

Projeto para Iniciação Científica:

Estudo de catalisadores preparados *in situ* para investigação de interações metal–suporte por espectroscopias de raios X

(área: química / catálise)

Dra. Daniela Coelho de Oliveira - LNLS

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda por processos catalíticos mais eficientes e sustentáveis tem impulsionado o desenvolvimento de novos materiais capazes de promover reações com maior seletividade, estabilidade e menor impacto ambiental. Nesse contexto, catalisadores heterogêneos baseados em metais suportados desempenham papel central em diversas transformações químicas relevantes, incluindo reações envolvendo hidrogênio e dióxido de carbono [1].

Um aspecto fundamental que governa o desempenho desses catalisadores é a interação entre a fase metálica ativa e o suporte, conhecida como *strong metal–support interaction* (SMSI). Esse fenômeno pode modificar significativamente as propriedades eletrônicas e estruturais da superfície catalítica, afetando a adsorção e ativação de moléculas como H₂, O₂ e CO₂. Em sistemas clássicos baseados em óxidos redutíveis, como TiO₂, essas interações podem ser induzidas por tratamentos em diferentes atmosferas, levando a mudanças dinâmicas na superfície do catalisador [2, 3].

Apesar de amplamente estudado, o papel do SMSI sob condições próximas às reais de reação ainda não é completamente compreendido, especialmente no que diz respeito à formação de espécies intermediárias e à modulação das propriedades superficiais em função das condições experimentais. Nesse sentido, o uso de técnicas espectroscópicas baseadas em luz síncrotron, como a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e a espectroscopia de absorção de raios X (XAS), permite investigar essas transformações de forma *in situ* ou *operando*, fornecendo informações detalhadas sobre estados eletrônicos e estrutura local dos materiais [4, 5].

2. ESTADO DA ARTE

Pesquisas recentes em SMSI em catalisadores suportados em TiO₂ utilizam técnicas espectroscópicas como XAS e XPS como técnicas-chave para correlacionar estrutura da interface ao desempenho catalítico dos materiais. J. Sebastian *et. al.* [6] mostra que o encapsulamento da fase metálica por Ti (um dos resultados observados em materiais que apresentam uma forte interação do metal com o suporte) pode ser estudada por XPS baseando-se na variação da razão

metal/Ti, enquanto as alterações na valência e na coordenação do Ti (que indicam um processo dinâmico na formação de SMSI) são estudados por XAS em condições reacionais. As intensidades dessas interações são passíveis de modulação em função da introdução de vacâncias por diferentes reagentes e, desta forma, a SMSI pode ser gerada *in situ* variando-se as condições reacionais. Petzoldt et al [7] observa esse processo *in situ* utilizando NAP-XPS para estudar a formação da camada encapsulante de Ti sobre Pt e a sua dinâmica sob diferentes atmosferas. Evidências diretas da dinâmica da interação metal-suporte foram demonstradas por essas técnicas em catalisadores de Co/TiO₂ [4], Ni/TiO₂ [8] e outros, demonstrando que este fenômeno é de extrema relevância para a compreensão das reações catalíticas.

Além disso, a preparação de catalisadores diretamente no ambiente experimental (*in situ*), a partir de precursores moleculares, surge como uma estratégia promissora para controlar a formação da fase ativa e investigar sua evolução sob diferentes condições de ativação e reação. Neste contexto, este projeto tem como objetivo principal preparar e investigar catalisadores suportados em TiO₂ a partir de sais metálicos de Cu, Ni e Pd, visando compreender como diferentes condições experimentais influenciam suas propriedades estruturais e eletrônicas.

3. OBJETIVOS E METODOLOGIA

Neste projeto serão preparados catalisadores baseados em metais de transição (Ni, Cu) e metal nobre (Pd), suportados em TiO₂, um óxido redutível amplamente utilizado em estudos de interação metal-suporte. Os materiais serão obtidos a partir de sais metálicos depositados sobre o suporte.

Os catalisadores obtidos serão caracterizados por XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) *ex situ* com o objetivo de avaliar o estado de oxidação dos metais, a composição superficial, a interação do metal com o suporte e as mudanças ocorridas durante os processos de ativação e adsorção de moléculas pequenas (CO₂, CH₄, H₂, CO...) para reações de consumo de gases do efeito estufa (CO₂ e CH₄).

Adicionalmente (sujeito a aprovação de propostas) experimentos de XPS *in situ* ou XAS (X-Ray Absorption Spectroscopy) poderão ser utilizados para investigar os estados eletrônicos dos metais e mudanças estruturais dos metais e do suporte sob diferentes atmosferas e temperaturas. Esses dados serão importantes para complementar as informações obtidas por XPS *ex situ* e permitirão um panorama mais completo para entender os efeitos da interação metal-suporte nesses materiais.

4. RESULTADOS ESPERADOS

Do ponto de vista científico, espera-se que esse projeto forneça informações sobre como diferentes metais interagem com o suporte TiO₂, como as condições ambientais direcionam a composição da superfície dos catalisadores e como essa composição afeta a adsorção de gases na superfície desses materiais e posteriormente a reação catalítica.

Do ponto de vista do estudante, pretende-se que ele prepare os catalisadores e execute testes de ativação e reações catalíticas com gases sob diferentes condições, e que seja capaz de correlacionar os resultados obtidos com os dados da literatura. De acordo com a evolução do(a) aluno(a), ao decorrer do projeto, pretende-se que ele(a) participe do planejamento e execução dos experimentos de XPS e XAS.

5. CRONOGRAMA DE ATIVIDADES

| | 1° TRIM. | 2° TRIM. | 3° TRIM. | 4° TRIM. |
|---|----------|----------|----------|----------|
| Preparação dos catalisadores | x | | | |
| Testes reacionais em bancada | x | x | | |
| Submissão de propostas para caracterização <i>in situ</i> | x | x | x | |
| Realização de experimentos <i>ex situ</i> (XPS) | | x | x | |
| Realização de experimentos <i>in situ</i> (XPS e/ou XAS) | | | x | |
| Preparação de relatórios e outras apresentações de resultados | | | | x |

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] W.K. Fan and M. Tahir. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9 (2021) 105460.
- [2] X. Hu, D. Xu, and J. Jiang. *Angewandte Chemie* 64 (2025) e202419103.
- [3] M. Xu, S. He, H. Chen *et. al. ACS Catalysis* 7 (2017) 7600.
- [4] D. Salusso, C. Scarfiello, A. Efimenko *et. al. Nanomaterials* 13 (2023) 2672.
- [5] K. Deng, X. Chen, J. Moncada *et. al. ACS Catalysis* 14 (2024) 11832.
- [6] J. Sebastian, C. Mebrahtu, F. Zeng, and R. Palkovits. *Angewandte Chemie* 65 (2026) e02611.
- [7] P. Petzoldt, M. Eder, S. Mackewicz *et. al. The Journal of Physical Chemistry C* 126 (2022) 16127.
- [8] L. Gao, H. Zhang, Y. Long *et. al. Nature Communications* 17 (2026) 990.