

## Relação Estrutura-Atividade em Catalisadores com Espécies Óxidas de Fe e Zn Suportadas em TiO<sub>2</sub> Nanoestruturado

Miguel Lopes Rittmeyer Bartholomei<sup>1,2</sup>, Fabio Souza Toniolo<sup>1</sup>, Neuman Solange de Resende<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> PEQ/COPPE – Universidade Federal do Rio de Janeiro; <sup>2</sup> PENt/COPPE – Universidade Federal do Rio de Janeiro.

\*neuman@peq.coppe.ufrj.br

### Resumo/Abstract

**RESUMO** - A catálise fototérmica é uma estratégia promissora para a conversão sustentável do dióxido de carbono, onde o uso de materiais fotoativos favorece uma maior eficiência na conversão energética. Neste estudo, foram preparados fotocatalisadores à base de titânia modificada com óxidos de ferro e zinco, sintetizados por dois métodos distintos: precipitação-deposição (FeZn/Ti-dp) e impregnação incipiente (FeZn/Ti-iwi). A influência dos métodos de síntese foi avaliada de acordo com a dispersão e organização das fases nanoestruturadas suportadas no dióxido de titânio, que contém as fases anatásio e bruquita. Os resultados permitem estabelecer uma relação entre a estrutura e as propriedades optoeletrônicas dos materiais, aspectos fundamentais que impactam o desempenho fotocatalítico na hidrogenação do CO<sub>2</sub>, contribuindo para o desenvolvimento de sistemas mais eficientes nesse processo.

*Palavras-chave:* Catálise fototérmica, CO<sub>2</sub>, dióxido de titânio, óxidos de ferro, precipitação-deposição.

**ABSTRACT** – Photothermal catalysis is a promising strategy for the sustainable conversion of carbon dioxide, in which the use of photoactive materials enhances energy conversion efficiency. In this study, titania-based photocatalysts modified with iron and zinc oxides, were synthesized by two different methods: deposition-precipitation (FeZn/Ti-dp) and incipient wetness impregnation (FeZn/Ti-iwi). The influence of the synthesis methods was evaluated in terms of the dispersion and organization of the nanostructured phases supported on titanium dioxide, with the anatase and brookite phases. The results enable the elucidation of structure-optoelectronic property relationships in the catalyst, which play a crucial role in its performance during CO<sub>2</sub> hydrogenation, thereby guiding the development of more efficient photocatalytic systems for this process.

*Keywords:* Photothermal catalysis, CO<sub>2</sub>, titanium dioxide, iron oxides, deposition-precipitation.

### Introdução

Recentemente, a catálise fototérmica tem se destacado com resultados promissores para uma estratégia sustentável em converter compostos estáveis, como o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), em produtos de maior valor agregado.

Estudos recentes apresentaram catalisadores com fases ativas de ferro e/ou cobalto alcançando temperaturas superiores a 300 °C por meio da conversão da energia luminosa, viabilizando a produção de hidrocarbonetos C<sub>2+</sub> por hidrogenação do CO<sub>2</sub>. No entanto, a adaptação direta de catalisadores convencionais para esse processo frequentemente envolve a utilização de materiais com baixa eficiência na absorção e conversão da radiação luminosa, implicando em uma maior demanda energética para atingir intensidades de irradiação que promovam atividades fotocatalíticas significativas. (1-3)

Neste estudo, o efeito da dispersão e da formação das estruturas óxidas de ferro e zinco foi avaliado em fotocatalisadores à base de titânia sintetizados por métodos distintos: de precipitação-deposição (FeZn/Ti-dp) e impregnação incipiente (FeZn/Ti-iwi). Devido à formação de diferentes heterojunções entre a titânia e as fases óxidas, as propriedades físico-químicas foram investigadas com o

objetivo de correlacioná-las com a potencial capacidade fotocatalítica no visível.

### Experimental

#### *Síntese dos catalisadores fototérmicos*

TiO<sub>2</sub>: O suporte fotoativo foi preparado via hidrólise lenta do isopropóxido de titânio, como descrito por Paulino *et al.* (4). Após secagem, a titânia obtida foi calcinada a 400 °C por 6 h e apresentou uma área específica de 115 m<sup>2</sup>/g.

FeZn/Ti-dp: A precipitação-deposição (dp) ocorreu com a adição dos sais Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (98%, Sigma-Aldrich) e Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (98%, Sigma-Aldrich), em razão molar Fe:Zn de 3 e totalizando 18.6 wt% considerando seus óxidos, a uma suspensão de TiO<sub>2</sub> em água deionizada. Em seguida, uma solução de NaOH (99%, Sigma-Aldrich) foi adicionada ao sistema sob agitação intensa até pH 10. A suspensão foi mantida sob agitação por 2 h e o precipitado obtido foi lavado com água deionizada até a neutralização do pH. Após secagem em estufa a 120 °C durante a noite, a calcinação ocorreu a 350 °C por 4 h.

FeZn/Ti-iwi: Mantendo-se constantes as quantidades de ferro e zinco incorporadas à titânia, a impregnação incipiente (iwi) foi realizada adicionando uma solução

aquosa de nitratos de Fe e Zn de 2.38 M ao TiO<sub>2</sub>. Entre cada etapa de adição o material foi seco a 100 °C por 1 h e após a última adição, ele permaneceu na estufa durante a noite. O material obtido foi calcinado a 350 °C por 4 h.

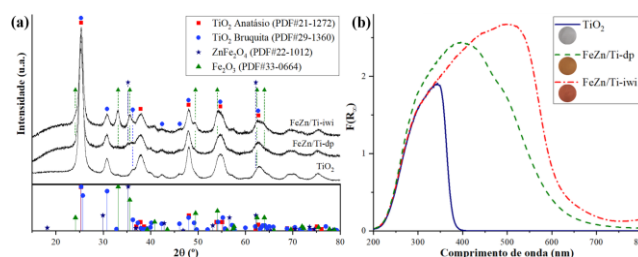
### Caracterizações

As análises por difração de raios X (DRX) foram realizadas no difratômetro Rigaku MiniFlex 600 com radiação K $\alpha$  de Cu, operando em 40 kV e 15 mA. A espectroscopia de reflectância difusa no UV-vis (DRS UV-vis) foi realizada no Varian Cary 5000, com acessório de reflectância difusa Harrick de geometria Praying Martins, utilizando o sal BaSO<sub>4</sub> como referência. As micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas no VERSA 3D Dual Beam, operando em 5 kV.

## Resultados e Discussão

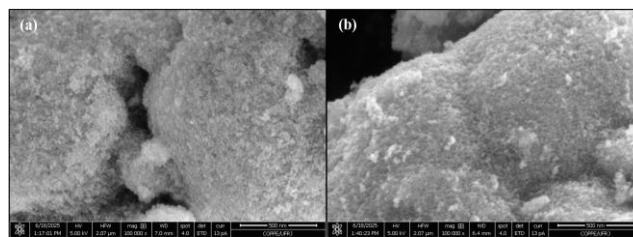
Os difratogramas, na Figura 1 (a), indicam que a titânia é composta predominantemente da fase anatásio, além da fase braquita. Após os processos de deposição do Fe e Zn, observa-se que, além dos picos correspondentes ao TiO<sub>2</sub>, o material obtido por impregnação incipiente exibe picos característicos da fase hematita e sinais indicativos da formação da ferrita de zinco. Já o processo de precipitação-deposição resultou em um material sem picos cristalográficos bem definidos associados às fases de óxido de ferro ou zinco. Embora os fotocatalisadores tenham a mesma composição teórica, o método de precipitação-deposição favoreceu a formação de espécies de ferro altamente dispersas no TiO<sub>2</sub>, bem como uma organização espacial distinta das nanopartículas suportadas. Neste caso, a configuração estrutural pode ter dificultado a formação de domínios cristalinos detectáveis, mesmo para uma carga metálica total de 14.1 wt% de Fe e Zn, como mostrado em  $2\theta = 35.3^\circ$  e  $62.2^\circ$ , correspondentes aos planos (311) e (440) da ferrita de zinco.

Os espectros de DRS UV-vis exibiram perfis distintos na capacidade de absorvância e reflectância difusa. O catalisador FeZn/Ti-iwi, de coloração avermelhada, apresentou uma maior absorção a partir de 414 nm, enquanto o FeZn/Ti-dp, com tonalidade marrom-clara, exibiu maior absorção para fótons mais energéticos. Aplicando aos espectros a função de Kubelka-Munk, Figura 1 (b), o perfil da titânia apresenta banda associada à transição eletrônica compatível para a fase anatásio, com um valor da energia de *bandgap* de 3.20 eV. No caso dos fotocatalisadores suportados, os perfis das bandas indicam espécies distintas de óxidos de Fe e de Zn formadas em cada amostra, implicando em diferentes estruturas e transições eletrônicas permitidas, influenciando na interação dos materiais com a radiação incidente. Os valores aproximados de *bandgap*, na faixa de 1.86-1.94 eV, foram determinados para o FeZn/Ti-iwi e de 1.76-1.91 eV, para o FeZn/Ti-dp.



**Figura 1.** Padrões do suporte TiO<sub>2</sub> e dos catalisadores FeZn/Ti-dp e FeZn/Ti-iwi: (a) difratogramas de raios X; (b) espectros de reflectância difusa no UV-vis e coloração dos fotocatalisadores.

As micrografias dos materiais suportados, na Figura 2, revelam que a superfície do TiO<sub>2</sub> é formada por nanopartículas esféricas. Esse resultado, aliado ao perfil dos picos cristalográficos à elevada área específica, indicam a formação de um suporte nanoestruturado (4). No caso das fases suportadas, essa técnica não permitiu estabelecer uma distinção na distribuição das espécies de Fe e Zn na superfície do suporte, devido às dimensões das nanoestruturas observadas para ambos os fotocatalisadores.



**Figura 2.** Micrografias de MEV dos catalisadores: (a) FeZn/Ti-iwi; (b) FeZn/Ti-dp.

## Conclusões

Os métodos de síntese aplicados resultaram em materiais fototérmicos com propriedades ópticas, eletrônicas e cristalinas distintas. O suporte fotoativo apresentou uma área específica superior à duas vezes do TiO<sub>2</sub> comercial Degussa P25, além de uma heteroestrutura pouco explorada na literatura. As propriedades optoeletrônicas de ambos os materiais suportados, com valores de energia de *bandgap* entre 1,76 e 1,94 eV, possibilitam a obtenção de fotocatalisadores ativos sob radiação visível, com capacidade superior à titânia.

## Referências

- Z. Li; J. Liu; R. Shi; G. I. N. Waterhouse; X.-D. Wen; T. Zhang, *Adv. Energy Mater.*, **2021**, *11*, 2002783.
- S. Ning; J. Wang; X. Wu; L. Li; S. Zhang; S. Chen; X. Ren; L. Gao; Y. Hao; C. Lv; Y. Li; J. Ye, *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, *34*, 2400798.
- S. Ning; H. Ou; Y. Li; C. Lv; S. Wang; D. Wang; J. Ye, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, *62*, e202302253.
- P. N. Paulino ; V. M. M. Salim; N. S. Resende, *Appl. Catal. B Environ.*, **2016**, *185*, 362.