

LIVRO DE RESUMOS

5º Congresso de Engenharias e Ciências Aplicadas das Três Fronteiras



5º Congreso de Ingenierías y Ciencias Aplicadas de las Tres Fronteras

REALIZAÇÃO



Nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida por qualquer meio, sem a prévia autorização dos detentores dos direitos autorais da obra. O conteúdo é de inteira responsabilidade dos autores dos trabalhos.

Editora Parque Itaipu

Instituto de Tecnologia Aplicada e Inovação (ITAI)

Av. Tancredo Neves, 6731 - 85.867-970, Foz do Iguaçu - PR

Telefone: +55 (45) 3576-7114. E-mail: contato@itai.org.br. Site: <https://www.itai.org.br/>

Editoração/confecção eletrônica

Bárbara Françoise Cardoso Bauermann, BAUERMANN EMPREENDIMENTOS LTDA, CNPJ: 50579807000107

Design de capa

Instituto de Tecnologia Aplicada e Inovação

REALIZAÇÃO



PATROCINADORES



Apoio / Suporte



PPGIES
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO INTERDISCIPLINAR EM
ENERGIA & SUSTENTABILIDADE



ISSN
2675-4452

ELETROPOLIMERIZAÇÃO DE PEDOT: INVESTIGANDO A CORRELAÇÃO MASSA E CAPACITÂNCIA ESPECÍFICA	756
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PEROVSKITA Cs_2SnCl_6 COM POTENCIAL USO NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE MICROPLÁSTICOS	760
COMPÓSITO À BASE DE TiO_2 E NANOGRAFITE PARA APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES	764
RESÍDUOS DE SABUGO DE MILHO COMO ELETRODOS PARA ARMAZENAMENTO DE ENERGIA	768
MECANISMOS DE ESTADO SÓLIDO COM DISRUPÇÃO PARCIAL - O CASO DO SISTEMA $Pb/PbSO_4/H_2SO_4$	772
INVESTIGATION OF MnO_2 -BASED SUPERCAPACITORS WITH GRAPHENE OXIDE AND REDUCED GRAPHENE OXIDE ADDITIVES	775
DESENVOLVIMENTO MONOCRISTAIS SEGMENTADOS EM SUPERFÍCIES ASFÉRICAS, OBTIDAS POR IMPRESSÃO 3D, PARA USO COMO DISPOSITIVOS DE FOCALIZAÇÃO DE RAIOS X	779
VALORIZACIÓN CATALÍTICA DE UNA MEZCLA ACETONA-BUTANOL-ETANOL (ABE) PARA SU INTEGRACIÓN EN BIORREFINERÍAS	783
ROBÔ MANIPULADOR COLABORATIVO 3D PARA ENSINO EXPERIMENTAL DE FÍSICA DAS RADIAÇÕES IONIZANTES	786
COMPARATIVE STUDY OF ACTIVATED CARBON AND OXIDE GRAPHENE FOR FLUID PURIFIERS	790
INVESTIGAÇÃO IN SITU DOS SÍTIOS ÁCIDOS EM MATERIAIS POROSOS: UMA ABORDAGEM EXPERIMENTAL E TEÓRICA	794
FUNCIONALIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE $BMI.HSO_4$ SOBRE NANOTUBOS DE CARBONO	798
ESTUDO DO EFEITO DE ADITIVO DE CARBONO SOBRE A DENSIDADE E REGIÃO DE FLUXO PLÁSTICO DE PASTA PARA PLACAS NEGATIVAS DE BATERIA CHUMBO-ÁCIDO	802
AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA DE LIGAS COMERCIAIS NACIONAIS A BASE DE NÍQUEL PARA A ELETRÓLISE DA ÁGUA ALCALINA	810
CONDUCCIÓN BIDIRECCIONAL DE CALOR EN PLACAS CUADRADAS	814
FEFEITO DA OXIDAÇÃO EM MEIO ÁCIDO E DO TRATAMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES DO CARBON BLACK PARA APLICAÇÃO EM SISTEMAS DE ARMAZENAMENTO DE CARGA	818
ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE Nb^{5+} EN LAS CARACTERÍSTICAS (MICRO)ESTRUCTURALES Y EN LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE SISTEMAS DE $CaCu_3Ti_4O_{12}$	823
ESTIMATIVA DE CAPACIDADE DE BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO UTILIZANDO MODELOS DE REDE NEURAL CONVOLUCIONAL UNIDIMENSIONAL ESPECIALIZADOS PARA DIFERENTES SEGMENTOS DE CURVAS DE CARGA	823

INVESTIGAÇÃO IN SITU DOS SÍTIOS ÁCIDOS EM MATERIAIS POROSOS: UMA ABORDAGEM EXPERIMENTAL E TEÓRICA

G. J. Gomes^{1,2*}, Anna B. M. Moura¹, A. G. Oliveira¹, J. C. Padilha¹, M. F. Zalazar², S. E. Collins³ e M. Bosco³

¹Programa de Pós-graduação Interdisciplinar Em Energia e Sustentabilidade, Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Avenida Presidente Tancredo Neves, 3838, (85870-650), Foz Do Iguaçu, Paraná, Brasil.

²Laboratorio de Estructura Molecular y Propiedades, Instituto de Química Básica y Aplicada del Nordeste Argentino, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Universidad Nacional del Nordeste, Avenida Libertad 5460, 3400, Corrientes, Argentina.

³Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Universidad Nacional del Litoral, 3000 Santa Fé, Argentina.

*glauciojgomes@gmail.com

Palavras-chave: Zeólitas Ácidas, Infravermelho, Catálise Heterogênea, Teoria do Funcional da Densidade

INTRODUÇÃO

A conversão da biomassa em produtos de alto valor agregado é possível com a utilização de potenciais catalisadores, como sistemas zeolíticos protonados (Gomes et al., 2024). Essas características influenciam significativamente o grau de conversão das reações e a vida útil do catalisador. Pois, são aspectos que estão diretamente relacionados à natureza, ao número e à distribuição dos locais ácidos dentro da rede cristalina de materiais zeolíticos (Palčić e Valtchev 2020). Os estudos das propriedades desses catalisadores, incluindo a sua caracterização, podem ser realizados por dessorção térmica programada, difração de raio X, ressonância magnética nuclear e espectroscopia raman, as quais permitem entender a natureza dos sítios ativos. No entanto, maiores informações relacionadas às interações adsorvato-adsorvente podem ser adquiridas por métodos de radiação de infravermelho (IV), uma vez que fenômenos que ocorrem em frequências na ordem de 10^{13} e 10^{15} Hz podem ser observados (Paul et al., 2018). Essa técnica resulta em impactos significativos no conhecimento da estrutura de sítios ácidos de Brønsted (SAB) e sua interação com sítios ácidos

de Lewis (SAL) (Bordiga et al., 2015). Nesse contexto a piridina (Py) é uma molécula sonda comumente empregada para avaliação da acidez (Boronat e Corma 2019). No entanto, medidas de espectroscopia IV em condições reais de reação sobre a interface de um determinado catalisador tornam-se desafiador devido à diferença de sensibilidade das espécies que absorvem a radiação de IV. Assim, a adição de cálculos teóricos torna-se fundamental para uma maior compreensão dos sítios ácidos e o ambiente no qual estão localizados (Gomes et al., 2024). Nossa contribuição científica tem como objetivo demonstrar o impacto das implicações da estrutura de poros e cavidades, bem como a localização dos sítios ácidos na adsorção de Py em zeólitas H-MOR e H-Y por meio da espectroscopia de IV *in situ* e cálculos computacionais quânticos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Seção experimental: As zeólitas MOR (CBV 21A, Si/Al = 20), e Y (CBV 780, Si/Al = 80), foram adquiridas comercialmente pela *International zeolyst*. A área específica dos catalisadores foi mensurada por meio da isoterma de fisissorção de N₂ (ASAP 2420, da Micromeritics). A acidez total

foi analisada por dessorção de amônia a temperatura programada (DTP-NH₃), usando um equipamento Quantachrome ChemBet 3000. Experimentos de ressonância magnética nuclear de alumínio no estado sólido (²⁷Al RMN-MAS) foram registrados com um espectrômetro Agilent (22 kHz) a 500 MHz. O tipo de sítio (SAB/LAS) e a força dos sítios ácidos foram determinadas por meio da adsorção de Py sobre as zeólitas ácidas e subsequente dessorção à temperatura programada. Os espectros foram coletados com o espectrômetro Nicolet Magna 550 FTIR com detector MCT. A dessorção térmica de Py foi medida entre 303 - 723 K (5 K min⁻¹), na faixa entre 1700-1400 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹ e 25 varreduras por espectro. **Seção teórica:** Os modelos teóricos para as estruturas zeolíticas (H-MOR, H-Y e H-ZSM-5) foram descritos previamente (Romero Ojeda et al., 2024). Essas estruturas foram modeladas por um modelo de cluster 72T (T = átomo de Si ou Al) para H-MOR, 84T para H-Y e 46T para H-ZSM-5. Os cálculos de otimização foram realizados usando a metodologia ONIOM (Chung et al., 2015), no nível M06-2X/6-31G+(d,p):PM6 e o software Gaussian 16 (Frisch et al., 2016). Os pontos estacionários foram caracterizados por meio do cálculo da matriz Hessiana e da análise dos modos normais de vibração. As entalpias, energias livres de Gibbs e entropias para o processo de adsorção foram estimadas utilizando a energia de correção do ponto zero a 298 K. As frequências vibracionais foram ajustadas pelo fator de escala 0,947 (Kesharwani et al., 2015).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados determinados a partir da fisissorção de N₂, resultam em uma isoterma tipo I característica de materiais microporosos. Para H-MOR a área específica foi de 476 m² g⁻¹, enquanto que para H-Y foi de 937 m² g⁻¹. Essa observação justifica a maior quantidade de N₂ adsorvida a baixas pressões e maior volume de poros totais (H-MOR = 0,151 cm² g⁻¹ vs H-Y = 0,275 cm² g⁻¹) observado para a zeólita H-Y. Além disso estruturas tridimensionais tipo FAU (H-Y) apresentam grandes cavidades no interior dos poros, que são ausentes em estruturas tipo MOR, sendo que nessas estruturas os canais são monodirecionais.

Analizando o TPD-NH₃ para ambas as zeólitas observa-se dois picos de dessorção. Indicando dois locais preferenciais para o processo de adsorção. No caso da zeólita H-MOR o primeiro pico (100-200 °C) com alta intensidade refere-se a sítios ácidos fracos como grupos silanois (Si-OH). Para a zeólita H-Y esses grupos (Si-OH) são observados em menor quantidade o que reflete uma menor intensidade do pico. Por outro lado, em maiores temperaturas de dessorção os sítios fortes podem ser identificados em 434 °C para H-MOR e 327 °C para H-Y. Isso indica que a maior acidez pode ser observada em H-MOR, isso pode ser justificado pela relação Si/Al de 20 quando comparado com H-Y = 80, ou seja a maior disponibilidade de Al na rede cristalina permite a maior formação de SAB e subsequentemente impactando de forma significativa no resultado de TPD-NH₃. Por esse motivo analisou-se a posição do Al na rede cristalina por ²⁷Al RMN-MAS. Os resultados mostraram que em H-MOR os Al estão presentes na rede cristalina (espécies de Al tetracoordenados). Contudo para H-Y os átomos de Al estão em grande quantidade presente na rede cristalina, mas existem espécies de Al extra rede (espécies de Al octacoordenados). Tais espécies são identificadas como SAL e não são identificadas por TPD-NH₃ a altas temperaturas. Para identificar o tipo de sítio ácido (SAL ou SAB) e sua respectiva força ácida e o comportamento das zeólitas em condição de reação realizou-se o IV-Py, conforme mostra a Figura 1. As principais regiões analisadas no espectro em função da temperatura são referentes aos sítios LAS (1450 cm⁻¹) e SAB (1550 cm⁻¹). Sinais de alta intensidade em ~1650, 1600 e 1500 cm⁻¹ são referidos a soma da contribuição dos dois sítios (LAS e BAS). A zeólita H-MOR apresenta maior densidade e força de SAB quando comparado com H-Y (ver Figura 1, região de 1550 cm⁻¹). Para H-MOR os SAB são identificados até 450 °C seguidos pelo efeito da contribuição do LAS. Por outro lado, H-Y se observa quase que a ausência da banda de 1550 cm⁻¹ (sítios SAB) e uma intensidade maior em 1450 cm⁻¹ indicando maior presença de SAL.

Essa observação pode ser relacionada ao resultado de RMN que indica uma maior concentração de espécies Al octaédrico presentes na rede cristalina de H-Y, o que causa uma forte contribuição entre os sítios na região de 1600 cm^{-1} .

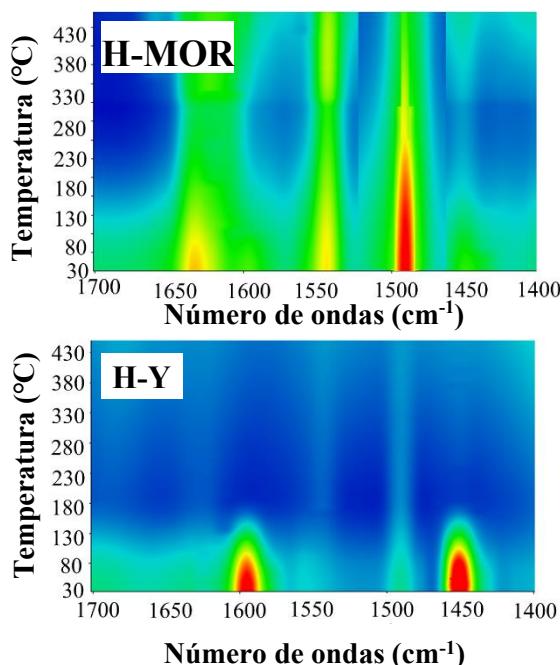


Figura 1. Espectros de IV de adsorção de *Py* a 30-450 °C coletados em H-MOR e H-Y.

Para compreender o efeito de confinamento sobre *Py* causado pela morfologia das diferentes estruturas zeolíticas cálculos ONIOM foram realizados para a adsorção de *Py* sobre as zeólita H-MOR, como mostra a Figura 2. Outras duas estruturas zeolíticas (H-Y e H-ZSM-5) foram analisadas a modo de comparação. Os parâmetros geométricos mostram que para todas as zeólitas a distância de H_Z (próton do SAB) para O_1 (oxigênio referente ao sítio SAB) de 0,097 nm aumenta após o processo de adsorção de *Py* para H-ZSM-5 ($d = 0,157\text{ nm}$), H-Y ($d = 0,179\text{ nm}$) e H-MOR ($d = 0,152\text{ nm}$), sugerindo a transferência de H_Z . Isso ocorre porque bases fortes como *Py* são facilmente protonadas por SAB (Boronat e Corma 2019).

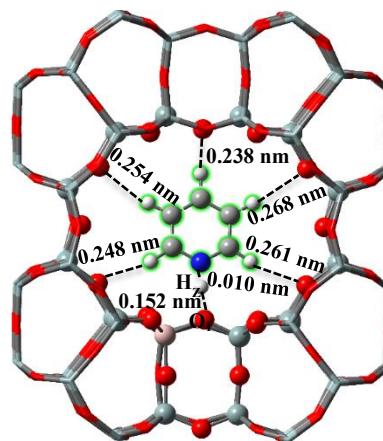


Figura 2. Adsorção de piridina sobre H-MOR 84T.

Analizando as interações secundárias formadas entre O_Z (oxigênio da estrutura da zeólita) H_N (referentes ao H da *Py*) para todas as zeólitas, observou-se que a distância média entre $H_Z \cdots H_N$ é maior em H-ZSM-5 ($d = 0,280\text{ nm}$) e H-Y ($d = 0,261\text{ nm}$) quando comparado com H-MOR ($d = 0,254\text{ nm}$), indicando que *Py* apresenta orientações distintas dentro dos poros, causadas pelas ligações de H que orientam a molécula sonda (*Py*) dentro dos poros maximizando as interações. A Tabela 1 mostra as propriedades termodinâmicas no processo de adsorção de *Py* e o delta referente ao deslocamento de H_Z .

Tabela 1. Entalpias de adsorção ($\Delta H^\circ_{\text{ads}}$), energias livres ($\Delta G^\circ_{\text{ads}}$) e entropias ($\Delta S^\circ_{\text{ads}}$), calculadas a 298 K (resultados expressos em kJ mol^{-1}) e delta da frequência selecionada (expressa em cm^{-1}) para complexos de adsorção otimizados a nível ONIOM M06- 2X/6- 31(G):PM6.

Zeólitas	Propried. Termodinâmicas			Freq.
	$\Delta H^\circ_{\text{ads}}$	$\Delta G^\circ_{\text{ads}}$	$\Delta S^\circ_{\text{ads}}$	
H-MOR	-113	-62	-113	1355
H-Y	-154	-101	-145	602
H-ZSM-5	-161	-108	-161	1024

Os dados termodinâmicos dos complexos de adsorção mostram que a $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$ (valor absoluto) segue a orden: H-ZSM-5>H-Y>H-MOR. Essa mesma ordem é observada na ΔS° , sugerindo que as ligações de H maximizam a possibilidade de estabilização do cátion piridínio. Dessa forma a adsorção se dá preferencialmente em cavidades ou na intersecção dos canais devido a maiores

interações adsorvato-adsorvente. Dependendo da localização do SAB no interior dos poros uma maior estabilização por forças de dispersão pode ser obtida, favorcendo o processo termodinâmico como informa ΔG . Assim pequenas mudanças na geometria dos poros e cavidades pode induzir efeitos significativos sobre as taxas de adsorção da molécula sonda. A frequência de alongamento OH escalonada para SAB nos clusteres H-ZSM-5, H-Y e H-MOR foi de 3497, 3587 e 3634 cm^{-1} respectivamente. Após a adsorção da Py observou-se uma uma mudança de estiramento OH para todas as zeólitas (H-ZSM-5=1024 cm^{-1} , H-Y=602 cm^{-1} e H-MOR=1355 cm^{-1}). Isso sugere que o efeito de protonação em H-MOR é maior frente às zeólitas H-ZSM-5 e H-Y, devido a posição perpendicular de Py sobre o SAB.

CONCLUSÕES

As medidas de IV in situ podem descrever de forma precisa o comportamento real dos catalisadores em condição de operação. No caso das zeólitas H-MOR e H-Y a contribuição da soma dos sítios ácidos e suas respectivas forças isoladas foram identificadas, mostrando que a maior acidez em H-MOR é devido a alta densidade e força dos sítios SAB. Por outro lado, em H-Y os SABs estão presentes em baixas densidade sendo que apenas os sítios ácidos de SAL estão em maior quantidade, acima de 180 $^{\circ}\text{C}$ quase toda a piridina é removida. Do ponto de vista teórico observou-se que o efeito de confinamento de Py torna-se maior em H-MOR indicando dessa forma que a força ácida no processo de adsorção está correlacionada com a forma e tamanho do ambiente de confinamento. Para o futuro projetamos estudar a adsorção de ácidos carboxílicos sobre diferentes zeólitas ácidas e comparar com a adsorção de Py, evidenciando dessa forma o elevado potencial desses materiais para conversão de biomassa oleaginosa.

AGRADECIMENTOS

A CAPES, LATI-UEM, CONICET e Programa de Becas de Movilidad entre Instituciones AUIP.

BIBLIOGRAFIA

- Bordiga, S., Lamberti, C., Bonino, F., Travert, A. & Thibault-Starzyk, F. (2015). Probing zeolites by vibrational spectroscopies. *Chemical Society Reviews*, 44: 7262-7341.
- Boronat, M. & Corma, A. (2019). What Is Measured When Measuring Acidity in Zeolites with Probe Molecules?. *ACS Catalysis*, 9: 1539-1548.
- Chung, L. W., Sameera, W. M. C., Ramozz, Page A. J., M. Hatanaka, Petrova, G. P., Harris, T. V., Li, X., Ke, Z., Liu, F., Li, H.-B., Ding L. & Morokuma, K. (2015). *Chemical Reviews*, 115: 5678-5796.
- Frisch, M. J. et al. (2016). Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- Gomes, G. J., Zalazar, M. F., Padilha, J. C., Costa, M. B., Bazzi, C. L. & Arroyo, P. A. (2024). Unveiling the mechanisms of carboxylic acid esterification on acid zeolites for biomass-to-energy: A review of the catalytic process through experimental and computational studies. *Chemosphere*, 349: 140879.
- Kesharwani, M. K., Brauer, B. & Martin, J. M. L. (2015). *Journal of Physical Chemistry A*, 119: 1701-1714.
- Paul, G., Bisio, C., Braschi, I., Cossi, M., Gatti, G., Gianotti, E. & Marchese, L. (2018). Combined solid-state NMR, FT-IR and computational studies on layered and porous materials. *Chemical Society Reviews*, 47: 5684-5739.
- Palčić, A. & Valtchev V. (2020). Analysis and control of acid sites in zeolites. *Applied Catalysis A: General*, 606: 117795.
- Romero Ojeda, G. D., Gomes, G. J., Bittencourt, P. R. S., Collins S. E., Bosco, M. V., Peruchena, N. M. & Zalazar, M. F. (2024). Comparative Study of Adsorbed Complexes inside Pores and Cavities of Acid Zeolites with Different Topology: Experimental and Theoretical Insights into Confinement Effects. *Journal of Physical Chemistry C*, 128: 7137-7148.