

Dois ambientes de amostras de catálise para a linha de luz QUATI

Pesquisadores envolvidos:

Dr. Santiago A. Figueroa*, Pesquisador da linha QUATI (santiago.figueroa@lnls.br)

Dr. Renato A. N. de Oliveira, Pesquisador colaborador (renato.oliveira@lnls.br)

MSc. Rafael G. Yoshimura, Pesquisador colaborador (rafael.yoshimura@lnls.br)

*Pesquisador responsável

Unidade do CNPEM

Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

Introdução.

A linha de luz QUATI é dedicada a experimentos de Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS) de alta qualidade ^{1,2}. A técnica de XAS proporciona uma análise multifacetada de atributos químicos, atômicos, eletrônicos e estruturais inerentes a um elemento químico designado. Esta técnica analítica fornece elucidações detalhadas específicas do elemento sobre a estrutura geométrica local na escala atômica (distâncias de ligação, números de coordenação, desordem) informações sobre a densidade de estados desocupados na valência¹.

O desenvolvimento na área de materiais funcionais voltados para aplicação, de grande interesse da sociedade, com ênfase especial os eletrocatalisadores, tem sido alavancado em grande proporção por estudos experimentais e teóricos que se concentram em resolver as estruturas exatas dos sítios ativos dentro de um material e compreender seus processos de degradação ao longo de seu tempo de vida. Dentre os estudos experimentais, é notável o avanço significativo nas técnicas *in situ* e *operando*³. Esses métodos avançados permitem acessar, em tempo real, fenômenos complexos que ocorrem em catalisadores sob condições operacionais, especialmente por permitirem a correlação entre características estruturais e propriedades catalíticas de forma mais fidedigna⁴. Um dos principais desafios dessa abordagem reside justamente no comprometimento em reproduzir um ambiente de amostra com condições reacionais realista e que permitam uma aquisição de dados com alta qualidade, a citar como exemplo uma célula espectroeletroquímica de absorção de raios-X (SEC), utilizada para estudos *in situ/operando* deve possibilitar a coleta simultânea de dados de absorção de raio-X (XAS) de alta qualidade sem comprometer os dados eletroquímicos. Atenção especial tem sido dedicada ao desenvolvimento de células versáteis, robustas e que apresentem fácil manuseio pelos usuários.

Desse modo, o presente projeto visa o desenvolvimento de 2 ambientes de amostra de catálise a serem usados na linha de luz QUATI, que incluem i) um microreator capilar de fluxo com temperatura controlada que permitirá caracterizar materiais na interação sólido-gás e ii) uma célula espectroeletroquímica (SEC) dedicada ao estudo de célula de combustível de óxido sólido (SOFC). Ambas as instrumentações já estão com seus projetos em estado avançado, o que será seguido das etapas de aquisição dos componentes, montagem e comissionamento onde se pretende fazer participar o aluno de iniciação.

Estado da arte

Microreator capilar de fluxo

Este arranjo experimental possibilita a investigação das complexas relações entre estrutura e propriedade, permitindo a caracterização de materiais com ordem de longo alcance (por difração de raios X — XRD) e de curto alcance (por espectroscopia de absorção de raios X — XAFS), no contexto da catálise heterogênea em sistemas sólido-gás.

As amostras são inseridas em capilares de quartzo com até 2 mm de diâmetro externo, posicionados no centro da cavidade de um forno de alumínio. As extremidades dos capilares são conectadas, por meio de conexões Swagelok®, a um sistema de entrada e saída de gases, que pode ser acoplado a um analisador de gases para monitoramento da atividade catalítica. O sistema de aquecimento foi projetado para intensificar a transferência de calor via radiação infravermelha focalizada, além de minimizar gradientes axiais de temperatura ao longo do leito catalítico.

Esse dispositivo experimental permite operar sob temperaturas de até 1273 K e pressões de até 20 bar, em atmosferas controladas. Isso possibilita a exploração de transições de fase, da cinética de reações gás-sólido e de processos de catálise heterogênea ⁴. A Figura 1 apresenta a representação esquemática do microrreator capilar de fluxo contínuo em diferentes configurações.

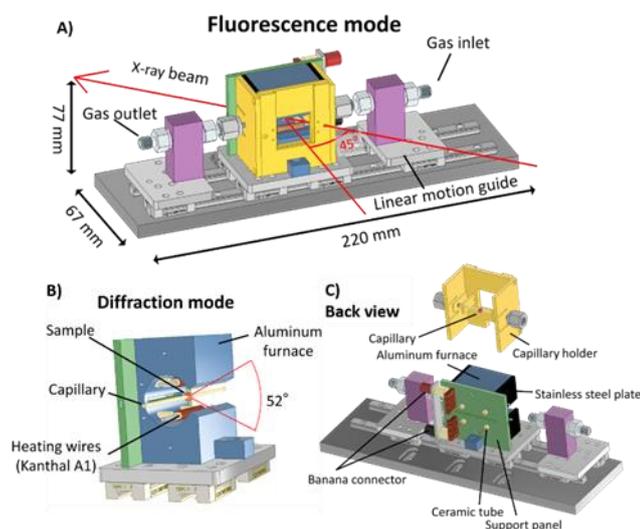


Figura 1. Representação esquemática do microrreator capilar de fluxo. A) Modo fluorescência; B) Modo difração; C) Vista traseira

Célula electroquímica (SEC) para célula de combustível de óxido sólido (SOFC)

Nesta etapa a caracterização térmica de um forno (ver Figura. 2) dedicado ao estudo em condições operando de IT-SOFC será realizado. Nesta atividade os parâmetros PID do forno serão definidos, bem como as rampas de aquecimento e esfriamento adequadas para amostras de SOFCs, com o objetivo de evitar possíveis falhas devido a aplicação do calor.

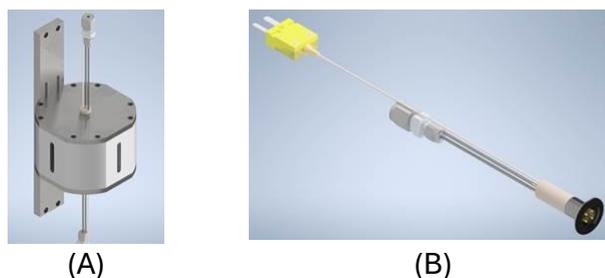


Figura 2. (A) Vista externa do forno. (B) Figura mostrando detalhes do ambiente de amostra, equipado com conexão elétrica, tubos de gás e termo par. O ambiente de amostra ficará localizado na parte interna do forno.

Objetivos do projeto.

O aluno de PIBIC irá participar do desenvolvimento de instrumentação específica para viabilizar o estudo *in-situ* e *operando* na linha de luz QUATI.

Produzir e comissionar para linha de luz QUATI dois ambientes de amostras: 1) Microreator capilar com forno ; 2) Célula espectroelectroquímica para célula de combustível de óxido sólido (SOFC). No presente momento, ambos os dispositivos irão iniciar as etapas de fabricação e aquisição dos componentes. Desse modo, para atingir o objetivo do projeto, o estudante ficará **a cargo de auxiliar** nas seguintes atividades (em ambos dispositivos):

- d) Montagem
- d) Experimentos de comissionamento
- d) Tratamento dos dados
- d) Elaboração de manual (guia do usuário)

Metodologia

O aluno de PIBIC irá desenvolver o seguinte cronograma de atividades ao longo do processo:

Cronograma de atividades.

Plano do Bolsista / Auxiliar	Mes											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Montagem	X	X	X									
Experimentos testes				X	X	X	X	X				
Tratamento dos dados								X	X	X		
Elaboração do manual										X	X	
Apresentação dos resultados e relatório											X	X

Referências.

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. Timoshenko, J.; Roldan Cuenya, B. *In Situ / Operando* Electrocatalyst Characterization by X-Ray Absorption Spectroscopy. *Chem. Rev.* **2021**, 121 (2), 882–961.
4. 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