, which is closely matching the energy range where we detect the reversible increase of intensity.^[3] In the case of Mn the increase of spectral weight in the region between 640 and 645 eV is

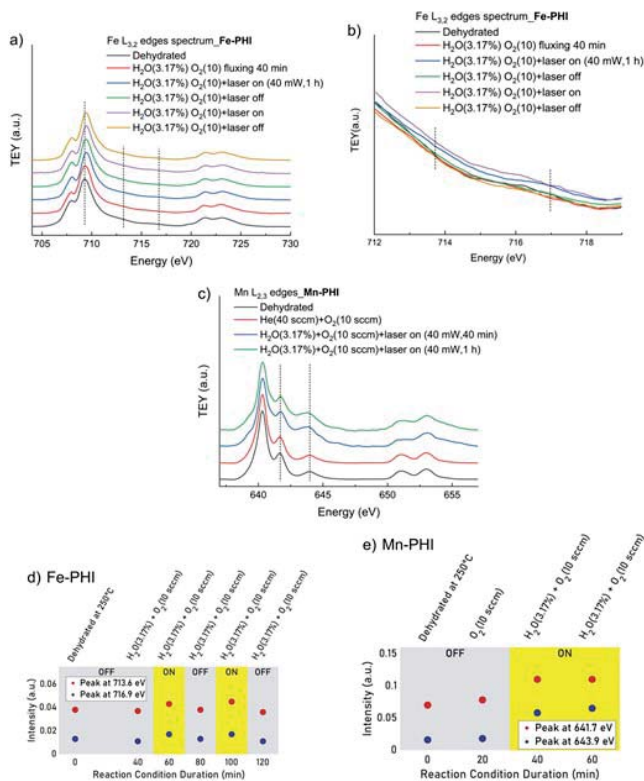


Figure 2. *Operando* XAS spectra at the Fe and Mn $L_{2,3}$ -edge of Fe-PHI and Mn-PHI. (a) Spectra at the Fe edges under different conditions; (b) Enlargement of the high energy region spectra in (a); (c) Spectra at the Mn edges under different conditions. Intensity of the high energy peaks at the: (d) Fe and (e) Mn L-edges intensities under different conditions.

Conclusions

In this study, we evaluate the presence of metal-oxo groups on iron and manganese single atoms for photocatalytic oxidation reactions. Using *operando* XAS analysis, we observe that hyper-valent species are formed and promoted by light and oxygen.

Acknowledgments

The authors are thankful to FAPESP, CAPES and CNPQ.

References

1. S. Kaiser; Z. Chen; D. Akl; S. Mitchell; J. Perez-Ramirez, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 21, 11703–11809.
2. M. da Silva; I. Silva; Q. Xue; B. Lo; N. Tarakina; A. Savateev; I. Teixeira, *Appl. Cat. B.* **2022**, *304*, 120965.
3. A. Braun; L. Gee; M. Mara; E. Hill; T. Kroll; D. Nordlund; A. Borovik; M. Baker; E. I. Solomon. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 34, 18977–18991.
4. M. Delcey; R. Lindblad; M. Timm; J. Lau; M. Lundberg. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2022**, *24*, 3598–3610.



Uso de argilas naturais para adsorção de Azul de Metileno e Rodamina-B em água de mar

Thiago Cardoso da Silva¹, Yvan Jesús Olortiga Asencios^{1,2}

¹Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP). Rua Dona Maria Máximo 168, Ponta da Praia, Santos SP. Brasil.

²Universidade Federal do ABC (UFABC) - Av dos Estados, 5001, Santo André, São Paulo, Brasil.

*E-mail: cardoso.thiago@unifesp.br; yvan.jesus@unifesp.br

Resumo/Abstract

O estudo investigou a adsorção de Azul de Metileno (AM) e Rodamina B (RhB) em solução de água de mar usando duas argilas naturais (Bentonita, SC-02) e a mesma argila purificada. Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada, com o adsorvente em forma de pó (peneira com malha <500 micras). Nos experimentos de adsorção foram realizados ensaios cinéticos, variação de dosagem do adsorvente e isotermas de adsorção. As argilas foram caracterizadas por EDS, DRX, e MEV. As argilas mostraram eficácia na remoção dos corantes sintéticos (AM e RhB) com altas % de remoção ao longo do tempo de contato (solução de corante sintético/argila). Na proporção de 1g/L (peso de argila/ volume de solução de corante sintético), a argila natural (SC-02) alcançou 100% de remoção de Azul de Metileno após 90 minutos, enquanto a argila purificada teve uma eficácia na remoção de Rodamina-B de 92% também em 90 minutos. Os resultados mostraram que as duas argilas naturais estudadas neste trabalho foram eficazes na remoção dos corantes sintéticos em água do mar. A salinidade da água de mar não prejudicou o processo de adsorção.

Palavras chaves: adsorção, Argilas, Azul de Metileno, Rodamina B, água de mar

The study investigated the adsorption of Methylene Blue (MB) and Rhodamine B (RhB) in seawater solution using two natural clays (Bentonite, sample SC-02) and purified clay. In this work, the adsorption tests were carried out in batches, with the adsorbent in powder form (mesh sieve <500 microns). In the adsorption experiments, kinetic tests, adsorbent dosage variation, and adsorption isotherms were carried out. The clays were characterized by EDX, XRD and SEM. Clays were effective in removing synthetic dyes (MB and RhB) with high % removal over contact time (synthetic dye/clay solution). At a ratio of 1g/L (weight of clay/volume of synthetic dye solution), natural clay (SC-02) achieved 100% removal of Methylene Blue after 90 minutes, while purified clay was effective in removing Rhodamine-B 92% in 90 minutes. The results showed that the two natural clays studied in this work were effective in removing synthetic dyes in seawater. The salinity of the seawater did not harm the adsorption process.

Keywords: adsorption, Clays, Methylene Blue, Rhodamine B, seawater

Introdução

A molécula de Azul de Metileno (AM) é um corante sintético, comumente utilizada na produção de papel e outros materiais, como poliésteres e nylons. A Rodamina B (RhB), também é um corante sintético, porém avermelhado, pertencente à família dos xantenos, tóxico, altamente solúvel em água, fluorescente e amplamente utilizado na indústria têxtil. Ambos são corantes catiônicos, e podem ser tóxicos quando liberados em corpos de água, e podem causar poluição e afetar a vida aquática. Os processos de adsorção usando argilas são eficazes para remoção de corantes sintéticos (1). Este trabalho teve por objetivo estudar argilas como adsorventes para remover AM e RhB em água de mar.

Experimental

Preparação dos adsorventes: Uma bentonita natural (amostra SC-02) disponível comercialmente foi utilizada para o presente trabalho. A bentonita, é uma argila natural que contém entre 80 a 90% de montmorillonita, sendo que o restante são impurezas (feldspato, quartzo, mica, matéria

orgânica, entre outras). Esta mesma argila foi purificada (amostra: argila purificada), e foi utilizada como adsorvente. Para obtenção da argila purificada foi realizado o seguinte procedimento: a bentonita foi moída e peneirada (tamanho da malha <500 µm) a fim de remover partículas maiores. Em seguida, foi aplicado um processo de sedimentação controlada para separar a fração de montmorillonita (≤ 2 µm) das impurezas citadas. A sedimentação foi realizada seguindo os passos detalhados na referência (2), a argila foi nomeada como: Argila Purificada.

Caracterização:

As fases cristalinas das argilas foram caracterizadas por análises de difração de Raios-X (DRX), a composição química foi determinada por Espectroscopia Dispersiva de Raios-X (EDX) e a morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).



Testes de Adsorção:

As soluções de corantes sintéticos (Azul de metileno e Rodamina B) foram preparadas separadamente, com água do mar previamente filtrada com filtro de membrana (0,45 micras). A adsorção de Azul de Metileno (AM) e Rodamina B (RhB) em solução, foi realizada individualmente, em um sistema em batelada usando-se frascos erlenmeyer, mantendo-se a temperatura a 25°C e a agitação constante (aprox.. 500 rpm). A dosagem, e o tempo de contato (argila/volume da solução de corante) foi variados. Depois dos ensaios de adsorção a separação da argila ocorreu por centrifugação a 5000 rpm. A eficiência de adsorção foi calculada pela variação da concentração inicial e final de cada corante. A concentração foi monitorada por espectrofotometria UV-Vis, e curvas de calibração.

Resultados e Discussão

O difratograma obtidos por análises por Difração de Raios X (DRX) da argila purificada indicaram a presença de Quartzo (Qtz: SiO₂; JCPDS: 86-1629), Cristobalita (Crbt: SiO₂, JCPDS: 76-937) em pequena proporção, e majoritariamente Montmorillonita 15A (Mtm-Na: Na_{0,3}(Al,Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂·4H₂O; JCPDS 29-1498 e Mtm-Ca: 13-135). A composição química determinada por EDX se apresenta na Tabela 1, estes resultados indicam uma alta presença de elementos Al, Si, O, com consonância com a presença majoritária de montmorillonita, que é um aluminosilicato. A Figura 1 apresenta a morfologia da argila purificada. Nos testes de adsorção (Figura 2) observou-se que o uso da argila natural (bentonita, SC-02) e da Argila Purificada (principalmente montmorillonita) são eficazes na remoção dos corantes sintéticos AM e RhB em água de mar. A remoção de AM alcançou valores acima de 90% nas duas argilas, em todos os tempos de agitação observados. A adsorção de RhB teve o seu maior percentual de remoção com a Argila Purificada, passando de 90% de remoção após os 30 minutos do período de agitação. Já com a argila SC-02, os valores percentuais de remoção de RhB ficaram entre 70% e 80%. Os maiores valores de remoção de corante foram observados na relação de 1 grama de argila para cada litro de adsorvente, a Figura 2 apresenta os ensaios cinéticos.

A concentração inicial do Azul de Metileno foi de 43 mg.L⁻¹ e o maior valor de remoção obtido (Q_e= mg de corante por grama de argila; mg.g⁻¹) foi no período de 60 minutos, com valor de Q_e sendo também 43 mg.g⁻¹, na argila SC-02.

A concentração inicial da Rodamina-B foi 35 mg.L⁻¹ e o maior valor de Q_e foi no período de 90 minutos, com o valor de Q_e sendo 32,51 (mg.g⁻¹), na argila purificada.



Tendo em consideração que a montmorillonita geralmente possui carga superficial negativa conforme reportado anteriormente (1), e considerando também que os corantes A.M e RhB são catiônicos, é possível afirmar que quando o adsorvente entra em contato com os corantes, ocorre uma interação eletrostática que favorece o processo de adsorção dos corantes. Isto explicaria os altos valores de remoção de corantes AM e RhB.

Tabela 1. Composição elemental da argila purificada.

Elmt	Element	Atomic
	%	%
O K	57,76	71,03
Na K	0,82	0,70
Mg K	1,05	0,85
Al K	6,25	4,56
Si K	30,73	21,53
Ca K	1,00	0,49
Fe K	2,39	0,84
Total	100,00	100,00

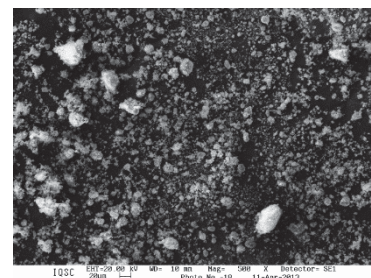


Figura 1. Morfologia da argila purificada, obtida por análises MEV.

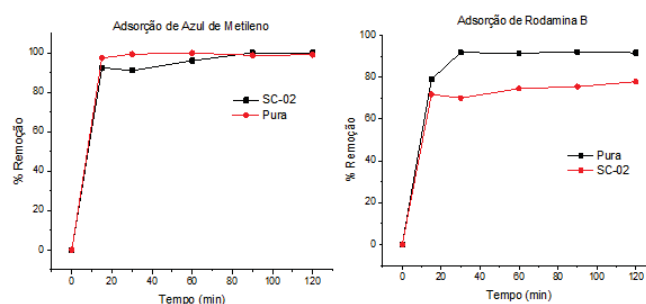


Figura 2. Testes de adsorção de RhB e AM em água de mar usando argilas naturais.

Conclusões

Os ensaios demonstraram que as argilas naturais (bentonita, e montmorillonita purificada) utilizadas são altamente eficazes na adsorção de corantes sintéticos AM e RhB. A Argila Natural (bentonita, SC-02) alcançou 100% de remoção do corante Azul de Metileno. Por outro lado, a Argila Purificada (principalmente montmorillonita) mostrou maior eficácia na remoção do corante Rodamina-B, com um valor de remoção de até 92%. Esses resultados indicam também que a salinidade da água de mar não prejudicou o processo de adsorção.

Agradecimentos

A USP São Carlos pelas análises MEV e EDX e DRX.

Referências

- Y.J.O. Asencios; M.V. Quijo; F.C.F Marcos et al., *Solar Energy*, **2019**, 194, 37-46
J.C. Lazo; A. E. Navarro; M.R. Sun-Kou, B. P. Llanos. *Rev. Soc. Quím. Perú*, **2008**, 74, 3-19.



Avanços em Fotossíntese Artificial com Catalisadores de Nióbio para Produção Sustentável de Metanol

Elson Oliveira^{1*}, Gladson Oliveira², Washington Luiz Esteves Magalhaes^{1,3}

¹Universidade Federal do Paraná (UFPR), Centro Politécnico Curitiba. Av. Coronel Francisco Heráclito dos Santos, 100 - Jardim das Américas. Caixa Postal: 19011 - CEP: 81530-000 Curitiba, PR (elson.oliveira@ufpr.br);

²Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Curitiba Ecoville. Av. Sete de Setembro, 3165 - Rebouças. CEP: 80230-901 Curitiba PR;

³Embrapa Florestas. Estrada da Ribeira, Km 111 - Bairro Guaraituba. Caixa Postal: 319 - CEP: 83411-000 - Colombo, PR.

Resumo/Abstract

RESUMO - Este estudo explora o uso de catalisadores de nióbio na fotossíntese artificial para a produção de metanol, destacando-se como uma alternativa renovável promissora frente aos desafios energéticos atuais. Abordamos a síntese de catalisadores, a eficácia na redução de CO₂ e a viabilidade da produção de metanol renovável. Resultados indicam um avanço significativo na eficiência da conversão de CO₂, com potencial aplicação em células a combustível, contribuindo na sustentabilidade ambiental. *Palavras-chave: Fotossíntese Artificial, Catalisadores de Nióbio, Metanol Renovável, Sustentabilidade Energética.*

ABSTRACT - This study explores the use of niobium catalysts in artificial photosynthesis for methanol production, emerging as a promising renewable alternative amidst current energy challenges. We discuss the synthesis of catalysts, their effectiveness in CO₂ reduction, and the feasibility of renewable methanol production. Results indicate a significant advancement in CO₂ conversion efficiency, with potential application in fuel cells, contributing to environmental sustainability.

Keywords: Artificial Photosynthesis, Niobium Catalysts, Renewable Methanol, Energy Sustainability.

Introdução

A transição energética do século XXI enfrenta desafios sem precedentes, exigindo soluções inovadoras que promovam a sustentabilidade energética e a redução do impacto ambiental (1,2). A fotossíntese artificial emerge como uma dessas soluções promissoras, converte dióxido de carbono (CO₂) e água em produtos complexos, utilizando luz solar (3,4). A produção de metanol renovável pela fotossíntese artificial representa um campo emergente, que oferece uma alternativa para geração de energia limpa com as células a combustível e a descarbonização da matriz energética (2,3). Este trabalho concentra-se no estado atual do desenvolvimento de fotocatalisadores a base de nióbio (FBNb), explorando suas propriedades para otimizar a fotoredução aquosa de CO₂ (FACO₂) em metanol destacando os desafios e perspectivas em escala industrial, significativo progresso em direção a energias sustentáveis.

Experimental

Uma busca sistemática foi realizada em motores de busca científicos, utilizando as palavras-chave relacionadas à fotossíntese artificial, catalisadores de nióbio e produção de metanol. Este estudo foca no desenvolvimento e caracterização de catalisadores de nióbio para FACO₂, visando produzir metanol (CH₃OH) (5,6,7,8).

Resultados e Discussão

O metanol valorizado por sua versatilidade como matéria-prima em inúmeros compostos químicos e diversas aplicações industriais (2). A tecnologia inovadora de fotossíntese artificial emerge como uma técnica promissora, convertendo CO₂ e água em metanol usando energia solar, por meio de fotocatalisadores avançados de última geração (5,6,7,8). Promovem eficientemente a transferência eletrônica necessária para a redução seletiva do CO₂.

Avanços e inovação em FBNb detalha o potencial na fotossíntese artificial. Estes materiais, ao serem ativados pela luz ultravioleta (UV), permitem a transferência rápida de elétrons, facilitando a conversão de CO₂ em metanol (2,3). O pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) é destacado por sua estabilidade, propriedades ácidas bifuncionais e eficácia como fotocatalisador, especialmente quando modificado para melhorar a fixação de CO₂ e a eficiência catalítica (5,6,7,8).

A perspectiva do desenvolvimento de FBNb na FACO₂ não segue um padrão único, destacando-se por uma diversidade metodológica tanto na síntese quanto nos ensaios. A otimização dos parâmetros experimentais e de síntese é crucial, necessitando de uma abordagem integrada para entender os fatores que influenciam a eficácia



catalítica. Métodos de síntese como *sol-gel*, hidrotérmico e precursores poliméricos (*Pechini*) são amplamente utilizados, com ajustes focados em melhorar as propriedades catalíticas e a interação com o CO₂.

Tabela 1. Condição de síntese FBNb aplicados em FACO₂.

Fotocatalisador	Síntese	Condições
Cu/Nb ₂ O ₅ (5)	método peroxo oxidante (OPM); método da pulverização catódica magnetron adição de Cu; 80 °C pós síntese por 24 h	100 mg de fotocatalisador em 100 mL de água com 15 °C em 6 h com lâmpada UV-C (Hg; 15W; 254 nm)
Ag/NaNbO ₃ (6)	método hidrotérmico; método da impregnação úmida; 400 °C pós síntese por 4h	100 mg de fotocatalisador em 190 mL de água com 50 °C por 17 h com lâmpada UV-A (Luz negra; 6W; 365 nm)
Nb-TiO ₂ (7)	método <i>Pechini</i> ; 500 °C pós síntese por 1h	350 mg de fotocatalisador em 700 mL de água com temp. amb. por 6 h com lâmpada UV-C (Hg; 150W; 367 nm)
NiO-InNbO ₄ (8)	método de reação em estado sólido; método de impregnação úmida incipiente; 500 °C pós síntese por 2 h	100 mg de fotocatalisador em 50 mL de água com 25 °C em 20 h por lâmpada UV-vis (Xe; 500W; 320 nm)

Técnicas de caracterização, tais como espectroscopia de reflectância difusa (DRS) e adsorção/dessorção de nitrogênio (N₂), são fundamentais para avaliar a eficiência dos fotocatalisadores, determinando propriedades como o *bandgap* (BG) e a área superficial (S_{BET}) pelos métodos de *Wood*, *Tauc* e *Brunauer, Emmett, Teller* (BET) respectivamente (5,6,7,8). A integração de diversas técnicas de caracterização permite uma análise mais profunda das propriedades dos fotocatalisadores, contribuindo para a otimização do processo de conversão de CO₂. A análise da acidez dos FBNb é destacada como um desafio significativo, sendo essencial para a eficácia da fotorredução de CO₂.

Tabela 2. Resultados da FACO₂ dos FBNb.

Fotocatalisador	BG (eV)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Produto principal	Produção (μmol / g h)
Cu/Nb ₂ O ₅ (5)	3,2	204	CH ₃ OH	104,2
Ag/NaNbO ₃ (6)	3,3	4,6	CH ₃ OH	5,0
Nb-TiO ₂ (7)	3,4	31,6	CH ₃ OH	1,0
NiO-InNbO ₄ (8)	2,6	-	CH ₃ OH	1,6



Observamos avanços significativos na atividade catalítica e na seleção de condições favoráveis à fotossíntese artificial, além da integração eficiente da fotoexcitação produzindo metanol renovável.

Há necessidade em desenvolver fotocatalisadores ativados por luz visível e a capacidade desses materiais de capturar CO₂. A pesquisa sugere a utilização desenvolvida dessa tecnologia em cerca de dez anos (9), abrangendo desde o aprimoramento do *design* de sistemas integrados até o aumento de sua eficiência e durabilidade.

Entre os desafios futuros, destaca-se a necessidade de melhorar a longevidade dos sistemas, integrar componentes para maximizar o desempenho, otimizar a produção de combustíveis e aproveitar de forma eficiente a luz solar. Essas inovações apontam para a contínua necessidade de pesquisa para avançar na transição energética sustentável por meio da fotossíntese artificial.

Conclusões

Este estudo destaca o papel transformador da fotossíntese artificial e do metanol renovável como soluções inovadoras para os desafios de energia renovável e a descarbonização global. A pesquisa e desenvolvimento em fotocatalisadores avançados, como os baseados em nióbio, com foco na otimização da conversão de CO₂ em metanol, com ênfase na melhoria da longevidade dos sistemas, têm se mostrado uma estratégia promissora para a produção de energia limpa e a mitigação das mudanças climáticas.

Agradecimentos

Agradeço à UFPR/PIPE, CAPES e a Embrapa Floresta.

Referências

1. Das S, Pérez-Ramírez J, Gong J, et al. *Chem Soc Rev.* **2020**;49(10):2937-3004.

2. Samanta S, Srivastava R. *Mater Adv.* **2020**;1(6):1506-1545.

3. da Silva GTST, Lopes OF, Dias EH, et al. *Quim Nova.* **2021**;44(8):963-981.

4. Lingampalli SR, Ayyub MM, Rao CNR. *ACS Omega.* **2017**;2(6):2740-2748.

5. Faria ALA, Centurion HA, Torres JA, et al. *J CO2 Util.* **2021**;53(June):101739. doi:10.1016/j.jcou.2021.101739

6. Fresno F, Galdón S, Barawi M, et al. *Catal Today.* **2021**;361(October 2019):85-93.

7. Nogueira M V., Lustosa GMMM, Kobayakawa Y, et al. *Adv Mater Sci Eng.* **2018**;8

8. Lee DS, Chen HJ, Chen YW. *J Phys Chem Solids.* **2012**;73(5):661-669.

9. Bushuyev, O. S.; De Luna, P.; Dinh, C. T.; Tao, L.; Saur, G.; van de Lagemaat, J.; Kelley, S. O.; Sargent, E. H.; *Joule*, **2018**, 2, 825.



Síntese de hidróxidos duplos lamelares Zn-Al-Fe e sua aplicação na desidrogenação oxidativa do propano com CO₂

Gabriel A. S. Nunes*, Fatima Zotin, Luz A. Palacio

Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua São Francisco Xavier, 524, Rio de Janeiro

*gabrielalberto.nunes@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO - O método da coprecipitação foi utilizado para sintetizar hidróxidos duplos lamelares (HDL) como precursores de óxidos mistos de Zn-Al-Fe. Os catalisadores tiveram seu desempenho avaliado na reação de desidrogenação oxidativa do propano assistida por CO₂ (CO₂-DHOP), na qual o catalisador com menor conteúdo de ferro obteve o melhor desempenho.

Palavras-chave: HDL, propano, propeno, desidrogenação oxidativa, CO₂

ABSTRACT - The co-precipitation method was used to synthesize layered double hydroxides (LDH) as precursors of Zn-Al-Fe mixed oxides. The catalysts had their performance evaluated in the CO₂-assisted oxidative dehydrogenation of propane reaction (CO₂-ODHP), in which the lowest iron content catalyst obtained the best performance.

Keywords: LDH, propane, propylene, oxidative dehydrogenation, CO₂

Introdução

O propeno é uma olefina cuja demanda crescente na indústria petroquímica não consegue ser satisfeita pelo processo de craqueamento a vapor e craqueamento catalítico fluidizado. Um caminho favorável é a DHOP usando CO₂ como oxidante (CO₂-DHOP). O CO₂ tem duas grandes vantagens: trata-se de um oxidante leve, portanto não conduz à oxidação total do propano e propeno, e é um gás de efeito estufa que pode ser utilizado a partir de emissões de fontes fixas (1).

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL), os quais têm estrutura de hidrotalcitas, possuem a fórmula geral $[M^{II}_x M^{III}_y (OH)_2] [A_{x/n} m H_2O]$ sendo $M^{II} = Zn^{2+}, Mg^{2+}$, etc, $M^{III} = Al^{3+}, Fe^{3+}$, etc e $A = CO_3^{2-}, Cl^-$, além de outros ânions (2). Os óxidos mistos derivados de precursores de HDL apresentam alta estabilidade térmica e área específica relativamente elevada. Essas propriedades são interessantes na área da catálise (3).

Nesse trabalho, óxidos mistos de Zn-Al-Fe oriundos de HDLs, foram sintetizados e avaliados como catalisadores na reação CO₂-DHOP.

Experimental

Preparação dos materiais

Os precursores HDL foram sintetizados utilizando o método da coprecipitação, com as razões molares $y = Fe/(Fe+Al) = [0,1; 0,5; 0,7; 0,9]$ e $x = (Al+Fe)/(Zn+Fe+Al) = 0,25$. Uma solução (0,03M) dos nitratos dos metais de Zn^{2+} , Al^{3+} e Fe^{3+} e outra 2M de NaOH, foram gotejadas a uma solução de Na₂CO₃ 0,02M sob agitação constante, com pH controlado em 10. O precipitado foi agitado por 3 h e envelhecido por 24 h. Após isso, foi filtrado, lavado e seco

a 60 °C por 3 h. Para se obter os catalisadores, os precursores foram calcinados a 20 °C/min, na temperatura de 500 °C, por 3 h. As amostras receberam o nome Zn_{1-x}Al_xFe_y, o sufixo “C” foi adicionado para indicar o material calcinado.

Caracterização

A difração de raios X (DRX) foi realizada a 0,02 °/passo e 0,3 s/passos, em um equipamento D8 Advance da Bruker. O DRX in situ do precursor em ar estático, ocorreu na faixa a 0,5 s/passos, 0,3 °/passos. A análise termogravimétrica (TG) foi realizada em um TA Instruments SDT 600, sob ar (50 mL/min), a 20 °C/min - 900 °C. A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada em um Perkin-Elmer Frontier, os precursores foram diluídos em KBr. O ICP-OES foi realizado em um Anton Paar. A área específica dos catalisadores foi determinada em um Micromeritics ASAP 2020.

Teste Catalítico

Os testes foram realizados em um reator de leito fixo de quartzo. As condições de reação foram 500 °C, WHSV de 2,3 g_{C₃H₈} g_{cat}⁻¹ h⁻¹ e massa de catalisador de 0,2 g. Alimentação de 2,5% CO₂; 2,5% propano e 95% de N₂.

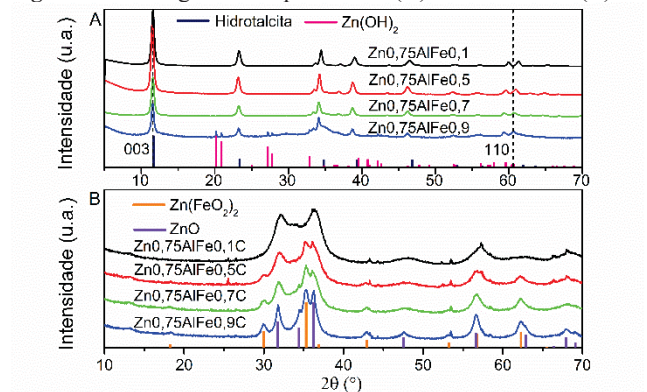
Resultados e Discussão

Os difratogramas dos precursores são mostrados na Figura 1-A. Os materiais apresentaram picos correspondentes ao do padrão da hidrotalcita (COD 9009272). A reflexão 110 se deslocou para ângulos menores com o aumento do teor de ferro, indicando a substituição parcial de Zn por Fe na estrutura da hidrotalcita. Há uma impureza no precursor Zn_{0,75}Al_{0,25}Fe_{0,9}, referente a ϵ -Zn(OH)₂ (PDF 01-089-138), cujos picos podem ser observados entre 20° e 30°. Os difratogramas do catalisadores (Figura 1-B) indicam que as



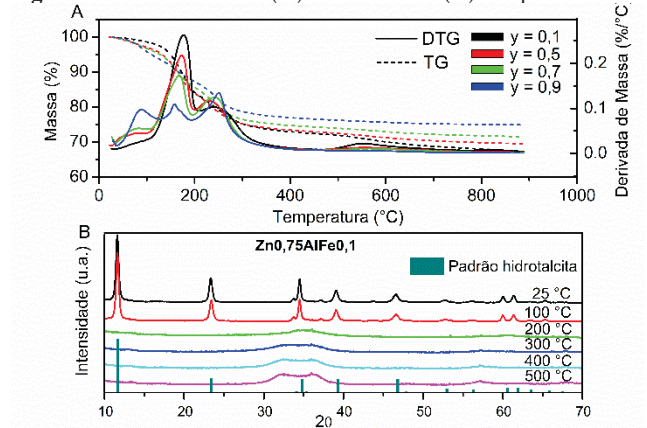
reflexões mais intensas são de ZnO (PDF 00-036-1451), mas quando o teor de Fe aumenta, a fase $\text{Zn}(\text{FeO}_2)_2$ (PDF 01-079-1500) torna-se bastante pronunciada.

Figura 1. Difratograma dos precursores(A) e catalisadores (B)



A Figura 2-A mostra os resultados de análise térmica dos precursores. Os materiais possuíam em comum dois estágios de perda de massa. O primeiro é relacionado à perda da água interlamelar, entre 100 °C e 200 °C. O segundo, de 200 °C a 450 °C, corresponde à eliminação do carbonato interlamelar e das hidroxilas das camadas. A partir de 500 °C a perda de massa se torna estável, assim essa temperatura foi escolhida para a calcinação dos precursores.

Figura 2. Curvas TG/DTG(A) e DRX in situ(B) dos precursores



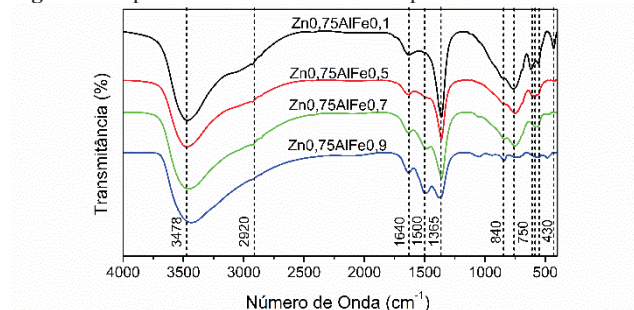
São mostrados na Figura 2-B os difratogramas de DRX in situ para um dos precursores ($\text{Zn}_{0,75}\text{AlFe}_{0,1}$). Observa-se que a estrutura da hidrotalcita permanece até 100 °C, a partir de 200 °C acontece uma amorfização e em temperaturas maiores que 400 °C a fase do ZnO começa a cristalizar.

O espectro do FTIR (Figura 3) dos precursores apresentou bandas referentes ao estiramento OH em 3478 cm^{-1} , à ligação de hidrogênio em 2916 cm^{-1} e em 1640 cm^{-1} , à deformação angular HOH. A banda em 1359 cm^{-1} é do estiramento assimétrico CO_3^{2-} ou NO_3^- , em 1500 cm^{-1} , da banda da interação (CO_3^{2-})-M ou (NO_3^-)-M e a última banda pertinente ao CO_3^{2-} está em 840 cm^{-1} . As bandas em 750 e



430 cm^{-1} são associadas ao Al. Entre 700 e 450 cm^{-1} as bandas correspondem às interações M-O, M-OH e O-M-O.

Figura 3. Espectro do infravermelho dos precursores



A análise de ICP-OES, não mostrada, indicou que o valor de Fe incorporado foi próximo do valor nominal. No entanto, a quantidade de Zn diminuiu com o aumento do teor de Fe nos precursores, o que pode indicar que o Fe não só substituiu o Al^{3+} , como também o Zn^{2+} , ficando com dois estados de oxidação no precursor (Fe^{2+} e Fe^{3+}).

O catalisador com razão molar $y = 0,1$ teve o melhor rendimento e seletividade a propeno (Tabela 2). No entanto, foi este catalisador que mostrou a menor área, indicando que outras características do catalisador estariam tendo uma maior influência no desempenho catalítico, provavelmente o tipo de espécie de Fe.

Tabela 2. CO_2 -DHOP a 500 °C e área específica.

Catalisador	XC_3H_8 (%)	SC_3H_6 (%)	RC_3H_6 (%)	Área (m^2g^{-1})
$\text{Zn}_{0,75}\text{AlFe}_{0,1}\text{C}$	5	92,5	4,6	42
$\text{Zn}_{0,75}\text{AlFe}_{0,5}\text{C}$	6,7	61,5	4,1	75
$\text{Zn}_{0,75}\text{AlFe}_{0,7}\text{C}$	5,8	65,3	3,8	77
$\text{Zn}_{0,75}\text{AlFe}_{0,9}\text{C}$	6,3	59,1	3,8	71

Conclusões

O método de coprecipitação foi efetivo na obtenção de precursores de Zn-Al-Fe tipo hidrotalcita até para razões Fe/Fe+Al = 0,7. Houve um aumento na seletividade e rendimento a propeno para valores baixos de Fe.

Agradecimentos

Ao PIBIC, pela bolsa de iniciação científica de GN. FAPERJ (E-26/211.827/2021) e CNPq (407698/2021-3) pelo fomento ao projeto.

Referências

- J. H. Carter; T. Bere; J. K. Pitchers; et al, *Green Chem.* **2021**, 23, 9747-9799.
- G. Mishra; B. Dash; S. Pandey, *Appl. Clay Sci.* **2018**, 153, 172-186.
- F. Cavani; F. Trifirò; A. Vaccari, *Catal. Today.* **1991**, 11, 173-301.



Ga-based Metal-Organic Framework (Ga-MOF): co-catalyst effect for the epoxidation of cis-cyclooctene

Gabriela Tuono Martins Xavier^{1*}, Gustavo Felix Bitencourt¹, Wagner Alves Carvalho¹, Dalmo Mandelli¹

¹ Universidade Federal do ABC – UFABC, Centro de Ciências Naturais e Humanas, Santo André / SP

*Correspondence: gabriela.xavier@ufabc.edu.br

Resumo/Abstract

RESUMO – A formação de epóxidos via oxidação catalítica de alquenos é de suma importância para a química fina, devido à formação de importantes blocos de construção, que podem ser aplicáveis em diversos processos industriais. Com isso, o design de processos sustentáveis e econômicos para esta reação requer o desenvolvimento de sistemas catalíticos eficientes. As redes metalorgânicas (MOFs) surge como materiais promissores para aplicação como catalisadores heterogêneos, devido suas propriedades intrínsecas e a à capacidade de síntese inteligente, permitindo o uso de diferentes metais e ligantes. Nesse trabalho, foi explorada a síntese de uma MOF de gálio e sua aplicação como catalisador na epoxidação do cis-cicloocteno. A Ga-MOF epoxidou o cicloocteno com rendimento de apenas 5% e após 4 h de reação. No entanto, a introdução do 1-metilimidazol como co-catalisador resultou em um aumento em 5x o rendimento, que atingiu 25% após 4 h. Por meio do teste de filtração a quente (Sheldon's test) foi possível confirmar a natureza heterogênea do catalisador, que se mostrou também estável após o ciclo de reuso, sem perda de sua eficiência catalítica.

Palavras-chave: redes metalorgânicas, cis-cicloocteno, epoxidação.

ABSTRACT - The formation of epoxides through the catalytic oxidation of alkenes is of paramount importance for fine chemistry, due to the generation of key building blocks applicable in various industrial processes. Thus, the design of sustainable and economical processes for this reaction requires the development of efficient catalytic systems. Metal-organic frameworks (MOFs) emerge as promising materials for application as heterogeneous catalysts due to their intrinsic properties and the capacity for intelligent synthesis, allowing for the use of different metals and ligands. In this study, the synthesis of a gallium MOF and its application as a catalyst in the epoxidation of cis-cyclooctene were explored. The Ga-MOF epoxidized cyclooctene with a yield of only 5% after 4 hours of reaction. However, the introduction of 1-methylimidazole as a co-catalyst resulted in a 5-fold increase in yield, reaching 25% after 4 hours. Through the hot filtration test (Sheldon's test), it was possible to confirm the heterogeneous nature of the catalyst, which also remained stable after the reuse cycle, without any loss of its catalytic efficiency.

Keywords: metal-organic framework, cis-cyclooctene, epoxidation.

Introduction

The catalytic oxidation of olefins is a significant route for the production of epoxides, which are employed as intermediates in the production of pharmaceuticals, fragrances, cosmetics, and polymeric resins (1). Mandelli et al. (2016) demonstrated that salts of non-transition metals, such as gallium nitrate, are promising homogenous catalysts for the epoxidation of cis-cyclooctene (2). However, developing more efficient and sustainable chemical processes for the oxidation of olefins remains a challenge in contemporary chemistry. This challenge can be overcome through the synthesis and application of versatile metal-organic frameworks (MOFs) catalysts. Due to their inherent properties coupled with their capacity to undergo synthesis employing a variety of metals, these materials have garnered significant interest (3,4). Therefore, this work focuses on synthesizing a new Ga-MOF and its application as a catalyst for the epoxidation of cis-cyclooctene.

Methodology

Ga-MOF synthesis and characterization.

The Ga-MOF was synthesized using $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ as the metal salt. The synthesis followed the methodology reported previously in the literature, with minor adjustments (5). The X-ray diffractogram was obtained using a Bruker D8 Focus XRD, employing $\text{CuK}\alpha$ radiation at 40 kV and 40 mA, with a scanning range from $2\theta = 5$ to 50° .

Cis-cyclooctene epoxidation.

The catalytic tests of the epoxidation of cis-cyclooctene were carried out in sealed cylindrical vessels under vigorous stirring at 80°C . In a typical experiment, 2 mmol of cis-cyclooctene, 4 mmol of nitromethane (internal standard), 4 mmol of H_2O_2 60%, 0.57 mmol of 1-methylimidazole (co-catalyst), and 40 mg of Ga-MOF were added to 2.0 mL of ethyl acetate (total volume 3.0 mL). The reaction mixture was analyzed by GC-FID at predetermined intervals.

Results and Discussion

The XRD diffractogram presented in Figure 1 shows that the synthesis of Ga-MOF was effective, presenting its characteristic diffraction peaks related to the MOF crystal planes. These peaks at 8.8° , 10.0° , 14.9° and 17.8° are in



accordance to the MIL-53(Al) MOF reported in the literature (6).

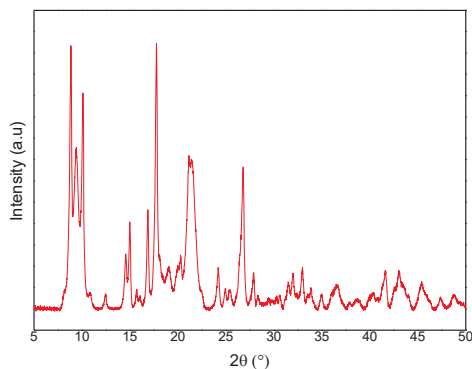


Figure 1 - XRD pattern for Ga-MOF

The catalytic performance of the Ga-MOF was assessed in the epoxidation of cis-cyclooctene using H_2O_2 . As shown in Figure 2, the reaction without a catalyst yielded approximately 1.5%. Conversely, the presence of Ga-MOF increased the yield to ca. 5.0%, the presence of 1-methylimidazole resulted in a yield of ca. 10%, while the addition of both Ga-MOF and the co-catalyst resulted in a yield of ca. 25% within 4 h. Furthermore, the peak of cyclooctene oxide formation in the Ga-MOF + co-catalyst system (blue line) was observed at 4 h into the reaction.

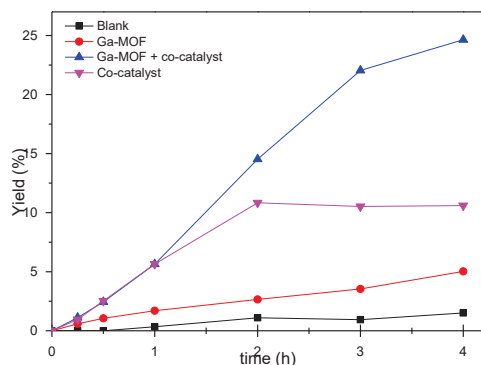


Figure 2 – Kinetic profile of cis-cyclooctene epoxidation in 4 h of reaction: without the presence of catalyst (black line), in the presence of Ga-MOF (red line), in the presence of 1-methylimidazole (pink line), and the presence of Ga-MOF and 1-methylimidazole (blue line).

These results confirm the catalytic role of Ga-MOF in the epoxidation reaction, showcasing a synergistic effect when combined with the co-catalyst 1-methylimidazole.

The Ga-MOF was tested in a reusability cycle, demonstrating that the catalyst maintains its catalytic capacity after the reuse process, as there was no significant loss in the activity of the reaction. Additionally, the heterogeneous nature of the catalytic species was confirmed



by the hot filtration test (Sheldon's test) (7), conducted after 2 h of reaction.

Conclusion

In this study, a crystalline Ga-MOF was successfully synthesized and evaluated for its catalytic performance in olefin epoxidation. The obtained material demonstrated an enhanced epoxy yield compared to the blank reaction. Furthermore, the presence of a co-catalyst accelerated the reaction, illustrating a synergistic effect with Ga-MOF. These results demonstrate the suitability of the system for olefin epoxidation.

Acknowledges

The authors thank CAPES, CNPq (Process 168285/2023-1), and FAPESP (Processes 2023/13334-6, 2023/01634-5, and 2018/01258-5) for the financial support.

References

1. Xuebao/Journal Fuel Chem. Technol.. **2023**, *51*, 1453–1461.
2. D. Mandelli, Y.N. Kozlov, C.A.R. da Silva, W.A. Carvalho, P.P. Pescarmona, D. de A. Cella, P.T. de Paiva, G.B. Shul'pin, J. Mol. Catal. A Chem. **2016**, *422*, 216–220.
3. M. Ding, X. Cai, H.L. Jiang, Chem. Sci. **2019**, *10*, 10209–10230.
4. L.M. Aguirre-Díaz, D. Reinares-Fisac, M. Iglesias, E. Gutiérrez-Puebla, F. Gándara, N. Snejko, M.Á. Monge, Coord. Chem. Rev. **2017**, *335*, 1–27.
5. J. Liu, Z. Ran, Q. Cao, S. Ji, Chinese J. Catal. **2021**, *42*, 2254–2264.
6. J.L. de Miranda, T.P. de Abreu, J.M.B. Neto, D. de Pontes Souza, I. Coelho, F. Stavale, S. de S.A. Oliveira, L.C. de Moura, Sustain. Mater. Technol. **2023**, *37*, e00689.
7. H.E.B. Lempers, R.A. Sheldon, J. Catal. **1998**, *175*, 62–69.



Isomerização de limoneno para produtos de alto valor agregado sobre carbonos sulfonados otimizados

Gabrielle Mathias Reis^a, Renan S. Nunes ^a, Gabriela T. M. Xavier ^a, Marina V. Kirillova^b, Alexander M. Kirillov^b, Dalmo Mandeli^a, Wagner A. Carvalho ^{a,*}

¹ Center for Natural and Human Sciences, Federal University of ABC (UFABC), Santo André, Brazil

² Center for Structural Chemistry, Institute of Molecular Sciences, Department of Chemical Engineering, Instituto Superior Técnico, University of Lisbon, Lisbon, Portugal

*E-mail: gabriellemathiasr@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO - O Brasil se destaca na produção global de óleo essencial de laranja, o qual o limoneno é o produto majoritário. Este estudo aprimora a isomerização do limoneno utilizando carbonos sulfonados modificados como catalisadores. Com conversões de limoneno acima de 90% e expressivos rendimentos de α -terpineno, γ -terpineno e terpinoleno a 150 °C em 2 horas, sem solventes, os carbonos sulfonados revelam potencial para transformar de maneira sustentável o limoneno em compostos valiosos, impulsionando práticas químicas mais ecológicas

Palavras-chave: Limoneno, isomerização, carbonos sulfonados

ABSTRACT - Brazil stands out as a major global producer of orange essential oil, which limonene is the major product. This study optimizes the isomerization of limonene using modified sulfonated carbons as catalysts. Achieving limonene conversions above 90% and significant yields of α -terpinene, γ -terpinene, and terpinolene at 150 °C in 2 hours, without solvents, sulfonated carbons demonstrate potential for a sustainable transformation of limonene into valuable compounds, promoting more eco-friendly chemical practices.

Keywords: Limonene, isomerization, sulfonated carbons

Introdução

A produção de substâncias químicas valiosas a partir de recursos renováveis de carbono, como limoneno em cascas de laranja, é essencial para uma economia sustentável e preservação ambiental, pois o limoneno acessível pode ser isomerizado para criar produtos versáteis usados em alimentos, cosméticos e produtos farmacêuticos.^{1,2}

O uso de catalisadores homogêneos na transformação do limoneno apresenta desafios na separação do meio de reação e tem impactos ambientais, portanto, há uma atenção crescente aos catalisadores heterogêneos derivados de carbono obtidos de resíduos agrícolas ou industriais, que contribuem para a economia circular e fornecem flexibilidade na criação de estruturas porosas com grupos funcionais ativos.³

Este estudo busca sintetizar e otimizar carbonos sulfonados por meio de carbonização e sulfonação in situ, com o objetivo de usar esses carvões para a isomerização do limoneno e avaliar a geração de produtos de alto valor para o setor químico.

Experimental

Preparação do carvão sulfonado

Carvões sulfonados foram gerados por carbonização hidrotérmica com ácido sulfúrico concentrado em um reator revestido com Teflon, variando a quantidade de ácido conforme a massa designada (Tabela 1). O sistema hermeticamente fechado foi imerso em banho de óleo por 6 horas. Para concluir a preparação do catalisador, o reator foi gradualmente resfriado, e o carvão foi lavado com água destilada até pH 4 para remover resíduos ácidos. Os carvões foram então lavados com acetona em um Soxhlet para eliminar substâncias orgânicas não carbonizadas. Os sólidos resultantes foram secos a 60 °C por 12 horas e submetidos à maceração.

Design de Experimentos

Os carvões sulfonados foram otimizados por meio de um Projeto de Experimentos (DoE) no Design Expert versão 13, usando um projeto composto central de 11 ensaios que investigou a temperatura e a quantidade de ácido sulfúrico em relação à proporção mássica glicose: ácido sulfúrico e, Assim, um planejamento fatorial completo de 2² com um



ponto central (PF-PC) foi guiado pela tabela de interpolação (Tabela 1), a fim de otimizar a preparação de carbonatos sulfonados bônus.

Tabela 1. Valores de interpolação reais para codificados

Interpolação Doe		Variável	
		Quantidade H ₂ SO ₄	de Temperatura (°C)
Nível	-1,41	0,5	80
	-1	0,96	97,57
	0	1,75	140
	1	2,63	182,43
	1,41	3	200

Testes Catalíticos

Reações de isomerização de limoneno foram realizadas em frascos com sistema de refluxo e agitação magnética. Amostras foram retiradas em intervalos específicos. Catalisadores foram secos antes dos testes para garantir precisão.

Resultados e Discussão

O método de carbonização e sulfonação in-situ destaca-se na síntese eficiente de carvões sulfonados, com características ácidas de Brønsted. O planejamento estratégico, guiado pelo Doe, permitiu avaliação detalhada das variáveis na elaboração do catalisador, resultando em notável atividade na isomerização do limoneno, com mais de 90% de conversão em 2 horas. A análise com Doe ressaltou a influência das propriedades texturais na eficiência da isomerização do limoneno, revelando correlações estruturais. A otimização de quantidade e temperatura de H₂SO₄ aprimorou a eficácia catalítica, indicando potencial para redução de energia e reagentes, promovendo produção mais econômica, enfatizando o compromisso com práticas sustentáveis.

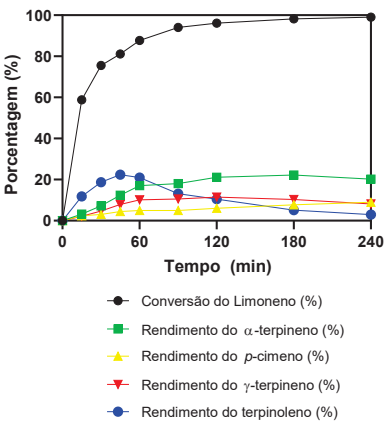
Conclusões

O processo de carbonização e sulfonação in-situ destaca-se na síntese eficiente de carvões sulfonados, guiado por um planejamento estratégico Doe. Os catalisadores resultantes mostraram alta atividade na isomerização do limoneno, com mais de 90% de conversão em 2 horas. A otimização indica potencial para redução de energia e reagentes, promovendo uma produção mais econômica, com condições suaves cruciais para obter carvões sulfonados, enfatizando o



compromisso com práticas sustentáveis na produção de materiais para a indústria química.

Figura 1. Os resultados catalíticos da isomerização do limoneno para o carvão sulfonado otimizado pelo método Doe foram avaliados através de reações realizadas em um balão de fundo redondo de dois bocais aquecido em banho de óleo e equipado com um condensador de refluxo. A montagem experimental envolveu a utilização de 30 mmol de limoneno, uma carga de catalisador de 15% em peso, e uma temperatura de reação de 150°C.



Agradecimentos

Esta pesquisa foi apoiada pelo Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - PRH-ANP, com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de P&D da Resolução ANP 50/2015. Esta pesquisa não recebeu financiamento externo. Este estudo foi financiado em parte pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq - Brasil) (número do auxílio 303658/2020-7), pelo CAPES Print (número do auxílio 8887.716150/2022-00) e pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (número do auxílio 2021/06471-1 e 2023/17516-1).

Referências

1 M. Retajczyk, A. Wróblewska, Z. C. Koren, B. Michalkiewicz, A. Szymańska and P. Miadlicki, *Catalysts*, 2020, **10**, 1–17.

2 J. H. Advani, A. S. Singh, N. ul H. Khan, H. C. Bajaj and A. V. Biradar, *Appl Catal B Environ*, 2020, **268**, 118456.

3 V. V. Costa, K. A. Da Silva Rocha, I. V. Kozhevnikov, E. F. Kozhevnikova and E. V. Gusevskaya, *Catal Sci Technol*, 2013, **3**, 244–250.



Caracterização de perovskitas exsolvidas através de Difração de Raios-X e refinamento Rietveld

João Luis Biondo Neto¹ Cristiane Barbieri Rodella¹

¹Laboratório Nacional de Luz Sincrotron-LNLS/CNPEM

joao.neto@lnls.br

Resumo/Abstract

Exsolução é um processo termoquímico, no qual, um óxido metálico, quando submetido à temperatura e pressão, passa a apresentar nanopartículas segregadas em sua superfície. Esse tipo de deposição de nanopartículas tem sido amplamente estudado na área de catálise, pois confere maior atividade catalítica e estabilidade à matriz metálica. Perovskitas do tipo ABO_3 são os óxidos metálicos mais utilizados como matrizes para exsolução, pois permitem uma variedade de dopantes e boa difusão de íons que resultam nas nanopartículas segregadas na matriz da perovskita. Neste trabalho, foi caracterizado o processo de exsolução no material $LaCr_{0.8}Ru_{0.2}O_3$, utilizado em ânodos de Células de Combustível de Óxidos Sólidos (SOFCs), por meio da técnica Difração de Raios-X (DRX) na linha Paineira do Sirius. Após uma análise qualitativa, os dados foram submetidos a Refinamento Rietveld, dessa forma foi possível determinar a fração de Ru exsolvido na superfície da perovskita, além de determinar outras características do material sintetizado como tamanho médio de cristalito, strain da rede cristalina e parâmetros de rede da cela unitária.

Palavras-chave: Exsolução, perovskitas, difração de raios-x, refinamento Rietveld.

Introdução

No processo termoquímico de exsolução, uma matriz de óxido metálico, quando submetido à atmosfera redutora, passa a ter nanopartículas metálicas em sua superfície, as quais provêm da própria estrutura do óxido. A forte interação entre nanopartículas segregadas e a matriz do óxido suporte é o que confere grande atividade catalítica para este tipo de estrutura (1-3).

Perovskitas são óxidos metálicos do tipo ABO_3 e são a principal escolha para matrizes de partículas exsolvidas. Esses óxidos têm estrutura flexível, o que permite variedade de dopantes e a forte interação entre partículas segregadas e matriz perovskita é um forte atrativo para esses materiais. Além disso, sob atmosfera redutora, ocorre formação de vacâncias de oxigênio, que são um dos mecanismos responsáveis pela difusão dos íons e posterior formação das nanopartículas segregadas na superfície da perovskita (1-3).

Neste trabalho, foi caracterizado o processo de exsolução do material $LaCr_{0.8}Ru_{0.2}O_3$, empregado em ânodos de Células de Combustível de Óxidos Sólidos (SOFCs) tendo sido analisadas duas amostras, uma calcinada e outra exsolvida.

Experimental

Síntese das amostras.

O material foi sintetizado através do método de Pechini (4), tendo como precursores de cátions $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99.9% Sigma Aldrich), $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (99.9%, Sigma Aldrich), e $RuCl_3 \cdot nH_2O$ (99.9%, Sigma Aldrich). Para obter solubilização e homogeneização a solução precursora foi misturada em água por 2 horas e posteriormente aquecida a

180 °C para remoção de água em excesso e indução de polimerização.

A resina resultante foi moída em um pó fino e calcinada a 1000 °C por 1 hora para cristalização do material. A amostra exsolvida foi submetida a tratamento termoquímico em atmosfera redutora de H_2 a 900 °C por 4 horas.

Difração de Raios-X

Para os experimentos de DRX as amostras foram preparadas em capilares de kapton de 1.0mm de diâmetro e diluídas com carbono na proporção 1:1. As medições foram feitas na linha Paineira do Sirius, com o detector MAC, de alta resolução, no intervalo angular de 5° a 35° em 2θ, com passo de 0.008° e tempo de contagem de 0.3 segundos por ponto.

Para refinamento Rietveld, foi utilizado o software gratuito e open-source GSAS-II (5).

Resultados e Discussão

A Figura 1 exibe o resultado dos experimentos de DRX. Fica claro o deslocamento dos picos para baixo ângulo, indicando que houve inserção do rutênio na estrutura perovskita. Além disso, a diferença de largura dos picos (FWHM) já indica diferenças entre as duas amostras: no tamanho médio de cristalito e strain, entendido como a deformação da rede cristalina devido às distorções provocadas pela dopagem.

A Tabela 1 mostra o resultado do refinamento Rietveld. A partir da determinação da fração molar das duas amostras, conclui-se que 7% do rutênio foi exsolvido da estrutura perovskita. Além disso, é possível observar os efeitos da exsolução: diminuição no volume da cela unitária causada



pela diminuição dos parâmetros de rede da amostra exsolvida e o relaxamento da estrutura cristalina. Além disso, nenhuma outra fase foi detectada através das medidas de difração.

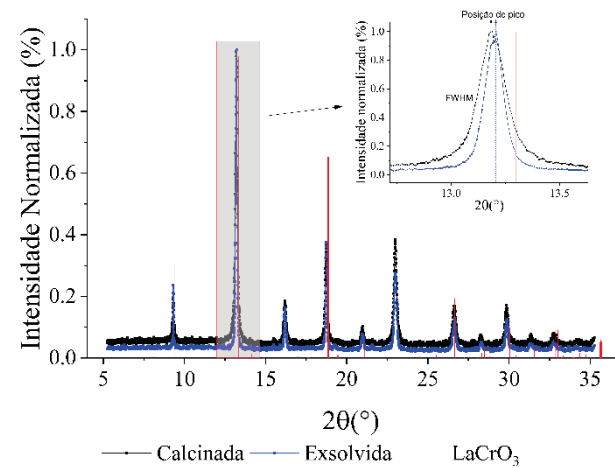


Figura 1. Padrão de difração das amostras calcinada e exsolvida. As linhas vermelhas correspondem a posição dos picos de LaCrO₃.

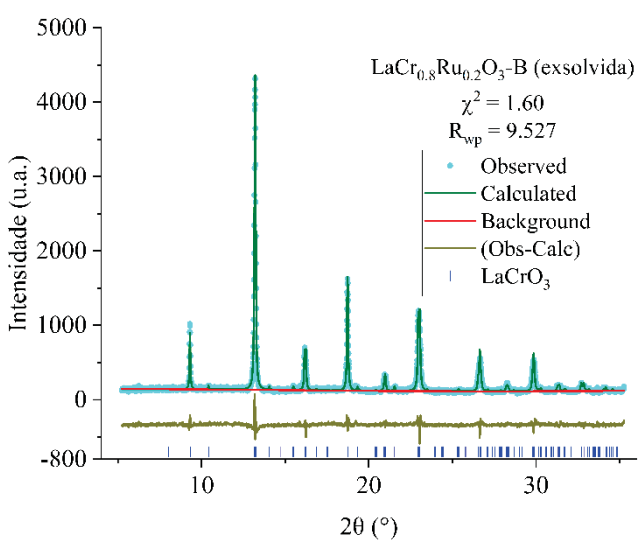


Figura 2. Refinamento Rietveld da amostra exsolvida.

Tabela 1. Resultado do refinamento Rietveld para as amostras calcinada e exsolvida.

	Calcinada	Exsolvida
Composição	LaCr _{0.85} Ru _{0.15} O ₃	LaCr _{0.92} Ru _{0.08} O ₃



Tamanho médio de cristalito (nm)	54 (2)	83 (1)
Microstrain ϵ (10^{-6})	6600 (400)	2830 (70)
a (Å)	5.5307 (7)	5.5296 (3)
b (Å)	5.4956 (6)	5.4946 (3)
c (Å)	7.802 (1)	7.7889 (4)
Volume (Å ³)	237.14 (1)	236.65 (1)

Conclusões

Através de experimentos de difração de raios-x na linha Paineira, e refinamento Rietveld dos dados de difração, foi possível a caracterização do processo de exsolução em perovskitas de cromita de lantânio dopadas com rutênio.

Após o tratamento termoquímico de exsolução, a poerovskita apresentou maior tamanho médio de cristalito, menor tensão na rede cristalina e diminuição dos parâmetros de rede da cela unitária, como consequência da saída do rutênio da estrutura cristalina.

O trabalho forneceu resultados quantitativos da fração molar das amostras, volume e parâmetros de rede da cela unitária e *strain* das amostras calcinada e exsolvida. A inserção de rutênio na estrutura perovskita da amostra calcinada foi de 15% enquanto a fração exsolvida foi 7%.

Agradecimentos

Agradeço ao CNPq pela bolsa PBIC. Agradeço também ao LNLS-CNPEM e ao Grupo Paineira por todo suporte e oportunidade para o desenvolvimento desse trabalho.

Referências

1. K. Kousi; C. Tang; I. S. Metcalfe; D. Neagu, Small, **2021**, 17(21), 2006479, 1-27.
2. O. Kwon; S. Joo; S. Choi; S. Sengodan; G. Kim, J. Phys. Energy, **2020**, 2(3), 032001, 1-18
3. Q. A. Islam; S. Paydar; N. Akbar; B. Zhu; Y. Wu, J. Power Sources, **2021**, 492, 229626, 1-14.
4. M. P Pechini, U.S. Patent 3 330 697, **1967**.
5. B. H. Toby; R.B. Von Dreele, J. Appl. Cryst. **2013**, 46, 544-549.



Exploring Hierarchical Structure in MCM-22 from Desilication: Insights from 3D Coherent X-ray Imaging

Luiza M. Manente^{1,2}, Mariana V. Rodrigues¹, Amélie Rochet^{1,2} and Florian Meneau^{1,2} *

¹Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS), Brazilian Center for Research in Energy and Materials (CNPEM), Campinas, SP, Brazil.; ²Institute of Chemistry, University of Campinas (UNICAMP), Campinas, Brazil

*florian.meneau@lnls.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Com o uso de determinados catalisadores, o etanol pode ser criado por gaseificação a partir de fontes renováveis, como biomassa ou combustíveis fósseis. Os cristais de zeólita podem ser empregados nesse procedimento devido à sua composição química e estrutura porosa, o que lhes permite remover poluentes de áreas poluídas. Eles são comumente empregados como sorventes, reatores de membrana, trocadores de íons e membranas de separação molecular. As zeólitas também são catalisadores importantes na química verde, especialmente quando se trata de reduzir os óxidos de nitrogênio (NOx) no escapamento de veículos e no refino de petróleo bruto. No entanto, a eficácia dos cristais é afetada pela dispersão desigual em seu interior. Para maximizar seu uso como catalisadores e criar catalisadores com melhor desempenho, é essencial a visualização in situ, com resolução de tempo, das áreas ativas nos cristais de zeólita durante a desidratação do bioetanol e o esclarecimento das variáveis dentro dos cristais de zeólita. As restrições de difusão e os efeitos de confinamento podem ser contornados por uma zeólita hierárquica produzida por meio de desaluminação e/ou dessilicação parcial, resultando em mesoporos intracristalinos. Na linha de luz de espalhamento coerente de raios X a Cateretê, no SIRIUS, a instalação síncrotron de quarta geração, foram realizadas as primeiras medições de CDI de estruturas de zeólitas dessilicadas com redes mesoporosas.

Palavras-chave: zeólitas, imagem por difração de raios-X coerente, desidratação do etanol, CDI

ABSTRACT - Using certain catalysts, ethanol may be created by gasification from renewable sources such as biomass or fossil fuels. Zeolite crystals can be employed in this procedure because of their chemical composition and porous structure, which allow them to remove pollutants from polluted areas. They are commonly employed as sorbents, membrane reactors, ion exchangers, and molecular separation membranes. Zeolites are important catalysts in green chemistry as well, especially when it comes to reducing nitrogen oxides (NOx) in vehicle exhaust and refining crude oil. Nonetheless, the efficacy of crystals is impacted by the uneven dispersion inside them. Time-resolved in situ visualisation of active areas in zeolite crystals during bioethanol dehydration and clarification of variables inside zeolite crystals are essential to maximise their usage as catalysts and create catalysts with higher performance. Diffusion constraints and confinement effects can be circumvented by a hierarchical zeolite produced via partial dealumination and/or desilication, resulting in intracrystalline mesopores. At the coherent X-ray scattering beamline, the Cateretê beamline, at Sirius, the fourth-generation synchrotron facility, the first CDI measurements of desilicated zeolites structures with mesoporous networks were carried out.

Keywords: zeolites, coherent X-ray diffraction imaging, ethanol dehydration, CDI

Introdução

Zeolites are crystalline materials with cavities that take the shape of channels or cages due to the connection of Si and Al tetrahedra. These qualities, which include high selectivity and high specific areas, molecular sieve properties, and high acidity, are what give them such enormous promise for use in catalytic processes. (1) The zeolites include small micropores, and the quantity of cations, defects, and residues within the pores influences the diffusion rates of molecules within them. Molecules easily

adsorb in these irregular gaps, resulting in an uneven distribution on the zeolite surface that influences intracrystalline diffusion rates and catalytic efficiency. (2)

Time-resolved in situ 3D imaging of the zeolite crystals throughout the chemical process is essential to optimise the usage of zeolites as catalysts and to create and synthesise compounds with superior performances. (3) In our initial work, we imaged a single zeolite crystal in three dimensions using coherent X-ray scattering at the Cateretê beamline in



Sirius, both with and without structural changes and before and after the ethanol dehydration occurs. We could get 3D pictures that correspond to the previously acquired microscope pictures. Phase retrieval methods are used in coherent X-ray diffraction imaging (CDI) to rebuild and acquire real space pictures from coherent diffraction patterns.

Experimental

Modifications on zeolites

The method followed to provide a change in the Si/Al ratio was in the literature, by Possato et al (4). It consisted of partial desilication of a synthesised MCM-22 aiming to create mesoporous at the material since the original zeolite only has microporous. Two different OH-/Si ratios were provided: 0.7 and 1.2. At a temperature of 40 °C, alkaline treatments with a 0.2 mol/L NaOH solution were carried out in the MCM-22. To do this, 1 g of the zeolite was added to a flask and rapidly agitated for 1 hour in a predetermined amount of NaOH solution that was adjusted to yield an OH-/Si ratio of 0.7 and 1.2, respectively. The resultant suspension was centrifuged, cooled in water, and then given three washes with distilled water. After that, the material was left to dry in an oven at a temperature of 50 °C for about twelve hours, until it was completely dry. The dried material was calcined for two hours at 500 °C (heating rate: 5 °C/min)

CDI measurements

At the SIRIUS synchrotron facility (Campinas, Brazil), the measurement was performed at the Cateretê beamline, which offers a plane-wave illumination with a coherent X-ray beam of around 30 x 30 μ^2 at 9 keV. The sample was arranged so that the vertical direction is where its largest dimension lies. Using a far-field in-vacuum Pimega540D detector with 3072 x 3072 pixels and a pixel size of 55 μm , the 2D coherent scattering pattern was captured. The sample was placed 20 metres away from the detector.

Resultados e Discussão

Figure 1 shows the scanning electron microscopy (SEM) image of the zeolite samples, (a) being without any treatment and (b) with an alkaline treatment. The crystal exhibited a circle-type shape and a dispersed size around 7 μm and 10 μm . SEM was the first type of characterisation used on this study.

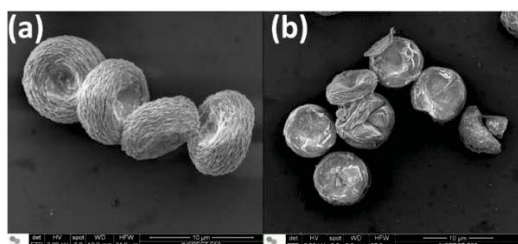


Figure 1. Scanning electron microscopy images of the zeolite crystals, showing (a) without any chemical treatment, (b) desilicated with 1.2 OH-/Si ratio.

The morphology and the mesopores of both samples were obtained through reconstructions, using PyNX algorithms. Their pore network were acquired with Avizo software. Results with the 3D data are shown in Figure 2:

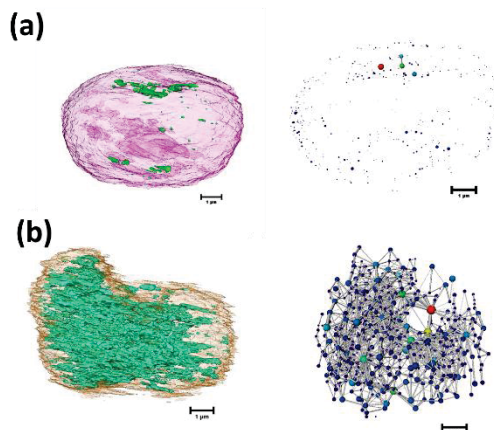


Figure 2. Sample segmentation after reconstruction and its pore network (a) without any chemical treatment, (b) desilicated with 1.2 OH-/Si ratio.

Conclusões

The CDI measurements with different zeolites due to the alkaline modification enabled to obtain the sample morphology as well as the channels and pores created. This study can help to understand better the adsorption and desorption mechanisms when doing *in situ* experiments.

Agradecimentos

I acknowledge the support from the Brazilian Ministry of Science and Technology and the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo FAPESP (grant numbers: 2022/13800-4, 2022/13024-4, 2021/06876-1, 2017/23050-4)

Referências

1. B. M. Weckhuysen; J. Yu, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 7022-7024.
2. W. Cha et al. *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 729-734.
3. J. Kang et al. *Nat. Comm.* **2020**, *11*, 5901-5909.
4. L.G. Possato et al. *J. Catal.*, **2013**, *300*, 102-112.



Uso de catalisadores bifuncionais à base de níquel e óxido de cálcio na reforma a vapor de etanol com captura de CO₂

Maria Rita Costa Tomaz¹, Gabriel Santos Viana¹, Carla Eponina Hori^{1,*}

¹Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – Minas Gerais, cehori@ufu.br.

Resumo/Abstract

RESUMO - Este trabalho estudou o desempenho de dois catalisadores à base Ni e CaO, sendo um dopado CeO₂, no processo de reforma a vapor de etanol com captura de CO₂. Os catalisadores foram preparados via método de citrato com uma carga de 20% em massa de NiO. Os materiais foram caracterizados via difração de raios X (DRX) e análise termogravimétrica (ATG). A análise DRX permitiu identificar as fases de CaO, Ca(OH)₂ e Ni⁰ em ambos os catalisadores, com a detecção adicional de picos de CeO₂ no catalisador NiCaCe. Via ATG, constatou-se que o catalisador NiCaCe exibiu uma estabilidade superior ao longo dos 20 ciclos de carbonatação e regeneração, apresentando uma redução menor na capacidade de captura de CO₂ (24%) em comparação com o catalisador sem cério (31%). Durante os testes catalíticos, os catalisadores alcançaram uma conversão de etanol superior a 99%, com frações molares médias de H₂ de 94,5% (NiCa) e 91,9% (NiCaCe) no período de pre-breakthrough (I). O período I diminuiu ao longo dos ciclos, sendo mais pronunciada com o catalisador NiCaCe. Portanto, os resultados indicam que ambos os catalisadores sintetizados foram capazes de produzir H₂ de alta pureza. A adição de Ce não demonstrou benefícios no processo de reforma de etanol, conforme evidenciado pela redução do período I em comparação com NiCa.

Palavras-chave: hidrogênio, reforma a vapor, captura de CO₂.

ABSTRACT - This work evaluated the performance of two bifunctional Ni and CaO-based catalysts, one doped CeO₂, in the sorption enhanced steam reforming of ethanol (SESR). The catalysts were prepared via the citrate method with a loading of 20 wt% of NiO. The materials were characterized via X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetric analysis (TGA). XRD analysis allowed the identification of CaO, Ca(OH)₂ and Ni⁰ phases in both catalysts, with the additional detection of CeO₂ peaks in the NiCaCe catalyst. TGA analysis revealed that the NiCaCe catalyst exhibited superior stability over 20 cycles of carbonation and regeneration, showing a smaller reduction in CO₂ capture capacity (24%) compared to the NiCa catalyst (31%). During the catalytic tests, the ethanol conversion was greater than 99%, with average H₂ molar fractions of 94.5% (NiCa) and 91.9% (NiCaCe) in the pre-breakthrough period (I). Period I decreased throughout the cycles, being more pronounced with the NiCaCe catalyst. Therefore, the results indicate that both synthesized catalysts were capable of producing high purity H₂. The addition of Ce did not demonstrate benefits in the SESRE, as evidenced by the reduction of period I compared to the NiCa catalyst.

Keywords: hydrogen, steam reforming, CO₂ capture.

Introdução

A transição energética emerge como uma resposta fundamental à crescente demanda por energia, o que implica na mudança da matriz energética para fontes de energia limpa e renovável (1). Nesse cenário, o H₂ surge como um vetor energético de grande importância. A reforma a vapor com captura de CO₂ é uma abordagem promissora para a produção de H₂ com alta eficiência e baixa emissão de carbono. A SESR combina a reforma a vapor convencional ($C_2H_5OH + H_2O \rightarrow 2 CO + 4 H_2$) com a reação de *water gas shift* (WGS) ($CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$) e adsorção de subprodutos usando um material adsorvente, como o CaO ($CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3$). Esse processo permite a remoção seletiva de produtos de reação, aumentando o rendimento do H₂ e reduzindo as emissões de CO₂ associadas (2,3). Deste modo, este trabalho teve como objetivo empregar dois diferentes catalisadores no processo SESRE visando produzir H₂ de alta pureza.

Experimental

Os catalisadores foram preparados via método citrato, utilizando quantidades pré-determinadas de ácido cítrico e CaCO₃ a fim de se obter o citrato de cálcio. Sais precursores foram adicionados à mistura a fim de se obter dois diferentes catalisadores (NiCa e NiCaCe). A razão molar Al:Ca foi de 6:9 para todas as amostras. A razão molar de Ni/Ca foi de 0,34 (NiCa) e 0,23 (NiCaCe), e a razão molar de Ce/Ca foi de 0,05. Em termos de composição, o catalisador NiCa foi preparado para ter, em massa, 20% de NiO, 68% de CaO e 12% de óxido misto. Já o catalisador NiCaCe, 20% de NiO, 10% de CeO₂, 59.5% de CaO e 10.5% óxido misto. O material foi seco em estufa a 100°C e calcinado a 900 °C (1 °C/min, 2h, atmosfera de ar sintético).

As análises de DRX foram conduzidas em um equipamento Shimadzu XRD-600. Os dados foram coletados usando o intervalo de varredura (2θ) de 10 a 80°.



passos de 0,02 e velocidade de varredura de 2°/min. Via ATG foram realizados 20 ciclos de carbonatação (600°C) e descarbonatação (800°C) em uma atmosfera 15% CO₂/He.

As condições dos testes catalíticos foram: 0,033 mL/min da solução água/etanol, razão molar vapor/carbono=3, 500 °C, 100 mL/min (Ar), 0,8 g de catalisador, 112 min. O material foi regenerado a 800 °C (1h), a fim de decompor o CaCO₃. A quantificação dos produtos foi feita por Cromatógrafo Gasoso GC-2014 (Shimadzu) a cada 7 min. As etapas de reação e regeneração foram repetidas 10 vezes em um processo cíclico a fim de se monitorar a performance dos catalisadores.

Resultados e Discussão

Na Figura 1 (a) são mostrados os resultados de DRX. Para ambos catalisadores foram identificadas fases de Ca(OH)₂ e Ni⁰. No catalisador NiCa, foi identificada a fase de CaO, e no NiCaCe, a fase de CeO₂. A presença de Ca(OH)₂ em ambos os catalisadores se relaciona à pronunciada propriedade higroscópica do CaO. Além disso, os picos mais intensos do Ca(OH)₂ no catalisador NiCaCe podem ser explicados pela presença de CeO₂, o que pode contribuir para uma maior hidratação do material. Os resultados de ATG, Figura 1 (b), mostraram uma perda da capacidade de captura de CO₂ de 31% para o catalisador NiCa e de 24% para o catalisador NiCaCe, indicando que o cério contribuiu para aumentar a estabilidade do material.

A Figura 2 apresenta a fração molar dos produtos (base seca) obtidos da reação com etanol puro, para o 1° e 10° ciclo. As linhas tracejadas correspondem as frações molares obtidas no equilíbrio termodinâmico (razão molar Vapor:Etanol:CaO = 6:1:2) calculado pelo método de minimização da energia livre de Gibbs usando o software NASA's *Chemical Equilibrium Program* (CEA). CO e CH₄ (não demonstrados no gráfico) foram identificados como produtos, mas com concentrações iniciais muito baixas e as máximas abaixo de 11%. No 1° ciclo, a fração molar média de H₂ foi de 94,5% no período de pre-breakthrough (I) (quando o CO₂ é capturado e a concentração de H₂ é máxima), diminuindo para 75,4% no período post-breakthrough (III) (quando o sorvente está totalmente saturado e a captura de CO₂ cessa). No 10° ciclo, esses valores foram de 90,9 e 68%,

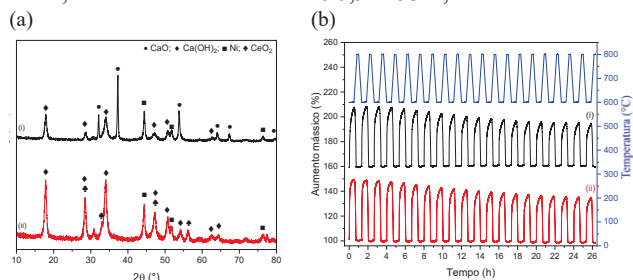


Figura 1. Caracterizações catalisadores (i – NiCa, ii – NiCaCe) via (a) DRX e (b) ATG.



respectivamente. Durante os ciclos o CO₂ variou consideravelmente, devido à captura do CO₂ e a formação do CaCO₃. A redução no tempo do período I pode ser relacionada ao envelhecimento do catalisador, deposição de coque e perda de capacidade de captura de CO₂. A Figura 2 (b) mostra os resultados para o catalisador NiCaCe. No 1° ciclo (a), a fração molar média de H₂ foi de 91,9 e 68,0% nos períodos I e III, respectivamente. Comparando estes valores com os observados na Figura 2 (a), nota-se uma diminuição na fração molar do H₂. Para o CO₂ foram obtidos resultados semelhantes aos do catalisador NiCa. O período I durou 28 min no 1° ciclo e 7 min no 10° ciclo (NiCaCe), e para o catalisador NiCa esses valores foram de 49 e 21 min. Isso indica que o catalisador NiCaCe se comportou de forma menos estável e que a diferença de 8,5% na composição de CaO entre os catalisadores pode ter influenciado nos resultados.

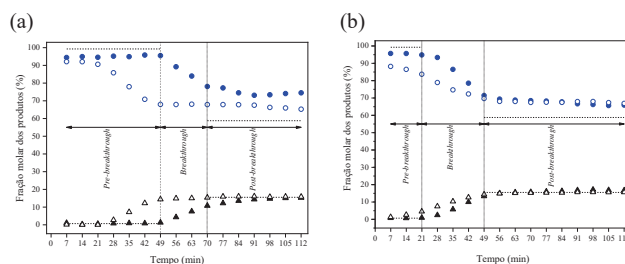


Figura 2. Produto do SESRE para NiCa (a) e NiCaCe (b) nos 1° (símbolo preenchido) e 10° (símbolo vazado) ciclos. Legenda: ● H₂; ▲ CO₂. Linha tracejada: equilíbrio termodinâmico.

Conclusões

Nos testes catalíticos, a conversão de etanol foi superior a 99% e as frações molares de H₂ superiores a 90% no período I, conforme esperado no processo com captura. Embora os testes de carbonatação/descarbonatação realizados através do ATG tenham indicado um melhor desempenho do catalisador com cério, nos testes catalíticos esta tendência não foi observada. No 1° ciclo, NiCa exibiu duração de pre-breakthrough de 49 minutos. Em comparação, o NiCaCe apresentou duração de 21 minutos. Isto indica que a presença de cério não contribuiu de maneira significativa para o processo de captura.

Agradecimentos

A CAPES, CNPq e FAPEMIG pelo apoio financeiro.

Referências

- ILIUTA, I. et al. *Int. J. Hydrogen Energy.*, **2023**, *24*, 8783-8806.
- OLIVEIRA, C.C; HORI, C. E. *Int. J. Hydrogen Energy.*, **2023**, *48*, 30263-30281.
- SOLTANI, S. M. et al. *Carbon Capture Sci. Technol.*, **2021**, *1*, 100003.



Precipitação de Cobre sob SnO_2 durante o processo de fotorredução de CO_2 em água

Gustavo Duran Iga;^{1,2} José Balena Gabriel Filho;² Juliana Arriel Torres;¹ Caue Ribeiro.^{2*}

*caue.ribeiro@embrapa.br

Resumo/Abstract

RESUMO - No contexto de mitigar o CO_2 antropogênico emitido em excesso, aprimorar o conhecimento de fotocatalisadores para estudos fundamentais é trivial para seu design e aplicação em rotas catalíticas. Logo, este trabalho estuda a transição do Cu^0 em espécies mais oxidadas durante o processo de fotorredução de CO_2 em água. Para isso, baseado em resultados anteriores de fotocatalise de produção e lixiviação em catalisadores de SnO_2/Cu , experimentos controle foram desenvolvidos para investigar os possíveis mecanismos de reação que favorecem a transição preferencial para a espécie de Cu_2O que é precipitado sob o semicondutor SnO_2 de forma cristalina. Os resultados demonstraram que as espécies de Cu^{+2} são reduzidas sob o SnO_2 no ambiente químico reacional. Concomitantemente, o etanol, que é o produto majoritário dessa reação, pode oxidar por catálise homogênea para acetaldeído e ácido acético para manter o balanço de elétrons.

Palavras-chave: Fotocatalise, Redução de CO_2 , Cobre, Nanopartículas.

ABSTRACT- In the context of mitigating excess anthropogenic CO_2 emissions, enhancing the understanding of photocatalysts for fundamental studies is crucial for their design and application in catalytic pathways. Therefore, this work investigates the transition of Cu^0 into more oxidized species during the process of CO_2 photoreduction in water. Based on previous results of photocatalysis production and leaching with SnO_2/Cu catalysts, control experiments were developed to investigate the possible reaction mechanisms that favor the preferential transition to Cu_2O species, which precipitate on the SnO_2 in a crystalline form. The results demonstrated that Cu^{+2} species are reduced on SnO_2 in the chemical reaction environment. Simultaneously, ethanol, which is the major product of this reaction, can be oxidized via homogeneous catalysis to acetaldehyde and acetic acid to maintain electron balance.

Keywords: Photocatalysis, CO_2 reduction, Copper, Nanoparticles.

Introdução

Uma das estratégias mais vantajosas para mitigar as altas concentrações do CO_2 atmosférico consta com o desenvolvimento de processos catalíticos para transformar esse gás residual em produtos químicos de interesse (1). Nesse contexto, esse estudo visa investigar as transformações químicas que ocorrem em catalisadores de SnO_2/Cu no processo de fotorredução de CO_2 em água. Para isso, análises de caracterização foram empregadas para identificar as espécies de cobre presentes no material antes e após reação em adjunto dos experimentos de controle que, fundamentado em resultados anteriores, auxiliaram na formulação de hipóteses referente ao mecanismo de reação sob os catalisadores sintetizados.

Experimental

Síntese e caracterização

A síntese dos materiais seguiu a metodologia do grupo de pesquisa dada pelo método de co-precipitação e

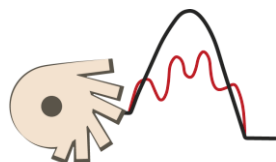
impregnação de cobre sobre o SnO_2 nanocristalino (2-3). Os materiais antes e pós reação foram analisados por DRX (Shimadzu XRD 6000), EPR (Varian E109 Model operando na banda-X, obtido a 77 K) e DRS (Shimadzu UV-2600) para identificação e análise das espécies de cobre no catalisador.

Testes catalíticos de controle e quantificação

Os testes catalíticos foram realizados em tubos de Quartzo sob irradiação UVC por 6h e agitação com barra magnética. Baseado em resultados anteriores, o meio saturado de CO_2 de 100 mL foi contaminado com 40 μmol de Etanol e 5,2 mg L^{-1} de CuSO_4 para os testes de controle. Os produtos reacionais foram quantificados por RMN (Ascend™ 600 Bruker, 600 MHz) pelo método de padrão interno com TSPD₄ e D_2O .

Resultados e Discussão

Identificar espécies redox de cobre na reação de fotorredução de CO_2 é trivial para determinar as espécies



XIV Encontro Regional de Catálise
22 e 23 de abril de 2024
CNPEM | Campinas-SP, Brasil

ativas em estudos mecanísticos. Com isso, dado a análise do material de SnO_2/Cu - 21.4 % por DRX (**Figura 1**), percebe-se que: antes da reação é observado apenas picos referentes a Cu^0 ; após a reação se observa uma transição gradual para Cu_2O ; e após o reuso a transição completa para esse óxido.

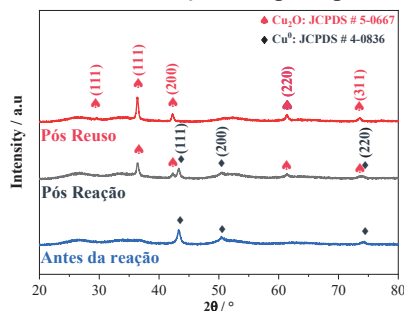


Figura 1. DRX dos materiais após a síntese, reação e reuso.

Apesar desse fenômeno de oxidação preferencial das nanopartículas de Cu^0 para Cu_2O , análises de EPR demonstraram um aumento considerável da concentração de Cu^{+2} nos materiais pós-reação (**Figura 2**). Os espectros evidenciam os sinais dos centros paramagnéticos de Cu^{+2} antes e após reação. Observa-se que no material pós reação há um aumento da intensidade e um alargamento pronunciado no espectro. A intensidade significa que houve um aumento do Cu^{+2} e o alargamento indica que essas espécies produzidas estão bem próximas (talvez na forma de clusters de CuO). Logo, o catalisador está sendo oxidado e reduzido, mantendo não só o ciclo redox do cobre ($\text{Cu}^0 \rightleftharpoons \text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{+2}$), mas aumentando o tempo de vida das espécies carreadoras de cargas (h^+/e^-) (4).

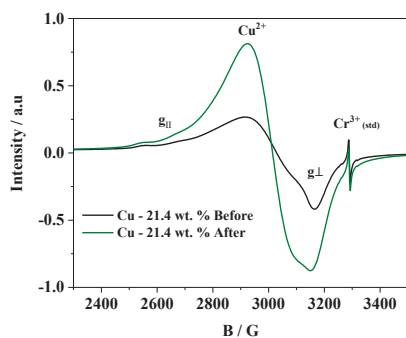


Figura 2. EPR dos materiais antes e após a reação.

Diante disso, alguns experimentos de controle foram realizados para a investigação do fenômeno observado de maneira mais assertiva. Baseado nos ensaios fotocatalíticos anteriores, o máximo de produção de etanol foi adicionado ao meio reacional adjunto da média de lixiviação de Cu^{+2} observada em outros experimentos (resultados ainda não publicados). Dessa forma, observou-se que SnO_2 atua como centro redutor das espécies de Cu^{+2} , e o etanol, que é um produto de reação, atua como agente de sacrifício, oxidando-se para acetaldeído e ácido acético. A **Figura 3** ilustra esses resultados dado a diminuição da concentração de Etanol sem reagir (Branco) e os testes com CuSO_4 . É



possível perceber que a oxidação efetiva de Etanol ocorre apenas com a presença do SnO_2 , enquanto a interação de CuSO_4 , luz e CO_2 por 6h transforma $\approx 20 \mu\text{mol}$ de Etanol em algum produto não identificado.

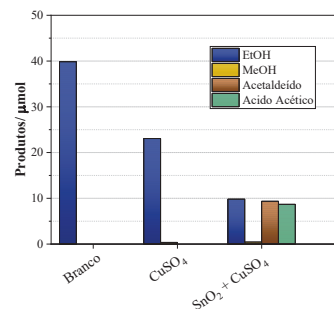


Figura 3. Quantificação dos produtos por RMN.

Ademais, observou-se a mudança de coloração do sólido presente após o teste de controle, indicando que o cobre iônico precipitou na superfície do óxido de estanho, fenômeno que foi confirmado pelas propriedades ópticas adquiridas na região do visível a partir da análise de DRS, exibindo picos de absorbância referentes a Cu_2O (2,1 eV) e CuO (1,7 eV). Tal característica pode evidenciar a razão que materiais com maiores teores de cobre possuem maior seletividade à Ácido Acético, pois o etanol gerado é possivelmente convertido pelo cobre lixiviado por catálise homogênea, mas retorna ao material como Cu_xO .

Conclusões

Os resultados desse trabalho contribuem para o melhor entendimento do ciclo redox do cobre em catalisadores de SnO_2/Cu no processo de fotoredução de CO_2 em água. Foi observado que SnO_2 atua como centro redutor para espécie de Cu solúvel que, por sua vez, atuam no processo de oxidação do etanol para ácido acético. Esse fenômeno corrobora com resultados anteriores de fotoredução de CO_2 com catalisadores a base de cobre, pois materiais com menor teor desse metal favoreceram a seletividade para etanol, enquanto materiais com maiores teores evidenciam características de catálise heterogênea e homogênea mais pronunciada, resultando na precipitação preferencial de Cu_2O sob SnO_2 .

Agradecimentos

Os autores agradecem as bolsas FAPESP #2022/07347-5 e #2023/10329-1; bolsa CNPq #407878/2022-0; e ao projeto temático FAPESP #2018/01258-5.

Referências

- Roy, S. *et. al. ACS Energy Lett.* **2018**, 3 (8), 1938-1966.
- Torres, J. A. *et. al. ChemCatChem.* **2023**, 15 (6).
- Torres, J. A. *et. al. J Environ Chem Eng.* **2022**, 10 (2).
- Yuan, L.; *et.al. ACS Catal.* **2019**, 9 (6), 4824-4833.



Exploring CO₂ Hydrogenation on CoCu/MgAl₂O₄ catalysts: Mechanistic and Surface Investigations

Larissa E. R. Ferreira (PG),^{1*} Liane M. Rossi (PQ),² Daniela Zanchet (PQ)¹
larissaerf@hotmail.com

¹Instituto de Química, UNICAMP; ²Instituto de Química, USP

Abstract

Looking for alternatives to reduce the CO₂ concentration in the atmosphere, the CO₂ hydrogenation forming ethanol emerges as an alternative to mitigate this important greenhouse gas. From the chemistry point of view, the high CO₂ stability associated with the C-C coupling and selectivity control required to produce high alcohols, remains a challenge. On the other hand, the knowledge acquired at ambient pressure, which favors the reverse water-gas shift reaction producing CO and H₂O, and in the reverse reaction of CO₂ hydrogenation, i.e., the steam reforming of ethanol, represents an opportunity to speed up the understanding of the reaction mechanisms to obtain high alcohols from CO₂. CoCu/MgAl₂O₄ catalysts were evaluated and the Co:Cu 5:5 atomic ratio showed the best performance at 100 bar, obtaining 5.1 mg alcohols/g_{cat}.h. Ongoing studies as a function of pressure will help to optimize the system.

Keywords: CO₂ hydrogenation, ethanol steam reforming, reverse water-gas shift, cooper, cobalt, magnesium aluminate

Buscando por alternativas de reduzir a concentração de CO₂ na atmosfera, a hidrogenação do CO₂ levando a formação de etanol surge como forma de mitigar este importante gás de efeito estufa. Do ponto de vista químico, a alta estabilidade do CO₂ associada a necessidade de promover acoplamento C-C com seletividade necessária para formação de álcoois superiores, representa ainda um grande desafio. Por outro lado, o conhecimento adquirido à pressão ambiente, favorecendo a reação reversa de deslocamento gás d'água produzindo CO e H₂O, e na reação reversa de hidrogenação do CO₂, ou seja, a reforma a vapor do etanol, representa uma oportunidade para acelerar a compreensão dos mecanismos de reação para obtenção de álcoois superiores a partir do CO₂. Catalisadores CoCu/MgAl₂O₄ foram avaliados e o catalisador de razão Co:Cu 5:5 apresentou melhor desempenho a 100 bar, obtendo 5,1 mg álcoois/g_{cat}.h. Estudos em função da variação da pressão também ajudarão a otimizar o sistema.

Palavras chaves: Hidrogenação de CO₂, reforma a vapor do etanol, deslocamento de gás d'água reversa, cobre, cobalto, aluminato de magnésio

Introduction

The CO₂ hydrogenation can favor ethanol production while reducing CO₂ emissions from various industrial processes that contribute to the greenhouse effect ^{1,2}. However, achieving selective ethanol production requires control of the C-C coupling reaction, which is particularly challenging due to the high stability of CO₂, involving significant energy barriers in its formation ¹. Targeting sustainability for ethanol and hydrogen industries, it is reasonable to propose that the CO₂ released during alcohol production via fermentation, can be used to increase the ethanol production with hydrogenation reaction of CO₂ reduction using green H₂.

To explore catalytic strategies to tackle the challenge of CO₂ activation and selective C-C coupling for ethanol production, the steam reforming of ethanol (SRE), the reverse reaction of CO₂ hydrogenation forming ethanol, can be used as a guide and conducted at low operating pressures ^{3,4}. Similarly, the reverse water-gas shift (RWGS) reaction producing CO and H₂O running at atmospheric pressure can provide complementary information ⁵. Understanding the intermediates formed in these reactions and the impact of operational parameters can contribute to the development of innovative catalysts targeting ethanol production.

CoCu/MgAl₂O₄ catalysts are earth abundant alternatives to be explored ⁶. In this work, the Co:Cu ratio and catalysts pre-treatments were explored aiming a fine-tuning of the metallic phase's electronic structure and the interface sites nature through the interaction between the metallic species and the support ³.

Experimental

CoCu/MgAl₂O₄ synthesis

MgAl₂O₄ commercial support was calcined at 800 °C for 5 h. Metals were impregnated by incipient wetness method (10 wt % total), using Cu(NO₃)₃ and Co(NO₃)₃ precursors. The solids were dried at 80 °C and calcinated at 500 °C. The catalysts are based on Co_xCu_y/MgAl₂O₄ varying the Co:Cu ratio in 5:5, 9:1, 0:10 and 10:0. Pre-treatments were carried out in fix-bed reactor, to promote the reduction at 400 °C.

Catalyst test in reverse water-gas shift

Initially, sample pre-treatment reduction at 500 °C, 1 h, 100 mL.min⁻¹ of 10 % H₂/He were performed. Catalytic tests were performed in a fix-bed reactor, operating at 400 °C for 1h and atmospheric pressure (10 mg sample + 90 mg diluent, total flow = 100 mL.min⁻¹ and CO₂:H₂:He=2:8:90). The gaseous products were analyzed by gas chromatography coupled to a TCD detector.



Catalyst test in batch reactions

Typically, 60 mg of catalyst was added to a 10 mL stainless-steel reactor. The reactor was pressurized with 76% H_2 /19% CO_2 /5% N_2 (H_2/CO_2 ratio= 4) and heated to 200°C reaching 20, 50 or 100 bar. The reaction proceeded for 20 h, after which gaseous products were analyzed via Gas Chromatography using a Thermal Conductivity Detector (GC-TCD). Water-soluble products (e.g. alcohols) were collected in ultrapure water and analysed via Gas Chromatography using a Flame Ionization Detector (GC-FID).

Results and Discussion

Figure 1 shows the results for the $5\text{Co}5\text{Cu}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ catalyst: 2.8 $\text{mg}_{\text{alcohols}}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ (95:5 methanol: ethanol) that can be improved to 5.1 $\text{mg}_{\text{alcohols}}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ by previously reducing the catalyst at 400°C (batch reactor, 200°C, 100 bar, $\text{CO}_2:\text{H}_2$ ratio 1:4). While CO is formed at atmospheric pressure, both CH_4 and methanol selectivities significantly increased with pressure. This indicated the important role of pressure in favoring the hydrogenation step. Ethanol was also formed at high pressures, but the C-C coupling was still limited under these conditions. Ongoing studies includes the optimization of the reaction parameters, tests with others Co:Cu ratios and the study of steam reforming of ethanol.

Conclusions

The results confirm the importance of pressure parameters in determining the selectivity and productivity of alcohols synthesis, particularly with regards to methanol and ethanol. Further optimization and understanding of the reaction

mechanisms are necessary for enhanced catalytic performance and potential applications in alcohol production.

Acknowledgments

This work was supported by the CNPq (141030/2022-4 and 311226/2022-1) and contributions from FAPESP (2018/01258-5 and 2020/15230-5) are gratefully acknowledged.

References

1. Zhang, S. *et al.* Tuning the interaction between Na and Co_2C to promote selective CO_2 hydrogenation to ethanol. *Appl. Catal. B Environ.* **293**, 120207 (2021).
2. Graciani, J. *et al.* Conversion of CO_2 to Methanol and Ethanol on $\text{Pt}/\text{CeO}_x/\text{TiO}_2(110)$: Enabling Role of Water in C-C Bond Formation. *ACS Catal.* **12**, 15097–15109 (2022).
3. Ávila-Neto, C. N. *et al.* Understanding the stability of Co-supported catalysts during ethanol reforming as addressed by in situ temperature and spatial resolved XAFS analysis. *J. Catal.* **287**, 124–137 (2012).
4. Zanchet, D., Santos, J. B. O., Damyanova, S., Gallo, J. M. R. & Bueno, J. M. C. Toward understanding metal-catalyzed ethanol reforming. *ACS Catal.* **5**, 3841–3863 (2015).
5. Galhardo, T. S. *et al.* Optimizing Active Sites for High CO Selectivity during CO_2 hydrogenation over Supported Nickel Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **143**, 4268–4280 (2021).
6. Li, R. *et al.* Regulating cobalt chemical state by CeO_2 facets preferred exposure for improved ethanol steam reforming. *Fuel* **336**, (2023)

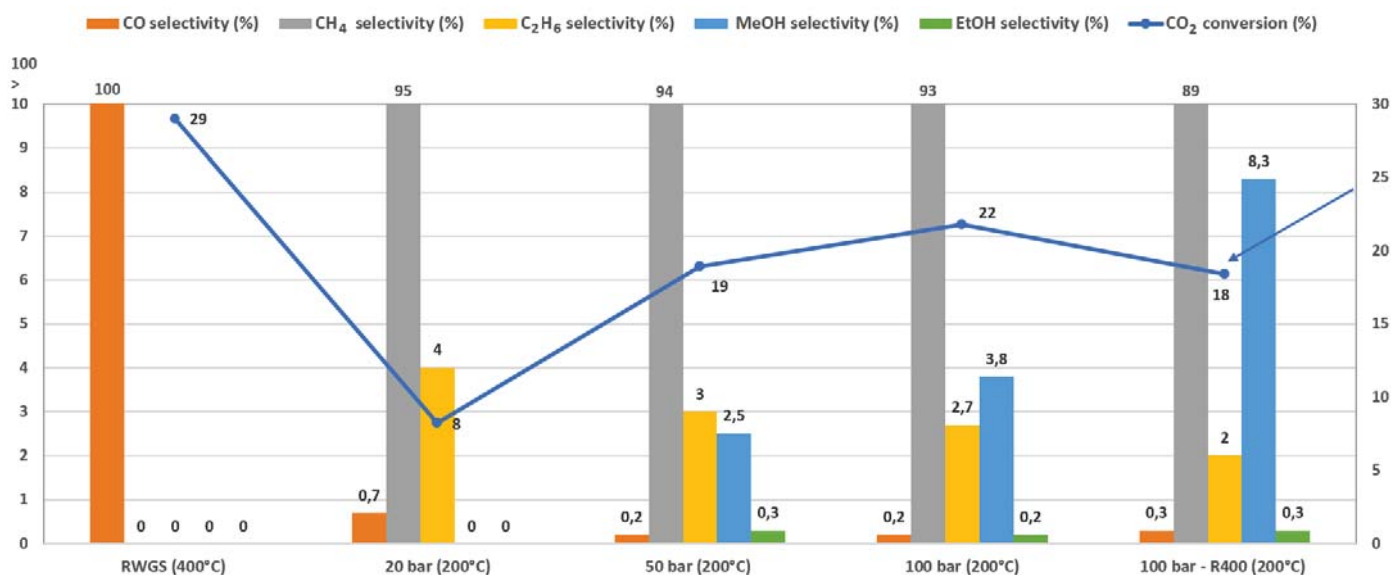


Figure 1: Conversion and selectivity of the $5\text{Co}5\text{Cu}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ catalysts in reverse water-gas shift reaction in fix-bed reactor at 400°C and batch reactor at 200°C, at 20 bar, 50 bar and 100 bar. H_2/CO_2 ratio= 4 for both reactions.



Catalisadores de zircônio e nióbio suportados em nitreto de carbono para valorização de trioses oriundas da biomassa

Eric T.T. Shimabukuro¹, Daniel G.S. Quattrociochi¹, Roberto O. Fernandes¹, Fabio B. Passos², Ruan S. A. Ribeiro¹, Sanceler C. Vasconcelos¹, Vinicius G. Madriaga¹, Vinicius Rossa¹, Thiago M. Lima^{1*}

¹ Instituto de química, Universidade Federal Fluminense, Outeiro São João Batista, s/n, Campus Valonguinho, Centro, Niterói, Rio de Janeiro, Brasil, 24020-141. tmlima@id.uff.br

² Departamento de Engenharia Química e de Petróleo, Universidade Federal Fluminense, Rua Passo da Pátria, 156, Niterói, Rio de Janeiro, Brasil, 24210-240

Resumo/Abstract (Helvética, tam. 12)

RESUMO – As matérias primas a base de biomassa são alternativas promissoras para complementar a crescente demanda por energia e produtos industriais majoritariamente obtidos por fontes fósseis. Nesse sentido, este estudo visa o desenvolvimento de catalisadores altamente dispersos de zircônio e nióbio suportados em nitreto de carbono para conversão de trioses em moléculas de valor agregado. Para esse fim, foram realizadas caracterizações por difração de raios X, termogravimetria e espectroscopia na região do infravermelho, demonstrando indícios de boa dispersão da fase ativa e ausência de aglomerados de óxidos metálicos. Além disso, a avaliação catalítica demonstrou boa conversão da triose de estudo e melhor performance para o catalisador com zircônio.

Palavras-chave: catalisadores altamente dispersos, nitreto de carbono, Biomassa.

ABSTRACT – Biomass feedstocks are promising alternatives to complement the growing demand for energy and industrial products primarily obtained from fossil sources. In this regard, this study aims to develop high-dispersed niobium and zirconium catalysts supported on carbon nitrides for upgrading trioses into value-added molecules. In that case, x-ray diffraction, termogravimetry and infrared spectroscopy demonstrates signs of well metallic dispersion and absence of cluster metal oxides. Furthermore, catalytic evaluation has shown good conversions, with better performance for the zirconium catalyst.

Keywords: high-dispersed catalysts, carbon nitride, biomass

Introdução

Considerando a necessidade em desenvolver processos catalíticos que sejam mais econômicos, ambientalmente amigáveis e que apresentem melhor conversão e seletividade, a síntese e caracterização de catalisadores altamente dispersos ou ainda atômicos (SACs) dão um passo adiante na ciência dos nanomateriais propondo a formação de sítios ativos em átomos isolados. Nesse cenário, os catalisadores se comportam simultaneamente como homogêneo e heterogêneo, unindo as suas vantagens características (1). Por ainda ser pouco explorada no contexto de valorização de biomassa, este estudo busca sua aplicação, em especial, na conversão da di-hidroxiacetona (açúcar oriundo da biomassa) em ácido láctico ou lactatos de alquila, que são importantes blocos de construção com impacto em indústrias diversas (2). Dessa forma, foram utilizadas fases ativas de zircônio e nióbio suportados em materiais da família dos nitretos de carbono (3).

Experimental

Síntese dos suportes

Ambos os suportes foram obtidos através de rota de polimerização térmica. Dessa forma, se obtém o nitreto de carbono grafitico, tratando a ureia a 500 °C por 2 h em rampa de aquecimento de 10 °C/min, enquanto o melem é

obtido a partir do tratamento da melamina a 425 °C, por 12 h em rampa de 0,1 °C/min, como descreve a literatura (4-5).

Impregnação úmida

Depois de obtidos, os suportes, separadamente, são dispersos em solução aquosa contendo os precursores de zircônio ou nióbio em concentração de 2% em massa. Em seguida, submetidos à ultrassom durante 1 h, com subsequente evaporação do solvente. Por último, o material foi calcinado a 300 °C, por 3 h, em rampa de 10 °C/min.

Avaliação catalítica

Para a avaliação das características do material propriamente dito, foram realizadas as análises por difração de raio x, espectroscopia na região do infravermelho e termogravimetria. Já os testes catalíticos foram conduzidos em tubo resistente a pressão elevada, usando 0,006 mmol/0,012 mmol; 0,005 mmol/0,010 mmol de catalisador zircônio e nióbio, respectivamente, e 0,2 mmol de di-hidroxiacetona em 5 mL de solvente (água/etanol), sob aquecimento por 12 h. (6) Os produtos da reação foram filtrados e analisados por cromatografia a gás acoplada com espectrômetro de massas (GC-MS).



Resultados e Discussão

Convém destacar que os suportes catalíticos desempenham papel fundamental na construção do catalisador, uma vez que oferecem sítios de coordenação para imobilizar e estabilizar a alta energia dos metais componentes da fase ativa, sendo as cavidades nitrogenadas no caso do nitreto de carbono grafítico ($g-C_3N_4$) e os grupos NH_2 , no caso do melem. (**Figura 1**)

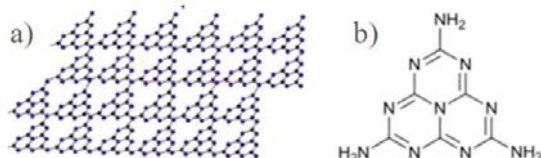


Figura 1. A) $g-C_3N_4$. B) melem

Para os catalisadores suportados em $g-C_3N_4$ (**Figura 2.A**) são mais notáveis dois picos de difração: um de menor intensidade, referente ao espaço das cavidades nitrogenadas, outro maior referente ao empilhamento de unidades poliméricas (7).

Por outro lado, para os suportados em melem (**Figura 2.B**), foi observado uma maior variação na sua estrutura cristalina, apresentando indícios de mudança da cristalinidade pela coordenação/inserção dos metais da fase ativa. Ambos os materiais apresentam indício de boa dispersão da fase ativa, sendo ausentes picos referente à formação de óxidos metálicos.

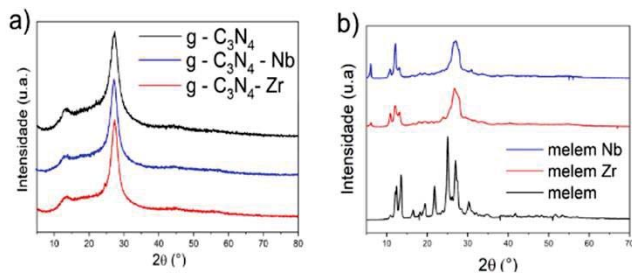


Figura 2. Difração de raios X dos catalisadores suportados em: (A) $g-C_3N_4$ e B) melem.

Além da difração de raios X, há outros indicativos de boa dispersão e ausência de óxidos a partir das análises da espectroscopia no infravermelho e de termogravimetria. Nesse viés, foram realizados testes catalíticos.

A respeito da reação de interesse, de acordo com a literatura, pode seguir dois caminhos reacionais diferentes, a depender do solvente utilizado, formando o piruvaldeído como intermediário reacional (**Figura 3**). Enquanto a primeira etapa pode ocorrer por acidez de Lewis ou Brønsted, a segunda está mais fortemente relacionada com a acidez de Lewis. (6)



Figura 3. Reação de conversão da di-hidróxiacetona em ácido láctico e lactatos de alquila, a depender do solvente utilizado.

A análise dos testes catalíticos, em etanol a 160 °C para os catalisadores suportados em nitreto de carbono grafítico, apontou melhor conversão e seletividade para o lactato de etila na seguinte ordem $g-C_3N_4 < g-C_3N_4-Nb < g-C_3N_4-Zr$. Os materiais suportados em melem estão em fase de estudo e a caracterização ácida de todos os materiais irão auxiliar na elucidação dos resultados observados.

Conclusões

A confirmação de fases altamente dispersas ou ainda a formação de sistemas atômicamente isolados está em fase de confirmação por outras técnicas como microscopia de alta resolução. Entretanto, as análises já realizadas revelaram a ausência de aglomerados da fase ativa e que os materiais preparados foram altamente ativos na conversão da triose DHA a lactato de etila.

Agradecimentos

Centro de pesquisas em materiais avançados e energia da UFSCar (CPqMAE); Laboratório Multiusuário de Espectroscopia de Massas (LAMEM-UFF) e Laboratório de Reatores Cinética e Catálise da UFF (RECAT-UFF); PIBIC, CNPq e FAPERJ.

Referências

1. L. Ferreira, et. al. Química Nova. **2022**. 45, 194-206.
2. A. CORMA; et. al. Chemical Reviews. **2007**. v. 107, p. 2411–2502
3. L. Yang; et. al. Applied catalysis B: environmental, **2015** 162, 149-157.
4. S. VERMA; et al. Green Chemistry, **2017**, v. 19, n. 1, p. 164–168.
5. P. Kumar; et al. Journal of the American Chemical Society, **2019**, 141(13), 5415-5436.
6. C. Rasrendra; et. al. ChemSusChem, **2011** 4(6), 768-777.
7. J. Zhu; et. al. ACS Applied materials & interfaces, **2014**, 6(19), 16449-16465.



Redução fotocatalítica de nitrobenzeno usando nanopartículas bimetálicas sintetizadas por síntese “verde” de Au e Pd

Ana Paula N. de Souza (PQ)¹, Gabriel Francisco Souza da Silva (IC)¹, Nakédia M. F. Carvalho (PQ)¹, Jaqueline D. Senra (PQ)¹.

¹Departamento de Química Geral e Inorgânica, IQ-UERJ.
ana.uerj@hotmail.com; jaqueline.senra@uerj.br.

Resumo/Abstract (Helvética, tam. 12)

Nanopartículas de Au/Pd foram preparadas usando extrato de *Alpinia zerumbet* como redutor, elas foram analisadas por UV-VIS, DLS, MET e tiveram sua banda de ressonância plasmônica de superfície localizada mensurada em 516 nm. Sua atividade fotocatalítica foi testada na reação de redução do nitrobenzeno em meio aquoso, a qual foi obtido rendimento de 98,36% para anilina, valor superior a reação sem catalisador (17,74 %), comprovando sua aplicabilidade.

Palavras-chave: Nanopartículas, Paládio, Ouro, Nitrobenzeno, Anilina.

ABSTRACT – AuPd nanoparticles were prepared using *Alpinia zerumbet* extract as reductant, they were analyzed by UV-VIS, DLS, TEM and had their localized surface plasmon resonance band measured at 516 nm. Its photocatalytic activity was tested in the reduction reaction of nitrobenzene in an aqueous medium, which yielded of 98.36% for aniline, a value higher than the reaction without a catalyst (17.74%), proving its applicability.

Keywords: Nanoparticles, Palladium, Gold, Nitrobenzene, Aniline.

Nanopartículas, Paládio, Ouro, Nitrobenzeno, Anilina,

Introdução

Nanopartículas a base de metais nobres, vêm sendo estudadas pela sua versatilidade em diferentes processos químicos, como na degradação de corantes (1) e em reações de acoplamento cruzado (2).

Este trabalho tem como foco a produção de nanopartículas bimetálicas de AuPd utilizando extrato de colônia (*Alpinia zerumbet*), como uma alternativa aos métodos não ambientalmente amigáveis presentes na literatura, e a análise de sua atividade fotocatalítica, foi feita usando a reação de redução do nitrobenzeno, devido à importância da redução de nitroaromáticos as indústrias de produtos farmacêuticos, de corantes e agroquímicos.

Experimental

Preparo das nanopartículas.

Primeiro nanopartículas bimetálicas de AuPd foram produzidas usando o método do citrato modificado (1), entretanto, no lugar do citrato utilizou-se extrato de colônia como redutor e estabilizante das nanopartículas.

Reação de redução do nitrobenzeno

A segunda etapa do trabalho centrou-se na redução de nitrobenzeno (NB) a anilina (AN). A melhor condição foi sob luz ambiente, em meio aquoso, 60°C, 5 eq. NaBH₄ e 1,0% em mol AuPd (Tabela 1, entrada 1).

Resultados e Discussão

Análise de UV-VIS demonstrou comportamento similar ao método do citrato modificado adotado por Souza (2), onde as bimetálicas tiveram sua banda de ressonância plasmônica de superfície localizada em 524 nm, já pelo método adotado neste trabalho a absorção máxima ficou em 516 nm (figura 1).

Os principais resultados são mostrados na Tabela 1. AuPd verde apresentou alta atividade fotocatalítica (98% de rendimento à anilina), mesmo sob baixa carga de metal (1 mol%), em comparação à reação na ausência de catalisador (Tabela 1, entrada 2 e 3). A análise foi feita por cromatografia gasosa.

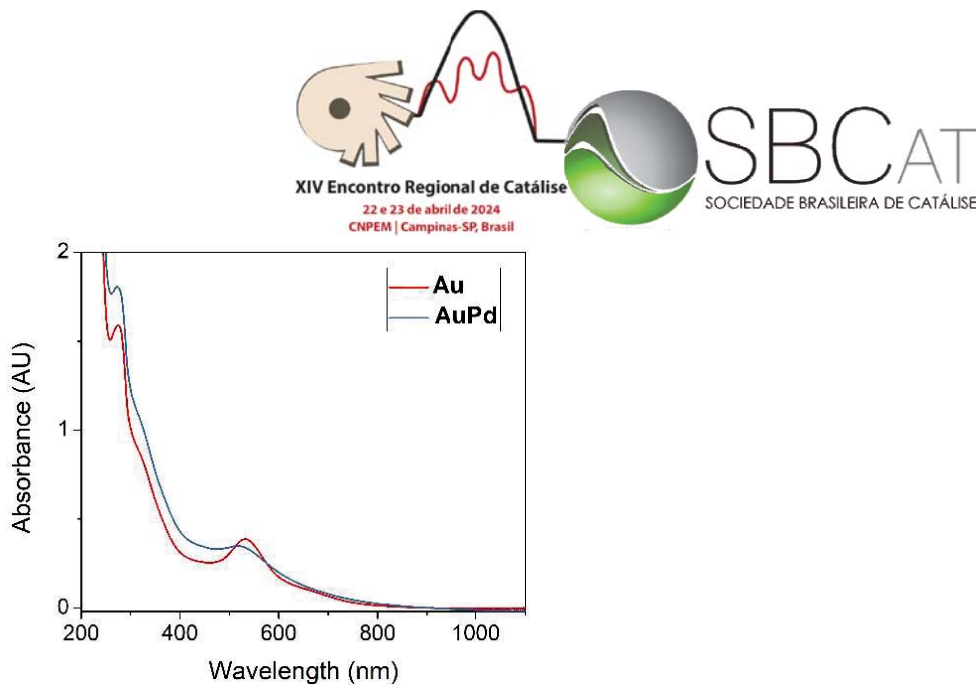


Figura 1. Espectros eletrônicos na região UV-Vis de Au e AuPd.

Tabela 1.Redução de nitrobenzeno catalisada por AuPd.

Entrada	Reação	Tempo (min)	Solvente	Rendimento (%)
1	AuPd (1mol%)	90	Água	98,36
2	Controle	180	Água	17,74
3	Controle	180	DMF	19,17

Conclusões

Foi possível obter nanopartículas bimetálicas por uma síntese verde com boa dispersão, as quais demonstram alta aplicabilidade na reação de redução de compostos nitroaromáticos.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq, FAPERJ e CAPES pelo financiamento.

Referências

1. KHAN, Z.U.H. et al. Journal of Molecular Liquids 319, 2020, 114114.

2. SOUZA, A. P. N. et al. Chemistry Open 2022, 11 (12), e202200177.

3. KIMLING, J. et al. J. Phys. Chem. B 2006, 110, 15700-15707.



Exploring the Role of Zeolites in Catalytic Bioethanol Dehydration: Insights from 3D Coherent X-ray Imaging

Luiza M. Manente^{1,2}, Mariana V. Rodrigues¹, Amélie Rochet^{1,2} and Florian Meneau^{1,2} *

¹Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS), Brazilian Center for Research in Energy and Materials (CNPEM), Campinas, SP, Brazil.; ²Institute of Chemistry, University of Campinas (UNICAMP), Campinas, Brazil

*florian.meneau@lnls.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Com o uso de determinados catalisadores, o etanol pode ser criado por gaseificação a partir de fontes renováveis, como biomassa ou combustíveis fósseis. Os cristais de zeólita podem ser empregados nesse procedimento devido à sua composição química e estrutura porosa, o que lhes permite remover poluentes de áreas poluídas. Eles são comumente empregados como sorventes, reatores de membrana, trocadores de íons e membranas de separação molecular. As zeólitas também são catalisadores importantes na química verde, especialmente quando se trata de reduzir os óxidos de nitrogênio (NOx) no escapamento de veículos e no refino de petróleo bruto. No entanto, a eficácia dos cristais é afetada pela dispersão desigual em seu interior. Para maximizar seu uso como catalisadores e criar catalisadores com melhor desempenho, é essencial a visualização in situ, com resolução de tempo, das áreas ativas nos cristais de zeólita durante a desidratação do bioetanol e o esclarecimento das variáveis dentro dos cristais de zeólita. As restrições de difusão e os efeitos de confinamento podem ser contornados por uma zeólita hierárquica produzida por meio de desaluminação e/ou dessilicação parcial, resultando em mesoporos intracristalinos. Na linha de luz de espalhamento coerente de raios X a Cateretê, no SIRIUS, a instalação síncrotron de quarta geração, foram realizadas as primeiras medições de CDI de estruturas de zeólitas dessilicadas com redes mesoporosas.

Palavras-chave: zeólitas, imagem por difração de raios-X coerente, desidratação do etanol, CDI

ABSTRACT - Using certain catalysts, ethanol may be created by gasification from renewable sources such as biomass or fossil fuels. Zeolite crystals can be employed in this procedure because of their chemical composition and porous structure, which allow them to remove pollutants from polluted areas. They are commonly employed as sorbents, membrane reactors, ion exchangers, and molecular separation membranes. Zeolites are important catalysts in green chemistry as well, especially when it comes to reducing nitrogen oxides (NOx) in vehicle exhaust and refining crude oil. Nonetheless, the efficacy of crystals is impacted by the uneven dispersion inside them. Time-resolved in situ visualisation of active areas in zeolite crystals during bioethanol dehydration and clarification of variables inside zeolite crystals are essential to maximise their usage as catalysts and create catalysts with higher performance. Diffusion constraints and confinement effects can be circumvented by a hierarchical zeolite produced via partial dealumination and/or desilication, resulting in intracrystalline mesopores. At the coherent X-ray scattering beamline, the Cateretê beamline, at Sirius, the fourth-generation synchrotron facility, the first CDI measurements of desilicated zeolites structures with mesoporous networks were carried out.

Keywords: zeolites, coherent X-ray diffraction imaging, ethanol dehydration, CDI

Introdução

Zeolites are crystalline materials with cavities that take the shape of channels or cages due to the connection of Si and Al tetrahedra. These qualities, which include high selectivity and high specific areas, molecular sieve properties, and high acidity, are what give them such enormous promise for use in catalytic processes. (1) The zeolites include small micropores, and the quantity of cations, defects, and residues within the pores influences the diffusion rates of molecules within them. Molecules easily

adsorb in these irregular gaps, resulting in an uneven distribution on the zeolite surface that influences intracrystalline diffusion rates and catalytic efficiency. (2)

Time-resolved in situ 3D imaging of the zeolite crystals throughout the chemical process is essential to optimise the usage of zeolites as catalysts and to create and synthesise compounds with superior performances. (3) In our initial work, we imaged a single zeolite crystal in three dimensions during the ethanol dehydration reaction using coherent X-



ray scattering at the Cateretê beamline in Sirius, both with and without structural changes and before and after the ethanol dehydration occurs. We could get 3D pictures that correspond to the previously acquired microscope pictures. Phase retrieval methods are used in coherent X-ray diffraction imaging (CDI) to rebuild and acquire real space pictures from coherent diffraction patterns.

Experimental

Modifications on zeolites

The method followed to provide a change in the Si/Al ratio was in the literature, by Possato et al (4). It consisted of partial desilication of a commercial zeolite Y aiming to create mesoporous at the material since the original zeolite only has microporous. Two different OH-/Si ratios were provided: 0.7 and 1.2. At a temperature of 40 °C, alkaline treatments with a 0.2 mol/L NaOH solution were carried out in the zeolite Y. To do this, 1 g of the zeolite was added to a flask and rapidly agitated for 1 hour in a predetermined amount of NaOH solution that was adjusted to yield an OH-/Si ratio of 0.7 and 1.2, respectively. The resultant suspension was centrifuged, cooled in water, and then given three washes with distilled water. After that, the material was left to dry in an oven at a temperature of 50 °C for about twelve hours, until it was completely dry. The dried material was calcined for two hours at 500 °C (heating rate: 5 °C/min)

CDI measurements

At the SIRIUS synchrotron facility (Campinas, Brazil), the measurement was performed at the Cateretê beamline, which offers a plane-wave illumination with a coherent X-ray beam of around $30 \times 30 \mu^2$ at 9 keV. The sample was arranged so that the vertical direction is where its largest dimension lies. Using a far-field in-vacuum Pimega540D detector with 3072×3072 pixels and a pixel size of $55 \mu m$, the 2D coherent scattering pattern was captured. The sample was placed 20 metres away from the detector.

Resultados e Discussão

Figure 1 shows the scanning electron microscopy (SEM) image of the zeolite samples, (a) being without any treatment and (b) with an alkaline treatment. The crystal exhibited a circle-type shape and a dispersed size around $7 \mu m$ and $10 \mu m$. SEM was the first type of characterisation used on this study.

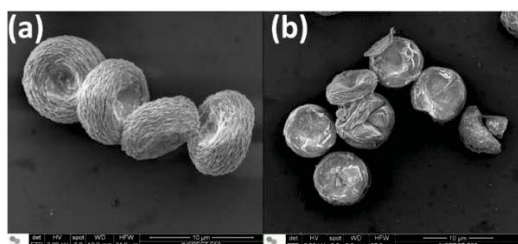


Figure 1. Scanning electron microscopy images of the zeolite crystals, showing (a) without any chemical treatment, (b) desilicated with 1.2 OH-/Si ratio.

The morphology and the mesopores of both samples were obtained through reconstructions, using PyNX algorithms.

Their pore network were acquired with Avizo software.

Results with the 3D data are shown in Figure 2:

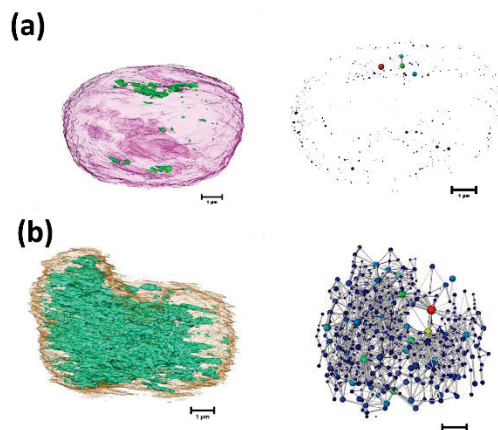


Figure 2. Sample segmentation after reconstruction and its pore network (a) without any chemical treatment, (b) desilicated with 1.2 OH-/Si ratio.

Conclusões

The CDI measurements with different zeolites due to the alkaline modification enabled to obtain the sample morphology as well as the channels and pores created. This study can help to understand better the adsorption and desorption mechanisms when doing *in situ* experiments.

Agradecimentos

I acknowledge the support from the Brazilian Ministry of Science and Technology and the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo FAPESP (grant numbers: 2022/13800-4, 2022/13024-4, 2021/06876-1, 2017/23050-4)

Referências

1. B. M. Weckhuysen; J. Yu, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 7022-7024.
2. W. Cha et al. *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 729-734.
3. J. Kang et al. *Nat. Comm.* **2020**, *11*, 5901-5909.
4. L.G. Possato et al. *J. Catal.*, **2013**, *300*, 102-112.



Exploring supported iron oxide catalysts for the acetone hydrodeoxygenation reaction

Pedro B. M. Nunes¹, Gabriel B. Báfero¹, Daniela Zanchet^{1*}

¹Institute of Chemistry, University of Campinas, Campinas/SP, Brazil, *zanchet@unicamp.br

Abstract

ABSTRACT - Metal-support interactions can be modulated in supported catalysts to achieve more stable, active, and selective materials. Such interactions may arise in the form of charge transfer and the formation of interfacial sites between the two phases, which is dependent on both their electronic and structural properties. The reduced and oxidized phases of iron (FeO_x) are considered earth abundant materials, already reported to be promising and selective catalysts, presenting, however, low overall activity. Thus, we proposed to tune supported iron oxide catalysts and investigate them in the hydrodeoxygenation (HDO) reaction of acetone, a catalytic process that aims to reduce the oxygen contents of bio-oils through the selective cleavage of C-O bonds in a H_2 -rich atmosphere. Initially, by employing supports with different intrinsic properties, we aimed to understand the catalytic effects of the matrices and their interaction with the active FeO_x phases.

Keywords: Heterogeneous catalysis, hydrodeoxygenation, supported catalysts, iron oxide, oxide-support interaction

Introduction

Supported catalysts are composed of active metal or metal oxide phases dispersed on a matrix, usually a high surface area oxide. A better dispersion of the active phase leads to more stable and active catalysts, in which new properties may arise from the interface interactions between the two phases. This phenomenon can be related to variations in particle size and surface structure, occurrence of charge transfer and even the formation of specific interfacial catalytic sites, promoting unique redox, acidic, and/or electronic properties [1-5]. Furthermore, some supports are able to stabilize specific oxidation states of the supported metal showing enhanced catalytic activity [6].

In a previous study [7], we explored the reduced and oxidized phases of bulk iron catalysts (FeO_x) on the acetone hydrodeoxygenation (HDO) reaction, a biomass upgrading process that aims to reduce the oxygen content of bio-oils by selectively cleaving C-O and preserving C-C bonds under a H_2 -rich atmosphere. Ketones represent 12 to 15 % of the composition of bio-oils, thus, we used acetone (the simplest ketone) as a model molecule in this system. Through the fine tuning of the iron species ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$), it was possible to increase the HDO activity, controlling products distribution by favoring certain reaction pathways.

To enhance iron accessibility and to explore the new properties that may arise from its interaction with different matrices, in this work, we synthesized supported iron oxide catalysts and tested on the acetone HDO reaction. Initially, we aimed to investigate the influence of supports with different intrinsic properties, namely $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (acid, 78 m^2/g), SiO_2 (inert, 380 m^2/g) and MgAl_2O_4 (basic, 130 m^2/g). We conducted screening tests with the synthesized

catalysts, and, for comparison purposes, with the bare supports and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanopowder as well.

Experimental

Synthesis of supported iron catalysts

The catalysts were prepared by incipient wetness impregnation by adding an appropriate amount of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ solution dropwise to the supports (SiO_2 , Al_2O_3 , and MgAl_2O_4) under vigorous mixing in order to reach a 3.6 at. % (about 20 wt. %) loading. The samples were then dried at 90 °C overnight and calcined at 400 °C for 4h.

Catalysts' characterization

The samples were characterized by powder X-Ray Diffraction (XRD), using a D2 Phaser Bruker diffractometer, with 2θ values ranging from 20 to 70°, at a step of 0.1°, 2° min^{-1} .

Catalytic evaluation

HDO screenings were performed from 100 to 450 °C, with 50 °C/30 min isothermal steps (100-400 not shown). 20 ml min^{-1} of He passed through a saturator at 10 °C, carrying 3.62 ml min^{-1} of acetone towards the reactor. 76.38 ml min^{-1} of H_2 was employed to reach a 21:1 molar ratio of hydrogen to acetone. 50 mg of catalyst was used for the reactions, homogeneously mixed with 150 mg of quartz powder as diluent, resulting in a WHSV of 5.64 h^{-1} . The main products were methane (C1), ethylene (C2), propylene (C3E), isobutene (C4), isopropanol (IPA), mesityl oxide (C6O) and dimethyl-heptanone (C9O). Acetone conversion and products' selectivity were monitored by GC, while deoxygenation yield was calculated by combining conversion and selectivity: $\text{DY} = \text{Acetone Conversion} \times [\text{C3} + \text{C4}] \text{ selectivity}$.



Results and Discussion

Figure 1 exhibits the XRD patterns for the supported iron catalysts using SiO_2 , Al_2O_3 , and MgAl_2O_4 as supports.

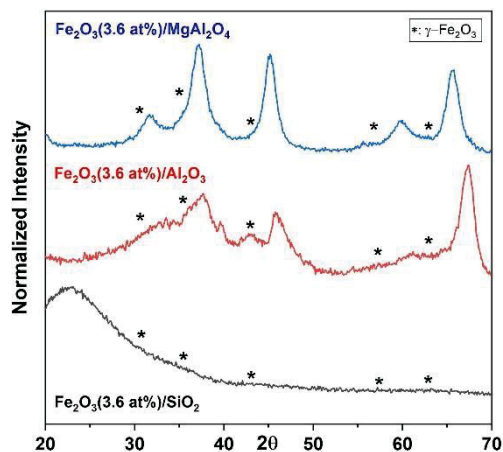


Figure 1. XRD patterns of the supported 3.6 at. % catalysts. Asterisk denotes the peak positions for $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ICSD CollCode 247034)

All diffraction peaks (or amorphous halo, for SiO_2) are related to the supports, indicating that no iron crystalline phase is present in the 3.6 at. % catalysts. This points to a high dispersion of the iron species over the oxides' surface.

Figure 2 shows the catalytic performance of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanopowder and the supported catalysts for HDO at 450 °C.

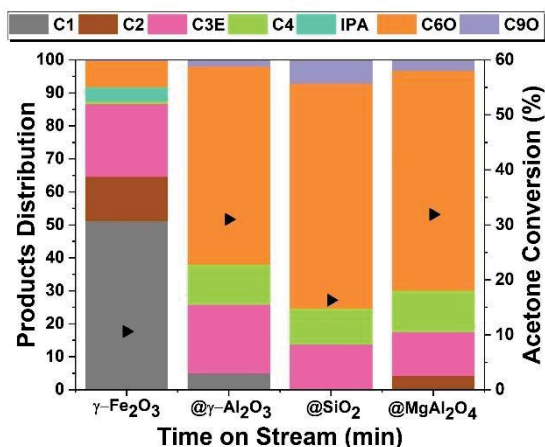


Figure 2. Products distribution (colored bars) and acetone conversion (black triangles) for the 450 °C acetone HDO using the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanopowder and the 3.6 at. % catalysts (@support).

In temperatures below 350 °C (data not shown), all the supported catalysts had low conversions and were only selective towards condensation products (C6O and C9O), while at 350 °C only SiO_2 showed some selectivity towards C-O cleavage products (10.9 % of C3E+C4), reaching 9.5 % of acetone conversion. In comparison, bulk $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ was 19.8 % selective to C3E (not producing any C4), with a conversion of 5.6 %. At 450 °C, we see great similarity between the supported catalysts regarding C3E+C4



selectivity - 32.9 %, 23.9 %, and 25.8 % for Al_2O_3 , SiO_2 , and MgAl_2O_4 , respectively - with greater conversions in the former and latter. On the other hand, the bulk catalyst was more selective to C1 (51.3 %), due to extensive reduction and carburization in HDO conditions, as observed by Nunes *et al* [7]. It was 22.9 % selective to C3E, while still not producing any C4. In terms of DY (considering C-O cleavage products preserving C-C character), the catalysts followed the order: Al_2O_3 (10.2 %) > MgAl_2O_4 (8.3 %) > SiO_2 (4.0 %) > bulk $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (2.5 %).

Conclusions

Although still considerably selective towards aldol condensation products (C6O and C9O), the active iron phases benefitted from the properties offered by the supports. The increased surface area combined with a high dispersion of the FeO_x , as observed by the lack of iron related peaks in the XRD patterns, improved activity in the catalysts when compared to the bulk material, which presented the lowest acetone conversion from all the catalysts. In terms of C3E+C4 selectivity, the supported catalysts were slightly superior to the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanopowder, with the main difference being predominance of C6O in the former and C1 in the latter. Higher conversions with similar deoxygenation selectivities resulted in greater DY for all the supported catalysts, with $\text{FeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ being the most prominent. Moving forward, SEM and EDS will provide insights into the supports' surface coverage and dispersion of FeO_x phases. Beyond that, we plan to both explore the use of thermal pretreatments, better tuning the iron species ratio, and the use of reducible supports, such as TiO_2 and CeO_2 .

Acknowledgments

We thank FAPESP (2018/01258-5 and 2023/15042-2), CNPq (140849/2020-3 and 311226/2022-1) and CAPES (001) for funding.

References

1. C. R. F. Lund, J. A. Dumesic, *Journal of Physical Chemistry*, **1981**, 85 (21), 3175-3180.
2. T.W. van Deelen, C H. Mejía, K.P. de Jong, *Nature Catalysis*, **2019**, 2, 955–970.
3. M. Shetty et al, *Journal of Catalysis*, **2015**, 331, 86-97.
4. M. Boudart, *Advances in Catalysis* **20**, **1969**, 153-166
5. L.M. Molina, B. Hammer, *Applied Catalysis. A: General*, **2005**, 291, 1–2, 21-31.
6. P. Gajardo et al. *Applied Catalysis*, **1982**, 3, 4, 347-376.
7. P. Nunes, G. Strapasson, G. Báfero, D. Zanchet, *ChemRxiv*, **2024**



Adsorção de Vermelho Congo utilizando Argilas pilarizadas.

Marcos Vinícius A. Colares^{1*}; Yvan J. O. Asencios^{1,2}.

^{1*}colares.marcos@unifesp.br. Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP). Campus Baixada Santista. Laboratório de Catálise e Química Sustentável. Rua Maria Máximo, 168, Ponta da Praia. 11.030-100. Santos-SP. Brasil.

²yvan.jesus@unifesp.br.

Resumo/Abstract

RESUMO – O presente trabalho teve como objetivo sintetizar argilas pilarizadas com Ti a Al e verificar a eficiência na remoção do corante diazo aniônico Vermelho Congo. Os testes realizados foram de equilíbrio cinético, dosagem do catalisador e isotermas de adsorção. Os resultados indicaram que o tempo de equilíbrio foi de 90 minutos, as quantidades de corante removido (mg) por grama de adsorvente foram de 23,4; 35,1 e 26,0 mg.g⁻¹ para argilas: LG, Ti-PILC e Al-PILC, respectivamente. O modelo de pseudo primeira ordem foi melhor ajustado para Al-PILC e o pseudo segunda ordem para as amostras LG e Ti-pilc, já a melhor dosagem de adsorvente para remoção de Vermelho Congo foi de 0,5 g.l⁻¹ para LG e Ti-PILC e 1 g.l⁻¹ para Al-PILC e todas as amostras tiveram melhor ajuste para a isoterma de Langmuir. As argilas demonstraram ter um alto potencial para remover Vermelho Congo, sendo a mais promissora a argila pilarizada com Titânio (Ti-PILC).

Palavras-chave: Adsorção, Vermelho Congo, Argila.

ABSTRACT – The present work aimed to synthesize pillared clays with Ti to Al and verify the efficiency in removing the anionic diazo dye Congo Red. The tests carried out were kinetic equilibrium, catalyst dosage, and adsorption isotherms. The results indicated that the equilibrium time was 90 minutes, and the amounts of dye removed (mg) per gram of adsorbent were 23.4; 35.1 and 26.0 mg.g⁻¹ for clays: LG, Ti-PILC, and Al-PILC, respectively. The pseudo-first-order model was best adjusted for Al-PILC and the pseudo-second-order model for the LG and Ti-PILC samples, while the best adsorbent dosage for removing Congo Red was 0.5 g.l⁻¹ for LG and Ti-PILC and 1 g.l⁻¹ for Al-PILC and all samples had a better fit to the Langmuir isotherm. Clays have been shown to have a high potential for removing Congo Red, with the most promising being titanium pillared clay (Ti-PILC).

Keywords: Adsorption, Congo Red, Clay.

Introdução

Os efluentes da indústria têxtil se destacam pelas grandes quantidades de corantes que vão para o meio ambiente (1). Durante os processos de tingimento ocorre a perda de 10 a 50% de corantes para o meio ambiente (2-3)

Vermelho Congo (C₃₂H₂₂N₆Na₂O₆S₂) é um corante diazo aniônico que possui estabilidade química e estrutura complexa, persistindo por longos períodos de tempo no ambiente além de ser prejudicial a saúde humana (1-4).

A montmorilonita é um material argiloso de fórmula química geral (M_x(Al_{4-x}Mg_x) Si₈O₂₀(OH)₄) (5). Os materiais argilosos realizam trocas de cátions porque apresentam íons e minerais entre as lamelas, sendo empregados como materiais adsorventes. (6-7)

PILCs são argilas que foram modificadas em sua estrutura pela introdução de hidroxilações, provenientes de íons metálicos, e uma vez intercalados entre as folhas, essas hidroxilações são transformadas por calcinação em óxidos que atuam como suportes moleculares (pilares) fazendo com que as lâminas se separem e a estrutura permaneça aberta, possibilitando maior área superficial e volume de poros, com formação de meso e principalmente microporos.

Experimental

Preparo dos pilares de alumínio e Titânio.

A argila purificada foi homoionizada em uma solução de NaCl 2M e agitada por 24 horas. A fração sólida foi separada por centrifugação, lavada até a eliminação dos íons Cl⁻ e deixando secar em estufa a 60°C.

Para a solução pilar de alumínio, foi adicionado uma solução de NaOH 0,2 M em uma solução de AlCl₃ 0,1 M, à temperatura ambiente com agitação mecânica. A razão molar OH/Al foi 2 e a razão metal/argila foi 4 mmol.g⁻¹. A mistura foi agitada por 4 horas a 90°C. A solução foi adicionada a uma suspensão de argila homoionizada a 1%. Em peso. Agitada por 24 horas, o produto sólido foi centrifugado, lavado com água destilada, seco em estufa a 60°C e calcinado a 450°C por 3 horas.

A solução do pilar de titânio foi preparada adicionando gota a gota 2,5 mL de Butóxido de Titânio em uma solução de 3,3 mL de HCl 6 M com agitação, para obter 10 mmol de Ti/g de argila. A solução foi deixada em repouso por 1 hora antes do uso. A solução de Ti foi adicionada à suspensão de argila a 1%. A mistura foi deixada em agitação por 24 horas. As etapas seguintes (separação por centrifugação, lavagem,



secagem e calcinação) foram semelhantes às utilizadas com a argila pilarizada com alumínio.

As amostras foram nomeadas de Al-PILC, Ti-PILC e LG para a amostra sem pilar. Foram testadas para adsorção de Vermelho Congo em solução aquosa. Para tal feito foi produzida uma solução estoque de 1000 ppm dissolvendo 0,25 g de Vermelho congo em 250 ml de água destilada em um balão volumétrico. Por meio de diluições a partir da solução estoque foram preparadas soluções com as concentrações necessárias para os testes. Os experimentos de cinética e dosagem do adsorvente foram feitos com concentração de vermelho congo de 40 ppm.

Resultados e Discussão

Cinética de adsorção.

A figura 1 mostra os resultados dos testes cinéticos, como pode ser visto, a adsorção alcançou o equilíbrio em 90 minutos e a quantidade de corante Vermelho Congo adsorvido pelos adsorventes LG, Ti-PILC e Al-PILC (expressa em miligrama de corante por gramas de argila, mg.g^{-1}) foram de 23,4; 35,1 e 26,0 mg.g^{-1} respectivamente. O modelo cinético pseudo-primeira ordem teve melhor ajuste para a amostra Al-PILC com R^2 igual à 0,9747, já o modelo pseudo-segunda ordem foi melhor conciliado as amostras LG e Ti-PILC com valores de R^2 de 0,9929 e 0,997 respectivamente. Também foram estudadas a influência da dosagem do adsorvente para remoção do corante (gramas de adsorvente/litro de solução de corante), 0,5 g.l^{-1} foi a melhor dosagem para as amostras LG e Ti-PILC; e 1 g.l^{-1} para Al-PILC (figura 2). Para investigação dos mecanismos de adsorção foram realizados os testes de isotermas de adsorção, os perfis das isotermas obtidas para cada amostra se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir com os seguintes valores de R^2 : 0,845; 0,9874 e 0,7003 para as amostras LG, Ti-PILC e Al-PILC respectivamente. Estes resultados pressupõem uma adsorção homogeneia formando monocamada de adsorvato na superfície do adsorvente sem interação entre moléculas do corante e há apenas a interação de um sítio ativo por molécula de corante (8).

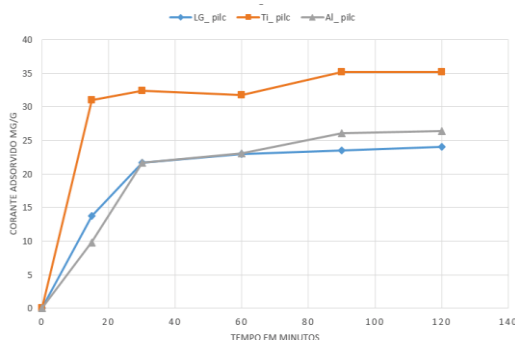


Figura 1: Remoção do corante miligrama por grama de adsorvente ao decorrer de 120 minutos

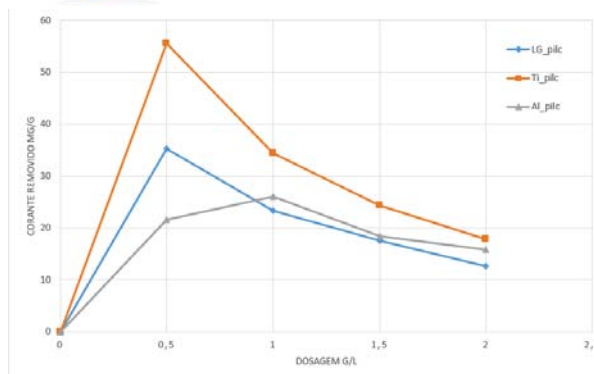


Figura 2: Efeito da dosagem de adsorvente na remoção de vermelho congo.

Conclusões

Com base nos testes realizados conclui-se que as amostras removem o vermelho congo em tempo de equilíbrio de 90 minutos e a adsorção ocorre formando monocamada na superfície do adsorvente com dosagem de 0,5 g.l^{-1} para LG e Ti-PILC; e 1 g.l^{-1} para Al-PILC. O material Ti-PILC foi a amostra que teve melhor desempenho para remoção de vermelho congo, Al-PILC e LG-PILC tiveram desempenhos muito semelhantes um em relação ao outro; mostrando que as alterações na estrutura da argila causada pelos pilares de Al não melhoraram a remoção de vermelho congo.

Tais resultados são preliminares e o presente projeto está em andamento.

Agradecimentos

Agradeço a UNIFESP por toda estrutura fornecida para realização do presente trabalho.

Referências

1. H. Helmiyati; N. Fitriana; M. L. Chaerani; F. W. Dini, *Opt. Mat.*, **2022**,124, 111982.
2. S. Kaliarasan; P. Uthirakumar; D. Shin; I. Lee. *Env. Nan. Mon. & Man.* **2021**,15, 2215-1532.
3. F. M. D. Chequer; G. A. R. de Oliveira; E. R. A. Ferraz; J. C. Cardoso; M. V. B. Zanoni; D. P. de Oliveira, *Eco-friendly textile dyeing and finishing*, M. Gunay, Ed.; InTech, Rijeka, Croácia. **2013**; 151- 176.
4. Y. Zhou; L. Ge; N. Fan; M. Xia. *Ads. Sci. Tec.* **2018**, 36(5-6), 1310-1330.
5. L. B. de Paiva; A. R. Morales; F. R. V. Díaz, *Cer.* **2008**, 54, 213-226.
6. J. S. Patricio; D. Hotza; A. De Noni Júnior, *Cer.* **2014**, 60, 171-178.
7. C. P. F. dos Santos; D. M. A. Melo; M. A. F. Melo; E. V. Sobrinho, *Cer.* **2002**, 48, 308, 178-182.
8. E. L. Silva; A. R. F. Pipi; A. G. Magdalena; M. P. Silva, *Rev. Mat.* **2020**, 25, 02, 1517-7076.



Catalytic Deoxygenation of Sugarcane Bagasse and Other Biomass Components using Nb₂O₅ and TiO₂: A Py-GC/MS Study

Cassiano C. Oliveira¹, Grazielle E. S. Santos¹, Luiz G. M. Vieira¹, Carla E. Hori^{1,*}

¹Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – Minas Gerais, cehori@ufu.br

Resumo/Abstract

RESUMO - A conversão de biomassa lignocelulósica, como o bagaço de cana-de-açúcar, em biocombustíveis e produtos químicos úteis depende de uma desoxigenação eficaz durante a pirólise. Este estudo investiga a distribuição de compostos oxigenados na pirólise de biomassa, com foco em biomassas modelo como celulose, xilano e lignina. Essas moléculas, especialmente a lignina, contêm significativa quantidade de grupos oxigenados, os quais foram alvo de desoxigenação utilizando catalisadores. A adição de TiO₂ ou Nb₂O₅, conhecidos por suas propriedades oxofílicas, facilitou o processo de desoxigenação. A análise de compostos com múltiplos átomos de oxigênio também revelou a eficácia dos catalisadores na remoção de espécies altamente oxigenadas. O bagaço de cana-de-açúcar, rico em celulose, xilano e lignina, foi escolhido como modelo de biomassa, com análises iniciais de pirólise mostrando uma presença significativa de compostos oxigenados. Aproximadamente 70% dos compostos detectados eram oxigenados, destacando a necessidade de estratégias eficazes de desoxigenação em processos de conversão de biomassa. Este trabalho destaca o papel dos catalisadores, especialmente TiO₂ e Nb₂O₅, ao permitir a desoxigenação direcionada da biomassa, com implicações para a produção eficiente de biocombustíveis e produtos químicos.

Palavras-chave: biomassa lignocelulósica, pirólise, celulose, xilano, lignina.

ABSTRACT - The conversion of lignocellulosic biomass, like sugarcane bagasse, into useful biofuels and chemicals relies on effective deoxygenation during pyrolysis. This study investigates the distribution of oxygenated compounds in biomass pyrolysis, focusing on model biomasses cellulose, xylan, and lignin. These molecules, especially lignin, contain significant amounts of oxygenated groups, which are targeted for deoxygenation using catalysts. The addition of TiO₂ or even Nb₂O₅ catalyst, known for its oxophilic properties, facilitated the deoxygenation process. Analysis of compounds with multiple oxygen atoms further revealed the catalyst's effectiveness in removing highly oxygenated species. Sugarcane bagasse, rich in cellulose, xylan, and lignin, was chosen as the biomass model, with initial pyrolysis analysis showing a substantial presence of oxygenated compounds. Approximately 70% of detected compounds were oxygenated, underscoring the need for effective deoxygenation strategies in biomass conversion processes. This work highlights the role of catalysts, particularly TiO₂ and Nb₂O₅, in enabling targeted deoxygenation of biomass, with implications for efficient biofuel and chemical production.

Keywords: lignocellulosic biomass, pyrolysis, cellulose, xylan, lignin.

Introduction

The sustainable utilization of lignocellulosic biomass holds immense promise for addressing global energy demands and reducing reliance on fossil fuels. Among the various biomass resources, sugarcane bagasse stands out as a significant byproduct of the sugar industry, rich in lignin, cellulose, and hemicellulose components. Pyrolysis, a thermochemical conversion process, offers a promising pathway to convert this biomass into valuable biofuels and biochemicals (1).

The success of pyrolysis in converting sugarcane bagasse relies heavily on effective deoxygenation processes. Oxygenated compounds present in the biomass hinder the quality and yield of the desired products (2). Catalysts play a crucial role in enhancing the efficiency of pyrolysis by promoting deoxygenation reactions and altering the composition of pyrolysis products (3).

In this study, we investigated the influence of two catalysts, Nb₂O₅ and TiO₂, on the pyrolysis products of sugarcane bagasse. These catalysts are known for their potential to facilitate deoxygenation and improve the quality of bio-oil and biochar obtained from biomass pyrolysis (4). Additionally, we extend our investigation to include cellulose, xylan, and lignin—individual components of sugarcane bagasse—to comprehensively understand the catalysts' impact on different biomass constituents.

Experimental

Catalyst preparation.

1 wt% Pd/Nb₂O₅ and Pd/TiO₂ catalysts were prepared by incipient wetness impregnation method, utilizing an aqueous solution of Pd(NO₃)₂·2H₂O. The samples were



dried overnight at 120°C, and finally calcined at 400°C for 2 h.

Py-GC/MS procedure.

The tests were performed with a Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry (Py-GC/MS) system, specifically the EGA/PY-3030D pyrolyzer coupled with the Shimadzu GCMS-QP2020 NX. Initially, 1 mg of the biomass sample was weighed and placed into a crucible. Subsequently, quartz wool and 1 mg of the catalyst were added separately to the biomass. The pyrolysis experiments were conducted at 550°C, without catalyst and with catalyst :biomass ratios of 1:1 and 1:3.

Results and Discussion

Figure 1 illustrates the detailed distribution of oxygenated compounds for all biomasses, focusing on model biomasses such as cellulose, xylan, and lignin. These molecules, particularly lignin, inherently contain a significant amount of oxygenated compounds within their structures. During pyrolysis, these molecules undergo breakdown, leading to the formation of various oxygenated compounds. However, the addition of catalysts has been shown to facilitate the deoxygenation of these materials, a process that was particularly notable with the acidic sites.

Nb₂O₅, acting as a robust oxophilic support, maintains a high level of catalytic activity specifically for the deoxygenation of oxygen-rich reactants (5). This was highlighted by Teles *et al.* (6), which found that the conversion of phenol using Pd/TiO₂ and Pd/Nb₂O₅ catalysts resulted predominantly in deoxygenated products. This observation aligns with previous literature reports indicating the superior deoxygenation activity associated with these supports.

Further analysis focusing on compounds containing three or more oxygen atoms revealed that the catalyst addition facilitated the removal of compounds with a higher number of oxygen atoms. This finding is consistent with existing literature, providing additional validation for the catalytic effects observed.

Similarly, in the analysis of sugarcane bagasse pyrolysis, it was found that approximately 70% of the total detected compounds were oxygenated species. This abundance of oxygenated compounds can be attributed to the composition of sugarcane bagasse, which is rich in lignin (17–32% of its composition), cellulose (32–45%), and xylan (20–32%) (7), all of which inherently contain oxygen atoms within their structures. Although the addition of both catalysts could not lower much the total amount of oxygenated compounds during the sugarcane bagasse pyrolysis, the amount of compounds with 1 or 2 oxygens was higher with the presence of catalysts, especially with the biomass:catalyst ratio of 1:3.

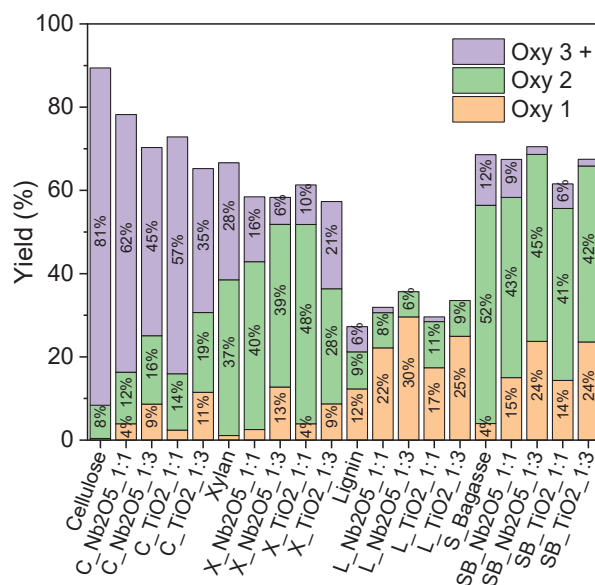


Figure 1. Detailed oxygenated compound distribution for all biomasses.

Conclusions

The Py-GC/MS analysis of sugarcane bagasse and other biomass components revealed a significant reduction in oxygenated compounds upon the addition of Nb₂O₅ and TiO₂ catalysts. This indicates the catalytic effectiveness of these materials in facilitating deoxygenation reactions during biomass pyrolysis, mainly due to the catalytic activity of Nb₂O₅, acting as a strong oxophilic support. The results highlight the potential of these catalysts in advancing biomass conversion technologies towards the production of valuable, low-oxygen content products for various industrial applications. Further research in this area holds promise for the development of efficient and sustainable biomass utilization strategies.

Acknowledgments

CAPES, CNPq, and FAPEMIG for financial support.

Reference

1. X. Zou *et al.*, *Fuel*, **2024**, 361, 130732.
2. D. Aboelela *et al.*, *Sustainability*, **2023**, 15, 11238.
3. O. Norouzi *et al.*, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2021**, 158, 105280.
4. R. Huang *et al.*, *Journal of Catalysis*, **2021**, 398, 102-108.
5. C. Zhang *et al.*, *Energy & Fuels*, **2023**, 37, 14006-14020.
6. C. Teles *et al.*, *Molecular Catalysis*, **2022**, 523, 111491.
7. Alokika *et al.*, *International Journal of Biological Macromolecules*, **2021**, 169, 564-582.



INTERCONVERSÃO DA ZEÓLITA FAUJASITA PARA MFI ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS.

Daniela O. Campos, Julia T. Souza, Alexandre F. Young, Donato A. G. Aranda, Pedro N. Romano e João M. A. R. Almeida¹.

¹ j.monnerat@iq.ufrj.br – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Resumo/Abstract

RESUMO - O objetivo principal deste trabalho é realizar a interconversão zeolítica da estrutura FAU para MFI, utilizando reatores de micro-ondas como ferramenta-chave. A utilização de micro-ondas acelera significativamente o processo de interconversão zeolítica, destacando-se como uma forma de intensificação do processo, promovendo eficiência reacional e sustentabilidade. Além disso, os materiais obtidos são hierárquicos, apresentando não apenas a microporosidade característica das zeólitas, mas também uma mesoporosidade intracristalina que melhora as propriedades difusionais do material. Os materiais produzidos serão caracterizados e testados na reação modelo de alquilação de Friedel-Crafts, com o intuito de avaliar suas propriedades intrínsecas.

ABSTRACT - The main objective of this work is to perform the zeolitic interconversion from the FAU to MFI structure, using microwave reactors as a key tool. The use of microwaves significantly accelerates the zeolitic interconversion process, standing out as a means of process intensification, promoting reactional efficiency, and sustainability. Furthermore, the obtained materials are hierarchical, exhibiting not only the characteristic microporosity of zeolites but also an intracrystalline mesoporosity that enhances the diffusional properties of the material. The produced materials will be characterized and tested in the Friedel-Crafts alkylation model reaction to assess their intrinsic properties.

Introdução

A interconversão de zeólitas envolve a transformação de uma para outra, geralmente requerendo unidades de construção comuns (USC – unidade secundária de construção). Contudo, algumas transformações ocorrem entre estruturas que não compartilham USC's, como na interconversão da FAU (Faujasita) para MFI (ZSM-5) (1). Entre as zeólitas microporosas, destaca-se a ZSM-5. Ela exibe excelentes propriedades químicas e texturais (2). No entanto, enfrenta desafios relacionados às limitações de difusão. Para superar as limitações difusionais, a interconversão zeolítica surge como estratégia promissora, capaz de gerar materiais hierárquicos com microporosidade característica das zeólitas e mesoporosidade intracristalina (1).

Somado a isso, o uso do micro-ondas como fonte alternativa de aquecimento no processo de interconversão destaca-se como uma intensificação de processo, melhorando a eficiência reacional, atrelados a sustentabilidade (4).

Desse modo, este estudo visa realizar a interconversão zeolítica da estrutura FAU para MFI, sem a presença de direcionador orgânico de estrutura, assistidas por micro-ondas. O trabalho também contará com avaliações catalíticas usando a reação modelo de Alquilação de Friedel-Crafts (5), que servirá não somente para evidenciar a atividade catalítica do material, mas também para fornecer informações cruciais acerca das propriedades texturais dos catalisadores produzidos.

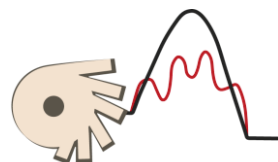
A interconversão de FAU (CBV780) para MFI (6) utilizou uma composição molar de gel inicial de 0,7NaOH: 0,029Al₂O₃: 2,19SiO₂: 100H₂O. Após 1 hora de envelhecimento, o material foi transferido o reator de micro-ondas a 190 °C por 2, 4, 6, 8 ou 10 horas.

Todos os materiais foram caracterizados por DRX, MEV, Fisissorção de N₂ e NH₃-TPD. Além disso, foram submetidos ao teste catalítico de alquilação de Friedel-Crafts entre mesitileno (95 mmol) e álcool benzílico (1 mmol) a 120°C, com amostras coletadas e analisadas no GC-FID em intervalos específicos.

Resultados e Discussão

Analisando o difratograma de cada período reacional dos catalisadores interconvertidos (Figura 1), destaca-se que, na síntese de 2 horas, o material encontrava-se totalmente amorfo, não permitindo a identificação de linhas de difração, seja da zeólita parental (FAU) ou da zeólita alvo (MFI). Essa observação indica que a zeólita FAU perde sua cristalinidade durante os estágios iniciais da transformação. Ao prolongar o tempo de síntese, observou-se o surgimento e o aumento na intensidade das linhas de difração correspondentes a ZSM-5, além da redução na região amorfa, indicando um incremento na cristalinidade do catalisador. Na síntese de 10 horas, não foram detectadas outras fases cristalinas ou presença de sílica amorfa, apontando para a obtenção de cristais puros de ZSM-5, em um curto tempo, indicando a eficiência do aquecimento em micro-ondas.

Experimental



XIV Encontro Regional de Catálise
22 e 23 de abril de 2024
CNPEM | Campinas-SP, Brasil

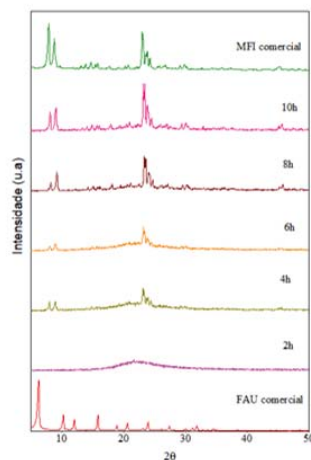


Figura 1. Padrão de difração das amostras de MFI interconvertidas e dos catalisadores comerciais.

Através da análise das imagens capturadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figura 2), torna-se possível discernir a morfologia do material sintetizado durante um período de 10 horas. Destaca-se nitidamente a característica morfológica da estrutura MFI, lembrando a distintiva forma de "caixões". Além disso, o material revela uma extensa região com partículas menores, desprovidas de forma definida e porosas. Conclui-se, de forma evidente, que não há qualquer similaridade morfológica com a zeólita parental (FAU).

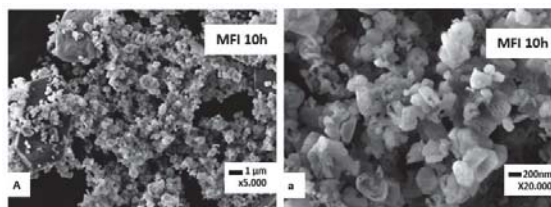


Figura 2. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das zeólitas interconvertidas

A análise de fisissorção de N₂ foi conduzida para avaliar a área específica, a distribuição de tamanho e o volume de poro do material produzido. A Tabela 1 revela a presença de mesoporosidade, oriunda da interconversão, na amostra sintetizada por 10h, confirmando assim a eficiência do procedimento. No que diz respeito a acidez do material, foi-se realizada a análise de TPD-NH₃, sendo possível averiguar a acidez total do catalisador sintetizado na Tabela 1. Como é possível perceber, a acidez se assemelha a acidez da zeólita comercial de razão Si/Al semelhante.

Tabela 1. Propriedades texturais e de acidez do catalisador sintetizado



Amostra	Acidez Total (μmol/gzeo)	SBET (m ² /g)	Vmic (cm ³ /g)	Vmeso (cm ³ /g)
MFI 10h	415	0.05	0.06	0.06
MFI comercial	413	425*	-	-

O mesitileno apresenta um raio cinético maior do que os microporos presentes na ZSM5 comercial. Dessa maneira, como consequência, espera-se que a reação ocorra predominantemente na superfície externa do catalisador, resultando em uma diminuição da conversão e da seletividade para o 2-Benzil-1,3,5-trimetilbenzeno. Esse resultado pode ser confirmado comparando a reação de alquilação utilizando a ZSM5 comercial e da interconvertida (MFI 10h). Comprando em termos de isoconversão, houve um aumento significativo da seletividade para o 2-Benzil-1,3,5-trimetilbenzeno para a amostra contendo mesoporos, corroborando assim para a conclusão de que a interconversão foi capaz de gerar mesoporosidade.

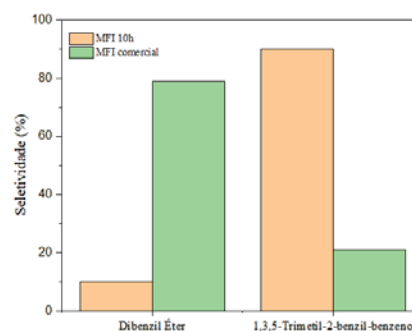


Figura 3. Avaliação catalítica dos catalisadores. 95 mmol de mesitileno, 1 mmol de álcool benzílico e 100 mg de Zeo a 120°C.

Conclusões

O micro-ondas acelerou o processo de interconversão, permitindo a obtenção da MFI pura em apenas 10 horas de síntese. A interconversão demonstrou eficácia na produção de materiais hierárquicos, elevando a seletividade para Benzil-1,3,5-trimetilbenzeno.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da CAPES.

Referências

- MENDOZA-CASTRO, Monica J. *et al.* Journal of the American Chemical Society, v. 144, n. 11, p. 5163-5171, 2022.
- ZHAO, L. *et al.* Journal of Catalysis, v. 258, n. 1, p. 228-234, 15 ago. 2008
- DABBAWALA, Aasif A. *et al.* Applied Catalysis A: General, v. 608, p. 117866, 2020.
- ROMANO, P. N. *et al.* Chemsuschem, v. 9, p. 3387-3392, 2016.
- JAIN, Rishabh *et al.* Advanced Materials, v. 33, n. 22, p. 2100897, 2021.
- QIN, Wei *et al.* Chemistry—A European Journal, v. 25, n. 23, p. 5893-5898, 2019.



INTERCONVERSÃO DA ZEÓLITA FAUJASITA PARA MFI OU FER ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS.

Daniela O. Campos¹, Julia T. Souza, Alexandre F. Young, Donato A. G. Aranda, Pedro N. Romano e João M. A. R. Almeida.

¹ dcampos@eq.ufrr.br – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Resumo/Abstract

RESUMO - O objetivo principal deste trabalho é realizar a interconversão zeolítica da estrutura FAU para MFI ou FER, utilizando reatores de micro-ondas como ferramenta-chave. A utilização de micro-ondas acelera significativamente o processo de interconversão zeolítica, destacando-se como uma forma de intensificação do processo, promovendo eficiência reacional e sustentabilidade. Além disso, os materiais obtidos são hierárquicos, apresentando não apenas a microporosidade característica das zeólitas, mas também uma mesoporosidade intracristalina que melhora as propriedades difusionais do material. O estudo também tem como objetivo investigar como a presença de Carbeto de Silício (SiC) na síntese pode influenciar as propriedades texturais dos catalisadores gerados. Os materiais produzidos serão caracterizados e testados na reação modelo de alquilação de Friedel-Crafts, com o intuito de avaliar suas propriedades intrínsecas e o desempenho catalítico decorrente da presença do SiC.

ABSTRACT - The main objective of this work is to perform the zeolitic interconversion of the FAU structure to MFI or FER, using microwave reactors as a key tool. The use of microwave reactors significantly accelerates the zeolitic interconversion process, working out as a process intensification, promoting reactional efficiency, and sustainability. Additionally, the materials obtained are hierarchical, exhibiting not only the microporosity characteristic of zeolites but also intracrystalline mesoporosity, providing an enhancement in diffusional properties. The study also aims to investigate how the presence of Silicon Carbide (SiC) in the synthesis can influence the textural properties of the generated catalysts. The produced materials will be characterized and tested in the Friedel-Crafts alkylation model reaction, with the intention of evaluating their intrinsic properties and catalytic performance due to the presence of SiC.

Introdução

A interconversão de zeólitas envolve a transformação de uma para outra, geralmente requerendo unidades de construção comuns (USC – unidade secundária de construção). Contudo, algumas transformações ocorrem entre estruturas que não compartilham USC's, como na interconversão da FAU (Faujasita) para MFI (ZSM-5) e FER (Ferrerita) (1).

Entre as zeólitas microporosas notáveis incluem ZSM-5 e Ferrerita. Elas exibem excelentes propriedades químicas e texturais (2). No entanto, enfrentam desafios relacionados às limitações de difusão. Para superar as limitações difusionais, a interconversão zeolítica, na presença de SiC, surge como estratégia promissora, capaz de gerar materiais hierárquicos com microporosidade característica das zeólitas e mesoporosidade intracristalina (1). O uso do SiC na síntese é uma alternativa para produzir materiais com condutividades térmicas aprimoradas (3).

Somado a isso, o uso do micro-ondas como fonte alternativa de aquecimento no processo de interconversão destaca-se como uma intensificação de processo, melhorando a eficiência reacional, atrelados a sustentabilidade (4).

Desse modo, este estudo visa realizar a interconversão zeolítica da estrutura FAU para MFI e para FER assistidas por micro-ondas, explorando ainda o impacto do SiC na estrutura e nas propriedades texturais do catalisador obtido. O trabalho também contará com avaliações catalíticas

usando a reação modelo de Alquilação de Friedel-Crafts (5), que servirá não somente para evidenciar a atividade catalítica do material, mas também para fornecer informações cruciais acerca das propriedades texturais dos catalisadores produzidos.

Experimental

A interconversão de FAU (CBV780) para MFI (6) utilizou uma composição molar de gel inicial de 0,00167CTPABr: 0,7NaOH: 0,029Al₂O₃: 2,19SiO₂: 100H₂O. Após 1 hora de envelhecimento, o material foi transferido o reator de micro-ondas a 190 °C por 10 horas. A interconversão de FAU (CBV712) para FER, utilizou uma solução com composição molar 1Pirrolidina: 1,82Na₂O: 0,42Al₂O₃: 4,80SiO₂: 215H₂O. Após 4 horas de agitação e envelhecimento, o material foi tratado em um reator de micro-ondas a 140 °C por 72 horas.

Todos os materiais foram caracterizados por DRX, MEV, Fisissorção de N₂ e NH₃-TPD. Além disso, foram submetidos ao teste catalítico de alquilação de Friedel-Crafts entre mesitileno (95 mmol) e álcool benzílico (1 mmol) a 120°C, com amostras coletadas e analisadas no GC-FID em intervalos específicos.

Resultados e Discussão

Na análise dos padrões de difração da MFI, é evidente a presença das linhas características da ZSM-5 em ambos os casos, sem sinal de outras fases cristalinas ou sílica amorfa. Já nos padrões de difração relacionados à FER, há uma distinção entre as zeólitas. A IFER72h apresenta somente as



linhas características da FER, enquanto na amostra contendo SiC, é visível uma região amorfa, indicando que o SiC retardou o processo de cristalização. Vale ressaltar que nos difratogramas das sínteses contendo SiC, foi identificada a linha de difração ($2\theta=36^\circ$) associada ao SiC.

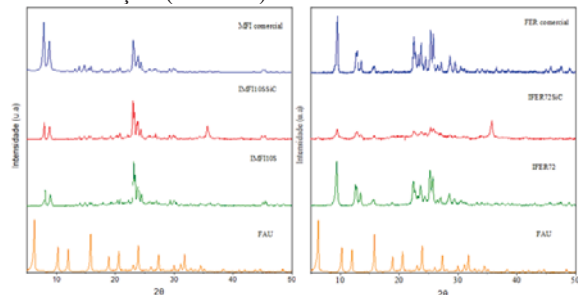


Figura 1. Padrão de difração das amostras de MFI e FER interconvertidas e dos catalisadores comerciais.

Através da análise das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), é possível identificar a morfologia dos materiais sintetizados. Na Figura 2A, observam-se partículas com a morfologia característica da FER, assemelhando-se a "folhas", e não é identificada morfologia semelhante à zeólita parental (FAU). Na amostra IFER72h contendo SiC (Figura 2B), a presença deste material é claramente identificada. Ao analisar a Figura 2C, percebe-se a morfologia característica da MFI, lembrando a forma de "caixões". A amostra de MFI contendo SiC ainda está sendo analisada.

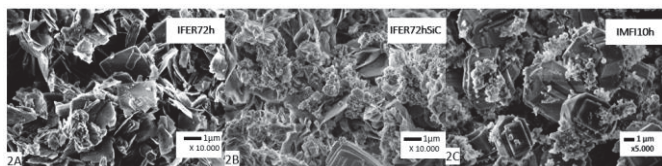


Figura 2. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das zeólitas interconvertidas

A análise de fisssorção de N_2 foi conduzida para avaliar a área específica, a distribuição de tamanho e o volume de poros dos catalisadores sintetizados. A Tabela 1 revela a presença de mesoporosidade em ambas as amostras de MFI interconvertidas, sendo mais pronunciada, proporcionalmente, na amostra que contém SiC. Esse aumento na mesoporosidade pode ser atribuído à presença do carбето, o qual possui uma natureza mesoporosa. Vale ressaltar que os resultados de fisssorção para as amostras de FER ainda estão em processo de análise. No que diz respeito a acidez do material, foi realizada a análise de TPD- NH_3 , sendo possível averiguar a acidez total dos catalisadores também na Tabela 1.



Tabela 1. Propriedades texturais e de acidez dos catalisadores sintetizados

Amostra	Acidez Total ($\mu\text{mol/gzeo}$)	SBET (m^2/g)	Vmic (cm^3/g)	Vmeso (cm^3/g)
MFI 10h S	688	265	0.09	0.06
MFI 10h S + SiC	703	256	0.10	0.13
FER 72h	282	-	-	-
SiC	-	30	-	0.10
FAU comercial	675	730 ^a	-	-
FER comercial	240	400 ^a	-	-
MFI comercial	413	425 ^a	-	-

O mesitileno possui raio cinético maior que os microporos das zeólitas comerciais. Essa característica foi explorada para investigar a formação de mesoporos nas zeólitas interconvertidas, todas mostraram aumento na mesoporosidade, resultando em maior seletividade para Benzil-1,3,5-trimetilbenzeno, cerca de 90%, comparando em termos de isoconversão. A presença de SiC melhorou as propriedades condutoras, resultando em aumento significativo na conversão do álcool benzílico em comparação com zeólitas sem SiC.

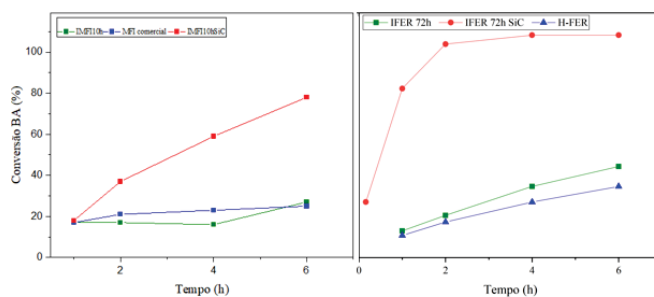


Figura 3. Avaliação catalítica dos catalisadores. 95 mmol de mesitileno, 1 mmol de álcool benzílico e 100 mg de Zeo a 120°C .

Conclusões

A interconversão demonstrou eficácia na produção de materiais hierárquicos, elevando a seletividade para Benzil-1,3,5-trimetilbenzeno. A inclusão de SiC melhorou as propriedades condutoras do material, otimizando o aquecimento e resultando em um aumento significativo na conversão do álcool benzílico.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da CAPES.

Referências

- MENDOZA-CASTRO, Monica J. *et al.* Journal of the American Chemical Society, v. 144, n. 11, p. 5163-5171, 2022.
- ZHAO, L. *et al.* Journal of Catalysis, v. 258, n. 1, p. 228-234, 15 ago. 2008
- DABBAWALA, Aasif A. *et al.* Applied Catalysis A: General, v. 608, p. 117866, 2020.
- ROMANO, P. N. *et al.* Chemsuschem, v. 9, p. 3387-3392, 2016.
- JAIN, Rishabh *et al.* Advanced Materials, v. 33, n. 22, p. 2100897, 2021.
- QIN, Wei *et al.* Chemistry-A European Journal, v. 25, n. 23, p. 5893-5898, 2019.



Estudo das propriedades fotocatalíticas, ópticas e estrutural de nanocristais de ZnWO_4 para degradação da Rodamina 6G (Rh6)

^{1,2} Bianca S. Sousa, ^{1,2} Laécio S. Cavalcante, ² Luciane N. M. de Araújo, ¹ Ester P. Ribeiro

¹ PPGQ-CCN-DQ, Universidade Estadual do Piauí, P.O. Box 381, 64002-150 Teresina – PI. ¹

² PPGCM, Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados – LIMAV, Centro de Tecnologia-CT, Universidade Federal do Piauí-UFPI, 64049-550, Teresina-PI. ²

Resumo/Abstract (Helvética, tam. 12)

RESUMO - Os cristais de tungstato de zinco (ZnWO_4) são um material cerâmico da família da volframita que vem sendo estudado e utilizado para diversos fins, principalmente devido às suas propriedades ópticas e fotocatalíticas. Neste trabalho de iniciação científica é proposta uma forma de processamento para obtenção dos cristais de ZnWO_4 através da síntese pelo método de coprecipitação em temperatura ambiente. Portanto, as amostras de pó amorfo foi sintetizada a 500 °C durante 1 h. Análises estruturais e ópticas utilizando difração de raios X, espectro infravermelho com transformada de Fourier e espectroscopia ultravioleta-visível corroboraram a formação da fase cristalina a partir de 500 °C por 1 h. Foi investigada a atividade fotocatalítica dos cristais de ZnWO_4 , onde foi verificado que a melhor taxa de degradação para o corante orgânico catiônico Rodamina 6G (Rh6G) ocorreu no tempo de 240 min, para a amostra calcinada a 500 °C por 1 h. Os captadores de radicais indicaram que os radicais buraco, elétron, superóxido e hidroxila são as espécies envolvidas na degradação do corante Rh6G e o radical hidroxila é a principal via de oxidação para a degradação do corante Rh6G.

Palavras-chave: Nanocristais de ZnWO_4 ; Coprecipitação; Fotocatálise.

ABSTRACT - Zinc tungstate crystals (ZnWO_4) are a ceramic material from the tungsten family that has been studied and used for various purposes, mainly due to its optical and photocatalytic properties. In this scientific initiation work, a processing method is proposed to obtain ZnWO_4 crystals through synthesis using the coprecipitation method at room temperature. Therefore, the amorphous powder samples were synthesized at 500 °C for 1 h. Structural and optical analyzes using X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectrum and ultraviolet-visible spectroscopy corroborated the formation of the crystalline phase from 500 °C for 1 h. The photocatalytic activity of ZnWO_4 crystals was investigated, where it was verified that the best degradation rate for the cationic organic dye Rhodamine 6G (Rh6G) occurred in a time of 240 min, for the sample calcined at 500 °C for 1 h. Radical scavengers indicated that hole, electron, superoxide and hydroxyl radicals are the species involved in the degradation of Rh6G dye and the hydroxyl radical is the main oxidation pathway for the degradation of Rh6G dye..

Keywords: ZnWO_4 nanocrystals; Coprecipitation; Photocatalysis.

Introdução

Existe uma grande preocupação mundial com os contaminantes orgânicos jogados livremente nas águas subterrânea, efluentes de rios e lagos sem o devido tratamento pelas indústrias de papeis, têxtil e curtumes. Os corantes orgânicos industriais são grandes contaminantes de água fluviais que causam sérios problemas ao meio ambiente por serem potencialmente carcinogênicos tóxicos e não biodegradáveis.¹⁻²

Para atenuar estes problemas ambientais, os processos oxidativos avançados (POAs) têm sido utilizados como um método alternativo com elevado potencial para o tratamento de águas contaminadas por corantes orgânicos tóxicos.³ Os POAs estão relacionados a um conjunto de processos químicos para a degradação de corantes orgânicos os quais são utilizados em muitas indústrias têxteis.²

Dentre os corantes conhecidos, tóxicos ao meio ambiente destaca-se a Rodamina 6G (Rh6G) (corante orgânico catiônico básico), que tem cor púrpura avermelhada escura com fórmula molecular ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$) e apresenta estrutura molecular e grupos funcionais, característicos do grupo xanteno.

Com isso, óxidos complexos à base de ternário-tungstato têm atraído a atenção de pesquisadores como potenciais candidatos para aplicações fotocatalíticas eficientes, incluindo conversão de

energia e purificação ambiental, devido às suas características marcantes, como baixo custo, eficiência ambiental e alta estabilidade sob condições ácidas e oxidativas.⁴⁻⁷ Em particular, o tungstato de zinco (ZnWO_4) é um material inorgânico da classe dos cerâmicos formado por cátion divalente (Zn^{2+}). O ZnWO_4 cristaliza em uma estrutura monoclinica do tipo wolframita.⁸⁻⁹ Os tungstatos com estrutura do tipo “wolframita” apresentam grupo espacial (P2/c) com grupo pontual de simetria ($\text{C}_{2h}4$) e apresenta duas fórmulas moleculares por célula unitária ($Z = 2$). Portanto, os tungstatos com estrutura eletrônica do tipo “wolframita” são formados por cátions de metais de transição com baixa densidade eletrônica.¹⁰⁻¹¹

Portanto, o presente trabalho tem como objetivo investigar a síntese de nanocristais de ZnWO_4 do tipo wolframita pelo método de coprecipitação (CP) e investigar o efeito das diferentes temperaturas em forno convencional sobre a evolução estrutural e comportamento óptica por diferentes técnicas de difração de raios-X, infravermelho e ultravioleta-visível à temperatura ambiente. Além disso, as suas propriedades fotocatalíticas para a degradação do corante orgânico catiônico Rh6G sob irradiação de luz ultravioleta (UV-C) foram investigadas em detalhes com diferentes parâmetros analíticos.



Experimental

Para a formação inicial de nanocristais de ZnWO_4 , 3×10^{-3} mols de $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ foram dissolvidos em 100 mL de água deionizada com agitação constante. Em separado, o mesmo procedimento ocorreu para 3×10^{-3} mols de $[\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. Os dois sistemas passaram 30 min sob agitação constante para solubilização dos sais de partida a temperatura ambiente. Em seguida, as duas soluções foram misturadas simultaneamente e agitadas por mais 30 min para obtenção de precipitado. O sistema foi coberto com papel filme e ficou em repouso por 24 horas. Por fim, o sistema na forma de precipitado formado no fundo do becker, foi lavado com água deionizada por 6 vezes para remoção dos íons espectadores e purificação dos nanocristais. O procedimento foi realizado com o auxílio de uma centrífuga a 5000 rotações por minuto. O precipitado foi então levado ao forno convencional do tipo mufla para secagem a 65°C por 10 horas com taxa de aquecimento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ e se obteve um precipitado branco.

As propriedades fotocatalíticas (FC) do ZnWO_4 calcinado sob a temperatura de 500°C por 1 h, foram investigadas por meio da degradação do corante Rodamina 6G (Rh6G) ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$, CAS: 989-38-8, 95% de pureza, da marca Sigma-Aldrich) em solução aquosa (1×10^{-5} mol.L $^{-1}$) sob irradiação de luz UV-C modelo: Germinicida HNS 15 W G13 OFR com (λ_{max}) = (54 nm) por 240 min.

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os padrões de DRX do precipitado amorfo (apenas sintetizado e sem processamento térmico) e das amostras calcinadas sob diferentes temperaturas.

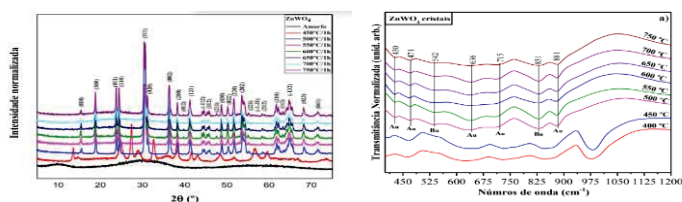


Figura 1. Padrões de DRX e espectros FT-IR entre 400 e 1200 cm^{-1} para amostras de ZnWO_4 amorfo (sem processamento) e amostras calcinadas sob diferentes temperaturas: 450, 500, 550 e 600, 650, 700 e 750°C por 1 h.

As amostras calcinadas a 500 e 750°C apresentam a fase ZnWO_4 sem impurezas, com sinais de difração nítidos e bem definidos, indicando um bom grau de ordem estrutural em distâncias de longo alcance, e o intenso pico de difração do plano (111) observado na Figura 1 sugere que a amostra de ZnWO_4 preparada é altamente cristalina.¹²⁻¹³ O resultado de FT-IR



corroborar com as demais análises realizadas de que há formação da fase ZnWO_4 puro ocorre somente após 500°C por 1 h, sendo a amostra que possui a fase mais cristalina e consistente para os cristais de ZnWO_4 esperado, quando se obtém o conjunto de informações que o caracterizam.

A Figura 2(b) apresenta os espectros de UV-Vis dos nanocristais obtidos por CP e calcinados a 500°C por 1 h com os valores obtidos por extrapolação linear de intervalo de banda proibida óptica para cada condição.

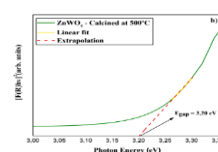


Figura 2. Espectroscopia de reflectância difusa em UV-Vis para amostra de ZnWO_4 calcinada a (b) 500°C por 1h com valor de E_{gap} calculado por extrapolação linear para cada condição.

Para se determinar a melhor taxa de proporção de catalisador (amostra de ZnWO_4) para corante catiônico Rh6G, estes testes foram realizados nas amostras apenas sintetizadas, no estado amorfo.

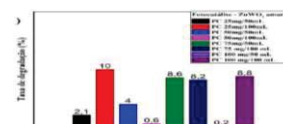


Figura 3. Gráfico com percentual de degradação para o processo de fotocatalise para o ZnWO_4 amorfo após 240 min, em diferentes concentrações de catalisador/corante Rh6G (mg/mL).

A degradação após 240 min do corante Rh6G somente com amorfo, apresentou uma taxa de 10% em fotocatalise. Tomando-se como referência que esta seria a melhor proporção para os testes feitos com as amostras propostas, seguiu-se esta proporção (25 mg/100 mL) para todos os outros testes. Esse teste também pode nos mostrar que o ZnWO_4 apenas sintetizado, amorfo, não é capaz de degradar o corante com alta eficiência.

Para se verificar a atuação apenas do corante Rh6G sob as condições de irradiação de luz UV-C, o resultado do processo de fotólise (apenas irradiação de luz UV-C), é apresentado na Figura 4.

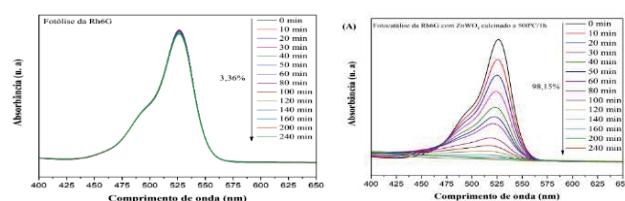




Figura 4. Espectros de absorção de UV-Vis após 240 min de fotocatalise do corante Rh6G com as amostras calcinadas por 1 hora a (A) 500 °C e a fotólise.

Na Figura 4, tem-se que o comportamento do corante apresenta uma certa resistência sob iluminação, com uma redução na concentração insignificante de apenas 3,36% para fotólise, após 240 min de processo, indicando que o corante praticamente não é degradado somente por luz ultravioleta, enquanto que com o catalisador houve taxa de degradação de 98,15%. Isso indica que a cristalinidade dos monocristais semicondutores de ZnWO_4 desempenham um papel importante na eficiência de fotodegradação de Rh6G.

A Figura 5(A-D) mostra que a adição de captadores AgNO_3 , benzoquinona e IPA durante o experimento fotocatalítico exibiu uma eficiência de remoção de corante diminuída de 98,15% (sem sequestrante) para 62,31, 41,65 e 13,97 %, respectivamente. Com a considerável redução na degradação com a adição de BQ e IPA, os radicais $\bullet\text{O}_2^-$ e $\bullet\text{OH}$, são as principais vias de degradação de Rh6G.

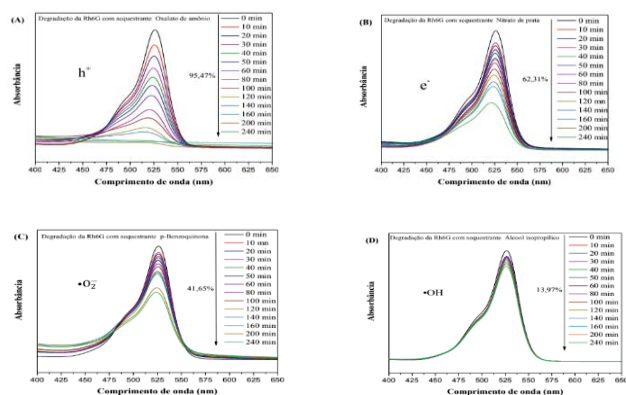


Figura 5. (A) Degradação fotocatalítica do corante catiônico Rh6G para os cristais de ZnWO_4 calcinados a 500 °C por 1 h na presença de sequestrantes: (A) oxalato de amônio (OA), (B) nitrato de prata (AgNO_3), (C) benzoquinona (BQ) e (D) álcool isopropílico (IPA).

Conclusões

Em suma, os nanocristais de ZnWO_4 foram obtidos com sucesso pelo método de coprecipitação e calcinado em 500°C por 1h. As análises dos padrões de DRX e refinamento Rietveld confirmaram a estrutura monoclínica wolframita, com a fase cristalina do material. Os grupos de coordenação são formados por clusters distorcidos de $[\text{ZnO}_6]$ e $[\text{WO}_6]$ o que sugerem os defeitos internos e superficiais do ZnWO_4 obtido, confirmado com o cálculo Egap de menor valor para 3,20 eV (amostra 500 °C por 1 h), que interferiu no desempenho da atividade fotocatalítica para



a degradação do corante Rh6G. A melhor taxa de proporção de catalisador para corante foi de 25mg/100 mL. O resultado de fotólise indica que o corante sozinho não é degradado pela luz UV-C. O melhor resultado nos testes fotocatalíticos se deu para a amostra de 500 °C por 1 h, com uma degradação de 98,15% do corante Rh6G após 240 min, indicando que a cristalinidade dos nanocristais semicondutores de ZnWO_4 desempenham um papel importante na eficiência de fotodegradação do corante orgânico Rh6G. Os sequestradores de radicais foram aplicados para o teste fotocatalítico e a geração de $\bullet\text{OH}$ é proposto como a principal via oxidativa que leva à degradação do corante Rh6G, e em segundo lugar o radical $\bullet\text{O}_2^-$.

Agradecimentos



Referências

- W.H. Glaze, J.W. Kang, D.H. Chapin, Ozone: Sci. Eng.: The J. Inter. Ozone Assoc. 9 (1987) 335.
- S. Munesh, R.C. Meena, Arch. Appl. Sci. Res. 4 (2012) 472–479.
- K. Yu, S. Yang, H. He, C. Sun, C. Gu, Y. Ju, J. Phys. Chem. A. 113 (2009) 10024.
- Mal P, Bera G, Rambabu P, Turpu GR, Chakraborty B, Ramaniah LM, et al. Electronic, magnetic and spectroscopic properties of doped $\text{Mn}(1-x)\text{AxWO}_4$ (A = Co, Cu, Ni and Fe) multiferroic: na experimental and DFT study. Journal of Physics: Condensed Matter 2016;29:075901. doi:10.1088/1361-648x/aa4e64.
- López XA, Fuentes AF, Zaragoza MM, Díaz Guillén JA, Gutiérrez JS, Ortiz AL, et al. Synthesis, characterization and photocatalytic evaluation of MWO_4 (M = Ni, Co, Cu and Mn) tungstates. International Journal of Hydrogen Energy 2016;41:23312–7. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.10.117.
- Dey S, Ricciardo RA, Cuthbert HL, Woodward PM. Metal-to-Metal Charge Transfer in AWO_4 (A = Mg, Mn, Co, Ni, Cu, or Zn) Compounds with the Wolframite Structure. Inorganic Chemistry 2014;53:4394–9. doi:10.1021/ic4031798.
- Ke J, Adnan Younis M, Kong Y, Zhou H, Liu J, Lei L, et al. Nanostructured Ternary Metal Tungstate-Based Photocatalysts for Environmental Purification and Solar.
- K. Feng, S. Huang, Z. Lou, N. Zhu, H. Yuan, Dalton Trans 44, 13681–13687 (2015)
- W. Li, L. Cao, X. Kong, J. Huang, C. Yao, J. Fei, J. Li, RSC Adv. 6, 23783–23789 (2016)
- L.S. Cavalcante, V.M. Longo, J.C. Sczancoski, M.A.P. Almeida, A.A. Batista, J.A. Varela, M.O. Orlandi, E. Longo, M. Siu Li, CrystEngComm. 14 (2012) 853.
- M.A.P. Almeida, L.S. Cavalcante, M.S. Li, J.A. Varela, E. Longo, J. Inorg. Organomet. Polym. 22 (2012) 264.
- Pereira, P. F. S.; Gouveia, A. F.; Assis, M.; Oliveira, R. C. de; Pinatti, I. M.; Penha, M.; Gonçalves, R. F.; Gracia, L.; Andre, J.; Longo, E. (2018). ZnWO_4 nanocrystals: synthesis, morphology, and photocatalytic properties. Physical Chemistry Chemical Physics, 20, 1923– 1937.
- Huang, Y.; Gao, Y.; Zhang, Q.; Cao, J.-J.; Huang, R.-J.; Ho, W.; Lee, S. C. (2016). Hierarchical porous ZnWO_4 microspheres synthesized by ultrasonic spray pyrolysis: characterization, mechanistic and photocatalytic NOx removal studies. Applied Catalysis A, 515, 170–178.



¹ Endereço atual.

² Endereço atual.



Degradação fotocatalítica do antibiótico tetraciclina por microcristais BaWO₄ modificados com nanopartículas metálicas de prata

¹Ester P. Ribeiro, Valdênia L.G. Cruz¹, ^{1,2}Bianca S. Sousa, ^{1,2}Laécio S. Cavalcante

¹ PPGQ-CCN-DQ, Universidade Estadual do Piauí, P.O. Box 381, 64002-150 Teresina – PI.¹

² PPGCM, Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados – LIMAV, Centro de Tecnologia-CT, Universidade Federal do Piauí-UFPI, 64049-550, Teresina-PI.²

Resumo/Abstract

RESUMO - A água é essencial para todas as formas de vida no mundo. No entanto, contaminantes emergentes são descartados em ambiente aquático natural (rios, lagos e mares) sem qualquer tipo de tratamento. Portanto, este artigo explica a síntese de microcristais de tungstato de bário (BaWO₄) através da injeção rápida de íons de bário em uma solução quente de oxianions de tungstato com resfriamento rápido. Posteriormente, a estratégia de fotorredução foi empregada para modificar as superfícies dos cristais com nanopartículas metálicas de prata (AgNPs), resultando em microcristais BaWO₄/x .AgNPs nas proporções (x = 1%, 2% e 4% em massa). Além disso, estrutura, morfologia e comportamento óptico foram investigados por padrões de difração de raios X (XRD), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de refletância difusa no ultravioleta- visível (UV-Vis). Padrões de XRD, confirmam que microcristais BaWO₄/x .AgNPs em proporções com (x = 0 e 1%) são puros, cristalinos e estruturalmente ordenados em longo alcance com um estrutura tetragonal do tipo scheelite. Em contraste, as composições com (x = 2 e 4%) exibem fase adicional de AgNPs com estrutura cúbica e observadas em imagens MEV. Os espectros de refletância difusa UV-Vis indicaram um ligeiro aumento nos valores de energia bap-gap, sugerindo que os AgNPs na superfície dos microcristais BaWO₄. As imagens MEV mostraram predominantemente pequenos cristais do tipo octaédrico com processos auto-montados formando arquiteturas hierárquicas com microcristais BaWO₄ /AgNPs em forma de vaivém. Finalmente, nossos microcristais BaWO₄ /2% AgNPs demonstraram excelente desempenho fotocatalítico, atingindo aproximadamente 90% de degradação do antibiótico Tetraciclina após 240 min sob luz UV-C. Os ensaios de sequestradores de radicais indicaram que buracos e radicais superóxido são os principais responsáveis pelas reações químicas de degradação do antibiótico tetraciclina. Estes resultados destacam o potencial destes microcristais BaWO₄ /2%AgNPs para uma degradação eficaz e ambientalmente sustentável.

Palavras-chave : Método de injeção ; cristais de BaWO₄ ; Bandgap, antibiótico tetraciclina; Fotocatálise.

ABSTRACT - Water is essential for all life forms in the world. However, organic contaminants are discarded in a natural aquatic environment (rivers, lakes, and seas) without any treatment type. Therefore, this paper explains the synthesis of barium tungstate (BaWO₄) microcrystals were through the fast injection of barium ions in a hot solution of oxyanions tungstate with rapid cooling. Subsequently, the photoreduction strategy was employed to modify the crystal's surfaces with silver metallic nanoparticles (AgNPs), resulting in BaWO₄ microcrystals/x.AgNPs at proportions (x = 1%, 2%, and 4% mass). Moreover, structure, morphology, and optical behavior were investigated by X-ray diffraction (XRD) patterns, scanning electron microscopy (SEM), and ultraviolet-visible (UV-Vis) diffuse reflectance spectroscopy. XRD patterns confirm BaWO₄ microcrystals/x.AgNPs at proportions with (x = 0, and 1%) are pure, crystalline, and structurally ordered at long-range with a scheelite-type tetragonal structure. In contrast, the compositions with (x = 2, and 4%) exhibit additional AgNPs phase with cubic structure and observed in SEM images. UV-Vis diffuse reflectance spectra indicated a slight increase in the energy bap-gap values, suggesting that AgNPs on the surface of BaWO₄ microcrystals. FE-SEM images showed predominantly small octahedral-like crystals with self-assembled processes forming hierarchical architectures with shaped shuttle-like BaWO₄ microcrystals/AgNPs. Finally, our BaWO₄ microcrystals/2%AgNPs demonstrated excellent photocatalytic performance, achieving approximately 90% for degradation of Tetracycline antibiotic after 240 min under UV-C light. The radical scavengers assays indicated that holes and superoxide radicals are the main ones responsible for the chemical reactions to tetracycline antibiotic degradation. These results highlight the potential of these BaWO₄ microcrystals/2%AgNPs for effective and environmentally sustainable degradation.

Keywords: Injection method; BaWO₄ crystals; Bandgap, Tetracycline antibiotic; Photocatalysis.

Introdução

Atualmente, na área ambiental, existe uma preocupação global sobre o impacto dos contaminantes emergentes no meio ambiente e nos organismos vivos [1]. Um dos principais poluentes emergentes no meio ambiente são os produtos farmacêuticos. Aproximadamente 90% dos

medicamentos são descartados e lançados nos esgotos urbanos por meio da excreção de organismos que vão para as estações de tratamento de esgoto doméstico (ETEs) os resíduos não processados da indústria farmacêutica.

Nas últimas décadas, têm-se desenvolvido tecnologias mais eficazes para a desinfecção de águas contaminadas



com poluentes persistentes [2]. Os processos oxidativos avançados (POAs) demonstram ser uma técnica com alto potencial para degradar moléculas resistentes. Eles são baseados na produção de radicais altamente reativos [3,4]. Os radicais têm uma vida útil curta e reagem rapidamente, potencialmente mineralizando poluentes orgânicos. A Fotocatálise Heterogênea é um dos POAs mais interessantes pois envolve o uso de semicondutores como fotocatalisadores.

Por outro lado, os cristais de tungstato de bário (BaWO_4) apresentam estrutura tetragonal do tipo scheelita com os seguintes dados cristalográficos (grupo espacial: $I4_1/a$, com fórmula molecular unidade por célula unitária $Z = 4$, e $n^\circ .88$ nas Tabelas Internacionais de Cristalografia). Métodos sintéticos mais recentes têm sido desenvolvidos e empregados para preparar cristais de BaWO_4 . Esses métodos incluem síntese hidrotérmica [5], precipitação controlada [6], processos hidrotérmicos [7], métodos solvotérmicos assistidos por micro-ondas [8].

Portanto, este artigo tem como objetivo principal preparar microcristais BaWO_4 imaculados e superfícies modificadas com nanopartículas de prata (Ag), abreviados como microcristais BaWO_4/x .AgNPs em proporções ($x = 1\%$, 2% e 4% em massa) usando o íon método de injeção em uma solução com ânions complexos. O estudo também envolve a análise de estrutura, morfologia e comportamento óptico. Finalmente, investigamos detalhadamente as propriedades fotocatalíticas destes microcristais para a degradação fotocatalítica do antibiótico tetraciclina sob luz ultravioleta (UV-C) por até 240 min.

Experimental

Para a preparação de microcristais de BaWO_4 e de BaWO_4 modificados/ x .AgNPs, respectivamente, a solução quente de injeção de íon Ba^{2+} foi preparada com 2 mol de nitrato de bário (BaNO_3 - 99% de pureza da Sigma- Aldrich) em bquer com 100 mL de H_2O deionizada e mantido aquecido a 60° e estabilizado com agitação magnética constante a 380 rpm. A seguir foi preparada outra solução com 2 mol de tungstato de sódio di-hidratado ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - 99% de pureza da Sigma-Aldrich) em um bquer com 100 mL mantido aquecido a 90° e estabilizado com agitação magnética constante a 380 rpm. A seguir, foi realizada uma injeção rápida de íons Ba^{2+} em uma solução quente de oxiânions tungstato $\text{WO}_4^{2-}(\text{aq})$ com resfriamento rápido que posteriormente foi colocado na geladeira, permanecendo em repouso por 24 h. A seguir, foi realizada a purificação de microcristais de BaWO_4 por sete ciclos de lavagem e centrifugação, cada um com duração de 10 minutos a 7.500 rpm. Por fim, as amostras foram secas em estufa a 75°C por 600 minutos, resultando na formação de cristais de BaWO_4 ao final do processo. Posteriormente, a massa $x = 1\%$, 2% e 4% de nitrato de prata (AgNO_3 - 99% de pureza da Sigma-Aldrich) foi dissolvida em 50 mL de água em relação a 0,5 gramas de cristais puros de BaWO_4 e colocada sobre uma placa não aquecida e agitada a 800 rpm



durante 30 minutos. Após homogeneização, este sistema foi transferido para uma caixa UV-C com agitação, permanecendo sob luz por 30 minutos para redução de Ag^+ para AgNPs. Este processo foi repetido para todas as proporções de prata. Posteriormente, as soluções foram deixadas em repouso por 24 horas e passaram por sete lavagens, cada uma com duração de 10 minutos a 7.500 rpm e foram secas em estufa a 75°C por 600 minutos.

As propriedades fotocatalíticas do BaWO_4 modificados/ x .AgNPs, foram investigadas por meio da degradação do antibiótico tetraciclina sob UV-C irradiação da lâmpada (marca OSRAM®, 15 W, $\lambda_{\text{máx}} = 254 \text{ nm} \approx 4,88 \text{ eV}$) por 240 min.

Resultados e Discussão

Como pode ser observado na **Figura 1(a)**, os padrões de XRD para amostra pura preparada pelo método de injeção apresentam picos estreitos característicos de cristais em microescala atribuídos à fase BaWO_4 pura, bem indexados com o respectivo Banco de Dados de Estrutura de Cartão Inorgânico (ICSD) cartão nº 193493 [9]. Além disso, a modificação de superfícies destes microcristais de BaWO_4 com nanopartículas de prata metálica (Ag^0) pela estratégia de fotorredução não promove a formação de quaisquer fases adicionais ou deletérias a longa distância de qualquer pico de XRD relacionado à formação de prata (I) óxido. Como pode ser visto na **Figura 1 (b – d)** pela excelente indexação e confirmação de todos os picos atribuídos a cristais de BaWO_4 e microcristais de BaWO_4 modificados/ x . AgNPs com ($x = 1\%$, 2% e 4%) com estrutura tetragonal do tipo scheelita.

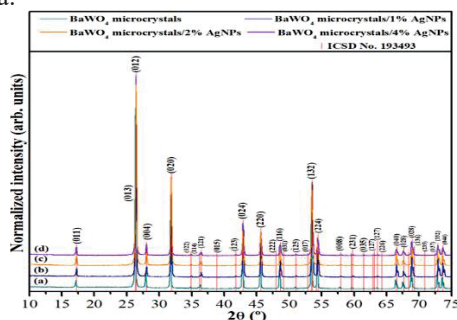


Fig.1 (a – d): Padrões de XRD de microcristais BaWO_4 e microcristais BaWO_4 modificados/ x . AgNPs com ($x = 1\%$, 2% e 4%) de massa, respectivamente.

As imagens FE-SEM exibidas na **Figura 2 (a)** estão de acordo com a literatura[10];[11];[12];[13].O tamanho e a morfologia aproximada dos cristais são uniformes, em que o comprimento médio varia de 2,5 a 2,6 μm , enquanto a largura varia de 700 a 800 nm, como pode ser visto através dos gráficos anexados às **Figs.2** [14] propuseram que, inicialmente, pequenas partículas são formadas através de uma nucleação e crescimento que são posteriormente auto-montadas através de fixação orientada, seguindo o amadurecimento de Ostwald, formando assim “lançadores”. –como microcristais. Pereira, Sczancoski e Longo (2021)



[15] sugeriram que tais morfologias são formadas através da organização por fixações repetidas ponta a ponta de partículas bipiramidais truncadas perpendiculares ao eixo z central.

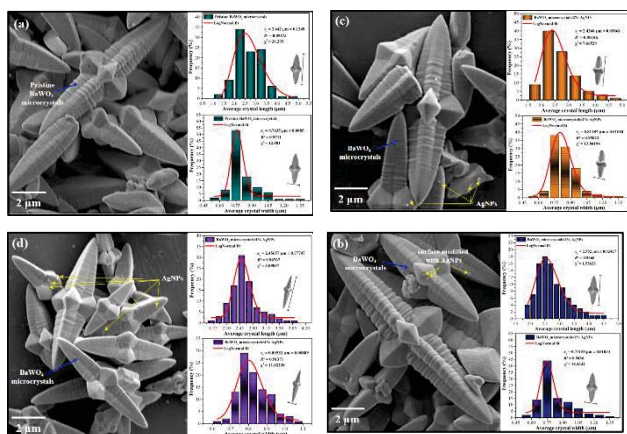


Fig. 2: Imagens FE-SEMe tamanho médio de cristal com distribuição em comprimento e largura para: **(a)** microcristais BaWO_4 , **(b)** microcristais $\text{BaWO}_4/1\%$ AgNPs, **(c)** microcristais $\text{BaWO}_4/2\%$ AgNPs, e **(d)** microcristais $\text{BaWO}_4/4\%$ AgNPs

Por meio de curvas UV-vis mostradas nas **Figs. 3(a-d)**, os valores do gap de energia (E_{gap}) foram calculados. Foi realizado o ajuste linear e extrapolado para $y = 0$ para encontrar os valores de intervalo de Bandgap para microcristais BaWO_4 e microcristais BaWO_4 modificados na superfície com AgNPs em ($x = 1\%, 2\%$, e 4%) em massa. Os microcristais de BaWO_4 apresentam um $E_{\text{gap}} = 5,02 \text{ eV}$, enquanto as amostras com concentrações de $1\%, 2\%$ e 4% de AgNPs apresentam valores de $5,03 \text{ eV}$, $5,05 \text{ eV}$ e $5,04 \text{ eV}$, respectivamente. Esses valores representam a largura do bandgap, que é uma medida importante das propriedades eletrônicas e ópticas do material. Observou-se que a adição de AgNPs em concentrações de até 4% não causou variação significativa nos valores do E_{gap} , pois os valores permaneceram próximos de $5,02 \text{ eV}$. Estes dados são valiosos para compreender como a modificação da superfície com prata afeta as propriedades ópticas do BaWO_4 e podem ser úteis em aplicações que dependem destas características.

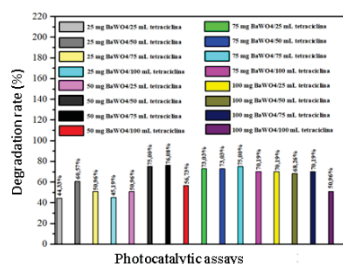


Fig. 4 : Teste de concentração de microcristais de BaWO_4



Para se determinar a melhor taxa de proporção de catalisador, para solução diluída de tetraciclina, estes testes foram realizados nas amostras, demonstrado na Fig.4.

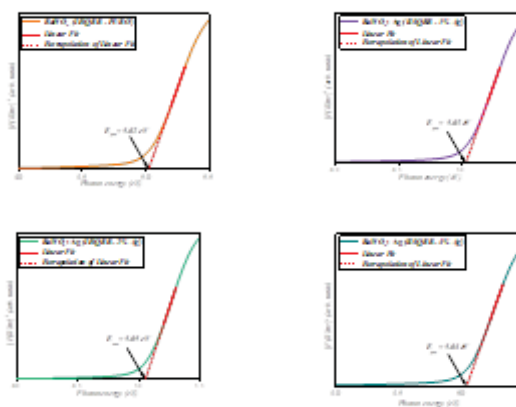
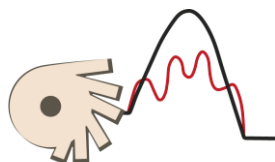


Fig 3(a-d): Espectros UV-Vis com os valores de energia de banda óptica (E_{gap}) para microcristais de BaWO_4 e microcristais de BaWO_4 modificados/ x AgNPs com ($x = 1\%, 2\%$ e 4%) de massa, respectivamente.

Nas **Figs. 5 (a – e)** mostram os espectros de absorção UV-Vis da solução aquosa do antibiótico tetraciclina sob exposição à luz UV-C sem microcristais de catalisadores de BaWO_4 puros e de BaWO_4 modificados/ x AgNPs com ($x = 1\%, 2\%$ e 4%), processo de fotólise e com estes catalisadores até 240 minutos.

Na Fig. 5(a) a taxa de degradação no processo de fotólise atingiu $21,15\%$ após 240 minutos, ao submeter a solução de tetraciclina ao processo de fotocatalise, como mostrado nas **Figs. 5(bd)**, foi observada uma redução mais significativa nas bandas características de absorção máxima em todos os testes, como esperado. As taxas de degradação alcançadas, utilizando BaWO_4 puro e modificados com AgNPs, foram respectivamente: $74,04\%$, $67,31\%$, $89,42\%$ e $70,19\%$. Nos testes fotocatalíticos utilizando os micristais BaWO_4 modificados com 2% de AgNPs, observou-se a alta taxa de degradação, conforme mostrado na **Fig.5(d)**. Este desempenho melhorado pode ser atribuído a características estruturais, ópticas e morfológicas, incluindo maior cristalinidade, um alto valor de energia de band gap (E_{gap}), formato e tamanho de partícula, defeitos específicos, esses fatores, aliados à alta energia da luz UV-C, contribuíram para uma maior geração de radicais livres, responsáveis pela mineralização da solução aquosa de tetraciclina [16]

Para determinar as espécies reativas envolvidas no processo e mecanismo de degradação, foram realizados ensaios fotocatalíticos utilizando BaWO_4 modificados com 2% de AgNPs, empregando os seguintes sequestrantes: benzoquinona (BQ), isopropil álcool (IPA), oxalato de amônio (AO) e nitrato de prata (AgNO_3), como mostrado nas **Figs. 6(a-d)**, respectivamente. o BQ como captura de



XIV Encontro Regional de Catálise

22 e 23 de abril de 2024
CNPEM | Campinas-SP, Brasil

ânion superóxido (O_2^-) radicais, IPA como captura de radicais $\bullet OH$, AO como captura de h^+ e $AgNO_3$ como captura de e^- , respectivamente [17].

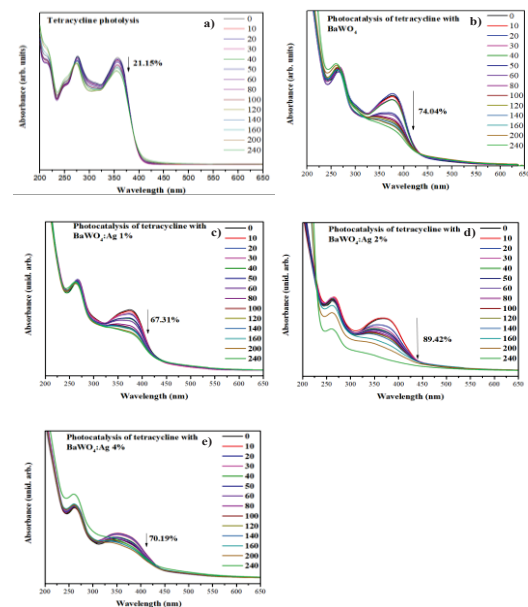


Fig.5: Espectros de absorção UV-Vis do antibiótico tetraciclina em solução aquosa (1×10^{-5} mol/L) para (a) testes de fotólise e fotocatalise usando (b) $BaWO_4$ puro e $BaWO_4$ modificados / x. AgNPs com (c) $x = 1\%$, (d) 2% , (e) e 4% sob irradiação de luz UV-C por 240 minutos.

Os sequestrantes atribuídos ao IPA e $AgNO_3$ permitem uma melhoria na taxa de degradação da tetraciclina de 55,76%, e 69,23% devido à alta concentração de radicais $\bullet OH$ fotogerados em VB e e^- na superfície de microcristais de $BaWO_4$ modificados com 2% de AgNPs. Em particular, os dois principais necrófagos responsáveis pela redução da taxa de fotodegradação devido ao aumento do processo de recombinação ($e^- \leftrightarrow h^+$) par e menores porcentagens de fotodegradação 44,23% e 51,92% são BQ e AO como captura de espécies h^+ .

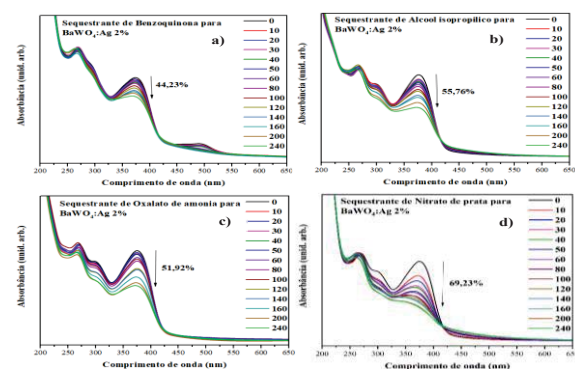


Figura 6(a-d): Espectros de absorção UV-Vis da tetraciclina (1×10^{-5} mol/L) para testes de fotocatalise,



empregando sequestrantes: (a) QB, (b) IPA, (c) AO e (d) $AgNO_3$, utilizando microcristais de $BaWO_4$ modificados com 2% de AgNPs.

Conclusões

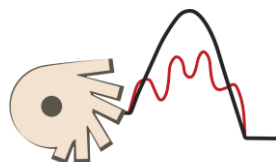
Em resumo, obtivemos com sucesso os microcristais $BaWO_4$ puros e $BaWO_4$ modificados por x. AgNPs em proporções ($x = 1\%$, 2% e 4%) usando a injeção rápida em solução quente e fotorredução. Análises estruturais de padrões de XRD, confirmaram que tanto microcristais $BaWO_4$ quanto microcristais $BaWO_4$ modificados / x. AgNPs com ($x = 1\%$, 2% e 4%) apresentam estrutura tetragonal do tipo scheelita, exibindo orientação parcial da rede. Imagens SEM revelaram morfologias semelhantes a lançadeiras para microcristais $BaWO_4$ e aqueles revestidos com AgNPs a 1%, 2% e 4%, através da organização por processo automontado com fixações repetidas de ponta a ponta de partículas bipiramidais truncadas perpendiculares ao eixo z central. A análise UV-Vis indicou que a amostra pura possui um bandgap de energia (E_{gap}) de 5,02 eV, enquanto amostras com concentrações de prata de 1%, 2% e 4% exibem valores de 5,03 eV, 5,05 eV e 5,04 eV, respectivamente. Finalmente, em testes fotocatalíticos para a degradação de uma solução diluída de antibiótico de tetraciclina sob exposição à luz UV-C por 240 min, alcançando uma taxa de degradação de ~90% para microcristais $BaWO_4$ modificados :2%AgNPs, enquanto que o BQ como captura de O_2^- radicais e AO como captura de espécies h^+ provaram ser melhores para a degradação fotocatalítica pela foto-oxidação deste antibiótico, e possivelmente também para outros poluentes orgânicos, como corantes, herbicidas, fungicidas e diferentes tipos de medicamentos.

Agradecimentos



Referências

- [1] Montagner, C.C., Vidal, C., Acayaba, R., 2017. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. Quim. Nova 40, 1094–1110. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170091>
- [2] Moreira, F.C., Boaventura, R.A.R., Brillas, E., Vilar, V.J.P., 2017. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. Appl. Catal. B 202, 217–261. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.037>
- [3] Liu, T.-H., Chen, X.-J., Dai, Y.-Z., Zhou, L.-L., Guo, J., Ai, S.-S., 2015. Synthesis of Ag_3PO_4 immobilized with sepiolite and its photocatalytic performance for 2,4-dichlorophenol degradation under visible light irradiation. J. Alloys Compd. 649, 244–253. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.135>
- [4] Expósito, A.J., Patterson, D.A., Mansor, W.S.W., Monteagudo, J.M., Emanuelsson, E., Sanmartín, I., Durán, A., 2017. Antipyrine removal by



XIV Encontro Regional de Catálise

22 e 23 de abril de 2024
CNPq | Campinas-SP, Brasil

TiO₂ photocatalysis based on spinning disc reactor technology. *J. Environ. Manage.* 187, 504–512. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.11.012>

[5] Wang, X., Xu, H., Wang, H., Yan, H., 2005. Morphology-controlled BaWO₄ powders via a template-free precipitation technique. *J. Cryst. Growth* 284, 254–261. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.06.045>

[6] Thongtem, T., Phuruangrat, A., Thongtem, S., 2008. Characterization of MeWO₄ (Me=Ba, Sr and Ca) nanocrystallines prepared by sonochemical method. *Appl. Surf. Sci.* 254, 7581–7585. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.01.092>

[7] Zhang, L., Dai, J.-S., Lian, L., Liu, Y., 2013. Dumbbell-like BaWO₄ microstructures: Surfactant-free hydrothermal synthesis, growth mechanism and photoluminescence property. *Superlattices Microstruct.* 54, 87–95. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2012.11.010>

[8] Cavalcante, L.S., Sczancoski, J.C., Espinosa, J.W.M., Varela, J.A., Pizani, P.S., Longo, E., 2009. Photoluminescent behavior of BaWO₄ powders processed in microwave-hydrothermal. *J. Alloys Compd.* 474, 195–200. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.06.049>

[9] Shivakumara, C., Saraf, R., Behera, S., Dhananjaya, N., Nagabhushana, H., 2015. Scheelite-type MWO₄ (M=Ca, Sr, and Ba) nanophosphors: Facile synthesis, structural characterization, photoluminescence, and photocatalytic properties. *Mater. Res. Bull.* 61, 422–432. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.09.096>

[10] Nivetha, P., Kavitha, B., Kalanithi, M., 2021. Investigation of photocatalytic and antimicrobial activities of BaWO₄–MoS₂ nanoflowers. *J. Sci. Adv. Mater. Devices* 6, 65–74. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2020.10.004>

[11] Jung, J.-Y., Kim, J., Shim, Y.-S., Hwang, D., Son, C.S., 2020. Structure and photoluminescence properties of rare-earth (Dy³⁺, Tb³⁺, Sm³⁺)-doped BaWO₄ phosphors synthesized via co-precipitation for anti-counterfeiting. *Materials (Basel)* 13, 4165. <https://doi.org/10.3390/ma13184165>

[12] Jung, H.-Y., Huh, Y.-D., 2015. Preparation of three-dimensional symmetric dendrites of BaWO₄ microcrystals. *Cryst. Res. Technol.* 50, 284–288. <https://doi.org/10.1002/crat.201400310>



[13] Jia, G., Dong, D., Song, C., Li, L., Huang, C., Zhang, C., 2014. Hydrothermal synthesis and luminescence properties of monodisperse BaWO₄:Eu³⁺ submicrospheres. *Mater. Lett.* 120, 251–254. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.01.090>

[14] Yin, Y., Gan, Z., Sun, Y., Zhou, B., Zhang, X., Zhang, D., Gao, P., 2010. Controlled synthesis and photoluminescence properties of BaXO₄ (X=W, Mo) hierarchical nanostructures via a facile solution route. *Mater. Lett.* 64, 789–792. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.01.024>

[15] da S. Pereira, W., Sczancoski, J.C., Longo, E., 2021. Tailoring the photoluminescence of BaMoO₄ and BaWO₄ hierarchical architectures via precipitation induced by a fast precursor injection. *Mater. Lett.* 293, 129681. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129681>

[16] Lopes, F.H.P., Noleto, L.F.G., Vieira, V.E.M., de Sousa, P.B., Jucá, A.C.S., Oliveira, Y.L., Costa, K.R.B.S., Almeida, M.A.P., Gouveia, A.F., Cavalcante, L.S., 2023. Experimental and theoretical correlation of modulated architectures of β-Ag₂MoO₄ microcrystals: Effect of different synthesis routes on the morphology, optical, colorimetric, and photocatalytic properties. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 33, 424–450. <https://doi.org/10.1007/s10904-022-02509-4>

[17] Xu, L., Wang, X., Xu, M.-L., Liu, B., Wang, X.-F., Wang, S.-H., Sun, T., 2020. Preparation of zinc tungstate nanomaterial and its sonocatalytic degradation of meloxicam as a novel sonocatalyst in aqueous solution. *Ultrason. Sonochem.* 61, 104815. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104815>

¹ Endereço atual.

² Endereço atual.



Cu-Mo mixed oxide as an efficient (hydro)deoxygenation catalyst

Gabriel B. Báfero¹, James S. Hayward², Jonathan K. Bartley², Daniela Zanchet^{1*}

¹Institute of Chemistry, University of Campinas, Campinas, São Paulo, Brazil; ²Cardiff Catalysis Institute, Cardiff University, Cardiff, Wales, United Kingdom; *zanchet@unicamp.br

Abstract

ABSTRACT - Metal oxides and mixed metal oxides have been extensively studied as catalysts in general oxidation processes. In this situation, the formation of C-O bonds leaves oxygen vacancies on the catalyst surface. In the opposite way, under reducing conditions, oxygen vacancies are primarily generated, but healed through the cleavage of C-O bonds. This principle can be transferred to the hydrodeoxygenation (HDO) reaction, that deals with biomass-derivatives upgrading to bio-fuels precisely through the reduction of its oxygen content. Therefore, the critical challenge is to selectively cleave C-O bonds, under a H₂-rich atmosphere, using a solid catalyst. Employing acetone as a model molecule in the HDO reaction, metal oxide catalysts have commonly presented diversified product's distribution, following the different reaction mechanisms related to the various active sites generated on stream. The evaluation of first-row transition metal-molybdate catalysts (mixed metal oxides) has shown promising acetone HDO results. Particularly, the Cu molybdate catalyst presented excellent C-O cleavage yield at considerably lower temperatures, undergoing significant structural modifications under reaction conditions.

Keywords: heterogeneous catalysis, hydrodeoxygenation, mixed metal oxides, copper molybdate

Introduction

The economic and environmental issues associated with fossil fuels have led to a growing interest on bio-oil upgrading processes, such as the hydrodeoxygenation (HDO) reaction (1). Combining a solid catalyst with a H₂-rich atmosphere, this process aims to reduce the high oxygen content present in bio-oil derivatives. Ketones constitute up to 15 % of the bio-oil matrix and acetone, the simplest ketone, has proved to be a valuable model molecule to probe and address different catalysts' functionalities across HDO screenings (2).

Many systems, from bulk metal oxides to supported catalysts (2-5), were employed and led to particular products' distributions. The most engaging step considering the HDO context is the acetone (hydro)deoxygenation to propene/propane, without further C-C cleavage to smaller products. Propene can be achieved through direct acetone deoxygenation or through acetone hydrogenation to isopropanol followed by isopropanol dehydration. The first reaction pathway requires solely oxygen vacancies (Mars-van Krevelen mechanism), while the second one needs both metallic and acidic sites (bifunctional mechanism).

MoO_x catalysts have been extensively studied in acetone HDO due to their high activity and deoxygenation capability attributed to the stabilization of active Mo⁵⁺ species (2,6). The importance of these lower oxidation states paved the way for using transition metal-molybdates, i.e., mixed metal oxides. Due to their enhanced redox properties under reaction conditions, it would be possible to lower and stabilize the oxidation state of the molybdenum sites. Furthermore, such catalysts have been employed in many

important processes, encompassing oxidation, hydrogenation, and desulfurization reactions.

In this sense, we evaluated first-row transition-metal molybdates (Mn²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺) over the acetone HDO reaction, additionally motivated by the abundance and affordability of such metals. Cu molybdate proved to be the best among the batch, showing the highest conversion and C-O cleavage yield at low temperatures (250 °C), considering the literature on acetone HDO and Mo-based catalysts (2,5). Here we explored the correlation between the catalytic activity and the structural modifications that the Cu-Mo mixed oxide catalysts undergone over the acetone HDO reaction stream, comparing with other bulk systems.

Experimental

Synthesis and Characterization

The Cu-Mo catalyst was prepared following a standard co-precipitation procedure describe elsewhere (7). Powder X-ray diffraction (XRD) was carried out in a Bruker D8 Advance Eco diffractometer. Temperature programmed reduction under H₂ atmosphere (H₂-TPR) was performed in a triple filter quadrupole HPR-20 Hiden Mass Spectrometer.

Catalytic Reactions

The Cu-Mo catalyst was tested in the acetone HDO reaction at 250 °C. Acetone was fed into the reactor through a saturator to obtain a 20:1 H₂/acetone ratio (51.0 mL/min of H₂, 2.4 mL/min of acetone and 46.6 mL/min of He for balance) (2). For comparison purposes, CuO, MoO₃, and a 1:1 mol physical mixture of both oxides were also tested on the acetone HDO reaction at the same conditions. For each test, a mixture of 50 mg of sample and 150 mg of quartz powder (diluent) was used.



Results and Discussion

The XRD pattern of the as-synthesized Cu-Mo catalyst (not displayed) showed diffraction peaks related to the orthorhombic CuMoO_4 phase (ICSD CollCode 2836), confirming the successful preparation of a mixed oxide structure. In turn, the H_2 -TPR curve (not displayed) showed that, differently from the CuO , which presents a single reduction peak centered at 305 °C, the Cu-Mo structured presented separated peaks for $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{1+}$ and $\text{Cu}^{1+} \rightarrow \text{Cu}^0$ reductions, centered at 327 and 394 °C, respectively.

In terms of catalytic activity, the Cu-Mo catalyst showed superior acetone conversion at 250 °C, especially when compared to bulk CuO and MoO_3 , and even to the equimolar physical mixture of both metal oxides (Figure 1). They follow the order: Cu-Mo (81 %) > CuO/MoO_3 physical mixture (19 %) > CuO (12 %) > MoO_3 (4 %). In terms of selectivity, the catalysts also showed significant differences. Previous studies from our research group provided a proposed acetone HDO reaction network, with the pathways and related active sites involved in each step (2-3). For the sake of simplicity, we summarized the products obtained in four groups: condensation oxygenated products (mesityl oxide and diisobutyl ketone); coupling deoxygenated products (hydrocarbons, $4 \leq C \leq 9$); direct deoxygenated products (propene); hydrogenation/hydrogenolysis products (hydrocarbons, $1 \leq C \leq 3$).

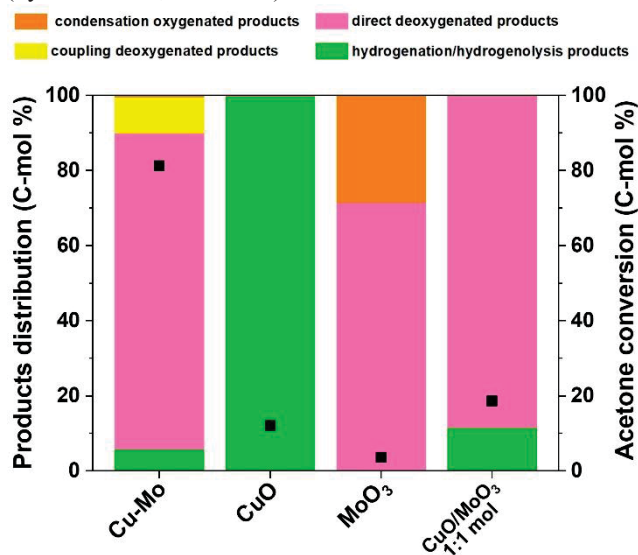


Figure 1. Acetone HDO products' distribution (colored bars) and conversion (black squares) for Cu-Mo mixed oxide, CuO , MoO_3 , and CuO/MoO_3 (1:1 mol physical mixture) catalysts at 250 °C.

The MoO_3 catalyst was more selective to deoxygenated products than condensation ones (72 against 28 %), while bulk CuO showed extensive acetone hydrogenation (100 %). When the equimolar physical mixture of both oxides is tested, hydrogenation products are still formed (12 %), but deoxygenation prevails (88 %). However, as seen, the



conversion of all these materials is considerably inferior to the Cu-Mo mixed oxide catalyst, which also exhibits high deoxygenation (84 %), as well as coupling (10%) and hydrogenation/hydrogenolysis (6 %) products.

The direct C-O cleavage yield (acetone conversion x direct deoxygenation products) provides a clearer visualization of the superior performance of Cu-Mo. Considering this parameter, the catalysts' activity follows the order: Cu-Mo (68 %) > CuO/MoO_3 physical mixture (17 %) > MoO_3 (3 %) > CuO (0 %). Between the Cu-Mo catalyst and the physical mixture, the first exhibits a mixed oxide structure, where Cu and Mo are distributed in the same crystalline lattice, working synergistically in particular electronic effects. However, under reaction conditions, Cu-Mo interestingly transitioned to the Cu_2O phase (XRD not displayed). The absence of Mo-related structures suggests a possible segregation generating amorphous Mo species over the surface. The proper addressing of the Cu-Mo structural modification and the correlation with its superior HDO activity is under intense investigation.

Conclusions

The Cu-Mo mixed oxide proved to be an efficient catalyst in the acetone HDO reaction, particularly regarding the selective cleavage of C-O bonds at 250 °C, a considerably low temperature considering the existing literature reports. Understanding the significant structural modifications that Cu-Mo undergoes under reaction conditions is an ongoing study and may shed light on its superior activity, projecting it towards potential bio-oil upgrading applications.

Acknowledgements

This work was funded in part by the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP 2018/01258–5), the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq 140849/2020-3, 311226/2022-1), and the Newton Mobility Grants (R1/191179).

References

1. J. Ethiraj; D. Wagh; H. Manyar; *Energy Fuels* **2022**, 36(3), 1189-1204.
2. G. B. Báfero; G. B. Strapasson; D. S. Leite; D. Zanchet; *ChemCatChem* **2023**, 15, e202300663.
3. D. Leite; G. B. Strapasson; D. Zanchet; *Mol. Catal.* **2022**, 530, 112623.
4. G. B. Strapasson; L. S. Sousa; G. B. Báfero; D. S. Leite; B. D. Moreno; C. B. Rodella; D. Zanchet; *Appl. Catal. B: Environ.* **2023**, 335, 122863.
5. M. Shetty; K. Murugappan; T. Prasomsri; W. H. Green; Y. Román-Leshkov; *J. Catal.* **2015**, 331, 86-97.
6. T. Prasomsri; M. Shetty; K. Murugappan; Y. Román-Leshkov; *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7(8), 2660-2669.
7. C. Peng; L. Gao; S. Yang; J. Sun; *Chem. Commun.* **2008**, 43, 5601-5603.



Exploring CO₂ Hydrogenation on CoCu/MgAl₂O₄ catalysts: Mechanistic and Surface Investigations

Larissa E. R. Ferreira (PG),^{1*} Liane M. Rossi (PQ),² Daniela Zanchet (PQ)¹
larissaerf@hotmail.com

¹Instituto de Química, UNICAMP; ²Instituto de Química, USP

Abstract

Looking for alternatives to reduce the CO₂ concentration in the atmosphere, the CO₂ hydrogenation forming ethanol emerges as an alternative to mitigate this important greenhouse gas. From the chemistry point of view, the high CO₂ stability associated with the C-C coupling and selectivity control required to produce high alcohols, remains a challenge. On the other hand, the knowledge acquired at ambient pressure, which favors the reverse water-gas shift reaction producing CO and H₂, and in the reverse reaction of CO₂ hydrogenation, i.e., the steam reforming of ethanol, represents an opportunity to speed up the understanding of the reaction mechanisms to obtain high alcohols from CO₂. CoCu/MgAl₂O₄ catalysts were evaluated and the Co:Cu 5:5 atomic ratio showed the best performance at 100 bar, obtaining 5.1 mg alcohols/g_{cat}·h. Ongoing studies as a function of pressure will help to optimize the system.

Keywords: CO₂ hydrogenation, ethanol steam reforming, reverse water-gas shift, cooper, cobalt, magnesium aluminate

Introduction

The CO₂ hydrogenation can favor ethanol production while reducing CO₂ emissions from various industrial processes that contribute to the greenhouse effect^{1,2}. However, achieving selective ethanol production requires control of the C-C coupling reaction, which is particularly challenging due to the high stability of CO₂, involving significant energy barriers in its formation¹. Targeting sustainability for ethanol and hydrogen industries, it is reasonable to propose that the CO₂ released during alcohol production via fermentation, can be used to increase the ethanol production with hydrogenation reaction of CO₂ reduction using green H₂.

To explore catalytic strategies to tackle the challenge of CO₂ activation and selective C-C coupling for ethanol production, the steam reforming of ethanol (SRE), the reverse reaction of CO₂ hydrogenation forming ethanol, can be used as a guide and conducted at low operating pressures^{3,4}. Similarly, the reverse water-gas shift (RWGS) reaction producing syngas and running at atmospheric pressure can provide complementary information⁵. Understanding the intermediates formed in these reactions and the impact of operational parameters can contribute to the development of innovative catalysts targeting ethanol production.

CoCu/MgAl₂O₄ catalysts are earth abundant alternatives to be explored⁶. In this work, the Co:Cu ratio

and catalysts pre-treatments were explored aiming a fine-tuning of the metallic phase's electronic structure and the interface sites nature through the interaction between the metallic species and the support³.

Experimental

CoCu/MgAl₂O₄ synthesis

MgAl₂O₄ commercial support was calcined at 800°C for 5 h. Metals were impregnated by incipient wetness method (10 wt % total), using Cu(NO₃)₃ and Co(NO₃)₃ precursors. The solids were dried at 80°C and calcinated at 500°C. The catalysts are based on Co_xCu_y/MgAl₂O₄ varying the Co:Cu ratio in 5:5, 9:1, 0:10 and 10:0. Pre-treatments were carried out in fix-bed reactor, to promote the reduction at 400 °C.

Catalyst test in reverse water-gas shift

Initially, sample pre-treatment reduction at 500 °C, 1 h, 100 mL.min⁻¹ of 10 % H₂/He were performed. Catalytic tests were performed in a fix-bed reactor, operating at 400 °C for 1h and atmospheric pressure (10 mg sample + 90 mg diluent, total flow = 100 mL.min⁻¹ and CO₂:H₂:He=2:8:90). The gaseous products were analyzed by gas chromatography coupled to a TCD detector.

Catalyst test in batch reactions



Typically, 60 mg of catalyst was added to a 10 mL stainless-steel reactor. The reactor was pressurized with 76% H_2 /19% CO_2 /5% N_2 (H_2/CO_2 ratio= 4) and heated to 200°C reaching 20, 50 or 100 bar. The reaction proceeded for 20 h, after which gaseous products were analyzed via Gas Chromatography using a Thermal Conductivity Detector (GC-TCD). Water-soluble products (e.g. alcohols) were collected in ultrapure water and analysed via Gas Chromatography using a Flame Ionization Detector (GC-FID).

Results e Discursion

Figure 1 shows the results for the 5Co5Cu/MgAl₂O₄ catalyst: 2.8 mg_{alcohols}/g_{cat}.h (95:5 methanol: ethanol) that can be improved to 5.1 mg_{alcohols}/g_{cat}.h by previously reducing the catalyst at 400°C (batch reactor, 200°C, 100 bar, $\text{CO}_2:\text{H}_2$ ratio 1:4). While CO is formed at atmospheric pressure, both CH₄ and methanol selectivities significantly increased with pressure. This indicated the important role of pressure in favoring the hydrogenation step. Ethanol was also formed at high pressures, but the C-C coupling was still limited under these conditions. Ongoing studies includes the optimization of the reaction parameters, tests with others Co:Cu ratios and the study of steam reforming of ethanol.

Conclusions

The results confirm the importance of pressure parameters in determining the selectivity and productivity of alcohols synthesis, particularly with regards to methanol and ethanol. Further optimization and understanding of the reaction mechanisms are necessary for enhanced catalytic

performance and potential applications in alcohol production.

Acknowledgments

This work was supported by the CNPq (141030/2022-4 and 311226/2022-1) and contributions from FAPESP (2018/01258-5 and 2020/15230-5) are gratefully acknowledged.

References

1. Zhang, S. *et al.* Tuning the interaction between Na and CO_2 to promote selective CO_2 hydrogenation to ethanol. *Appl. Catal. B Environ.* **293**, 120207 (2021).
2. Graciani, J. *et al.* Conversion of CO_2 to Methanol and Ethanol on Pt/CeO_x/TiO₂(110): Enabling Role of Water in C-C Bond Formation. *ACS Catal.* **12**, 15097–15109 (2022).
3. Ávila-Neto, C. N. *et al.* Understanding the stability of Co-supported catalysts during ethanol reforming as addressed by in situ temperature and spatial resolved XAFS analysis. *J. Catal.* **287**, 124–137 (2012).
4. Zanchet, D., Santos, J. B. O., Damyanova, S., Gallo, J. M. R. & Bueno, J. M. C. Toward understanding metal-catalyzed ethanol reforming. *ACS Catal.* **5**, 3841–3863 (2015).
5. Galhardo, T. S. *et al.* Optimizing Active Sites for High CO Selectivity during CO_2 hydrogenation over Supported Nickel Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **143**, 4268–4280 (2021).
6. Li, R. *et al.* Regulating cobalt chemical state by CeO₂ facets preferred exposure for improved ethanol steam reforming. *Fuel* **336**, (2023).

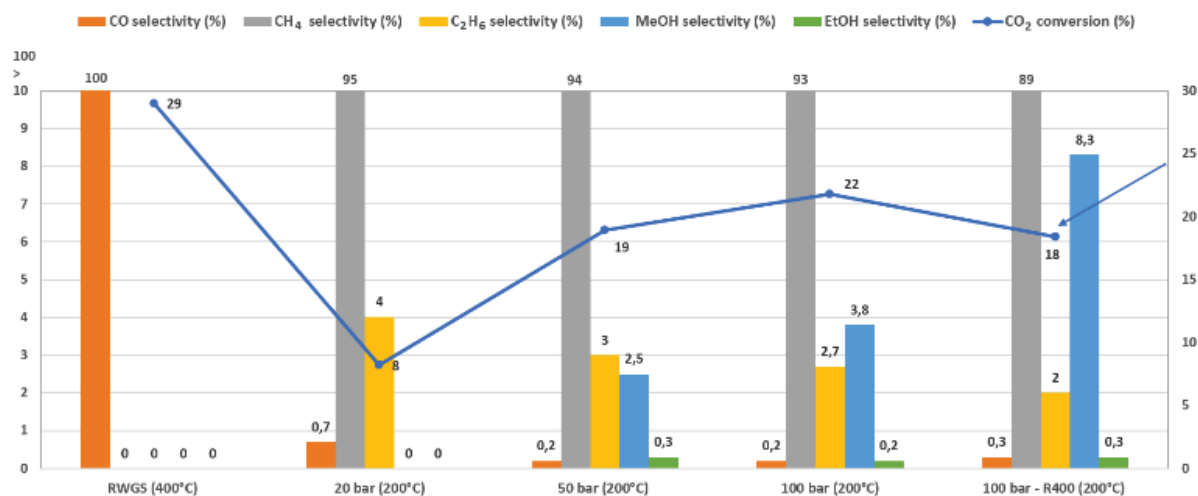


Figure 1: Figure 1: Conversion and selectivity of the Co5Cu5/MgAl₂O₄ catalysts in reverse water-gas shift reaction in fixed-bed reactor at 400°C and batch reactor at 200°C, at 20 bar, 50 bar and 100 bar. H_2/CO_2 ratio= 4 for both reactions.



Uso de catalisadores bifuncionais à base de níquel e óxido de cálcio na reforma a vapor de etanol com captura de CO₂

Maria Rita Costa Tomaz¹, Gabriel Santos Viana¹, Carla Eponina Hori^{1,*}

¹Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – Minas Gerais, cehori@ufu.br.

Resumo/Abstract

RESUMO - Este trabalho estudou o desempenho de dois catalisadores à base Ni e CaO, sendo um dopado CeO₂, no processo de reforma a vapor de etanol com captura de CO₂. Os catalisadores foram preparados via método de citrato com uma carga de 20% em massa de NiO. Os materiais foram caracterizados via difração de raios X (DRX) e análise termogravimétrica (ATG). A análise DRX permitiu identificar as fases de CaO, Ca(OH)₂ e Ni⁰ em ambos os catalisadores, com a detecção adicional de picos de CeO₂ no catalisador NiCaCe. Via ATG, constatou-se que o catalisador NiCaCe exibiu uma estabilidade superior ao longo dos 20 ciclos de carbonatação e regeneração, apresentando uma redução menor na capacidade de captura de CO₂ (24%) em comparação com o catalisador sem cério (31%). Durante os testes catalíticos, os catalisadores alcançaram uma conversão de etanol superior a 99%, com frações molares médias de H₂ de 94,5% (NiCa) e 91,9% (NiCaCe) no período de pre-breakthrough (I). O período I diminuiu ao longo dos ciclos, sendo mais pronunciada com o catalisador NiCaCe. Portanto, os resultados indicam que ambos os catalisadores sintetizados foram capazes de produzir H₂ de alta pureza. A adição de Ce não demonstrou benefícios no processo de reforma de etanol, conforme evidenciado pela redução do período I em comparação com NiCa.

Palavras-chave: hidrogênio, reforma a vapor, captura de CO₂.

ABSTRACT - This work evaluated the performance of two bifunctional Ni and CaO-based catalysts, one doped CeO₂, in the sorption enhanced steam reforming of ethanol (SESR). The catalysts were prepared via the citrate method with a loading of 20 wt% of NiO. The materials were characterized via X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetric analysis (TGA). XRD analysis allowed the identification of CaO, Ca(OH)₂ and Ni⁰ phases in both catalysts, with the additional detection of CeO₂ peaks in the NiCaCe catalyst. TGA analysis revealed that the NiCaCe catalyst exhibited superior stability over 20 cycles of carbonation and regeneration, showing a smaller reduction in CO₂ capture capacity (24%) compared to the NiCa catalyst (31%). During the catalytic tests, the ethanol conversion was greater than 99%, with average H₂ molar fractions of 94.5% (NiCa) and 91.9% (NiCaCe) in the pre-breakthrough period (I). Period I decreased throughout the cycles, being more pronounced with the NiCaCe catalyst. Therefore, the results indicate that both synthesized catalysts were capable of producing high purity H₂. The addition of Ce did not demonstrate benefits in the SESRE, as evidenced by the reduction of period I compared to the NiCa catalyst.

Keywords: hydrogen, steam reforming, CO₂ capture.

Introdução

A transição energética emerge como uma resposta fundamental à crescente demanda por energia, o que implica na mudança da matriz energética para fontes de energia limpa e renovável (1). Nesse cenário, o H₂ surge como um vetor energético de grande importância. A reforma a vapor com captura de CO₂ é uma abordagem promissora para a produção de H₂ com alta eficiência e baixa emissão de carbono. A SESR combina a reforma a vapor convencional com a adsorção de subprodutos usando um material adsorvente, como o CaO. Esse processo permite a remoção seletiva de produtos de reação, aumentando o rendimento do H₂ e reduzindo as emissões de CO₂ associadas (2,3). Deste modo, este trabalho teve como objetivo empregar dois diferentes catalisadores no processo SESRE visando produzir H₂ de alta pureza.

Experimental

Os catalisadores foram preparados via método citrato, utilizando quantidades pré-determinadas de ácido cítrico e CaCO₃ a fim de se obter o citrato de cálcio. Sais precursores foram adicionados à mistura a fim de se obter dois diferentes catalisadores (NiCa e NiCaCe). A razão molar Al:Ca foi de 6:9 para todas as amostras. A razão molar de Ni/Ca foi de 0,34 (NiCa) e 0,23 (NiCaCe), e a razão molar de Ce/Ca foi de 0,05. Em termos de composição, o catalisador NiCa foi preparado para ter, em massa, 20% de NiO, 68% de CaO e 12% de óxido misto. Já o catalisador NiCaCe, 20% de NiO, 10% de CeO₂, 59.5% de CaO e 10.5% óxido misto. O material foi seco em estufa a 100°C e calcinado a 900 °C (1 °C/min, 2h, atmosfera de ar sintético).

As análises de DRX foram conduzidas em um equipamento Shimadzu XRD-600. Os dados foram coletados usando o intervalo de varredura (2θ) de 10 a 80°.



passos de 0,02 e velocidade de varredura de 2°/min. Via ATG foram realizados 20 ciclos de carbonatação (600°C) e descarbonatação (800°C) em uma atmosfera 15% CO₂/He.

As condições dos testes catalíticos foram: 0,033 mL/min da solução água/etanol, razão molar vapor/carbono=3, 500 °C, 100 mL/min (Ar), 0,8 g de catalisador, 112 min. O material foi regenerado a 800 °C (1h), a fim de decompor o CaCO₃. A quantificação dos produtos foi feita por Cromatógrafo Gasoso GC-2014 (Shimadzu) a cada 7 min. As etapas de reação e regeneração foram repetidas 10 vezes em um processo cíclico a fim de se monitorar a performance dos catalisadores.

Resultados e Discussão

Na Figura 1 (a) são mostrados os resultados de DRX. Para ambos catalisadores foram identificadas fases de Ca(OH)₂ e Ni⁰. No catalisador NiCa, foi identificada a fase de CaO, e no NiCaCe, a fase de CeO₂. A presença de Ca(OH)₂ em ambos os catalisadores se relaciona à pronunciada propriedade higroscópica do CaO. Além disso, os picos mais intensos do Ca(OH)₂ no catalisador NiCaCe podem ser explicados pela presença de CeO₂, o que pode contribuir para uma maior hidratação do material. Os resultados de ATG, Figura 1 (b), mostraram uma perda da capacidade de captura de CO₂ de 31% para o catalisador NiCa e de 24% para o catalisador NiCaCe, indicando que o cério contribuiu para aumentar a estabilidade do material.

A Figura 2 apresenta a fração molar dos produtos (base seca) obtidos da reação com etanol puro, para o 1° e 10° ciclo. As linhas tracejadas correspondem as frações molares obtidas no equilíbrio termodinâmico calculado pelo método de minimização da energia livre de Gibbs usando o software NASA's *Chemical Equilibrium Program* (CEA). CO e CH₄ (não demonstrados no gráfico) foram identificados como produtos, mas com concentrações iniciais muito baixas e as máximas abaixo de 11%. No 1° ciclo, a fração molar média de H₂ foi de 94,5% no período de pre-breakthrough (I) (quando o CO₂ é capturado e a concentração de H₂ é máxima), diminuindo para 75,4% no período post-breakthrough (III) (quando o sorvente está totalmente saturado e a captura de CO₂ cessa). No 10° ciclo, esses valores foram de 90,9 e 68%,

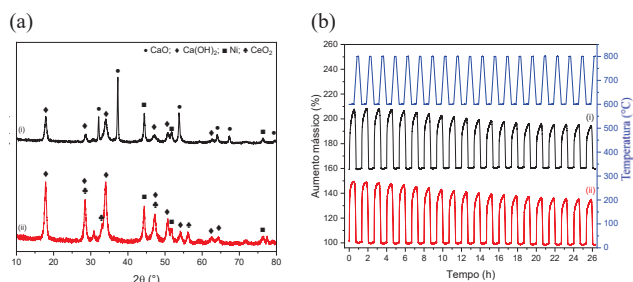


Figura 1. Caracterizações catalisadores (i – NiCa, ii – NiCaCe) via (a) DRX e (b) ATG.



respectivamente. Durante os ciclos o CO₂ variou consideravelmente, devido à captura do CO₂ e a formação do CaCO₃. A redução no tempo do período I pode ser relacionada ao envelhecimento do catalisador, deposição de coque e perda de capacidade de captura de CO₂. A Figura 2 (b) mostra os resultados para o catalisador NiCaCe. No 1° ciclo (a), a fração molar média de H₂ foi de 91,9 e 68,0% nos períodos I e III, respectivamente. Comparando estes valores com os observados na Figura 2 (a), nota-se uma diminuição na fração molar do H₂. Para o CO₂ foram obtidos resultados semelhantes aos do catalisador NiCa. O período I durou 28 min no 1° ciclo e 7 min no 10° ciclo (NiCaCe), e para o catalisador NiCa esses valores foram de 49 e 21 min. Isso indica que o catalisador NiCaCe se comportou de forma menos estável e que a diferença de 8,5% na composição de CaO entre os catalisadores pode ter influenciado nos resultados.

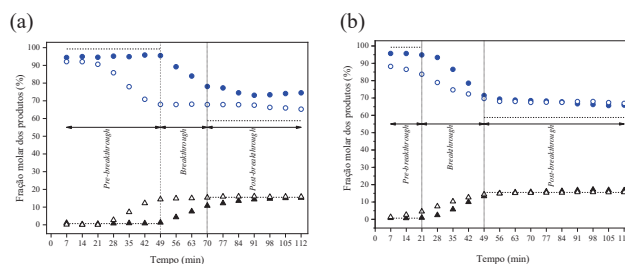


Figura 2. Produto do SESRE para NiCa (a) e NiCaCe (b) nos 1° (símbolo preenchido) e 10° (símbolo vazado) ciclos. Legenda: ● H₂; ▲ CO₂. Linha tracejada: equilíbrio termodinâmico.

Conclusões

Nos testes catalíticos, a conversão de etanol foi superior a 99% e as frações molares de H₂ superiores a 90% no período I, conforme esperado no processo com captura. Embora os testes de carbonatação/descarbonatação realizados através do ATG tenham indicado um melhor desempenho do catalisador com cério, nos testes catalíticos esta tendência não foi observada. No 1° ciclo, NiCa exibiu duração de pre-breakthrough de 49 minutos. Em comparação, o NiCaCe apresentou duração de 21 minutos. Isto indica que a presença de cério não contribuiu de maneira significativa para o processo de captura.

Agradecimentos

A CAPES, CNPq e FAPEMIG pelo apoio financeiro.

Referências

- ILIUTA, I. et al. *Int. J. Hydrogen Energy.*, **2023**, *24*, 8783-8806.
- OLIVEIRA, C.C; HORI, C. E. *Int. J. Hydrogen Energy.*, **2023**, *48*, 30263-30281.
- SOLTANI, S. M. et al. *Carbon Capture Sci. Technol.*, **2021**, *1*, 100003.



Síntese de germanossilicatos em meio fluorídrico na presença de cátions amônio e imidazólio

Andressa Vieira Hilário¹, Katia Bernardo-Gusmão¹, Christian Wittee Lopes^{*2}

¹Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), 91501-970, Porto Alegre-RS, Brasil.

²Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná (UFPR), 81531-980, Curitiba-PR, Brasil.

Resumo/Abstract

RESUMO - Neste trabalho, quatro agentes direcionadores de estrutura baseados em cátions imidazólio e amônio foram utilizados na síntese de germanossilicatos zeolíticos sob meio fluorídrico. Foi possível a cristalização de três estruturas distintas, sendo elas a STAG-1, BEC e UWY, as quais possuem poro grande (BEC e UWY) ou um sistema de canais abertos (STAG-1). Os cátions amônio e imidazólio contendo dois grupos fenil como conectores na molécula dos agentes direcionadores de estrutura possuem potencial para utilização na síntese e otimização de zeólitas de topologia BEC com alta quantidade de silício.

Palavras-chave: zeólitas, cátions imidazólio, agente direcionador de estrutura

ABSTRACT - In this study, four structure-directing agents based on imidazolium and ammonium cations were employed in the synthesis of germanosilicate zeolites in a fluorine-rich environment. The crystallization of three distinct structures was achieved, namely STAG-1, BEC, and UWY, featuring either large pores (BEC and UWY) or an open channel system (STAG-1). Ammonium and imidazolium cations, incorporating two phenyl groups as connectors in the structure-directing agents' molecules, demonstrate potential for use in the synthesis and optimization of BEC topology zeolites with high silicon content.

Keywords: zeolites, imidazolium cations, structure-directing agent

Introdução

Há mais de cinco décadas, as zeólitas têm sido extensivamente empregadas como catalisadores em processos industriais de grande relevância, com um consumo anual estimado em cerca de 250.000 toneladas métricas. Por exemplo, são utilizadas na transformação de hidrocarbonetos e são reconhecidas por suas eficientes propriedades estruturais na captura de gases, como o dióxido de carbono (CO₂). Características como alta acidez, estrutura definida e excelente estabilidade hidrotérmica contribuem para a ampla demanda desses materiais cristalinos microporosos. Geralmente, são produzidas a partir de géis de aluminossilicatos na presença de agentes direcionadores de estrutura (ADEs) - que podem ser cátions inorgânicos e/ou orgânicos - em meio alcalino ou fluorídrico sob condições hidrotérmicas.¹⁻² A introdução de moléculas orgânicas nos géis de síntese de zeólitas resultou em um aumento significativo no número de novas estruturas zeolíticas obtidas. A seleção cuidadosa dos ADEs é crucial na síntese de zeólitas, uma vez que desempenham o papel de direcionar a estrutura de uma zeólita específica, que não se formaria na ausência desses agentes. Além disso, os ADEs podem exercer um efeito modelador, permitindo configurar a estrutura obtida com base em sua relação com o tamanho e a forma do agente direcionador de estrutura empregado.³⁻⁴ Neste trabalho, influência do emprego de quatro agentes direcionadores de estrutura (ADE) orgânicos baseados em cátions amônio e imidazólio foi avaliada na cristalização de germanossilicatos zeolíticos.

Experimental

Os ADEs foram sintetizados por métodos clássicos de síntese⁵ por meio da mistura de 2 mol de 1-metilimidazol ou trietilamina e 1 mol de conector, α,α' -dibromo-p-xileno ou 4,4'-bis(clorometil)-1,1'-bifenil. As estruturas dos ADEs estão resumidas na **Tabela 1**.

A primeira etapa da síntese das zeólitas consistiu na troca do haleto (Cl⁻ ou Br⁻) de ambos os cátions por ânions hidroxila (OH⁻). A troca foi realizada a partir da solubilização dos ADEs em 50 mL de água, os quais foram mantidos sob agitação com uma resina de troca iônica (Amberlite® IRN78 OH) por 24 h. Passado este período, a resina foi separada por filtração a vácuo. As soluções foram submetidas a titulação ácido-base para determinar a quantidade de grupos OH⁻, concentradas por rotaevaporação e, por fim, passaram novamente por titulação para determinar a % de troca dos ânions haleto por hidróxido.

A segunda etapa consistiu na mistura das soluções aquosas dos ADEs obtidas na primeira etapa com a fonte de Si e Ge, que neste caso foram o tetraetilortosilicato (TEOS) e o óxido de germânio. A mistura reacional foi mantida sob agitação a temperatura ambiente para evaporação de água (H₂O), a fim de atingir as concentrações desejadas dos géis de síntese. Ao final, foi adicionado ácido fluorídrico (HF 40%) e o gel foi homogeneizado. As sínteses obedeceram às seguintes razões molares:





Os géis de síntese foram separados em autoclaves de aço inoxidável revestidas internamente de teflon e mantidas em estufa com agitação de 40 rpm a 150 °C por tempos determinados. Os sólidos obtidos foram posteriormente lavados com 500 mL de água a 80 °C e 30 mL de acetona p.a., filtrados a vácuo e secos em estufa a 60 °C por 24 h.

Resultados e Discussão

Os resultados das sínteses realizadas neste trabalho estão expressos na **Tabela 1**. Com a utilização do ADE #1 a fase não usual STAG-1, previamente reportada na forma de um germanato, foi sintetizada.⁶ Tal fase é caracterizada por possuir baixa densidade de rede (12 átomos T por 1000 Å³), conter anéis duplos de quatro membros como principais unidades de construção e um sistema de canais bidimensionais abertos. Variando ligeiramente as condições de síntese do material STAG-1, os autores reportaram a síntese do polimorfo C da zeólita Beta (topologia BEC), o qual também foi sintetizado neste trabalho utilizando os ADEs #2 e #4, os quais contêm dois grupos fenil como conectores dos cátions amônio e imidazólio, respectivamente. O ADE #3 direcionou a formação da zeólita IM-20, a qual é caracterizada por ser um germanossilicato de poro grande com topologia UWY e foi sintetizada pela primeira vez utilizando outro cátion imidazólio (1-butil-3-metilimidazólio).⁷ É interessante ressaltar que um dos ADEs que possibilita a síntese da zeólita BEC com alta quantidade de sílica é preparado pela reação de Diels-Alder utilizando condições muito particulares como, por exemplo, na presença de benzeno e com utilização de luz ultravioleta.⁸ Os cátions reportados neste trabalho são de fácil preparo e, portanto, possuem grande potencial para serem utilizados na síntese do polimorfo C da Beta com alta quantidade de silício.

Tabela 1. ADEs empregados e respectivas fases zeolíticas obtidas.

# ADE	Estrutura do ADE	Fase zeolítica obtida
1		STAG-1
2		BEC
3		UWY
4		BEC



Conclusões

Em suma, a utilização de ADEs contendo grupos fenila entre os cátions amônio e imidazólio direcionou a formação de germanossilicatos de poro grande (BEC e UWY) ou com sistema de poros abertos (STAG-1). Os cátions contendo dois grupos fenila como espaçadores possuem potencial para estudo de síntese e otimização da zeólita BEC com alta quantidade de Si devido a sua fácil preparação em comparação com o ADE considerado o estado da arte.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao PRH 50.1 (PPGQ/UFRGS) e à Agência Nacional do Petróleo (ANP), fomentadora do presente projeto.

Referências

- Mendoza-Castro, M. J.; De Oliveira-Jardim, E.; Ramírez-Marquez, N.-T.; Trujillo, C.-A.; Linares, N.; García-Martínez, J., *Journal of the American Chemical Society* **2022**, 144 (11), 5163-5171.
- Stöcker, M., *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, 82 (3), 257-292.
- Gómez-Hortigüela, L.; Cambor, M. Á., Introduction to the Zeolite Structure-Directing Phenomenon by Organic Species: General Aspects. In *Insights into the Chemistry of Organic Structure-Directing Agents in the Synthesis of Zeolitic Materials*, Gómez-Hortigüela, L., Ed. Springer International Publishing: Cham, 2018; pp 1-41.
- Rey, F.; Simancas, J., Beyond Nitrogen OSDAs. In *Insights into the Chemistry of Organic Structure-Directing Agents in the Synthesis of Zeolitic Materials*, Gómez-Hortigüela, L., Ed. Springer International Publishing: Cham, 2018; pp 103-138.
- Sathyanarayana, A.; Srinivas, K.; Mandal, A.; Gharami, S.; Prabusankar, G., *Journal of Chemical Sciences* **2014**, 126 (5), 1589-1595.
- Villaescusa, L. A.; Wheatley, P. S.; Morris, R. E.; Lightfoot, P., *Dalton Transactions* **2004**, (5), 820-824.
- Dodin, M.; Paillaud, J.-L.; Lorgouilloux, Y.; Caullet, P.; Elkaïm, E.; Bats, N., *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132 (30), 10221-10223.
- Rodríguez-Fernández, A.; Di Iorio, J. R.; Paris, C.; Boronat, M.; Corma, A.; Román-Leshkov, Y.; Moliner, M., *Chemical Science* **2020**, 11 (37), 10225-10235.



Catalisadores de zircônio e nióbio suportados em nitreto de carbono para valorização de trioses oriundas da biomassa

Eric T.T. Shimabukuro¹, Daniel G.S. Quattrociochi¹, Roberto O. Fernandes¹, Fabio B. Passos², Ruan S. A. Ribeiro¹, Sanceler C. Vasconcelos¹, Vinicius G. Madriaga¹, Vinicius Rossa¹, Thiago M. Lima^{1*}

¹ Instituto de química, Universidade Federal Fluminense, Outeiro São João Batista, s/n, Campus Valonguinho, Centro, Niterói, Rio de Janeiro, Brasil, 24020-141. tmlima@id.uff.br

² Departamento de Engenharia Química e de Petróleo, Universidade Federal Fluminense, Rua Passo da Pátria, 156, Niterói, Rio de Janeiro, Brasil, 24210-240

Resumo/Abstract (Helvética, tam. 12)

RESUMO – As matérias primas a base de biomassa são alternativas promissoras para complementar a crescente demanda por energia e produtos industriais majoritariamente obtidos por fontes fósseis. Nesse sentido, este estudo visa o desenvolvimento de catalisadores altamente dispersos de zircônio e nióbio suportados em nitreto de carbono para conversão de trioses em moléculas de valor agregado. Para esse fim, foram realizadas caracterizações por difração de raios X, termogravimetria, espectroscopia na região do infravermelho e do ultravioleta visível, demonstrando indícios de boa dispersão da fase ativa e ausência de aglomerados de óxidos metálicos. Além disso, a avaliação catalítica demonstrou boa conversão da triose de estudo e melhor performance para o catalisador com zircônio.

Palavras-chave: catalisadores altamente dispersos, nitreto de carbono, Biomassa.

ABSTRACT – Biomass feedstocks are promising alternatives to complement the growing demand for energy and industrial products primarily obtained from fossil sources. In this regard, this study aims to develop high-dispersed niobium and zirconium catalysts supported on carbon nitrides for upgrading trioses into value-added molecules. In that case, x-ray diffraction, termogravimetry, infrared and ultraviolet spectroscopy demonstrates signs of well metallic dispersion and absence of cluster metal oxides. Furthermore, catalytic evaluation have shown good conversions, with better performance for the zirconium catalyst.

Keywords: high-dispersed catalysts, carbon nitride, biomass

Introdução

Considerando a necessidade em desenvolver processos catalíticos que sejam mais econômicos, ambientalmente amigáveis e que apresentem melhor conversão e seletividade, a síntese e caracterização de catalisadores altamente dispersos ou ainda atômicos (SACs) dão um passo adiante na ciência dos nanomateriais propondo a formação de sítios ativos em átomos isolados. Nesse cenário, os catalisadores se comportam simultaneamente como homogêneo e heterogêneo, unindo as suas vantagens características (1). Por ainda ser pouco explorada no contexto de valorização de biomassa, este estudo busca sua aplicação, em especial, na conversão da di-hidroxiacetona (açúcar oriundo da biomassa) em ácido láctico ou lactatos de alquila, que são importantes blocos de construção com impacto em indústrias diversas (2). Dessa forma, foram utilizadas fases ativas de zircônio e nióbio suportados em materiais da família dos nitretos de carbono (3).

Experimental

Síntese dos suportes

Ambos os suportes foram obtidos através de rota de polimerização térmica. Dessa forma, se obtém o nitreto de carbono grafitico, tratando a ureia a 500 °C por 2 h em rampa de aquecimento de 10 °C/min, enquanto o melem é

obtido a partir do tratamento da melamina a 425 °C, por 12 h em rampa de 0,1 °C/min, como descreve a literatura (4-5).

Impregnação úmida

Depois de obtidos, os suportes, separadamente, são dispersos em solução aquosa contendo os precursores de zircônio ou nióbio em concentração de 2% em massa. Em seguida, submetidos à ultrassom durante 1 h, com subsequente evaporação do solvente. Por último, o material foi calcinado a 300 °C, por 3 h, em rampa de 10 °C/min.

Avaliação catalítica

Os testes catalíticos foram conduzidos em tubo resistente a pressão elevada, usando 0,006 mmol/0,012 mmol; 0,005 mmol/0,010 mmol de catalisador zircônio e nióbio, respectivamente, e 0,2 mmol de di-hidroxiacetona em 5 mL de solvente (água/etanol), sob aquecimento por 12 h. (6) Os produtos da reação foram filtrados e analisados por cromatografia a gás acoplada com espectrômetro de massas (GC-MS).

Resultados e Discussão

Convém destacar que os suportes catalíticos desempenham papel fundamental na construção do catalisador, uma vez que oferecem sítios de coordenação para imobilizar e estabilizar a alta energia dos metais



componentes da fase ativa, sendo as cavidades nitrogenadas no caso do nitreto de carbono grafítico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) e os grupos NH_2 , no caso do melem. (**Figura 1**)

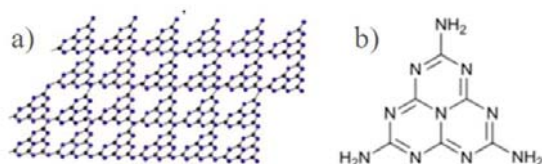


Figura 1. A) $g\text{-C}_3\text{N}_4$. B) melem

Para os catalisadores suportados em $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (**Figura 2.A**) são mais notáveis dois picos de difração: um de menor intensidade, referente ao espaço das cavidades nitrogenadas, outro maior referente ao empilhamento de unidades poliméricas (7).

Por outro lado, para os suportados em melem (**Figura 2.B**), foi observado uma maior variação na sua estrutura cristalina, apresentando indícios de mudança da cristalinidade pela coordenação/inserção dos metais da fase ativa. Ambos os materiais apresentam indício de boa dispersão da fase ativa, sendo ausentes picos referente à formação de óxidos metálicos.

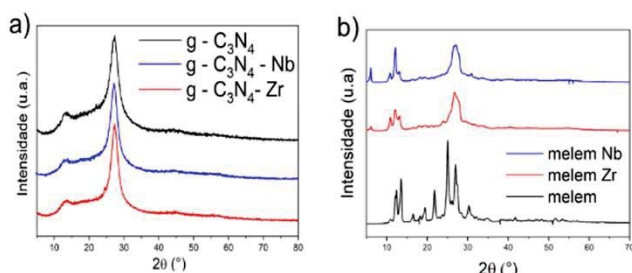


Figura 2. Difração de raios X dos catalisadores suportados em: (A) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ e B) melem.

Além da difração de raios X, há outros indicativos de boa dispersão e ausência de óxidos a partir das análises da espectroscopia no infravermelho e de termogravimetria. Nesse viés, foram realizados testes catalíticos.

A respeito da reação de interesse, de acordo com a literatura, pode seguir dois caminhos reacionais diferentes, a depender do solvente utilizado, formando o piruvaldeído como intermediário reacional (**Figura 3**). Enquanto a primeira etapa pode ocorrer por acidez de Lewis ou Brønsted, a segunda está mais fortemente relacionada com a acidez de Lewis. (6)

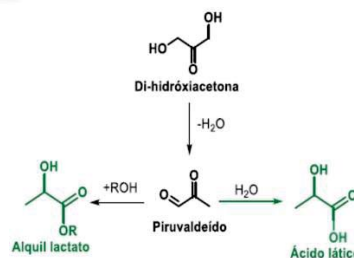


Figura 3. Reação de conversão da di-hidróxiacetona em ácido láctico e lactatos de alquila, a depender do solvente utilizado.

A análise dos testes catalíticos, em etanol a 160 °C para os catalisadores suportados em nitreto de carbono grafítico, apontou melhor conversão e seletividade para o lactato de etila na seguinte ordem $g\text{-C}_3\text{N}_4 < g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-Nb} < g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-Zr}$. Os materiais suportados em melem estão em fase de estudo e a caracterização ácida de todos os materiais irão auxiliar na elucidação dos resultados observados.

Conclusões

A confirmação de fases altamente dispersas ou ainda a formação de sistemas atômicamente isolados está em fase de confirmação por outras técnicas como microscopia de alta resolução. Entretanto, as análises já realizadas revelaram a ausência de aglomerados da fase ativa e que os materiais preparados foram altamente ativos na conversão da triose DHA a lactato de etila.

Agradecimentos

Centro de pesquisas em materiais avançados e energia da UFSCar (CPqMAE); Laboratório Multiusuário de Espectroscopia de Massas (LAMEM-UFF) e Laboratório de Reatores Cinética e Catálise da UFF (RECAT-UFF); PIBIC, CNPq e FAPERJ.

Referências

1. L. Ferreira, et. al. Química Nova. **2022**. 45, 194-206.
2. A. CORMA; et. al. Chemical Reviews. **2007**. v. 107, p. 2411–2502
3. L. Yang; et. al. Applied catalysis B: environmental, **2015** 162, 149-157.
4. S. VERMA; et al. Green Chemistry, **2017**, v. 19, n. 1, p. 164–168.
5. P. Kumar; et al. Journal of the American Chemical Society, **2019**, 141(13), 5415-5436.
6. C. Rasrendra; et. al. ChemSusChem, **2011** 4(6), 768-777.
7. J. Zhu; etl. Al. ACS Applied materials & interfaces, **2014**, 6(19), 16449-16465.



Uso de CO₂ na geração de espécies ativas em Cu²⁺-mordenita: Efeito na oxidação direta do metano a metanol

Eliane Soares da Silva^{1,*}, João Emanuel Cabral da Mata¹, Ernesto A. Urquieta-Gonzalez¹

¹Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, C. Postal 676, CEP 13565-905, São Carlos (SP), Brasil.

*E-mail: elianesoares@estudante.ufscar.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Zeólita mordenita (Si/Al = 10) trocadas com oxo-cátions de cobre ([Cu_xO_y]²⁺-MOR) foram aplicadas na conversão do metano em metanol, avaliando-se a natureza desses oxocátions pelo uso de CO₂ como agente ativante. Os testes catalíticos foram realizados através das etapas: (i) ativação da zeólita Cu²⁺-MOR(10) sob fluxo de CO₂ em temperaturas de 250 a 550 °C, (ii) reação com metano e (III) extração *off-line* do metanol. As amostras foram caracterizadas por DRX, H₂-TPR, FRX e DRS UV-Vis *in situ*. As zeólitas [Cu_xO_y]-MOR apresentaram atividade na conversão do metano a metanol quando ativadas com CO₂. Os resultados de DRS UV-Vis *in situ* permitiram identificar bandas referentes a oxocátions de cobre de natureza monomérica, dimérica, trimérica e hidróxido de cobre (CuOH⁺), sendo que as espécies em bandas acima de 30.000 cm⁻¹, associadas à transferência de carga do ligante para o metal (O → Cu²⁺), foram mais ativas por apresentar após a reação, maior perda de intensidade.

Palavras-chave: Cobre, Mordenita, Dióxido de Carbono, Metano, Metanol.

ABSTRACT - Zeolite mordenite (Si/Al = 10) exchanged with copper oxo-cations ([Cu_xO_y]²⁺-MOR) were applied to the conversion of methane to methanol, evaluating the nature of these oxocations by the use of CO₂ as an activating agent. The catalytic tests were performed through the following steps: (i) activation of zeolite Cu²⁺-MOR(10) under CO₂ flux at temperatures of 250 to 550 °C, (ii) reaction with methane and (III) *offline extraction* of methanol. The samples were characterized by XRD, H₂-TPR, XRF, and *in situ* UV-VIS DRS. The zeolites [Cu_xO_y]-MOR showed activity in the conversion of methane to methanol when activated with CO₂. The results of DRS UV-Vis *in situ* allowed the identification of bands referring to copper oxocations of monomeric, dimeric, trimeric and copper hydroxide (CuOH⁺), and the species in bands above 30,000 cm⁻¹, associated with the transfer of charge from the ligand to the metal (O → Cu²⁺), were more active because they presented after the reaction, greater loss of intensity.

Keywords: Copper, Mordenite, Carbon Dioxide, Methane, Methanol

Introdução

O uso limitado do metano como combustível, levou ao desenvolvimento de tecnologias eficientes para convertê-lo em produtos oxigenados líquidos, como o metanol. A oxidação seletiva de hidrocarbonetos em produtos oxigenados é uma reação que requer catalisadores seletivos com alta atividade em condições brandas de temperatura e pressão (1). Neste cenário, as zeólitas desempenham importante papel, pois são materiais microporosos que estabilizam oxocátions de cobre [Cu_xO_y]²⁺, ativos na conversão direta do metano a metanol (2).

O processo de troca iônica da zeólita com Cu²⁺ até a ativação térmica, determinam a natureza do oxocátions Cu_xO_y em uma estrutura zeolítica particular. Deste modo, sabendo da importância de identificar a natureza desses oxocátions, o presente estudo teve por objetivo analisar a influência do CO₂ na sua formação, e verificar sua atividade quando aplicadas à oxidação direta de metano a metanol.

Experimental

Preparo dos catalisadores Cu-MOR

Realizou-se a troca iônica da zeólita NH₄MOR razão (Si/Al = 10), com 0,05 mol L⁻¹ de acetato de cobre (AcCu) monohidratado em temperatura ambiente a 60 °C, sob agitação magnética por 24h, sendo após filtradas a vácuo, lavadas e secas em estufa a 110°C. Foram obtidas as amostras: Cu-NH₄MOR(10)-Tamb; Cu-NH₄MOR(10)-60°C e Cu-HMOR(10)-Tamb. Uma amostra HMOR foi obtida pela calcinação da NH₄MOR a 550°C, por 5h (10 °C min⁻¹). As amostras foram caracterizadas por DRX, H₂-TPR, FRX e DRS UV-Vis *in situ*.

Oxidação do Metano a Metanol e DRS UV-Vis *in situ*

A reação de oxidação do metano a metanol, quantificação dos produtos e análise de DRS UV-Vis *in situ* seguiu a metodologia utilizada por (3). Neste trabalho, a amostra Cu-NH₄MOR-60°C foi ativada com CO₂ nas temperaturas



de 250, 350, 450 e 550 °C e a reação realizada com CH₄ puro.

Resultados e Discussão

Na análise de H₂-TPR, Figura 1(a), observa-se que em temperaturas de até 300 °C ocorreu a redução de Cu²⁺ para Cu⁺. Em temperaturas entre 500 a 700°C, ocorre a redução de Cu⁺ para Cu⁰ (4). A presença de dois picos de redução nas amostras Cu-MOR(10), indica que o cobre está em posições de troca na zeólita (3). A amostra CuNH₄MOR(10)-60°C apresentou maior consumo de hidrogênio e, portanto, maior teor de cobre trocado (3,02%).

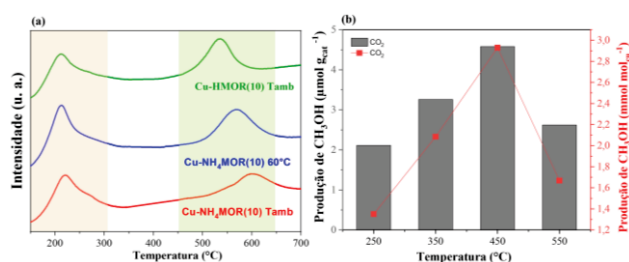


Figura 1. (a) H₂-TPR das zeólitas trocada com cobre Cu²⁺; (b) Produtividade de metanol sobre Cu- NH₄MOR(10)- 60°C, ativada com CO₂ a 250, 350, 450 e 550 °C.

Os difratogramas de raios X das zeólitas Cu-NH₄MOR(10)-Tamb, Cu-NH₄MOR(10)-60°C e Cu-HMOR(10)-Tamb (não mostrados), exibiram picos referentes a estrutura da mordenita, uma vez que sua estrutura cristalina não foi alterada após a troca iônica com cobre. Além disso, não foram observados picos correspondentes à fase CuO, evidenciando sua ausência em níveis detectáveis por DRX (5) e corroborando com os resultados de H₂-TPR.

A Figura 1(b) apresenta os resultados da atividade da amostra ativada Cu-NH₄MOR(10)-60°C, a qual dentre os três catalisadores apresentou maior teor de Cu. A maior atividade da Cu-MOR em 450°C é atribuído a maior concentração de espécies de Cu formando espécies ativas. Para a temperatura de ativação de 250 °C e de 550 °C, cerca de 45% do rendimento máximo obtido a 450 °C, de oxidação do metano é alcançado. Esse resultado atribui-se a hipótese de que a formação de sítios ativos é limitada cinética ou termodinamicamente na temperatura de 450 °C na ativação com CO₂, onde uma maior fração do Cu atinge configuração capaz de ativar o metano [1,6].

Neste sentido, para elucidar o comportamento da zeólita Cu-NH₄MOR(10)-60°C quando ativada em CO₂, foram realizadas análises por espectroscopia DRS UV-Vis *in situ* (Figura 2), as que permitiram identificar a natureza dos oxocátions [Cu_xO_y] gerados.

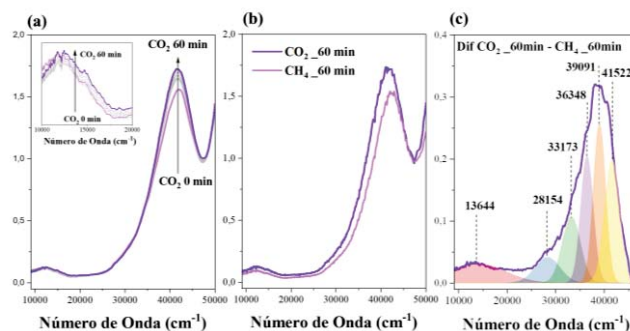


Figura 2. (a) Espectros de DRS UV-Vis *in situ* da ativação com CO₂; (b) Espectros da ativação com CO₂ e da reação com CH₄ a 60 min; (c) Diferença entre os espectros de ativação CO₂ e reação com CH₄ ambos a 60 min.

Observa-se uma tendência de aumento da área dos espectros durante ativação com CO₂ (Figura 2- a). Sendo possível notar o consumo dessas espécies na Figura 2 (b) e (c). As regiões entre 12.000–20.000 cm⁻¹ correspondem as transições d-d do Cu²⁺ e a região acima de 20.000 cm⁻¹ é referente a transferência de carga do ligante para o metal (O → Cu²⁺). Além disso, identificou-se trimeros [Cu₃O₃]²⁺ em torno de ~30.000-38.000 cm⁻¹ e espécies monohidroxido de cobre (CuOH⁺) em torno de 40.000 cm⁻¹ (2,4,6,7).

Conclusões

Foi possível identificar a formação de oxocátions Cu_xO_y gerados pela ativação da Cu²⁺-MOR com CO₂ e seu consumo na reação com CH₄. Foram identificadas espécies de natureza dimérica, trimérica e do cátion CuOH⁺. Na região correspondente as transições O → Cu²⁺, houve maior perda de intensidade das bandas de absorção, indicando que as espécies associadas, foram mais ativas.

Agradecimentos

À ANP (PRH-39), FAPESP (Processo 2018/01258-5), CAPES (código de financiamento 001). ESS agradece à ANP pela bolsa de doutorado.

Referências

1. X. Guan, X. Zhanwei; D. Hong; L. Xiumei; Y. Peifang; G. Xinwen, *Cat; Comm.* **2022**, 163, 106411.
2. M. Álvarez, P. Marín, S. Ordóñez, *Mol. Cat;* **2020**, 487.
3. R. J. Passini, M. Picinini, J. M. C. Bueno, E. A. Urquieta-Gonzalez, *Mol. Cat.* **2022**, 530; 112605.
4. H. Yousefzadeh, S. E. Bozbag, V. Sushkevich, J. A. Bokhoven, *Cat. Comm.* **2023**, 174, 106574.
5. Asbrink, A. Waskowska, *Physics: Condensed Matter*, **1991**, 42.
6. T. Ikuno, S. Grundner, A. Jentys, G. Li, J. P. Fulton, J. A. Lercher, *Journal of Physical Chemistry*, **2019**, 123, 8759-8769.
7. T. C. Pereira, J. V. R. Vieira, C. H. F. Cunha, S. C. N. Mizuno, Y. O. Carvalho, T. Faheina, M. Picinini, A. L. Blanco, A. C. M. Tello, J. B. O. Santos, J. M. C. Bueno, *Ap. Cat. B: Environmental*, **2024**, 342, 123370.



Fosfomolibdatos metálicos de Keggin: Síntese, caracterização e avaliação da atividade catalítica na esterificação do ácido levulínico

Alana A. Rodrigues^{1*}, Márcio José da Silva¹, Wilton K. Taba¹, Pedro H. S. Costa¹

¹Universidade Federal de Viçosa - Av. P H Rolfs, s/n - Campus Universitário, Viçosa - MG, *alana.rodrigues@ufv.br.

Resumo/Abstract

RESUMO - Neste trabalho foram sintetizados sais metálicos derivados do ácido fosfomolibdico, os quais foram usados como catalisadores em reações de esterificação de ácido levulínico, visando agregar valor aos derivados de biomassa. Os sais foram caracterizados pela análise de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier acoplada a refletância total atenuada, análise termogravimétrica, titulação potenciométrica, difração de raios X de pó, fisissorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva de raios-X. Os testes iniciais mostraram que todos os catalisadores foram capazes de converter pelo menos 69%, sendo os melhores resultados apresentados por $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{FePMo}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, com mais de 98 % de conversão e seletividade para o metil levulinato. Comparativamente à literatura, a reação ocorreu em temperaturas brandas e num curto período (50 °C, 4 h). Medindo-se o pH do meio reacional e avaliando-se as reações pode-se concluir que os catalisadores mais ácidos foram aqueles que atingiram maiores resultados conversões. Os testes subsequentes foram realizados com $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$ como catalisador. Avaliando-se o efeito da variação da quantidade de catalisador mostrou que até mesmo a menor proporção de catalisador testada (0,25 mol%) apresentou conversão significativa (77%) e manteve a seletividade para o éster. Esse catalisador também foi capaz de realizar a reação com outros álcoois, porém com menor conversão do substrato.

Palavras-chave: biomassa, ânion de Keggin, catálise ácida.

ABSTRACT - In this work, metallic salts derived from phosphomolybdic acid were synthesized, which were used as catalysts in levulinic acid esterification reactions, aiming to add value to biomass derivatives. The salts were characterized by spectroscopy analysis in the infrared region with Fourier transform coupled to attenuated total reflectance, thermogravimetric analysis, potentiometric titration, powder X-ray diffraction, nitrogen physisorption, scanning electron microscopy, energy dispersive ray spectroscopy -X. Initial tests showed that all catalysts were capable of converting at least 69%, with the best results presented by $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{FePMo}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, with more than 98% conversion and selectivity for methyl levulinate. Compared to the literature, the reaction occurred at mild temperatures and over a short period (50 °C, 4 h). By measuring the pH of the reaction medium and evaluating the reactions, it can be concluded that the most acidic catalysts were those that achieved the highest conversion results. Subsequent tests were carried out with $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$ as catalyst. Evaluating the effect of varying the amount of catalyst showed that even the lowest proportion of catalyst tested (0.25 mol%) showed significant conversion (77%) and maintained selectivity for the ester. This catalyst was also capable of carrying out the reaction with other alcohols, but with lower substrate conversion.

Keywords: biomass, keggin anion, acid catalyst.

Introdução

O ácido levulínico (AL) é uma importante molécula plataforma derivada da biomassa. Diferentes compostos com interesse industrial podem ser produzidos a partir dele. Por exemplo, levulinatos de alquila podem ser produzidos diretamente pela esterificação de AL com álcoois, na presença de catalisadores ácidos (1). Os catalisadores ácidos sólidos tem vantagens significativas se comparados aos ácidos líquidos inorgânicos como HCl e H_2SO_4 . Provocam menor corrosão, são mais facilmente manipuláveis, e principalmente mais fácil separados dos produtos, além de serem reutilizáveis.

Os polioxometalatos (POMs) são compostos que catalisam reações ácidas e de oxidação. POMs tipo Keggin são clusters de metal-oxigênio, onde octaedros contendo

oxigênios centrados em W ou Mo circundam um heteroátomo de Si ou P. Além da forte acidez de Brønsted, eles são termicamente estáveis e podem ter sua atividade redox facilmente modificada com introdução de outros metais no heteropoliânion (2).

Neste trabalho, foram sintetizados sais substituindo-se totalmente os cátions H^+ do ácido fosfomolibdico pelos cátions Al^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} , os quais foram caracterizados e avaliados como catalisadores nas reações de esterificação do ácido levulínico.

Experimental

Síntese dos catalisadores.

A síntese dos heteropolissais foi baseada na literatura (3). Uma solução aquosa contendo o ácido fosfomolibdico foi



reagida com outra contendo cloretos de cátions metálicos, sendo então vaporizada removendo também o ácido clorídrico.

Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores foram analisados por técnicas como espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier acoplada a técnica de refletância atenuada, termogravimetria, titulação potenciométrica, difração de raios X de pó, fisissorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X.

Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em um reator de vidro tribulado acoplado a um condensador de refluxo. O sistema reacional foi mantido sob aquecimento em um banho de glicerina e com agitação magnética.

Tipicamente, 4,0 mmol de ácido levulínico, 100 μ L de tolueno foram dissolvidos em 10 mL de metanol. O catalisador foi adicionado e o sistema foi mantido a 50 °C por 6 h. Aliquotas de 1 mL foram coletadas em intervalos de tempo predeterminados e analisadas por cromatografia gasosa com detector de ionização em chama.

Resultados e Discussão

Caracterização dos catalisadores

As análises por espectroscopia de infravermelho e Raman mostraram os picos característicos do ânion de Keggin, tanto para o ácido fosfomolibdico quanto para os sais, evidenciando a manutenção da estrutura primária (4).

Os HPAs são ácidos de Brønsted muito mais fortes que os ácidos minerais, por possuírem um ânion grande, onde os prótons estão fracamente ligados aos heteropoliânions. Ademais, há maior deslocalização da carga negativa nos heteropoliânions, o que estabiliza o ânion formado pela desprotonação (5).

A titulação potenciométrica nos fornece informações sobre a acidez de sólidos. A força ácida máxima da superfície dos catalisadores é indicada pelo valor inicial do potencial do eletrodo, E_i (mV), sendo considerados muito fortes aqueles com $E_i > 100$ mV. Todos os materiais sintetizados possuem forte força ácida, com E_i em torno de 600 mV (com exceção do Ni, $E_0 = 398$ mV) (6).

Efeito da natureza do catalisador

Os diferentes catalisadores sintetizados foram testados na esterificação do AL com metanol e foi possível observar que todos os catalisadores apresentaram conversão superior a 69 % (figura 1). As reações catalisadas pelo $H_3PMo_{12}O_{40}$, ou pelos sais de Al^{3+} e Fe^{3+} alcançaram 100 % de conversão com alta seletividade para o levulinato de etila (> 98 %).



A fim de compreender o efeito desses catalisadores o pH do meio reacional foi medido, nas mesmas condições iniciais de reação, porém à temperatura ambiente. Pode-se notar que os catalisadores que produziram o maior abaixamento do pH são aqueles que também levaram à maior conversão do substrato.

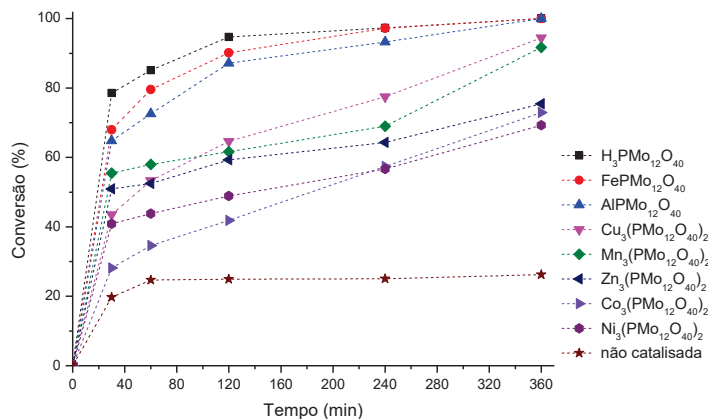


Figura 1. Conversão e seletividade da reação de esterificação do AL com CH_3OH catalisada por diferentes fosfomolibdatos metálicos^a

^aCondições de reação: ácido levulínico (4,0 mmol), metanol (9,578 mL), catalisadores (1 mol%), temperatura 50 °C, tempo total 6h.

Conclusões

A substituição total dos prótons do ácido fosfomolibdico pelos diferentes cátions metálicos foi realizada com alto rendimento. As caracterizações mostraram que a síntese preservou a estrutura primária do ânion de Keggin e com diminuição da acidez em relação ao ácido precursor.

Foi desenvolvido um processo para esterificação do ácido levulínico com metanol usando sais fosfomolibdatos como catalisadores. O processo tem vantagens como o uso de condições brandas e a facilidade de síntese e de armazenagem do catalisador, frente a outros trabalhos da literatura. Além disso, o processo realiza alta conversão do substrato com alta seletividade para o levulinato de metila.

Agradecimentos

Agradecemos à Capes.

Referências

1. A. Démolis, A.; N. Essayem; F. Rataboul, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2014**, 2, 1338-1352.
2. F. Lefebvre in *New and Future Developments in Catalysis*. Elsevier, **2013**,
3. Q. Zhang *et al.* *ACS omega*, **2019**, 4, 9041-9048
4. N. C. Coronel; M. J. Da Silva, M. J. *J. Clust. Sci.*, **2018**, 29, 95–205.
5. M. I. Khan; L.S. Swenson in *New and Future Developments in Catalysis*. S. L. Suib. Elsevier **2013**.
6. L. R. Pizzio, *et al.* *Applied Catalysis A General*, **2003**, 256, 125–139.



Catalisadores bifuncionais para reforma a vapor da fração aquosa do bio-óleo integrada à captura e utilização *in situ* de CO₂

Gabriel Santos Viana¹, Carla Eponina Hori^{1,*}

¹Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – Minas Gerais, cehori@ufu.br.

Resumo/Abstract

RESUMO - Catalisadores bifuncionais a base de Ni e CaO foram avaliados para produção de H₂ e gás de síntese via reforma a vapor com captura de CO₂ da fração aquosa do bio-óleo integrada à reação reversa de deslocamento de monóxido de carbono com vapores d'água (reverse Water-gas shift –RWGS). Os catalisadores foram sintetizados pelo método sol-gel de citrato com 10% da fase ativa (Ni ou NiCo) e 70% do adsorvente, em massa, e caracterizados por difração de raios X (DRX) e análise termogravimétrica (ATG). Cinco ciclos reacionais foram testados para reforma de moléculas modelo da fração aquosa do bio-óleo composta de ácido acético, etanol e água. Os padrões de raios X apresentaram picos referente as fases cristalinas do CaO, CaCO₃ e NiO. A ATG mostrou uma maior perda da capacidade de captura para o catalisador Ni/CaO. As conversões para reação de reforma foram de 98 e 92% para etanol e ácido acético, respectivamente, com o catalisador Ni/CaO, e de 93 e 70% para o NiCo/CaO. Ambos catalisadores apresentaram fração molar de H₂ superior a 96%, com maior tempo de captura de CO₂ para o catalisador NiCo/CaO. Para reação sequencial de RWGS, os catalisadores apresentaram uma razão molar média de H₂/CO~3 com baixas frações de CO₂ e CH₄. Portanto, os resultados mostraram que ambos os catalisadores sintetizados foram ativos e estáveis para as reações de reforma com captura de CO₂ e conversão *in situ* a gás de síntese.

Palavras-chave: Hidrogênio, Reforma a vapor, Fração aquosa bio-óleo, Captura e utilização integrada de CO₂, Gás de síntese

ABSTRACT - Bifunctional catalysts based on Ni and CaO were evaluated for the production of H₂ and syngas via sorption enhanced steam reforming of aqueous fraction of bio-oil integrated to the reverse water-gas shift reaction (RWGS). The catalysts were synthesized by the citrate sol-gel method with 10% of the active phase (Ni or NiCo) and 70% of the adsorbent, by mass, and characterized by X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetric analysis (TGA). Five reaction cycles were tested to reform model molecules from the aqueous fraction of bio-oil composed of acetic acid, ethanol and water. The X-ray patterns showed peaks referring to the crystalline phases of CaO, CaCO₃ and NiO. TGA results showed a greater loss of CO₂ capture capacity for the Ni/CaO catalyst. The conversions for the reforming reaction were 98 and 92% for ethanol and acetic acid, respectively, with the Ni/CaO catalyst, and 93 and 70% for NiCo/CaO. Both catalysts had a H₂ molar fraction greater than 96%, with a longer CO₂ capture time for the NiCo/CaO catalyst. For the sequential RWGS, the catalysts presented an average molar ratio of H₂/CO~3 with low fractions of CO₂ and CH₄. Therefore, the results showed that both synthesized catalysts were active and stable for reforming reactions with CO₂ capture and *in situ* conversion to syngas.

Keywords: Hydrogen, Steam reforming, Aqueous bio-oil fraction, Integrated CO₂ capture and utilization, Syngas

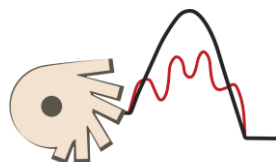
Introdução

O processo de reforma a vapor com captura de CO₂, SESR (*Sorption Enhanced Steam Reforming*) tem despertado grande interesse econômico devido ao potencial de introdução do método ICCU (*Integrated CO₂ Capture and Utilization*). Além da obtenção do H₂ com elevada pureza, a tecnologia permite o uso do CO₂ capturado para produção de gás de síntese, via reação reversa de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água, RWGS (*Reverse Water Gas Shift*), com diferentes proporções de H₂ e CO (1).

O óxido de cálcio, CaO, é o principal adsorvente utilizado nos processos de captura de CO₂ por possuir baixo custo, grande disponibilidade na forma de calcário e dolomita e alta capacidade de adsorção em temperaturas elevadas, 0,78 g de CO₂/g de CaO. Contudo, a capacidade

de adsorção do CaO é drasticamente reduzida após os primeiros ciclos de regeneração devido as temperaturas de descarbonatação (800-900°C) serem maiores que a temperatura de Tammann do CaCO₃ (530°C), levando a sinterização do material (3). Assim, novas abordagens no projeto dos catalisadores vêm sendo estudadas como o uso de suportes de alta área superficial e estabilidade térmica (Al₂O₃, Sílica, zeólitas, ZrO₂ etc.), a fim de mitigar os efeitos da sinterização, além de dopantes metálicos para aprimorar a atividade catalítica das reações (2).

Assim, o objetivo desse trabalho foi desenvolver catalisadores bifuncionais do tipo Ni/CaO promovidos com Co e γ-Al₂O₃ para produção de H₂ e gás de síntese via reações de SESR da fração aquosa do bio-óleo integrada à RWGS.



XIV Encontro Regional de Catálise

22 e 23 de abril de 2024
CNPq | Campinas-SP, Brasil

Experimental

Os catalisadores foram preparados pelo método sol-gel, utilizando ácido cítrico (razão molar $M^{x+}/\text{ácido}=1$) com 10% de Ni ou NiCo, 70% de CaO e 20% da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ em massa. O gel foi seco em estufa a 100°C e calcinado a 800°C , $1^\circ\text{C}/\text{min}$ com atmosfera de ar para formação dos óxidos.

As análises de DRX foram realizadas de 10 a 70° em um equipamento da Shimadzu XRD-6000 e as análises de ATG consistiram em 20 ciclos de carbonatação (600°C) e descarbonatação (800°C) em He com 15% CO_2 .

Os testes dos catalisadores foram realizados em duas etapas: Etapa 1 (SESR) - alimentação de $0,033\text{mL}/\text{min}$ da mistura ácido acético/etanol=3 e vapor/ $C=2,25$ a 500°C sob fluxo de Ar $100\text{mL}/\text{min}$ em reator de quartzo com $0,5\text{g}$ de catalisador; Etapa 2 (RWGS) - fluxo de Ar $100\text{mL}/\text{min}$ e H_2 $10\text{mL}/\text{min}$ de 500 a 800°C a $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Os produtos foram analisados em cromatógrafo Shimadzu GC-2014.

Resultados e Discussão

As análises de DRX, Figura 1 (a), mostraram que os catalisadores apresentaram as fases do CaO (32° ; 37° e 54°), CaCO_3 (29° ; 39° e 43°) e NiO (37° e 43°) de acordo com as fichas ICSD 00-048-1467, 01-072-1937 01-075-0269, respectivamente. As análises de ATG, Figura 1 (b), mostraram um ganho de massa de 49% e maior estabilidade do NiCo/CaO.

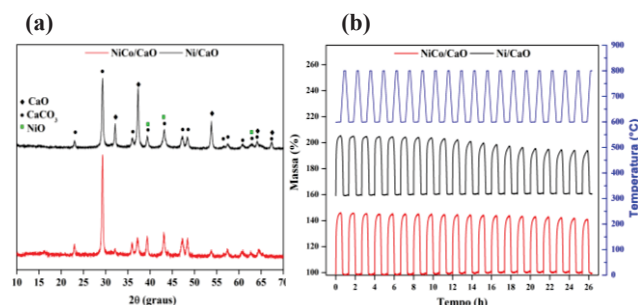


Figura 1. Caracterização dos catalisadores DRX (a) e ATG (b).

A Figura 2 mostra a variação da fração de H_2 , CO e CO_2 durante as reações SESR e RWGS. A fração molar de CH_4 foi inferior a 1,4 % para ambos os catalisadores, sendo desconsiderada do gráfico. A linha verde corresponde a fração de H_2 no equilíbrio termodinâmico calculado pelo método de minimização da energia livre de Gibbs usando o software NASA Chemical Equilibrium Program (CEA).

O primeiro estágio da reação é marcado pelo período de *pre-breakthrough*, no qual o CO_2 é capturado pelo adsorvente e a fração molar do H_2 é a máxima obtida, devido ao deslocamento de equilíbrio baseado no princípio de Le Châtelier. Com o avanço da reação, o adsorvente começa a saturar e a taxa de captura de CO_2 é menor que a de produção (*breakthrough*). Por fim, com a transformação completa do CaO em CaCO_3 , a reação ocorre de forma convencional sem a captura (*post-breakthrough*).

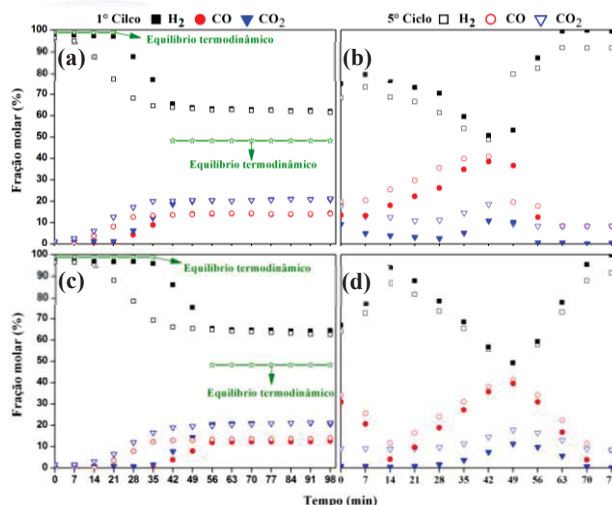
SBCAT
SOCIEDADE BRASILEIRA DE CATÁLISE

Figura 2. Produtos das reações SESR (a) e RWGS (b) para o catalisador Ni/CaO, e SESR (c) e RWGS (d) para NiCo/CaO.

O processo de difusão do CO_2 através da camada do carbonato é a etapa mais lenta da carbonatação (3), que justifica o maior tempo de *pre-breakthrough* do NiCo/CaO devido ao menor tamanho médio de partícula das fases CaO e CaCO_3 , 22 e 35nm , respectivamente, em comparação com a amostra Ni/CaO, com 27 e 53nm . Durante a reação RWGS uma pequena fração molar de CH_4 ($<2\%$) foi observada na região de $500\text{--}675^\circ\text{C}$, sendo a produção de CO termodinamicamente favorecida a partir de 650°C , em virtude do caráter endotérmico. Embora CH_4 e CO_2 tenham sido observados, os catalisadores se mostraram promissores, visto que obtiveram seletividades para CO maiores que 95%.

Conclusões

Os catalisadores apresentaram alta pureza de H_2 ($>96\%$) durante a SESR e maior tempo de captura para o NiCo/CaO devido ao menor tamanho de partícula do adsorvente. Para RWGS os materiais apresentaram atividade similar com produção molar média de $\text{H}_2/\text{CO}\sim 3$ e seletividade ($>95\%$).

Agradecimentos

A CAPES, CNPq e FAPEMIG pelo apoio financeiro e ao grupo de pesquisa do Laboratório de Processos Sustentáveis - LPS/UFU.

Referências

1. L. Zhu *et al.* Fuel Process. Technol., **2023**, 248, 107838.
2. A. C. P. Oliveira *et al.* Fuel, **2024**, 358, 130170.
3. L. M. Vieira *et al.* Int. J. Hydrogen Energy, **2022**, 47, 38556-38570.



Avaliação do aumento da estabilidade oxidativa em produtos de reciclagem química de poliestireno utilizando zeólitas hierárquicas preparadas por *surfactant-templating*

Giullia B. Marçano¹, Luís F. Bordini¹, Pedro N. Romano², João M. A. R. de Almeida^{3*}

¹Escola de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil; ²Campus Duque de Caxias, UFRJ, Duque de Caxias, Rio de Janeiro, Brasil;

³Instituto de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil. *j.monnerat@iq.ufrj.br

Resumo/Abstract

RESUMO – A reciclagem de plástico é um desafio inerente da nossa sociedade. Uma estratégia promissora para enfrentá-lo é a depolimerização catalítica, um método de reciclagem química que oferece maior seletividade e possibilita a obtenção de produtos de alto valor a partir de resíduos plásticos. Embora as zeólitas sejam catalisadores usuais para o craqueamento de hidrocarbonetos, a presença de microporos impõe limitações à difusão das macromoléculas constituintes desses resíduos. Para superar essa restrição e viabilizar sua utilização nesse processo, é essencial induzir a formação de mesoporosidade. Isso pode ser alcançado pelo método de *surfactant-templating*. Este estudo avalia as vantagens quanto ao aumento da estabilidade oxidativa do produto do craqueamento catalítico do poliestireno utilizando zeólitas, tanto comerciais quanto modificadas por *surfactant-templating*, e compara os produtos formados com aqueles obtidos por craqueamento térmico.

Palavras-chave: *craqueamento, plástico, reciclagem química, zeólitas hierárquicas, surfactant-templating*

ABSTRACT - Catalytic depolymerization presents a promising avenue for addressing plastic recycling challenges, enabling the production of high-value products from plastic waste with enhanced selectivity. However, the microporous nature of zeolites, commonly used as catalysts, limits diffusion for macromolecules in plastic waste. This study explores the *surfactant-templating* method to induce mesoporosity in zeolites, overcoming this limitation. The focus is on evaluating the advantages, particularly increased oxidative stability, of catalytic cracking products from polystyrene using both commercial and *surfactant-templated* zeolites. A comparison with products from thermal cracking provides insights into the efficacy of the *surfactant-templated* approach in plastic recycling.

Keywords: *cracking, plastic, chemical recycling, hierarchical zeolites, surfactant-templating*

Introdução

O poliestireno é altamente durável e resistente, tornando-se um problema ambiental (1). A reciclagem química de plásticos por pirólise envolve aquecer o poliestireno a altas temperaturas na ausência de oxigênio, resultando na quebra das ligações químicas em monômeros de estireno que podem ser purificados e reutilizados. Porém, devido à sua baixa estabilidade oxidativa estes monômeros são suscetíveis à polimerização. A pirólise catalítica é uma solução eficaz pois melhora a seletividade para etilbenzeno em detrimento do estireno (2).

A incorporação de zeólitas hierárquicas nesse processo oferece melhorias significativas nas propriedades difusionais do catalisador, resultando em um aumento notável em sua vida útil. Dessa forma, proporcionam uma estrutura porosa que facilita a difusão de reagentes e produtos, contribuindo para uma operação catalítica mais eficiente e sustentável (3).

Experimental

Esferas plásticas de poliestireno ($M_w \sim 280,000$ g/mol; – Sigma Aldrich) foram utilizadas como obtidas.

Foi utilizada a zeólita FAU comercial de código CBV712 da empresa Zeolyst com Si/Al (SAR) 12 calcinada em mufla

com programação de rampa de aquecimento de $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ mantendo por 5h.

O *surfactant-templating* foi realizado seguindo a metodologia de Sachse *et al.* (3), e a amostra modificada foi intitulada CBV712 ST. A análise termogravimétrica foi realizada em equipamento TA- SDT 650 da TA Instruments. As amostras de poliestireno (PS) com os catalisadores em proporção 10:1 m/m foram submetidas a uma rampa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de 30 a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ utilizando um fluxo de $100\text{ mL}/\text{min}$ de N_2 . O TOF aparente (*turnover frequency*) foi calculado pela divisão do número de mols de polímero decomposto por minuto a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ pelo número de sítios ácidos totais (15).

O craqueamento catalítico foi realizado em um reator do tipo batelada (Parr) de 50 mL que foi carregado com 10 g de PS e 5 g de catalisador. O sistema foi aquecido a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, mantido por 3h, sob agitação de 100 r.p.m e fluxo de N_2 de $50\text{ mL}/\text{min}$. Os produtos da reação foram condensados em um *trap* submerso em um banho de gelo posicionado na saída do reator. Após 3 horas de reação, foi recolhida em uma bolsa coletora de gases uma amostra gasosa para análise imediata à coleta.

Os catalisadores foram caracterizados pelas técnicas de difratometria de raios-X (DRX), fisissorção de N_2 , dessorção a temperatura programada de amônia (TPD- NH_3) e

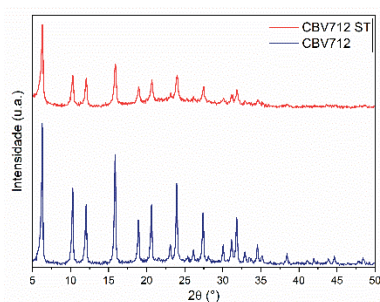


ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{29}Si . Os produtos líquidos e gasosos foram identificados por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (GS-MS).

Resultados e Discussão

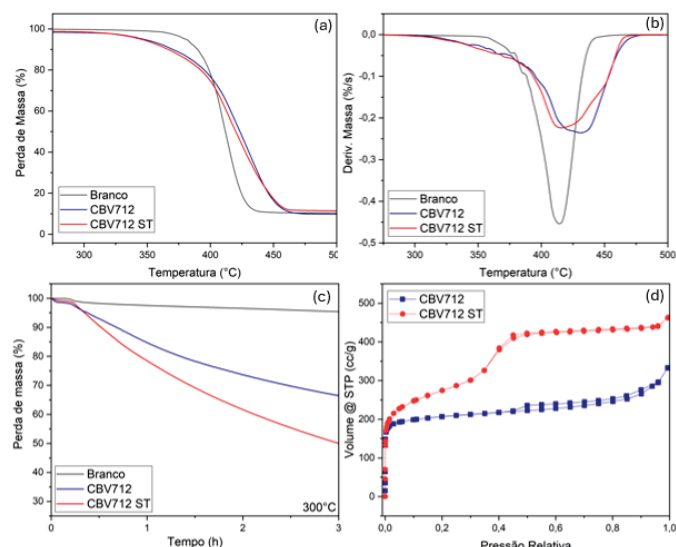
Na Figura 1, observa-se que o tratamento *surfactant-templating* não alterou a estrutura cristalina da zeólita, conforme esperado.

Figura 1: Difratoograma das amostras CBV712 e CBV712 ST.



As análises termogravimétricas apresentadas nas Figuras 2a, 2b e 2c destacam o ganho cinético alcançado pela melhoria na difusão resultante da adição de mesoporos à zeólita. Na Figura 2d, é evidente o aumento da mesoporosidade na CBV712 ST, a qual foi obtida pela metodologia *surfactant-templating*.

Figura 2: Gráficos de (a) termogravimetria, (b) termogravimetria derivada, (c) perda de massa por tempo em período isotérmico de 3h a 300 °C, (d) isoterma de fisssorção de N_2 a 77 K.



A análise por RMN de ^{29}Si , presente na Tabela 1, revelou uma pequena variação no SAR das amostras, e o TPD- NH_3 indicou uma leve redução da acidez total, também conforme esperado.

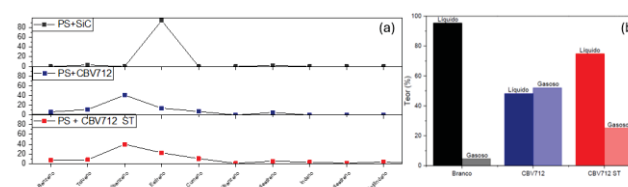


Tabela 1: Valores de Si/Al de rede calculados por RMN de ^{29}Si e acidez total por TPD- NH_3 .

Catalisador	Razão Si/Al de rede	Acidez total ($\mu\text{mol/g}$)
CBV712	11,1	862
CBV712 ST	12,2	597

Na Figura 3, observamos que o craqueamento térmico predominantemente produziu estireno, um produto de baixa estabilidade oxidativa. Por outro lado, o craqueamento catalítico resultou em um aumento do teor de etilbenzeno (maior estabilidade). Com o catalisador ST, além do aumento na produção de etilbenzeno, observa-se uma melhoria cinética, conforme evidenciado pelas análises termogravimétricas.

Figura 3: Gráficos de caracterização de produtos, sendo (a) composição e (b) teor de fração líquida e gasosa.



Conclusões

Pela análise textural dos catalisadores, foi evidenciado o aumento da mesoporosidade devido à metodologia *surfactant-templating*, além do ganho na área específica e na redução na acidez total. Além disso, as análises térmicas do processo de craqueamento mostraram o aumento do TOF após tratamento, refletindo um aumento na taxa de reação observada. Quanto aos produtos formados, a pirólise catalítica demonstrou maior seletividade para o etilbenzeno, em detrimento da pirólise convencional, que predominantemente produziu estireno. Esses resultados indicam os benefícios da abordagem de *surfactant-templating* e do uso de zeólitas hierárquicas no processo de pirólise catalítica do poliestireno.

Agradecimentos

O trabalho foi realizado com apoio do CNPq e da CAPES - Código de Financiamento 001.

Referências

- MAAFA, Ibrahim M. Pyrolysis of polystyrene waste: A review. *Polymers*, v. 13, n. 2, p. 225, 2021.
- LI, Runze et al. Polystyrene Waste Thermochemical Hydrogenation to Ethylbenzene by a N-Bridged Co, Ni Dual-Atom Catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, v. 145, n. 29, p. 16218-16227, 2023.
- A. Sachse; A. Grau-Atienza; E. O. Jardim; N. Linares; M. Thommes; J. Garcia-Martinez. Development of Intracrystalline Mesoporosity in Zeolites through Surfactant-Templating. *Crystal Growth & Design*, 2017, 17, 8, 4289-4305.



Investigação da pirólise catalítica de bagaço de malte utilizando catalisadores de CaO e Fe suportado em CaO

Grazielle E. S. Santos¹, Cassiano C. Oliveira¹, Carla E. Hori^{1,*} Marcos A. S. Barrozo¹

¹Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – Minas Gerais, cehori@ufu.br

Resumo/Abstract

RESUMO - A análise pirolítica é essencial para a caracterização dos gases produzidos durante a decomposição térmica da biomassa, permitindo a identificação de compostos voláteis e sua correlação com a composição da matéria-prima. Este estudo investigou o uso de catalisadores de óxido de cálcio puro (CaO) e de ferro suportado em óxido de cálcio (FeCaO) na pirólise analítica do bagaço de malte. O CaO foi adquirido com pureza $\geq 99\%$, enquanto o FeCaO foi preparado por impregnação a seco. Os testes envolveram na proporção 1:1 de biomassa e catalisador, em diferentes temperaturas (550, 650 e 750 °C). Os resultados mostraram que a adição do catalisador aumentou a conversão de hidrocarbonetos, especialmente com FeCaO. Além disso, os catalisadores reduziram a maioria dos compostos oxigenados e promoveram a formação de cetonas leves, indicando uma desoxigenação parcial. Essas descobertas sugerem o potencial dos catalisadores de CaO e FeCaO na pirólise catalítica do bagaço de malte para a produção de biocombustíveis mais eficientes.

Palavras-chave: Pirólise, Bagaço de malte, Catalisador, Óxido de cálcio, Hidrocarbonetos.

ABSTRACT - Pyrolytic analysis is essential for characterizing the gases produced during the thermal decomposition of biomass, allowing for the identification of volatile compounds and their correlation with the raw material composition. This study investigated the use of pure calcium oxide (CaO) and iron supported on calcium oxide (FeCaO) catalysts in the analytical pyrolysis of brewer's spent grain. CaO was obtained with purity $\geq 99\%$, while FeCaO was prepared by dry impregnation. Tests involved a 1:1 ratio of biomass to catalyst at different temperatures (550, 650, and 750 °C). The results showed that the addition of the catalyst increased the conversion of hydrocarbons, especially with FeCaO. Furthermore, the catalysts reduced most of the oxygenated compounds and promoted the formation of light ketones, indicating partial deoxygenation. These findings suggest the potential of CaO and FeCaO catalysts in the catalytic pyrolysis of brewer's spent grain to produce more efficient biofuels.

Keywords: Pyrolysis, Brewer's spent grain, Catalyst, Calcium oxide, Hydrocarbon.

Introdução

A pirólise analítica (PY-GCMS) desempenha um papel crucial na caracterização dos vapores provenientes da decomposição térmica da biomassa, permitindo a identificação de compostos voláteis e sua relação com a composição da matéria-prima (1). Sua aplicação tem sido amplamente estudada como uma ferramenta eficaz para a triagem de matérias-primas, seleção de catalisadores e melhoria da qualidade do bio-óleo produzido (2).

O bagaço de malte, resíduo do processo cervejeiro, representa uma grande parcela dos subprodutos da indústria, sendo principalmente composto por cascas e sementes de malte. Apesar de comumente utilizado como ração animal, seu alto teor de umidade e açúcares fermentáveis dificulta seu armazenamento. Alternativas mais nobres de utilização são exploradas, incluindo sua potencialidade como matéria-prima energética (3).

A seleção adequada do catalisador é essencial para a eficiência da conversão dos produtos em compostos aromáticos durante a pirólise catalítica, requerendo propriedades como boa seletividade, alta atividade catalítica e baixa desativação (4). Diversos tipos de

catalisadores têm sido estudados para a pirólise catalítica, incluindo zeólitas, óxidos metálicos, catalisadores de sais metálicos, catalisadores à base de carbono e catalisadores compostos, visando a produção de biocombustíveis mais eficientes e sustentáveis (4-5). Catalisadores como CaO e FeCaO têm contribuído para a redução de compostos oxigenados e o aprimoramento dos vapores pirolíticos durante o processo de pirólise (5-6).

Assim, este trabalho visa explorar o potencial do catalisador de óxido de cálcio na pirólise analítica do bagaço de malte, bem como o efeito do catalisador na composição dos vapores pirolíticos.

Experimental

Catalisadores

Foram empregados catalisadores de óxido de cálcio (CaO) com pureza $\geq 99\%$ e ferro suportado em óxido de cálcio (FeCaO). O catalisador FeCaO foi preparado com 5% em peso de ferro pelo método de impregnação a seco. O material foi seco em 105°C por 4 horas e calcinado a 900°C por 1 h. O FeCaO foi submetido em fluxo de H₂ até atingir 500°C e permaneceu por 1 hora para a redução.



Após isso, a amostra foi passivada sob um fluxo de mistura de 5% de O₂/Ar por 30 min em -10°C, para preservar a fase ativa do catalisador. Os catalisadores também foram caracterizados por Difração de raios X (DRX) e Análise termogravimétrica (TGA) e fluorescência de raios X (XRF). O XRF indicou a adição de 7% em peso de Fe no processo de impregnação.

Pirólise Analítica

Os testes analíticos foram conduzidos utilizando um pirolisador (EGA/PY-3030D) acoplado ao Cromatógrafo Gasoso-Espectrômetro de Massa (GCMS-QP2020 NX). A pirólise analítica foi realizada pelo processo *ex-situ*, com adição separada do catalisador à biomassa. Os testes envolveram a adição de 1 mg de biomassa, seguida de lã de quartzo e 1 mg de catalisador, utilizando a proporção 1:1. Os testes foram conduzidos em diferentes temperaturas (550, 650 e 750 °C) para a biomassa e para os testes catalíticos.

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta as caracterizações dos catalisadores por TGA e DRX. A análise de TGA mostrou um decaimento mássico característico do Ca(OH)₂ e CaCO₃. Além disso, a adição do Fe promoveu uma melhoria na redução na perda mássica, de 19% para 13% do CaO para FeCaO. Isso sugere uma diminuição no material carbonatado e uma melhor estabilidade do FeCaO. Pela análise de DRX mostrou que FeCaO apresentou compostos com ferro como o óxido de ferro (III) e ferrita de cálcio (Ca₂Fe₂O₅) o que indica que houve impregnação do ferro na estrutura do catalisador (6).

A Figura 2 apresenta os principais componentes dos vapores pirolíticos do bagaço de malte. A adição do catalisador promoveu ainda mais o aumento de hidrocarbonetos, independentemente da temperatura (4). Além disso, a adição do ferro no catalisador de CaO foi benéfica para a maior conversão de hidrocarbonetos nos vapores pirolíticos, resultado coerente com a literatura (6).

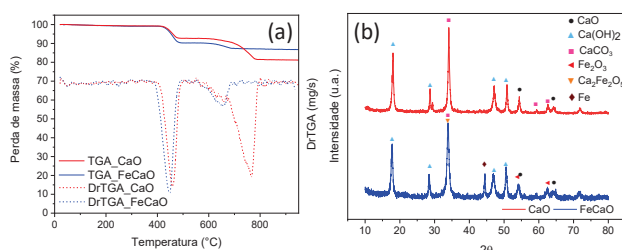


Figura 1. Curvas TGA e DrTGA (a) e Difratoograma (b) das amostras.

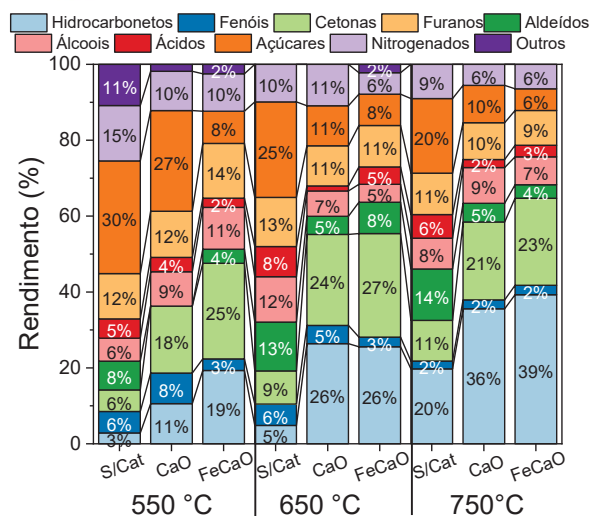


Figura 2. Efeito dos catalisadores na composição dos vapores pirolíticos nas temperaturas de 550, 650 e 750°C.

Os catalisadores também reduziram a maioria dos compostos oxigenados, como fenóis, aldeídos, ácidos e açúcares, especialmente em temperaturas mais altas. A reação com esses compostos pode levar à formação de carboxilatos de cálcio, resultando em um aumento no rendimento de cetonas lineares devido à decomposição desses carboxilatos (5). Observou-se que o rendimento da maioria dos compostos oxigenados diminuiu e houve um aumento de cetonas com a adição de CaO e FeCaO, sugerindo que ambos os catalisadores promoveram uma desoxigenação parcial e a formação de cetonas leves.

Conclusões

O estudo avaliou o impacto do uso de catalisadores na pirólise do bagaço de malte. Os resultados revelaram que um aumento na conversão de hidrocarbonetos, com o FeCaO apresentado maior eficácia. Além disso, os catalisadores reduziram os compostos oxigenados e favoreceram a formação de cetonas leves, sugerindo uma desoxigenação parcial, indicando o potencial dos catalisadores de CaO e FeCaO na produção de biocombustíveis.

Agradecimentos

A CAPES, CNPq e FAPEMIG pelo apoio financeiro.

Referências

1. M.K. Akalin, S. Karagöz. TrAC. **2014**, 61, 11-16.
2. F. Akoueson et al. Sci. Tot. Env. **2021**, 773,145073.
3. S.I. Mussatto. J. Sci. Food Agric., **2014**, 94, 1264-1275.
4. Y. Zheng et al. Appl. Energy Combust. **2022**, 10, 100061.
5. X. Chen et al. Bio. Tech. **2019**, 287, 121493.
6. X. Zhang et al. J. Anal. Appl. Pyrolysis. **2014**, 108, 35-40.



Atividade enzimática em ensaios de biotransformação utilizando biomassa de resíduos do café pré-tratada com mistura eutética

Keith Dayane Leite Lira¹; Luiz S. Longo Junior¹; Suzan Pantaroto de Vasconcellos^{1*}

¹ Universidade Federal de São Paulo - UNIFESP, Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas – ICAQF, Diadema, São Paulo – Brazil

*E-mail: suzan.pantaroto@unifesp.br

Resumo/Abstract

RESUMO -

A biomassa vegetal proveniente da indústria do café destaca-se pela sua versatilidade, sendo utilizada na extração e produção de substâncias relevantes para a indústria cosmética, alimentícia e farmacêutica. A extração da lignina, por exemplo, é bastante vantajosa para a produção de materiais industriais, antioxidantes, adsorventes para íons de metais pesados, agente anticâncer e corante. O uso de misturas eutéticas facilita a separação da lignina de outros componentes estruturais da biomassa. A biotransformação é uma alternativa promissora para o manejo dos resíduos da biomassa do café. Fungos endofíticos e actinomicetos têm demonstrado potencial como biocatalisadores, produzindo um arsenal enzimático que promova a biotransformação. Assim, foi analisada a atividade enzimática frente a lignina peroxidase e lacase em ensaios com fungo e actinomiceto em meio a biotransformação da lignina e seu resíduo celulósico, a fim de verificar a ação da enzima quando em contato com os materiais obtidos a partir da biomassa. Foi possível observar atividade de lacase nos ensaios com a lignina para os actinomicetos e lignina peroxidase nos ensaios com lignina e com resíduo celulósico para os actinomicetos. Os ensaios de biotransformação da biomassa pré-tratada com mistura eutética evidenciaram atividade enzimática da lacase e da lignina peroxidase, ressaltando a importância das enzimas para a produção de compostos relevantes a partir da biomassa.

Palavras-chave: enzimas, microrganismos, biotransformação, lignina, mistura eutética.

ABSTRACT –

The plant biomass from the coffee industry stands out for its versatility, being utilized in the extraction and production of substances relevant to the cosmetic, food, and pharmaceutical industries. The extraction of lignin, for instance, is highly advantageous for the production of industrial materials, antioxidants, adsorbents for heavy metal ions, anticancer agents, and dyes. The use of deep eutectic solvents facilitates the separation of lignin from other structural components of biomass. Biotransformation emerges as a promising alternative for managing coffee biomass residues, with endophytic fungi and actinomycetes demonstrating potential as biocatalysts, producing an enzymatic arsenal to promote biotransformation. Therefore, the enzymatic activity was analyzed in experiments involving lignin peroxidase and laccase with fungi and actinomycetes during the biotransformation of lignin and its cellulose residue, aiming to assess the enzyme's action when in contact with materials obtained from biomass. Laccase activity was observed in experiments with lignin for actinomycetes, and lignin peroxidase activity was observed in experiments with lignin and cellulose residue for actinomycetes. Biotransformation assays of pre-treated biomass with eutectic mixtures revealed enzymatic activity of laccase and lignin peroxidase, emphasizing the importance of these enzymes in the production of relevant compounds from biomass.

Keywords: enzymes, microorganisms, biotransformation, lignin, deep eutectic solvents

Introdução

A biomassa vegetal derivada da indústria do café e de outros setores agrícolas se destaca pela sua versatilidade. Seu emprego está voltado para a recuperação de substâncias essenciais, contribuindo para a substituição de fontes não sustentáveis. (1). A lignina, em especial, possui potencial de uso como aditivo em materiais de relevância industrial, antioxidantes, adsorventes, para sorção de íons de metais pesados, além de sua função como agente anticâncer e corante (2). O emprego de misturas eutéticas facilita a

separação da lignina dos outros componentes estruturais da biomassa (3). A biotransformação surge como uma alternativa vantajosa no manejo dos resíduos da biomassa do café, pois utiliza microrganismos como biocatalisadores para converter ou modificar compostos relevantes, culminando na extração dessas substâncias (4). Os fungos endofíticos e os actinomicetos têm demonstrado potencial como biocatalisadores em reações de biotransformação. Nesse contexto, a biotransformação do material pré-tratado com as misturas eutéticas assume importância crucial na



produção de bioprodutos, através da ação enzimática dos microrganismos selecionados.

Experimental

Extração da lignina.

A extração de material lignocelulósico com misturas eutéticas foi realizada através de métodos descritos na literatura (3). A extração ocorreu na razão de 30 g de DES (ChCl/LA 1:2) para 3 g de biomassa vegetal, sendo submetida a banho em óleo por 2 horas, com variações de temperatura.

Atividade enzimática.

A atividade da lignina peroxidase foi avaliada por meio da leitura em espectrofotômetro UV/VIS (λ de 310 nm), monitorando a reação de oxidação do álcool veratrílico para aldeído veratrílico. A mistura reativa consistiu em 50 μ L de tampão tartarato de sódio 125 mM (pH 3,0), 25 μ L de álcool veratrílico 10 mM, 25 μ L de peróxido de hidrogênio 2 mM e 25 μ L de extrato enzimático, adaptada de Arora e Gill (2001) (5).

A detecção da atividade da lacase foi realizada ao ler os valores de absorbância a um comprimento de onda (λ) de 420 nm, com o objetivo de identificar a oxidação do substrato ABTS. A mistura reativa consistiu em 20 μ L de ABTS, 50 μ L de tampão acetato de sódio 0,1 M (pH 7,0) e 30 μ L de extrato enzimático (6).

Resultados e Discussão

A enzima lacase demonstrou atividade nas condições experimentais estabelecidas para o actinomiceto AC15, alcançando uma taxa de 0,062 unidades de atividade enzimática em um período de 7 dias. Quando na presença da lignina, a atividade enzimática ocorreu em 21 dias, atingindo 0,062 unidades de atividade enzimática. Para o AC154 com a mesma lignina, a atividade enzimática foi observada a 0,037 unidades de atividade enzimática aos 21 dias.

As lacases são enzimas oxidoredutases com quatro átomos de cobre em seu sítio ativo, desempenhando um papel essencial na depolimerização da lignina. Elas são cruciais na produção de compostos fenólicos e aromáticos de baixo peso molecular, como ácidos vanílico, protocatecuico, benzoico, ferúlico, siríngico, fenol-hidroxiado, guaiacol e vanilina (7). Além de sua relevância na biotransformação industrial, as lacases oxidam compostos fenólicos, sendo especialmente úteis na remediação de resíduos sólidos do beneficiamento do café, que contém esses compostos (8).

Foi observada atividade da lignina peroxidase para o microrganismo AC154 em todas as condições experimentais, incluindo o microrganismo sem a biomassa,



na presença da lignina e no resíduo celulósico aos 14 dias, com valores de UL de 0,143, 0,323 e 0,789, respectivamente. Além disso, foi identificada atividade para o mesmo microrganismo, mas apenas no ensaio contendo o resíduo celulósico aos 28 dias, com um valor de UL de 0,956.

A lignina peroxidase é uma peroxidase heme que demonstra a capacidade de degradar compostos de elevado potencial redox. É conhecida por sua habilidade em oxidar tanto compostos fenólicos quanto não fenólicos, devido à sua falta de especificidade (9; 10). Em relação ao seu potencial biocatalítico, a lignina peroxidase tem mostrado sua capacidade em produzir produtos de valor agregado (10).

Conclusões

Conclui-se que houve atividade enzimática da lacase e da lignina peroxidase nos ensaios de biotransformação da biomassa pré-tratada com mistura eutética. Tais enzimas são relevantes na biotransformação da biomassa vegetal e devem ser investigadas a fim de facilitar a produção de compostos relevantes para a indústria de forma sustentável.

Agradecimentos

CAPES, CNPq e FAPESP.

Referências

- Para artigos em revistas: R. Ling; M. Yoshida; P.S. Mariano, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 4439-4445.
1. C. Tuck., et al. *Science*. **2012**, 337.6095, 695-699.
 2. L. D. Tolesa; B. S. Gupta; M. Lee. *ACS omega*, **2018**, 3, 9, 10866-10876.
 3. E. O. Owhe; N. Kumar; J. G. Lynam. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, **2021**, 32, 101949.
 4. S. Banerjee; S. Singh; L. Rahman. *Biotechnology advances*, **2012**, 30, 3, 461-468.
 5. D. S. Arora; P. K. Gill. *Enzyme and microbial technology*, **2001**, 28, 7-8, 602-605.
 6. S. S. More. et al. *Enzyme research*, **2011**, v. 2011.
 7. P. C. Franco et al. *Waste and Biomass Valorization*, **2023**, 1-9.
 8. A. F. Bondam et al. *Trends in Food Science & Technology*, 2022.
 9. A. Saini et al. *Enzyme research*, **2015**, 2015.
 10. A. K. Singh et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, **2021**, 177, 58-82.

Poly(Heptazine Imide) for Photocatalytic Production of H₂O₂ from O₂

Luis F.G. Noleto^{1*}, Ivo F. Teixeira¹.

¹Universidade Federal de São Carlos – UFSCar. *fernandoguimaraes621@gmail.com

Abstract

ABSTRACT - Photocatalysis provides a sustainable approach for producing hydrogen peroxide (H₂O₂) from atmospheric oxygen through an oxygen reduction reaction (ORR), employing sodium poly(heptazine imide) (Na-PHI) as a photocatalyst. Here, we demonstrate that Na-PHI exhibits high activity, yielding 16.96 mmol L⁻¹ of H₂O₂ under 4 h of irradiation, using glycerol as sacrificial agent. This finding opens exciting prospects for future investigations.

Keywords: Poly(Heptazine Imide), Carbon Nitride, Hydrogen Peroxide, Oxygen Reduction.

Introduction

Hydrogen peroxide (H₂O₂) stands as an exceedingly versatile and valuable inorganic chemical compound, serving not only consumer applications but also finding widespread use in industrial processes (1). Presently, more than 3.5 million metric tons of H₂O₂ are annually synthesized through the anthraquinone process (2). Nevertheless, this method relies on pressurized and flammable H₂, catalysts predominantly composed of noble metals, and substantial volumes of organic solvents in extraction stages (2), thereby diminishing its allure.

In this context, significant endeavors have been directed towards the development of efficient catalytic methods to produce H₂O₂ with high atomic efficiency, converting solely hydrogen- and oxygen-containing molecules, thereby minimizing waste, and ensuring clean catalysis (3). An example of this is photocatalysis using carbon nitride-based catalysts, such as poly(heptazine imides) (PHI) (4), combined with the use of industrial waste, such as glycerol, as a sacrificial agent in the reaction.

Thus, the purpose of this investigation is to synthesize the sodium-functionalized PHI catalyst (Na-PHI) in a facile and economical manner and evaluate its photocatalytic performance in the generation of H₂O₂ through the two-electron oxygen reduction reaction (2e-ORR) using glycerol as a sacrificial electron donor under visible light and mild conditions.

Procedures

Synthesis and Characterization of Na-PHI

Na-PHI was synthesized *via* the thermal condensation method (5). For this, 1 g of melamine with 10 g of NaCl were ground in a ball mill for 10 min and then calcined at 600 °C for 4 h under a constant flow of N₂. Finally, the resulting product was washed five times with deionized water and dried at 60 °C overnight (**Figure 1**). Subsequently, the catalyst was characterized using X-ray

diffraction (XRD), Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy, and diffuse reflectance UV-Vis spectroscopy (DRS-UV-Vis).

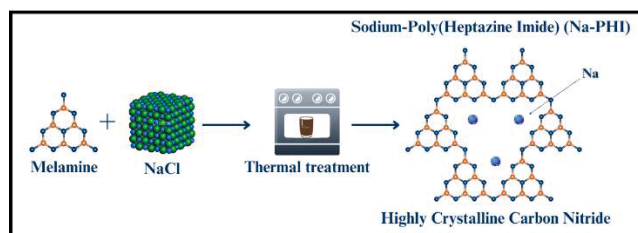


Figure 1. Schematic representation of the synthesis of Na-PHI.

Photocatalytic tests

For the photocatalytic production of H₂O₂, 5 mg of catalyst was dispersed in 2 mL of an aqueous solution of glycerol (3.5% w/w) in a 4 mL flask, with O₂ gas bubbled through for 1 min. The solution was kept under stirring and irradiated with LEDs (410 nm - 10 W). The supernatant containing H₂O₂ was separated by centrifugation and quantified spectrophotometrically (6).

Results and Discussion

Characterization of Na-PHI

XRD analysis was used to evaluate the degree of crystallinity of the synthesized material. The Na-PHI sample exhibits a pattern with intense signals related to the (100) and (110) planes, characteristic of highly crystalline carbon nitride (4, 5), while the broader signal (002) is attributed to layer stacking (**Figure 2a**).

FTIR spectrum also confirms the structure of Na-PHI, as shown in **Figure 2b** (4). Bands attributed to stretching modes of hydroxylamine groups, terminal cyanamides, and C=N/C-N bonds present in the heptazine rings are observed. The important band attributed to the presence of



metals in the carbon nitride structure ($M-NC_2$) was also identified in the spectrum.

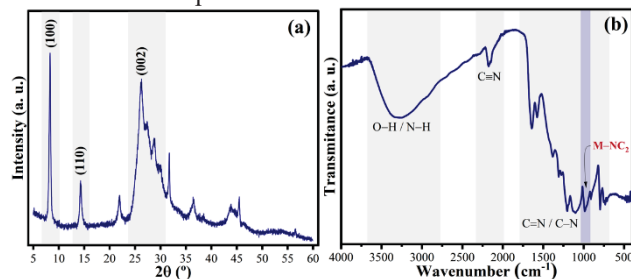


Figure 2. (a) XRD pattern and (b) FTIR spectrum of Na-PHI.

UV-Vis spectroscopy revealed that the Na-PHI sample exhibits an energy absorption band in the visible region, close to 467 nm, attributed to $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions (**Figure 3a**). Additionally, the estimated bandgap energy (E_{gap}) value obtained through the Kubelk-Munk equation was 2.79 eV (**Figure 3b**).

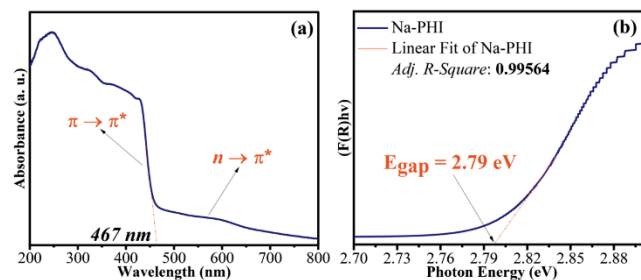


Figure 3. (a) UV-Vis absorption spectra and (b) bandgap energy of Na-PHI.

Finally, the results of the photocatalytic production of H_2O_2 using glycerol as a sacrificial agent are depicted in **Figure 4a**. It can be observed that Na-PHI exhibits efficient photocatalytic activity, reaching 4.04 mmol L^{-1} of H_2O_2 in 1 h of reaction. Additionally, it was found that increasing the reaction time to 4 h significantly enhanced the amount of H_2O_2 produced (16.96 mmol L^{-1}). However, it was observed that after 6 h of reaction, the concentration decreased to 11.7 mmol L^{-1} , suggesting that the degradation of H_2O_2 is favored beyond this reaction time. Emphasized is the fact that the absence of glycerol as an electron donor to the catalyst's valence band leads to the inefficiency of the reaction, as schematized in **Figure 4b**. This suggests that the formation of H_2O_2 occurs through the reduction of oxygen species in the valence band and that restricting the process of electron/hole pair recombination is essential.



According to the reaction kinetics, it was found that the highest yield was achieved at 2 h (1034.5 mmol $L^{-1} h^{-1} g^{-1}$), followed by 4, 1, and 6 h, respectively (**Figure 4a**). Previous studies demonstrate that the use of fully protonated PHI (H-PHI) results in even more promising performance, achieving a yield of 1556 mmol $L^{-1} h^{-1} g^{-1}$ under the same conditions (4).

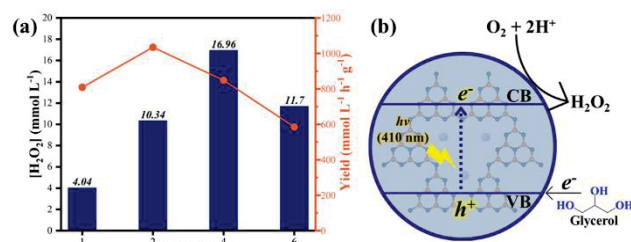


Figure 4. (a) Kinetic study and (b) proposed reaction mechanism of photocatalytic H_2O_2 production tests.

Although it is widely recognized that the metal in the PHI structure facilitates the degradation of produced H_2O_2 , our results suggest a new research direction: exploring the possibility of eliminating the protonation step and still achieving significant results with the use of Na-PHI.

Conclusions

Na-PHI catalyst was synthesized through a facile and low-cost method, demonstrating effective photocatalytic properties in H_2O_2 generation using glycerol as a sacrificial agent under mild conditions. Tests revealed a maximum H_2O_2 production of 16.96 mmol L^{-1} in 4 h, with satisfactory yield rates. These preliminary results underscore the feasibility of Na-PHI for such reactions, indicating the potential for adjustments under various conditions to further enhance its efficiency in this system.

Agradecimentos

UFSCar, CNPq and FAPESP.

Referências

1. M.V. Urban, T. Rath, C. Radtke. *Wien Med Wochenschr*, **2019**, 169, 222-225; 2. T. Nishimi, et al. *EurJOC*, **2011**, 22;
3. S. Fukuzumi, Y.M. Lee, W. Nam. *Chin. J. Catal.*, **2021**, 42, 1241-1252; 4. A. Rogolino et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 44, 49820-49829; 5. M.A.R. da Silva, et al. *Appl. Cat. B: Envir.*, **2022**, 304, 120965; 6. R.M. Sellers. *Analyst*, **1980**, 105, 950-954.



Aplicação de TiO₂ P25 e rutilo na degradação fotocatalítica de fenol

Ana Luiza Rodrigues Melo, Maria Fernanda Ribeiro Sachi, Zuy Maria Magriotis, Natália Maira Braga Oliveira, Cristiane Alves Pereira*

Laboratório de Catálise e Biocombustíveis, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Universidade Federal de Lavras, Lavras/MG, Brasil

*E-mail: cristiane.alpereira@ufla.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Os compostos fenólicos e seus derivados são poluentes orgânicos abundantes nas águas superficiais, devido à atividade industrial, lançamento de efluentes e escoamento superficial em áreas agrícolas. Nesse contexto, o objetivo do estudo foi avaliar a atividade dos sólidos comerciais TiO₂-P25 (75% anatase e 25% rutilo) e TiO₂-rutilo como fotocatalisadores para a degradação de fenol em reator batelada com irradiação UV-C de 256 nm. Dados de DRX confirmam a presença predominante da fase anatase na TiO₂-P25 e da fase rutilo na TiO₂-rutilo. Há grande diferença entre os tamanhos de cristalito e S_{BET} das amostras, o que é associado ao método comercial de síntese. A conversão de fenol com a TiO₂-rutilo foi menor que a verificada para o ensaio na ausência de catalisador (fotólise). Esse resultado é atribuído a uma possível inibição da formação de metabólitos, como hidroquinona, quando na presença de fotocatalisador. Além disso, a TiO₂-P25 mostrou melhor atividade na degradação fotocatalítica do fenol, resultando em 57% de conversão do poluente após 180 min de reação. Assim, atribui-se que a diferença entre os comportamentos dos sólidos na degradação fotocatalítica do fenol é devido à diferença no seu valor de *band gap*.

Palavras-chave: dióxido de titânio, fotocatalisador, *band gap*.

ABSTRACT - Phenolic compounds and their derivatives are abundant organic pollutants in surface waters due to industrial activities, effluent discharge, and surface runoff in agricultural areas. In this context, the aim of the study was to assess the activity of commercial TiO₂-P25 (75% anatase and 25% rutile) and TiO₂-rutile solids as photocatalysts for the degradation of phenol in a batch reactor with UV-C irradiation at 256 nm. XRD data confirm the predominant presence of the anatase phase in TiO₂-P25 and the rutile phase in TiO₂-rutile. There is a significant difference in the crystallite size and S_{BET} of the samples, which is associated with the commercial synthesis method. The phenol conversion with the TiO₂-rutile was lower than that observed for the test in the absence of a catalyst (photolysis). This result is attributed to a possible inhibition of the formation of metabolites such as hydroquinone in the presence of photocatalyst. Moreover, TiO₂-P25 showed better activity in the photocatalytic degradation of phenol, achieving a 57% pollutant conversion after 180 min of reaction. Thus, the difference in the solid behaviors in the photocatalytic degradation of phenol is attributed to differences in their *band gap* values.

Keywords: titanium dioxide, photocatalyst, *band gap*.

Introdução

Graves impactos à saúde humana e ao meio ambiente podem ocorrer devido à contaminação dos recursos hídricos por poluentes persistentes, como os compostos fenólicos e seus derivados. Nesse contexto, a fotocatalise aparece como uma alternativa viável de ser implementada em estações de tratamento de água e de esgoto (1). O princípio da fotocatalise heterogênea é a geração de radicais hidroxila e superóxido, que favorecem a rápida degradação desses poluentes persistentes, mediante a ativação de catalisadores por exposição à luz solar ou artificial (2). Dentre os fotocatalisadores utilizados, tem-se o óxido de titânio (ou titânia, TiO₂), devido a sua eficiência, baixa toxicidade e custo reduzido. O TiO₂ pode ser encontrado em três formas cristalinas: rutilo (a fase mais estável), anatase e bruquita, porém, as fases anatase e rutilo são as mais aplicáveis em catálise (3-5). Diante do exposto, o objetivo deste estudo foi avaliar a influência da fase cristalina do TiO₂ (anatase ou rutilo) na degradação fotocatalítica do fenol.

Experimental

As amostras de TiO₂-P25 (Aeroxide - Acros Organics) e TiO₂-rutilo (Didática) foram usadas tal como adquiridas. A confirmação das fases cristalinas em cada amostra, bem como o cálculo dos tamanhos de cristalito, foi feita por meio de dados de difratometria de raios X (DRX) e a área superficial específica foi calculada, a partir de fisissorção de nitrogênio, pelo método de BET (S_{BET}). Os testes de fotodegradação catalítica do fenol foram conduzidos em um reator batelada (350 mL), em câmara reacional fechada para bloquear a entrada de luz ambiente. Em cada ensaio fotocatalítico, 100 mL de uma solução aquosa com 100 ppm de fenol foram misturados a 0,1 g de TiO₂-P25 ou TiO₂-rutilo e agitados na ausência de luz por 2 h. Tempo esse que foi estimado como necessário para atingir o equilíbrio de adsorção do fenol. Em seguida, a solução foi irradiada durante 3 h por lâmpada germicida (radiação UV-C) Phillips de 9 W ($\lambda = 256$ nm), sendo retiradas alíquotas de 1 mL do



reator em intervalos de tempo estabelecidos, as quais, após centrifugação, foram analisadas em espectrofotômetro Uv-vis (Genesys 10S Thermo Scientific) em 269 nm. O ensaio de fotólise, sem fotocatalisador, foi realizado sob as mesmas condições reacionais, excluindo o período de agitação na ausência de luz. A conversão de fenol (%), para cada tempo reacional t , foi calculada pela Eq. 1, comparando a concentração de fenol (C) com seu valor inicial (C_0).

$$\text{Conversão do fenol} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

Resultados e Discussão

Dados de difratometria de raios X (não mostrados) da amostra TiO_2 -P25 apresentaram os principais picos em 2θ iguais a $25,5^\circ$ e $27,5^\circ$, os quais ocorrem devido à difração nos planos cristalinos (101) e (110) das fases anatase e rutilo [JCPDS 84-1286; 78-2485], respectivamente. Segundo o fabricante, a relação molar anatase:rutilo é igual a 1:3 (5). No caso da amostra TiO_2 -rutilo, nota-se predominância de picos relacionados à fase rutilo, mas o difratograma indica pequeno sinal em 2θ igual a $25,5^\circ$, correspondente à fase anatase. Ademais, houve considerável diferença entre os tamanhos de cristalito de ambas as amostras, calculados pela Eq. de Scherrer, o que se reflete sobre a área específica (Tabela 1), em uma relação inversa; ou seja, quanto maior o tamanho do cristalito, menor a S_{BET} verificada. Essa diferença de propriedades está relacionada com o método comercial de síntese das amostras.

Com relação aos testes fotocatalíticos (Figura 1), foi possível observar que a conversão do fenol, para TiO_2 -P25 passou a ser percebida já nos primeiros 5 min de incidência luminosa, atingindo 57% de conversão após 180 min de reação. No caso da amostra TiO_2 -rutilo, verifica-se nos 5 min iniciais uma conversão de fenol de 13%, a qual alcançou 23% em 15 min, apresentou queda e, então, se manteve em aproximadamente 15% a partir de 75 min de irradiação. As fases cristalinas anatase e rutilo do TiO_2 absorvem apenas os raios ultravioleta, sendo que o *band gap* da anatase é 3,2 eV enquanto o valor para rutilo é 3,0 eV (3). Assim, a amostra TiO_2 -rutilo possui menor capacidade de absorção de radiação, o que interfere negativamente na quantidade de radicais livres formados para degradação do fenol, e explica sua baixa atividade fotocatalítica na reação em estudo (6). No que tange ao ensaio de fotólise, nota-se que a conversão tende a ser um pouco superior àquela da amostra TiO_2 -rutilo. Porém é importante mencionar que, durante a reação na ausência de catalisador, se observou uma mudança de coloração da solução de fenol, o que está relacionado à formação de metabólitos, como a hidroquinona. Assim, nota-se que a presença de TiO_2 -rutilo pode inibir a formação de intermediários da reação, o que será estudado de forma mais aprofundada na sequência do trabalho.



Tabela 1. Tamanhos de cristalitos e propriedades texturais das amostras estudadas.

Catalisador	Tamanho de cristalito (nm)	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
TiO_2 -P25	20 ^a	51
TiO_2 -rutilo	61 ^b	14

^aplano (101); ^bplano (110)

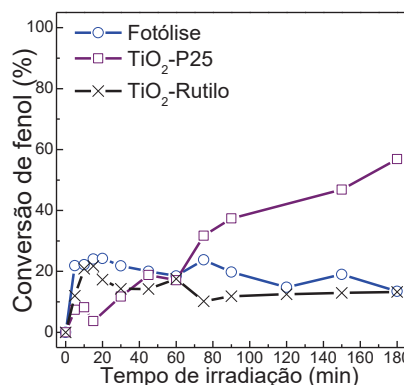


Figura 1. Degradação fotocatalítica do fenol.

Conclusões

Conforme já esperado, a TiO_2 -P25, que possui maior concentração de fase anatase, apresentou melhor desempenho na degradação fotocatalítica do fenol. No entanto, foi possível quantificar a diferença com a atividade catalítica da amostra com predominância da fase rutilo, além de perceber a formação de intermediários reacionais, bem como sua inibição, indicando diferentes mecanismos de degradação do fenol.

Agradecimentos

As pesquisadoras agradecem ao PIBIC-FAPEMIG pelo apoio financeiro.

Referências

1. A. Bibi; S. Bibi; M. Abu-Dieyeh; M.A. Al-Ghouti, *Journal of Cleaner Production*. **2023**, 417, 137810.
2. G. Veréb; L. Manczinger; A. Oszkó; A. Sienkiewicz; L. Forró; K. Mogyorósi; A. Dombi; K. Hernádi, *Applied Catalysis B: Environmental*. **2013**, 129, 194-201.
3. M.B.K. Suhan; M.R. Al-Mamun; N. Farzana; S.M. Aishee; M.S. Islam; H.M. Marwani; M.M. Hasan; A.M. Asiri; M.M. Rahman; A. Islam; M.R. Awual, *Nano-Structures & Nano-Objects*. **2023**, 36, 101050.
4. M.R. Al-Mamun; S. Kader; M.S. Islam; M.Z.H. Khan, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2019**, 7, 103248.
5. C.A. Sierra-Pereira; E.A. Urquieta-González, *Fuel*. **2014**, 118, 137-147.
6. M. Qamar; M. Muneer; D. Bahnemann, *Journal of Environmental Management*. **2006**, 80, 99-106.



Abordagens quimiométricas para a identificação e controle da composição dos nanofotocatalisadores híbridos de ZnO-SiO₂: espectroscopia na região do infravermelho e análise colorimétrica digital

Michael Nazarkovsky^{*1,2,3}, Mariia Galaburda^{3,4}, Olena Artiushenko⁵, Bojan A. Marinkovic¹, Rogério C.S. Navarro¹, Nilson F.L. de Paula⁶

¹Department of Chemical and Materials Engineering, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brazil (nazarkovsky_m@esp.puc-rio.br),

²Mount Engineering, Consulting, Commerce and Participation Ltd, Rio de Janeiro, RJ, Brazil; ³Chuiko Institute of Surface Chemistry of NASU, Kyiv, Ukraine;

⁴Institute of Chemical Sciences, Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University, Lublin, Poland; ⁵Chemistry Department, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brazil; ⁶School of Chemistry, Federal University of Rio de Janeiro, RJ, Brazil

Resumo/Abstract

RESUMO - Uma série de amostras contendo óxido de zinco dopado com manganês sobre matriz de nanosilica amorfa (3, 5, 6, 7, 8 e 9 mmol de Mn-ZnO por 1 g de SiO₂) foi sintetizada. A fim de analisar a composição química das amostras, as quais serão destinadas à fotocatalise na região do visível de reações de degradação de antibióticos, dois métodos instrumentais não destrutivos, colorimetria digital e espectroscopia de transmitância infravermelha, foram empregados. Os espectros obtidos passaram por um pré-processamento, sendo este fundamental antes das análises multivariadas quimiométricas. As imagens para colorimetria foram capturadas usando uma câmera NikonD750, com as configurações fixas idênticas para toda a série. Os parâmetros de cor, como RGB, I e HSL, associados à composição variada, foram calculados e normalizados (0.0–1.0). Modelos matemáticos para classificar (discriminar) as amostras e prever sua composição com base nos espectros infravermelhos e parâmetros de cor quantificados foram propostos, e, em ambos os casos, permitem prever de forma qualitativa e quantitativa a composição das amostras contempladas no estudo.

Palavras-chave: FTIR, ATR, colorimetria digital, nanofotocatalisadores, quimiometria

ABSTRACT – A series of samples containing manganese-doped zinc oxide on an amorphous nanosilica matrix (3, 5, 6, 7, 8, and 9 mmol of Mn-ZnO per 1 g of SiO₂) was synthesized. In order to analyze the chemical composition of the samples, which will be destined for photocatalysis in the visible region of antibiotic degradation reactions, two non-destructive instrumental methods, such as digital colorimetry and infrared transmittance spectroscopy, were employed. The recorded spectra underwent preprocessing, which is essential before chemometric multivariate analyses. Images for colorimetry were captured using a NikonD750 camera, with fixed settings identical for the entire series. Color parameters such as RGB, I, and HSL, associated with varied composition, were calculated and normalized (0.0–1.0). Mathematical models to classify (discriminate) the samples and predict their composition based on infrared spectra and quantified color patterns were proposed, and in both cases, they allow for qualitative and quantitative prediction of the composition of the samples included in the study.

Keywords: FTIR, ATR, digital colorimetry, nanophotocatalysts, chemometrics

Introdução

O controle da composição de nanoóxidos híbridos, cuja fase cristalina impacta na atividade fotocatalítica de interesse, contribui apreciavelmente para o planejamento experimental de síntese. A quimiometria permite alcançar tal objetivo, conforme demonstrado através do emprego, bem-sucedido, da espectroscopia na região do infravermelho (FTIR e/ou ATR) (1-3). Adicionalmente, a colorimetria digital também tem demonstrado expressiva utilidade, tanto na classificação (análise qualitativa), quanto regressão (análise quantitativa) de amostras sólidas que apresentam conexão entre cor e composição química (4-6). Os tons de cor dos canais de *Red* (R), *Green* (G), *Blue* (B), uma vez transformados em números, juntamente com os derivados *Intensity* (I), *Hue* (H), *Saturation* (S), *Lightness* (L) servem de base para identificar e discriminar os materiais, assim como, calibrar a composição dos mesmos.

Na presente pesquisa, foram sintetizados uma série de nanofotocatalisadores contendo nanocristais de ZnO dopados com Mn (Mn-ZnO), depositados em superfície de nanosilica amorfa (Aerosil-380, Evonik) em concentrações 3, 5, 6, 7, 8 e 9 mmol de Mn-ZnO por 1 g de SiO₂, tendo em vista aplicações em fotocatalise na região do visível, voltada à degradação

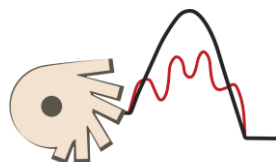
dos contaminantes ambientais, tais como, compostos com propriedades antibióticas (ex. tetraciclina).

Experimental

Espectroscopia na região do infravermelho

As amostras sintetizadas foram caracterizadas via espectroscopia na região do infravermelho (400–4000 cm⁻¹), seja diretamente por ATR (128 scans, 8 medidas por sample, QATR-S Shimadzu) ou diluídas em pastilhas de KBr via FTIR (30 scans, 8 medidas por amostra, Frontier Perkin Elmer).

Após o processamento através do método *Gaussian Smoothing* (SD=8) e análise da derivada de primeira ordem via *Savitsky-Golay* a região de 750–1800 cm⁻¹ foi selecionada para aplicação dos métodos quimiométricos. Na referida faixa de números de onda, realizou-se a normalização das absorbâncias medidas via o método *SNV* (standard normal variate normalization). Os dados experimentais foram processados mediante análise de componentes principais (*PCA-FTIR* e *PCA-ATR*), clasterização hierárquica (*HC*), análise discriminativa linear (*LDA*), regressão por algoritmo de mínimos quadrados parciais iterativos não lineares (*NIPALS-FTIR* e *NIPALS-ATR*) e regressão de componentes principais (*PCR*). As



XIV Encontro Regional de Catálise
22 e 23 de abril de 2024
CNPEM | Campinas-SP, Brasil

métricas dos modelos foram avaliadas a partir da *validação cruzada* (CV), *train* (75%) - *test* (25%) *split* e método *leave-one-out* (LOO).

Colorimetria digital

As imagens das amostras, fotografadas com câmera Nikon D750, foram armazenadas no formato JPEG (600 x 600 pixels), fragmentados em 64 quadrados (8x8) e analisadas pelo algoritmo de Image Analyzer implementado no JMP Pro 17 (SAS) e transformadas em valores normalizados (0.0 – 1.0) de sete parâmetros de cor (*RGB*, *I*, *HSL*). O tratamento dos dados para fins quimiométricos seguiu a aplicação da regressão logística polinomial multivariável.

Resultados e Discussão

De acordo com os resultados alcançados, fica evidente que para tratar os dados de FTIR e ATR, 4 ou 5 componentes são suficientes de forma a atingir uma variância superior a 99%. A aplicação do método HC para os dados de ATR foi considerada excelente, uma vez que somente dois pontos do conjunto de dados de ATR associados à amostra de concentração igual a 8 mmol.g⁻¹ foram inseridos no agrupamento de 7 mmol.g⁻¹. No caso dos dados de FTIR, também se fez evidente um desempenho bastante satisfatório, uma vez que somente cinco pontos, dois referentes à amostra de concentração 8 mmol.g⁻¹ e três referente à amostra de 7 mmol.g⁻¹ não foram alocados nos grupos corretos. Finalmente, a discriminação linear aplicada aos dados de ATR e FTIR permitiu caracterizar todas as amostras com 100% de acurácia, demonstrando, conferindo confiabilidade à metodologia quimiométrica proposta.

A partir da técnica de *PCR* os componentes principais foram estabelecidos, sendo os modelos de regressão testados na validação cruzada com 3, 4, 6 ou 8 pastas ("folds") (Fig.1). A espectroscopia de ATR se demonstrou ser uma técnica mais consistente na classificação das amostras e na regressão por *PCR* ($RMSE = 0.21$) porém possui os maiores erros quadráticos médios na regressão via *NIPALS-ATR* ($RMSE = 0.24 - 0.28$). O contrário foi observado no caso dos resultados de FTIR, onde as métricas de regressão via *NIPALS-FTIR* ficaram melhores ($RMSE = 0.13 - 0.15$).

No que se refere ao algoritmo desenvolvido para tratar os dados colorimétricos das mesmas amostras com regressão polinomial logística com quatro parâmetros de cor (*Saturation*, *Hue*, *Blue*, *Red*), evidenciou-se a capacidade de discriminar de forma satisfatória todas as amostras, observando-se um erro de 1% de, tanto na fase de treinamento, quanto validação, para amostras de concentrações iguais a 5 e 7 mmol.g⁻¹. Já as amostras de concentração 3, 6, 8 e 9 mmol.g⁻¹ foram classificadas 100% corretamente (Fig.2).

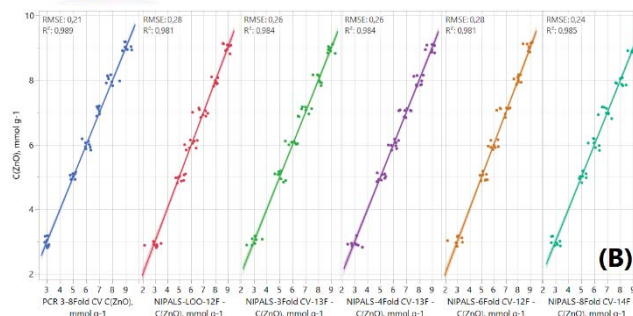
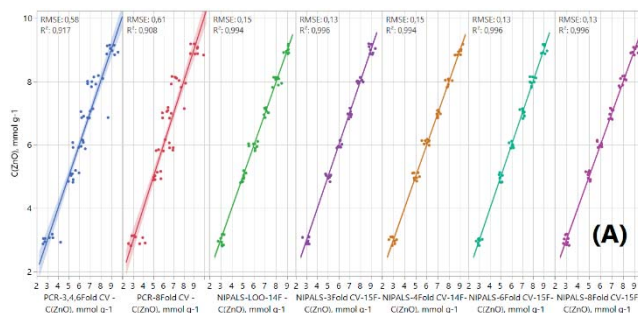


Figura 1. PCR/NIPALS plot ("actual by predicted") para a previsão da composição das amostras do fotocatalisador híbrido: FTIR (A), ATR (B).

		Training								Validation					
Actual	Predicted Count							Actual	Predicted Count						
C(ZnO), mmol g ⁻¹	3 5 6 7 8 9							C(ZnO), mmol g ⁻¹	3 5 6 7 8 9						
3	48 0 0 0 0 0							3	16 0 0 0 0 0						
5	0 46 0 2 0 0							5	0 16 0 0 0 0						
6	0 0 48 0 0 0							6	0 0 16 0 0 0						
7	0 2 0 46 0 0							7	0 1 0 15 0 0						
8	0 0 0 0 48 0							8	0 0 0 0 16 0						
9	0 0 0 0 0 48							9	0 0 0 0 0 16						

Figura 2. Matrizes de confusão para 75% dos dados treinados (Training) e 25% dos dados para validação (Validation) do modelo da regressão logística polinomial multivariável (*S*, *B*, *R*, *H*).

Conclusões

A análise comparativa entre os métodos de FTIR e ATR para classificar e calibrar a composição nas amostras de nanofotocatalisador foi executada e avaliada. Através da colorimetria foi confirmada a distribuição homogênea de cor conforme à concentração da fase cristalina dopada (Mn- ZnO). A composição dos parâmetros de cor sendo o finger-print individual para cada imagem permitiu discriminar as amostras.

De uma maneira global, mediante aplicação dos métodos de tratamentos de dados propostos na pesquisa, todas as técnicas analíticas testadas (colorimetria digital, espectroscopia FTIR e ATR) podem ser consideradas confiáveis no tocante à previsão da concentração da fase catalítica (Mn – ZnO) considerando-se a faixa de concentrações explorada (3 – 9 mmol.g⁻¹).

Agradecimentos

Nazarkovsky, Marinkovic e Navarro estão gratos à FAPERJ (E-26/202.671/2023) pelo apoio financeiro desta pesquisa. Nazarkovsky está grato ao Dr. David Kimayer (Universidade Hebraica de Jerusalém, Israel) pela consulta.

Referências

1. A. Banas, K. Banas, S.K. Lim, J. Loke, M. Breese, *Anal. Chem.* **2020**, 92, 7, 4788–4797
2. M. Sadra, M. Kh. Khomami, J. T. Darian, A.B. Gamarudi, *Infrared Phys and Tech*, **2021**, 116, 103797
3. M. Juybar, M. Kh. Khomami, A.B. Gamarudi, *Infrared Phys and Tech*, **2020**, 105, 103229
4. M. Nazarkovsky et al., *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **2021**, 421, 113532
5. L.F. Capitán-Vallvey, N. López-Ruiz, A. Martínez-Olmos, M.M. Erenas, A.J. Palma, *Anal. Chim. Acta*, **2015**, 899, 23–56
6. X. Meng, C.W. Schultz, C. Cui, X. Li, H.-Z. Yu, *Sensors Actuators B Chem.*, **2015**, 215, 577–583



WO₃-Ag-AgCl films for sunlight-driven continuous water treatment

Priscila Hasse Palharim^{1*}, Carolina Gusmão¹, Bruno Ramos², Antonio Carlos S. C. Teixeira¹

¹Research Group in Advanced Oxidation Processes (AdOx), Department of Chemical Engineering, Escola Politécnica, University of São Paulo, São Paulo, Brazil

²Microfluidic and Photoelectrocatalytic Engineering Lab (μFEC), Department of Chemical Engineering, FEI University Center, São Bernardo do Campo, Brazil

*pri.palharim@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO - Este estudo descreve a síntese bem-sucedida de filmes de WO₃-Ag-AgCl em substratos de vidro por meio de um método econômico que combina pirólise assistida por nebulização ultrassônica e fotorredução. Os filmes são projetados para uso em reatores fotoquímicos de placa plana irradiados por luz solar. O estudo utilizou o planejamento composto central para otimizar as quantidades de WO₃ e AgCl depositadas na superfície do substrato. Os filmes, produzidos em diferentes condições, apresentaram heterojunções de WO₃ e AgCl. A eficiência desses filmes na degradação fotocatalítica do contaminante modelo acetaminofeno (ACT) sob fluxo contínuo foi significativamente influenciada pela quantidade de AgCl depositada, enquanto que a quantidade de WO₃ teve impacto mínimo na remoção de ACT. Notavelmente, o filme com uma razão molar de WO₃:AgCl de 1,84 demonstrou estabilidade excepcional ao longo de 20 horas de operação contínua, com apenas uma redução de 4% na remoção de contaminantes. Testes adicionais usando águas residuais farmacêuticas reais contaminadas com ACT confirmaram que esta formulação de filme alcançou mais de 92% de remoção de ACT e manteve sua estabilidade. Estes resultados apresentam métodos promissores e econômicos para produzir filmes altamente estáveis de WO₃-Ag-AgCl que tratam eficientemente águas residuais farmacêuticas reais contendo contaminantes emergentes usando luz solar.

Palavras-chave: Fotocatálise heterogênea, Filmes de catalisadores imobilizados, Planejamento composto central, Reator contínuo de placas planas.

ABSTRACT - This study describes the successful synthesis of WO₃-Ag-AgCl films on glass substrates through an economical method combining ultrasonic spray-pyrolysis and photoreduction. These films are designed for use in flat plate photochemical reactors powered by sunlight. The study employed a central composite design to optimize the amounts of WO₃ and AgCl deposited on the surface of the substrate. The films, produced under different conditions, featured heterojunctions of WO₃ and AgCl. The efficiency of these films in photocatalytically degrading the model contaminant acetaminophen (ACT) under continuous flow was found to be significantly influenced by the amount of AgCl deposited, whereas the amount of WO₃ had minimal impact on ACT removal. Notably, the film with a WO₃:AgCl molar ratio of 1.84 demonstrated exceptional stability over 20 hours of continuous operation, with only a 4% reduction in contaminant removal. Further tests using actual pharmaceutical wastewater spiked with ACT confirmed that this film formulation achieved over 92% ACT removal and maintained its stability. These results present promising and cost-effective methods for producing highly stable WO₃-Ag-AgCl films that efficiently treat real pharmaceutical wastewater containing emerging contaminants using sunlight.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis, Immobilized catalyst films, Central composite design, Continuous flat plate reactor.

Introduction

As new environmental pollutants cannot be completely removed by conventional water treatment techniques, they pose a significant risk to the aquatic ecosystem (1). Therefore, advanced oxidative processes have shown promising results for wastewater treatment, particularly heterogeneous photocatalysis. Among commonly studied semiconductors, WO₃ is a material with interesting

properties: its narrow band gap (2.5-2.8 eV) makes it active in the broad UV-visible range. Silver-based materials (Ag₂S, Ag₂WO₄, AgCl etc.) can be coupled to WO₃ to increase its photocatalytic activity at a low cost, while extending its absorption range into the visible spectrum and reducing charge recombination (2).



The type of reactor is also important; continuous microreactors allow an initial evaluation of different photocatalysts in reduced scale, and allow the study of scale-up (3). One of the techniques used for depositing photocatalysts onto a substrate is the ultrasonic spray-pyrolysis (UPS), which is based on the generation of droplets induced by ultrasonic waves, and is associated with low maintenance and energy consumption costs, simplicity, continuous operation, high deposition rate and high stability of the films obtained. Thus, this work aims to synthesize WO_3 -Ag-AgCl films and evaluate their photocatalytic performances in microreactors under simulated sunlight using acetaminophen (ACT) as a model contaminant.

Experimental

Different volumes of a 0.05 mol L^{-1} -peroxotungstic acid solution were deposited on a glass slide substrate by ultrasonic spray-pyrolysis on a hot plate at 100°C . The deposited films were placed in an oven heated at 450°C for 3 h for the transformation to WO_3 to occur. For AgCl deposition, aqueous solutions of NaCl and AgNO_3 with different concentrations were simultaneously ultrasonic sprayed onto the substrate containing WO_3 , placed on a hot plate at 100°C . Finally, the substrate containing WO_3 -AgCl was irradiated with an UV-C lamp to partially photoreduce the silver from the AgCl particles, resulting in WO_3 -Ag-AgCl films. A total of 9 films were produced.

The photocatalytic activity was evaluated in a microstructured continuous flat plate photochemical reactor. The reactor was exposed to UV-vis irradiation and ACT was continuously fed at 1.5 mL h^{-1} , resulting in approximately 120 min of space time. Samples were collected at the reactor outlet and analyzed by high-performance liquid chromatography (HPLC).

Results and Discussion

The SEM images (Fig. 1a) indicate that the synthesized films exhibit thicknesses from 1.9 to $5.3 \mu\text{m}$, with flat plates and deformed nearly-spherical particles. Raman spectra show five characteristic peaks of WO_3 at 272, 326, 714, 805 and 946 cm^{-1} (Fig. 1b). The peaks at 714 and 805 cm^{-1} are attributed to the W–O–W stretching vibration mode ($\nu(\text{O–W–O})$), while the peaks at 272 and 326 cm^{-1} are induced by the bending vibration of W–O–W ($\delta(\text{O–W–O})$) (4). The peak at 946 cm^{-1} , assigned to the W=O bond (5), becomes larger as the amount of AgCl deposited increases (Film 1). The peak at 773 cm^{-1} , however, disappeared when AgCl was coupled to WO_3 (Films 1 and 8). The band at 437 cm^{-1} , more evident for Film 1, can be attributed to the $\text{W}^{5+}=\text{O}$ bond. The appearance of W^{5+} indicates that oxygen vacancies were formed during the calcination process.

The number of moles of WO_3 deposited is observed not to have considerably affected the ACT removal; while the



number of AgCl moles above 0.51 mmol led to films with enhanced photocatalytic activities, regardless of the amount of WO_3 used, and were significantly stable throughout the four test cycles. Film 1 was submitted to ten consecutive cycles of 120 min of space time, resulting in a 4.0% reduction in ACT removal by the end of the ten cycles (Fig. 1c). Tests using a real effluent sample resulted in almost the same ACT removal when ultrapure water was used.

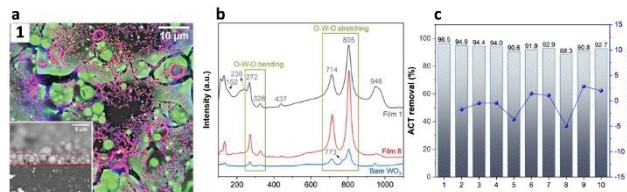


Figura 1. Inserir aqui título da figura. A numeração das figuras deve ser em números arábicos.

Conclusions

WO_3 -Ag-AgCl films immobilized on glass substrates were successfully synthesized using a simple and low-cost ultrasonic spray-pyrolysis/photoreduction method, for application to a continuous microstructured flat plate photochemical reactor, under simulated solar irradiation. The photocatalytic efficiency of the films, evaluated by the removal of ACT under continuous flow rate, was highly influenced by the amount of AgCl deposited on the substrate, while that of WO_3 did not significantly affect the removal of ACT. Finally, these findings provide a promising alternative to easily synthesize low-cost WO_3 -Ag-AgCl films that are highly stable after several hours of continuous flow, making them an efficient option for treating real pharmaceutical effluents containing contaminants of emerging concern.

Acknowledgements

Authors thank to FAPESP (2019/24158-9; 2018/2171-6), to CNPq (131467/2017-4; 311230/2020-2), and to CAPES (Finance code 001).

References

- Salimi, M. et al., *Envir. Mon. and Asses.* **2017**, 189, 414–436.
- Yu, C. et al., *J. Alloys and Comp.* **2019**, 809, 151844–151854.
- Binjhade, R. et al. *J. Environ. Chem. Eng.* **2022**, 10, 107746–107770.
- Xu, L. et al. *Sci. Rep.* **2014**, 4, 6745–6752.
- Daniel, M.F. et al. *J. Solid State Chem.* **1987**, 67, 235–247.



Degradação de azul de metileno por fotocatalise heterogênea empregando $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ sintetizado a partir da reciclagem de e-lixo e de rejeito de mineração de ferro como catalisador

Victória P. Polonini (IC)¹, Edson L. D. Coelho (IC)*¹, Marcos B. J. G. Freitas (PQ)¹, Sandra A. D. Ferreira (PQ)¹, Maria de Fátima F. Lelis (PQ)¹

¹Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo, Av. Fernando Ferrari, 514, Goiabeiras, Vitória, Brasil

Resumo/Abstract

RESUMO - Os resíduos de equipamentos eletroeletrônicos representam o resíduo sólido de maior crescimento no mundo, uma vez que o seu descarte incorreto junto com os demais resíduos urbanos podem ser causadores de graves problemas ambientais devido a presença de metais tóxicos na sua composição, por isso a recuperação desses materiais frente a logística reversa são de extrema importância. Da mesma forma, as barragens de rejeito de mineração apresentam inúmeros riscos de ruptura, vazamento, sendo assim em resultado de impactos ambientais, sociais e econômicos. Com o rompimento da barragem dos rejeitos de minério de ferro em Mariana (MG), a lama de rejeito desceu pelo Rio Doce e a Usina de Candongas funcionou como uma espécie de barreira, impedindo o escoamento de um terço do rejeito. Os principais componentes da lama de rejeito incluem o quartzo e a hematita, sendo um precursor potencial na síntese de óxidos mistos. Diante deste contexto, foram sintetizadas ferritas a partir do rejeito de mineração e do lixo eletrônico, sua aplicação como foto catalisadores da degradação de corante azul de metileno em solução, apresentando uma eficiência de descoloração de 83 % após 120 minutos. Nas condições utilizadas neste trabalho, conclui-se que os resíduos de equipamentos eletroeletrônicos e o rejeito de mineração são bons precursores na obtenção de ferritas, promovendo soluções sustentáveis para reaproveitamento destes materiais

Palavras-chave: reciclagem, resíduos, óxidos mistos, fotocatalisador, sustentabilidade

ABSTRACT – Waste from electrical and electronic equipment represents the fastest growing solid waste in the world, since its incorrect disposal along with other urban waste contaminates soil, water and can bring illnesses to humans, which is why the recovery of these materials in terms of logistics reverse are extremely important. Likewise, mining tailings dams present numerous risks of rupture and leakage, resulting in environmental, social and economic impacts. With the collapse of the iron ore tailings dam in Mariana (MG), the tailings mud flowed down the Doce River and the Candongas Plant acted as a kind of barrier, preventing the flow of a third of the waste. The main components of tailings sludge include quartz and hematite, being a potential precursor in the synthesis of mixed oxides. In this context, ferrites were synthesized from mining waste and electronic waste, carrying out photocatalytic tests in a methylene blue dye solution, with a discoloration efficiency of 83% after 120 minutes. Under the conditions used in this work, it is concluded that waste from electrical and electronic equipment and mining waste are good precursors for obtaining ferrites, promoting sustainable solutions for reusing these materials

Keywords: recycling, waste, mixed oxides, photocatalyst, sustainability

Introdução

Com o avanço tecnológico e a crescente disponibilidade de eletrônicos no mercado, o descarte inadequado desses produtos, conhecidos como Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos (REEE) ou lixo eletrônico, tornou-se um desafio global. Esses resíduos, compostos por diversos metais e substâncias tóxicas, representam o tipo de resíduo sólido de maior crescimento no mundo que se não descartados corretamente, causam impactos ambientais e à saúde humana (1). A logística reversa é uma abordagem que visa recuperar esses materiais, envolvendo uma cadeia de operações desde a indústria até o consumidor. A reciclagem desses materiais, como os presentes nos discos rígidos de computadores, que contêm terras raras, plásticos e metais, é fundamental para reduzir gastos, energia e água (2).

Outro problema ambiental está relacionado aos rejeitos de mineração em barragens, com riscos de ruptura, como evidenciado nos desastres de Mariana (2015) e Brumadinho (2019). Dessa forma, o uso de ferritas sintetizadas a partir desses rejeitos e de HDs de lixo eletrônico como fotocatalisador na remoção de corantes de efluentes têxteis apresenta-se como uma solução promissora para o tratamento desses efluentes antes do descarte, destacando a importância da preservação ambiental.

Experimental

O material foi sintetizado a partir da extração do ferro presente no rejeito de mineração coletado em um aterro de empilhamento de rejeito na Fazenda Floresta, local de destinação do material dragado da Usina Hidrelétrica



Risoleta Neves (Usina de Candongas) após o rompimento da barragem de Fundão em Mariana (MG).

Em um béquer de Teflon, adicionou-se 10 g do rejeito, 30 mL de HCl concentrado e levou ao aquecimento, em banho de areia, até completa evaporação do ácido. Em seguida, adicionou-se cerca de 30 mL de água destilada e aqueceu por mais 15 minutos. O material foi filtrado, ainda quente, recolhendo a solução contendo os íons de ferro (III) (Lixiviado A). O *Hard Disk* (HD) proveniente de e-lixo foi lixiviado com solução de água régia, na proporção 1:3 de HNO₃ e HCl, respectivamente (Lixiviado B). Em um béquer de 400 mL foram adicionados os Lixiviado A e B. Em seguida os íons metálicos foram recuperados na forma de um precursor obtido por meio de precipitação alcalina com NH₄OH. Por seguinte, o material foi submetido as etapas de filtração, lavagem, secagem a 80 °C e por fim convertido termicamente aos óxidos.

O óxido misto obtido foi caracterizado por difratometria de raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX). Para a realização dos testes da eficiência de remoção do contaminante utilizando a adsorção, Fenton e foto Fenton foram preparadas soluções do corante azul de metileno. A reação foi avaliada por meio de um espectrofotômetro UV/Visível em um comprimento de onda máximo de 664 nm após os intervalos de tempos de 13, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos.

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta o DRX do óxido misto sintetizado a partir do resíduo de e-lixo e do rejeito de mineração de ferro. É possível identificar a presença de picos característicos de quartzo (SiO₂), provenientes do rejeito de mineração em 2θ igual a 20,89; 26,67 e 49,49, de hematita (Fe₂O₃) e magnetita (Fe₃O₄), em 2θ em aproximadamente 24,20; 33,19; 35,68; 40,90; 54,09, 62,45, 64,04 e 67,62, com possível substituição de parte dos íons ferro por níquel na estrutura. A presença de Ni no material foi identificado por EDX, indicando que ocorreu a formação da fase NiFe₂O₄, sendo também observada a presença dos elementos Ni, Fe, Al e O, além de outros elementos em pequena concentração.

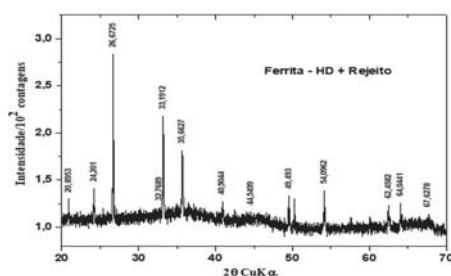


Figura 1. Difratoograma de raios X do óxido misto



A figura 2 apresenta as micrografias eletrônicas de varredura do material, sendo observados a formação de aglomerados de tamanho e formatos irregulares com granulometria na ordem de nm como verificado pela análise de MET.

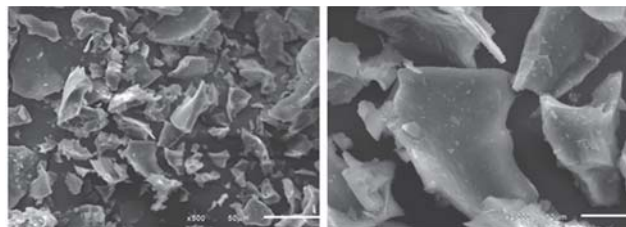


Figura 2. Imagens de MEV do óxido misto

A figura 3 apresenta os espectros UV-Vis da descoloração do corante azul de metileno, após 120 minutos, via reação foto Fenton heterogênea em pH natural utilizando o material como fotocatalisador. A eficiência máxima de descoloração foi atingida em 120 minutos de reação, alcançando 83% via reação Foto Fenton utilizando a ferrita produzida (Figura 3). O efeito do H₂O₂ também foi significativo, ocorrendo uma descoloração do corante, devido a fotólise do H₂O₂ pela radiação ultravioleta, gerando radicais hidroxilas responsáveis pela degradação do corante. Entretanto, quando a ferrita é utilizada como catalisador na reação foto Fenton heterogênea, a eficiência aumenta significativamente devido as propriedades (a) semicondutoras do material.

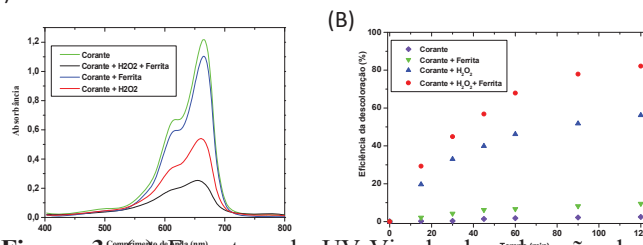


Figura 3. (a) Espectros de UV-Vis da descoloração do corante azul de metileno (b) eficiência de descoloração

Conclusões

O material obtido a partir da reciclagem dos resíduos mostrou-se eficiente para a descoloração o do azul de metileno possibilitando a minimização de impactos ambientais associados aos resíduos sólidos e a efluentes contendo corantes, sendo uma forma de reaproveitar e agregar valor econômico a um material que seria descartado por meio economia circular.

Agradecimentos

LabPetro (Ufes), Luccar (Ufes), FAPES, Rede Candonga (UFMG), CNPq

Referências

1. J. C. Afonso, *RVQ*, **2018**, 10(6), 1849–1897
2. J. Alós, *ReA UFSM*, **2023**, 16(3), 2



Tracking the evolution of hydrides on shape-controlled palladium nanoparticles

Marlon M. da Silva ^{1,2}, Igor F. Torquato ¹, Amélie Rochet * ^{1,2}

¹ Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS), Brazilian Center for Research in Energy and Materials (CNPEM), Campinas, São Paulo, Brazil. ² Institute of Chemistry (IQ), State University of Campinas (UNICAMP), Campinas, São Paulo, Brazil.

*amelie.rochet@lnls.br

Resumo/Abstract

RESUMO – Materiais catalisadores compostos por nanopartículas possuem uma estrutura não estática, apresentando transformações dinâmicas durante sua vida útil. Através da espectroscopia de absorção de raio-X *in situ* e resolvida no tempo de nanopartículas de paládio com forma controlada, acompanhamos a formação reversível de hidretos durante a etapa de ativação, com peculiaridades dependentes do seu tamanho e do tipo de suporte utilizado.

Palavras-chave: *in situ*, XAS, paládio com forma controlada, hidretos.

ABSTRACT – Catalytic materials, composed of nanoparticles, have a non-static structure, exhibiting dynamic transformations during their lifetime. By *in situ* time-resolved X-ray absorption spectroscopy of shape-controlled palladium nanoparticles, we followed the reversible hydride formation during the activation step, with peculiarities dependent on the size and the support.

Keywords: *in situ*, XAS, shape-controlled palladium, hydride.

Introduction

Catalysts play a crucial role in advancing the industry by facilitating the development of faster and more efficient chemical processes (1). Among the promising catalysts, palladium nanoparticles (PdNP) and Au@Pd core-shells, are reported to be highly active and selective in various reactions (2,3). The catalytic activities of these nanoparticles are significantly influenced by their morphological and structural characteristics.

The catalyst changes during operation highlight the necessity for *in situ/operando* studies to enhance information gathering under reactions. X-ray absorption spectroscopy (XAS) measurements combined with chemometric analysis prove to be a highly effective technique for the structural characterization of heterogeneous catalysts (4) at the different steps of their lifetime.

In this study, we employed *in situ* time-resolved XAS to track the catalysts during its activation under hydrogen and the CO oxidation reaction.

Experimental

Supported catalysts with shape-controlled PdNP (~84 nm), Pd_{seed} (~19 nm) and Au@Pd core-shell nanoparticles (~61 nm) were prepared by seed-mediated growth method (5) or hydrothermal synthesis method (6,7).

X-ray absorption measurements at the Pd K-edge, in combination with mass spectrometry, were conducted *in situ*, in a time-resolved manner, on the ROCK beamline at the synchrotron SOLEIL (8). The data analysis, by

multivariate curve resolution with alternating least squares (MCR-ALS) minimization, was performed using the CORAL tool, recently developed on QUATI (9).

Results and Discussion

The complete XAS dataset of the cubic monometallic PdNP (Fig. 1A) obtained for the Pd K-edge during the activation pre-treatment under hydrogen is presented in Fig. 1B, with the Fourier transforms moduli as a function of the time. The analysis by MCR-ALS revealed the spectra of the three transient species that better represent the data set and their corresponding concentration profiles (Fig. 1C,D).

The spectrum of the pristine sample consisted of the two components, Comp. 1 (green) and Comp. 2 (blue), presenting spectra characteristics of oxidic and metallic palladium species (Fig. 1D). As soon as the hydrogen flow mixture was introduced in the *in situ* flow cell at room temperature, the XAS spectra rapidly transformed into the new component, Comp. 3 (purple). Then, immediately after the heating process begins, the resonances observed on the XAS data are shifted back to higher energies, with Comp. 2 reaching 100%. Finally, during the cooling step, Comp. 3 becomes the majority, reaching more than 70% at the end of the activation treatment. This shows a highly dynamic process under H₂, as illustrated by the rapid evolution of concentrations from Fig. 1C.

For the identification of the different components, the EXAFS spectra of the corresponding transient species extracted by MCR-ALS were fitted. The results reveal that Comp. 1 and Comp. 2 correspond to PdO and metallic Pd,

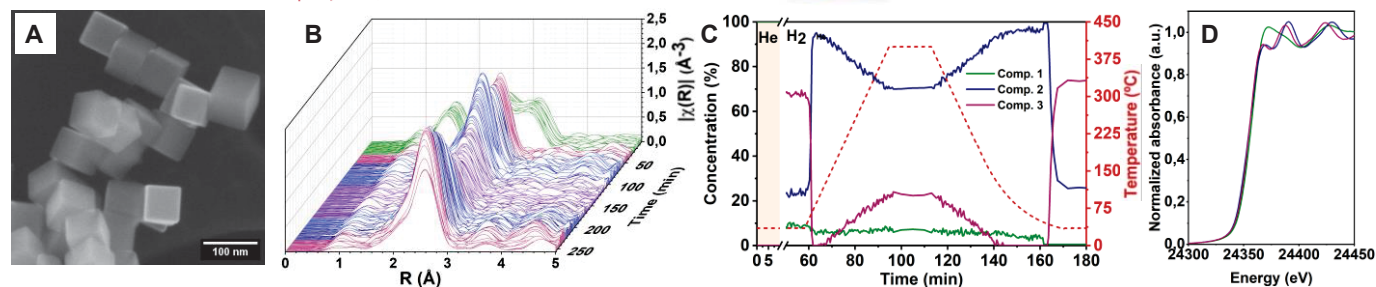


Figure 1. Cubic Pd nanoparticles: **A** – Secondary electrons SEM image of well-controlled cubes; **B** – Fourier transform moduli of Pd K-edge XAS data recorded during the thermal pre-treatment under hydrogen; **C** – Concentration profile extracted by MCR-ALS from the dataset, as function of the time with the temperature profile of the thermal pre-treatment. The different types of gas present in the *in situ* cell are indicated by a color background. Missing data, the first spectrum under H₂ has been obtained 40 min after the gas switch (break from 10 to 50 min) **D** – XANES of the corresponding spectra of the transient species..

respectively, while Comp. 3 exhibits a shift to longer Pd-Pd distance, 2.84 Å compared to 2.75 Å in Pd metal. These differences are attributed to lattice expansion resulting from interstitial hydrogen commonly observed in palladium hydrides (10).

Similar behaviors have been observed for Au@Pd samples with equivalent size and the Pd_{seed}. However, for the latter, only a smaller part of the palladium is transformed into hydrides. Moreover, for shape-controlled nanoparticles deposited on TiO₂, the oxidic species seem to be more stable, and only 20% is transformed into hydride at room temperature.

Conclusion

By X-ray absorption spectroscopy, we successfully tracked the dynamic transformation of Pd catalysts under activation. Thanks to the time-resolved study, we could observe the rapid and reversible metal-hydride transformation under hydrogen. The type of support and the size of the nanoparticles are affecting the hydride formation, whose can alter the catalytic performances.

At SIRIUS, to improve our understanding of dynamic processes, similar *in situ/operando* studies could be performed on the QUATI beamline, currently finalizing its installation.

Acknowledgments

This research was supported by the São Paulo Research funding agency FAPESP (grant n° 2021/11217-7, 2017/23050-4, and 2019/01474-2). The National Laboratory of Nanoscience (LNNano) for the support during electron microscopy measurements and the Brazilian synchrotron laboratory (LNLS) for the infrastructure are acknowledged. This work was supported by a public grant overseen by the French National Research Agency (ANR) as part of the “Investissements d’Avenir” program (reference: ANR10-EQPX45”).

Reference

- (1) M. A. Newton, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 2644.
- (2) V. V. Kaichev, A. A. Saraev, A. V. Fedorov, E. Y. Gerasimov, *Catalysts* **2023**, 13, 1.
- (3) E. Guan, A. C. Foucher, N. Marcella, T. Shirman, M. Luneau, A. R. Head, D. M. A. Verbart, J. Aizenberg, C. M. Friend, D. Stacchiola, E. A. Stach, A. I. Frenkel, *ChemCatChem* **2020**, 12, 717.
- (4) A. Rochet, B. Baubet, V. Moizan, E. Devers, A. Hugon, C. Pichon, E. Payen, V. Briois, *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 18544.
- (5) W. Niu, L. Zhang, G. Xu, *ACS Nano* **2010**, 4, 1987.
- (6) C. C. Chang, H. L. Wu, C. H. Kuo, M. H. Huang, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 7570.
- (7) C. Y. Chiu, M. Y. Yang, F. C. Lin, J. S. Huang, M. H. Huang, *Nanoscale* **2014**, 6, 7656.
- (8) V. Briois, C. La Fontaine, S. Belin, L. Barthe, T. Moreno, V. Pinty, A. Carcy, R. Girardot, E. Fonda, *J. Phys. Conf. Ser.* **2016**, 712, 012149.
- (9) S. J. A. Figueroa, A. Rochet, I. Ferreira Torquato, A. M. Espíndola, H. Rigamonti, B. C. Meyer, G. de M. Azevedo, *Radiat. Phys. Chem.* **2023**, 212, 111198.
- (10) C. Zlotea, Y. Oumellal, K. Provost, F. Morfin, L. Piccolo, *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, 237, 1059.

Enhanced Electrocatalytic Systems for Sustainable Energy Production: Platinum Nanoparticles Supported on 2D Materials

Santiago J. A. Figueroa^a, James M. de Almeida^b, Valeria S. Marangoni^b, Igor F. Torquato^a, Rafael G. Yoshimura^a, Maria F. Figueroa Estrada^a, Giovanna V. Colares^b, Yohanna de M. Moura^b

^aLaboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), CEP 13083-970, Campinas, São Paulo, Brasil.

^bIlum Escola de Ciencia (ILUM), Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), CEP 13083-970, Campinas, São Paulo, Brasil.

According to Renewables 2023, the latest report of the International Energy Agency, onshore wind and solar photovoltaics are champions in the renewable energy sector, becoming cheaper than fossil fuel plants in most countries. Yet, their capacity is limited: one depends on winds and the other is only available during the day. Therefore, a sustainable way to store the surplus energy is needed, and hydrogen is a good candidate. Despite its importance, progress in hydrogen-based energy production has been slow, especially in Latin America. It is forecasted to grow by 45 GW between 2023 and 2028, but that only represents 7% of the expected capacity for that period and 1% of the total renewable energy global capacity [1]. Therefore, more investment and research are needed in the field. The goal of the present study is to develop an electrocatalyst based on platinum nanoparticles for a hydrogen evolution reaction (HER) to produce green hydrogen from water that allows minimize production costs and be efficient for HER. As 2D materials for support the NPs Graphene and MoS₂ are tested. Combining theoretical simulations and characterization of this systems information about the active sites of the synthesized materials are obtained through the analysis of XANES spectra. The strong synergy in between simulation, synthesis, and characterization allow us to be able to develop good candidates for this electrocatalytic reaction.



Diferentes morfologias de ZnO nanoestruturado: correlação entre estrutura local, propriedades fotoluminescentes e fotocatalíticas.

Thiago Ardana Chaim^{1*}, Maria Inês Basso Bernardi², Fabio Simões de Vicente¹, Alexandre Mesquita¹

*thiago.a.chaim@unesp.br

¹Unesp- Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro – SP, Brasil.

²Universidade de São Paulo, Instituto de Física de São Carlos, São Carlos – SP, Brasil.

Resumo/Abstract

RESUMO –O ZnO é conhecido por ser um semicondutor de *gap* largo muito empregado em eletrônica óptica por sua emissão verde e nafotocatálise. Assim, o objetivo do trabalho foi analisar as diferenças das formas de síntese do material e suas influências na fotocatalise. Os resultados de difração e raios X indicam que houve a formação do material por todas as rotas sem que houvesse fases espúrias. Os MEV's nos permitem confirmar que há diferenças morfológicas, porém, o EXAFS mostra que a estrutura local não apresenta dependência com a metodologia de síntese. Por fim, a degradação da rodamin B nos permite concluir que o ZnO preparado por precursores poliméricos apresenta maior atividade fotocatalítica.

Palavras-chave: ZnO, fotocatalise, precursores poliméricos, solvothermal, coprecipitação.

ABSTRACT - ZnO is known to be a wide gap semiconductor widely used in optical electronics due to its green emission and in photolysis due to the size of its particles. Thus, the objective of the work was to analyze the differences in the ways the material is synthesized and their influence on photocatalysis. The X-ray diffractogram indicates that the material was formed along all routes without any spurious phases. SEMs allow us to confirm that there are morphological differences, however, EXAFS shows that the local structure does not depend on the synthesis methodology. Finally, the degradation of rhodamine B allows us to conclude that ZnO prepared by polymeric precursors has greater photocatalytic activity.

Keywords: ZnO, photocatalysis, polymeric precursors, solvothermal, coprecipitation.

Introdução

O óxido de zinco (ZnO) ganhou destaque nos últimos anos devido a sua forma única e as propriedades químicas, tornando-o um material promissor para aplicações em fotocatalise, células solares, sensores e eletrônica óptica. Para a fotocatalise as moléculas do ZnO são intrinsecamente dependentes das suas características eletrônicas, o perfil atômico, formato e morfologia. Assim, novos métodos de síntese do ZnO estão sendo buscados para controlar o tamanho e o formato da nanoestrutura, aplicando-os em nanofios, nanotubos, nanobastões, nanocintos e nanoflores (1).

Experimental

Para a síntese pelo método de co-precipitação (2) utilizou-se o nitrato de zinco hexahidratado [Zn(NO₃)₆.6H₂O] dissolvendo-o em uma solução de hidróxido de amônia (NaOH) e mantendo sob agitação por seis horas. Em seguida, foram levados a uma centrifuga para separar os precipitados e lavando-os até a obtenção do pH=7. A secagem ocorreu a uma temperatura de 60 °C. Para os precursores poliméricos (2), o Zn(NO₃)₆.6H₂O foi misturado com o ácido cítrico e o etileno glicol formando um poliéster. A resina resultante foi tratada termicamente a

400 °C por 4 h para a sua pirólise e, por fim, a calcinação ocorrendo a uma temperatura de 700 °C. Por fim, as amostras de solvothermal foram feitas com dicloreto de zinco (ZnCl₂) dissolvida no etilenoglicol e levado a uma solução de 5 molar de NaOH. A termalização ocorreu em 140 °C por 10 min com uma taxa de 40 °/min (2). Com isso, essas materiais foram diluídos separadamente em rodamin B(RhB) com uma concentração de 2,5 ppm e uma quantidade total de 40 ml. Para a fotocatalise ocorreu em um reator contendo dois LED's de 30W ao redor da amostra, com uma tensão de 17,5 V. A solução ficou sob agitação constante, sendo os primeiros 30 minutos no escuro sob agitação constante.

Resultados e Discussão

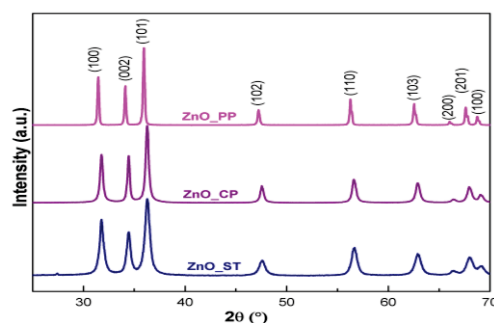




Figura 1.Difratogramas de raios X das amostras de ZnO preparadas por precursores poliméricos, coprecipitação e solvotermal.

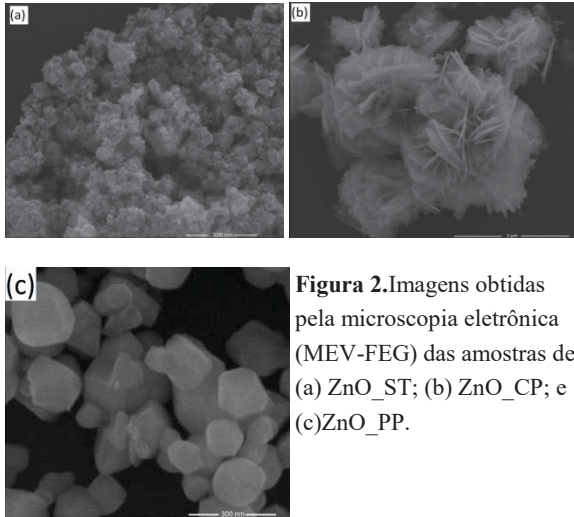


Figura 2.Imagens obtidas pela microscopia eletrônica (MEV-FEG) das amostras de (a) ZnO_ST; (b) ZnO_CP; e (c)ZnO_PP.

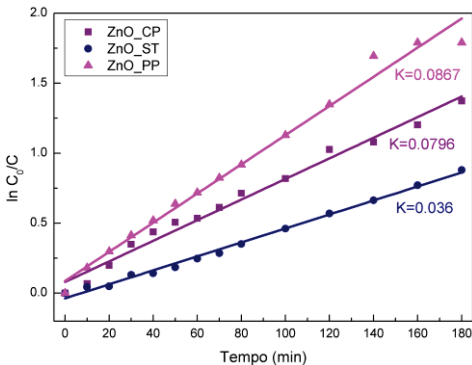


Figura 3.Demonstração da degradação da Rodamina B para a diferentes formas de síntese do ZnO com os respectivos valores da constante ‘K’.

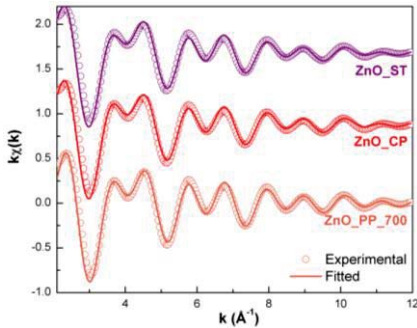


Figura 4. Espectro EXAFS ajustados e experimentais para as diferentes amostras deZnO na borda K de Zn.

Tabela 1. Resultados dos ajustes dos espectros EXAFS para amostras ZnO fator qualidade (FQ), o número de coordenação (N), distâncias interatômicas (R) e o fator Debye_Waller (σ^2).

Amostra	Camada	R(A)	N	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$	FQ
ZnO_PP	Zn - O _I	1.96(1)	4.8(6)	0,0058(15)	6,72
	Zn - Zn _I	3.27(2)	6.2(1,2)	0,0080(1)	
	Zn - Zn _{II}	3.21(2)	6,0(1,0)		
	Zn - O _{II}	3.72(3)	7,5(3,2)		
ZnO_ST	Zn - O _I	1,95(1)	4,69(4)	0,00528(1)	8,18
	Zn - Zn _I	3,3(1)	6,2(1,1)	0,008	
	Zn - Zn _{II}	3,2(1)	5,9(0,9)		
	Zn - O _{II}	3,7(4)	5,5(2,7)		
ZnO_CO	Zn - O _I	1,96(1)	4,69(6)	0,00522(1)	8,30
	Zn - Zn _I	3,28(1)	6,3(1,1)	0,008	
	Zn - Zn _{II}	3,19(1)	6,1(1,0)		
	Zn - O _{II}	3,64(9)	4,8(2,6)		

Conclusões

- Amostras foram preparadas com diferentes morfologias e tamanhos de partícula em torno de 500 nm (ST), 2 µm (CP) e 300 nm (PP).
- Estrutura local, embora com diferentes morfologias e defeitos cristalinos, não apresenta dependência com a metodologia de síntese.
- Amostra PP apresenta maior atividade fotocatalítica devido ao maior grau e cristalinidade e defeitos associados com vacâncias de O, além de amostras ST e CP apresentam Zn(OH)₂ na superfície

Agradecimentos

FAPESP, CNPq e CAPES.

Referências

1. A. K. Mourya;R. P. Singh; T. Kumar; A. S. Talmale; G. S. Gaikwad; A. V. Wankhade, *I. Chem. Commun.* 2023, 1387-7003.

2. R. C. de Oliveira; D. E. Martins; M. I. B. Bernardi; A. Mesquita, *Opt. Mat.* 2018, 0925-3467.