

Projeto de Iniciação Científica – PIBIC/CNPEM 2026

Título: Sob pressão: evolução estrutural de óxidos de metais de transição durante o processo de redução por hidrogênio

Pesquisadora Responsável: Dr. Danielle S. Gonçalves

Unidade do CNPEM: Linha de Luz Paineira, Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)

Áreas do projeto: química, física, engenharia química e engenharia de materiais

Introdução

A redução de óxidos metálicos por gás hidrogênio (H_2) é um processo comum e fundamental em materiais aplicados à conversão e armazenamento de energia, dentre eles a ativação de catalisadores, como também na síntese de materiais na metalurgia, via redução direta. Em termos gerais, trata-se de um processo redox em estado sólido no qual a remoção progressiva de oxigênio da rede cristalina leva à formação de fases metálicas ou de óxidos não estequiométricos, com profundas implicações estruturais e funcionais [1,2]. Óxidos de metais de transição da primeira série (Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn) são particularmente relevantes nesse contexto devido à multiplicidade de estados de oxidação estáveis e à elevada sensibilidade às condições redutoras.

Embora a temperatura seja tradicionalmente o parâmetro mais explorado em estudos de redução, a pressão parcial de hidrogênio desempenha papel igualmente decisivo, pois controla o potencial químico do agente redutor e, conseqüentemente, os equilíbrios termodinâmicos e os mecanismos cinéticos envolvidos. O aumento da pressão de H_2 pode deslocar reações de redução para temperaturas mais baixas, alterar a estabilidade de fases intermediárias e modificar a sequência estrutural do processo, efeitos particularmente importantes em aplicações que operam sob atmosferas pressurizadas. Esse processo sob pressão é potencialmente sustentável, pois permite reduzir o consumo energético do processo total, além de ser compatível com sistemas alimentados por H_2 de fontes renováveis [3].

Os óxidos de ferro constituem um exemplo clássico e tecnicamente relevante. A redução de Fe_2O_3 ocorre de forma sequencial ($Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe^0$), envolvendo transformações cristalográficas bem definidas, amplamente exploradas em processos de produção de ferro metálico (como aços especiais) e em materiais catalíticos baseados em Fe [4,5]. Estudos mostram que o aumento da pressão de H_2 influencia diretamente a estabilidade relativa das fases Fe_3O_4 e FeO , além de acelerar a formação da fase metálica, impactando a microestrutura final do material reduzido [6]. De maneira análoga, óxidos de cobalto, como Co_3O_4 , apresentam interesse significativo em aplicações catalíticas e energéticas. A redução desse sistema envolve a conversão de um espinélio misto (Co^{2+}/Co^{3+}) em CoO e, posteriormente, em Co metálico [7,8]. Acredita-se que a pressão parcial de hidrogênio afeta tanto a cinética quanto a existência de fases intermediárias, além de influenciar processos competitivos, como sinterização e reconstrução estrutural,

diretamente relacionados ao desempenho funcional do material, mas ainda é um parâmetro pouco estudado.

Diante dessa complexidade, técnicas *in situ* tornam-se essenciais para a compreensão adequada do processo de redução. A Difração de Raios-X (XRD) *in situ* se destaca por permitir o acompanhamento direto, em tempo real, da evolução das fases cristalinas sob atmosfera controlada de H_2 . Essa técnica possibilita responder questões fundamentais, como: quais fases intermediárias são efetivamente formadas sob diferentes pressões; como a pressão de hidrogênio afeta as temperaturas de transição de fase; se a redução ocorre de maneira gradual ou abrupta; e como variações de parâmetro de rede refletem a remoção de oxigênio ou a possível incorporação de hidrogênio. Métodos avançados de análise de dados, como o refinamento Rietveld, permitem a determinação precisa de parâmetros de rede e quantificação de fases, oferecendo compreensão mais profunda sobre as propriedades do material. Assim, a XRD *in situ* fornece uma base estrutural sólida para correlacionar pressão de H_2 , transformações cristalinas e propriedades do material, sendo uma ferramenta central no estudo de óxidos de metais de transição.

Este projeto aproveitará as capacidades de uma instalação de luz síncrotron, a linha de luz Paineira, que além de fornecer dados de XRD de alta resolução, permite o estudo de materiais com resolução temporal *in situ*, oferecendo uma visão dinâmica dos processos reacionais (Figura 1).

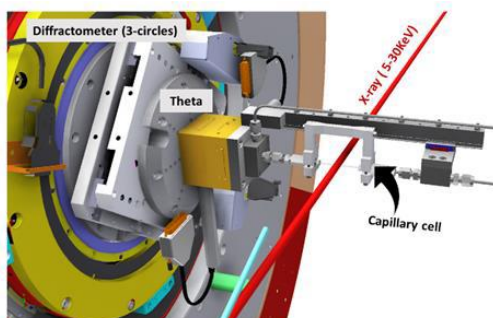


Figura 1. Esquema de montagem de cela capilar de alta pressão em U para experimentos *in situ* instalada no difratômetro da linha de luz Paineira que será usada no projeto.

Estado da Arte

Nos últimos anos, a caracterização *in situ* e *operando* da redução de óxidos metálicos sob atmosfera de hidrogênio pressurizado tem avançado significativamente, impulsionada pelo desenvolvimento de celas reacionais robustas e pelo uso de fontes de raios-X de alto brilho. Trabalhos recentes demonstram que, para óxidos de metais de transição, como Fe por exemplo, a pressão de H_2 altera não apenas as temperaturas de redução, mas também a sequência e a estabilidade de fases intermediárias, exigindo monitoramento estrutural contínuo [6]. Ainda pouco se entende sobre transformações de fase em tempo real, que possam revelar a coexistência de óxidos e metal, variações de parâmetro de rede associadas à criação de vacâncias e efeitos de hidrogênio dissolvido na fase metálica sob pressão elevada, os estudos visam preencher esta lacuna na literatura científica e têm alto potencial de publicação em periódicos de destaque.

Objetivos e Metodologia

O objetivo principal deste projeto é iniciar alunos de graduação em carreira científica por meio da vivência dentro de um laboratório de luz síncrotron, onde aprendizados em teoria sobre técnicas de caracterização, instrumentação, síntese de materiais, aquisição e tratamento de dados, escrita científica e apresentação de resultados em eventos serão amplamente estimulados. Para alcançar tais objetivos, óxidos de metais de transição da primeira série serão investigados por meio da técnica de difração de raios-X em pó (PXRD). Para isso, objetivos específicos como os listados abaixo serão abordados:

1. Síntese de óxidos metálicos a partir de nitratos metálicos pela rota de precipitação.
2. Caracterização ex situ dos materiais sintetizados: XRD, BET, SEM, etc.
3. Realização de aquisição de dados de PXRD em linha de luz em condições in situ para avaliação de parâmetros correlatos e análise de dados;
4. Escrita de manuais, relatórios e colaboração em artigos científicos que possam ser resultantes do estudo desenvolvido.

Nossa equipe é muito colaborativa, dinâmica e comprometida com o trabalho científico que realizamos, o aluno de IC contará com o apoio técnico e científico do grupo para desenvolvimento das atividades, estimulamos a participação dos alunos nas atividades rotineiras da linha de luz, caso tenham interesse.

Cronograma de Atividades Mensais

Mês 1 - Início do Projeto: Discussão do plano de trabalho; revisão da literatura científica; familiarização com laboratório.

Meses 2 a 6 - Síntese: Síntese e caracterização ex situ dos óxidos metálicos.

Meses 7 a 9 - Caracterização por PXRD: Realização de testes de redução em diferentes pressões na linha de luz.

Meses 10 e 11 – Análise de dados, Relatório e Divulgação: Análise de dados, compilação dos resultados e elaboração do relatório final; divulgação dos resultados no CEC-2027.

Referências Bibliográficas

- 1) Shuo Li et al. (2021) <https://doi.org/10.3390/su13168866>
- 2) Ji, Y. et al. (2024) <https://doi.org/10.3390/pr12091829>
- 3) Rosner, F. et al. (2023) <https://doi.org/10.1039/d3ee01077e>
- 4) Pineau, A. et al. (2006) <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.10.004>
- 5) Pineau, A. et al. (2007) <https://doi.org/10.1016/j.tca.2007.01.014>
- 6) Özgün, Ö et al. (2024) <https://doi.org/10.1007/s40831-024-00877-4>
- 7) Gorimbo, J. et al. (2020) <https://doi.org/10.3390/reactions1020010>
- 8) Pöyhtäri, S. et al. (2025) <https://doi.org/10.1016/j.tca.2025.179952>