

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto de Ciências Exatas

Programa de Pós-graduação em Química

Daniel Lara Sangiorge

**Conversão do ácido fórmico em produtos de interesse industrial empregando
catalisadores de nióbio sintéticos e de origem residual**

Belo Horizonte – MG

2024

UFMG/ICEX/DQ. 1.631

T. 744

Daniel Lara Sangiorge

Conversão do ácido fórmico em produtos de interesse industrial empregando catalisadores de nióbio sintéticos e de origem residual

Tese de doutorado apresentado ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Ciências - Química.

Orientador: Luiz Carlos Alves de Oliveira

Co-orientadora: Cinthia de Castro Oliveira

Belo Horizonte

2024

Ficha Catalográfica

S225c
2024
T

Sangiorge, Daniel Lara.
Conversão do ácido fórmico em produtos de interesse industrial empregando catalisadores de nióbio sintéticos e de origem residual [manuscrito] / Daniel Lara Sangiorge. 2024.
121 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Luiz Carlos Alves de Oliveira.
Coorientadora: Cinthia de Castro Oliveira.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.
Bibliografia: f. 111-121.

1. Química inorgânica – Teses. 2. Ácido fórmico – Teses. 3. Catálise heterogênea – Teses. 4. Nióbio – Teses. 5. Hidrogênio como combustível – Teses. 6. Energia – Fontes alternativas – Teses. I. Oliveira, Luiz Carlos Alves de, Orientador. II. Oliveira, Cinthia de Castro, Coorientadora. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

UFMG

Programa de Pós-Graduação em Química
Departamento de Química - ICEx



"Utilização de nióbio e ácido fórmico em catálise para obtenção de H₂ e degradação de moléculas para remediação ambiental"

Daniel Lara Sangiorge

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira - Orientador
UFMG

Prof. Cinthia de Castro Oliveira - Coorientadora
UFMG

Prof. Maraisa Gonçalves
UNIFESP

Prof. Patterson Patrício de Souza
CEFET-MG

Profa. Elene Cristina Pereira Maia
UFMG

Prof. Rodrigo Lassarote Lavall
UFMG

Belo Horizonte, 11 de novembro de 2024.



Documento assinado eletronicamente por **Patterson Patricio de Souza, Usuário Externo**, em 12/11/2024, às 12:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Luiz Carlos Alves de Oliveira, Professor do Magistério Superior**, em 12/11/2024, às 13:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Cinthia de Castro Oliveira, Coordenador(a)**, em 12/11/2024, às 13:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Elene Cristina Pereira Maia, Professora do Magistério Superior**, em 12/11/2024, às 16:10, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Maraísa Gonçalves, Usuária Externa**, em 12/11/2024, às 18:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Lassarote Lavall, Professor do Magistério Superior**, em 11/08/2025, às 14:04, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3726745** e o código CRC **11D99BC7**.

RESUMO

O hidrogênio tem se destacado como uma alternativa promissora aos combustíveis fósseis, oferecendo uma fonte de energia limpa que reduz significativamente as emissões de carbono. Sua produção e uso em processos industriais, especialmente quando gerados a partir de fontes renováveis, podem desempenhar um papel fundamental na transição energética. Paralelamente, a degradação de poluentes organossulfurados, como os presentes em resíduos de petróleo, contribui para a melhoria ambiental ao eliminar compostos persistentes e tóxicos. A combinação dessas duas abordagens, produção sustentável de hidrogênio e tratamento de poluentes, representa um avanço importante para um futuro mais sustentável e livre de combustíveis fósseis.

Esta tese explora o desenvolvimento e a aplicação de catalisadores à base de nióbio que tem como objetivo a produção de energia limpa e à remediação ambiental, oferecendo soluções inovadoras para desafios de sustentabilidade. A pesquisa divide-se em duas frentes principais: a síntese de catalisadores de nióbio para a conversão de ácido fórmico em hidrogênio e o uso de resíduos industriais ricos em nióbio na oxidação de poluentes.

Na primeira parte, o estudo se concentra na criação de catalisadores de polioxoniobatos, avaliando seu desempenho na conversão de ácido fórmico em hidrogênio. Esse processo é promissor, uma vez que o hidrogênio pode substituir combustíveis fósseis. A síntese do catalisador $PxCo$, composto por metais de transição não nobres, mostrou atividade catalítica e estabilidade à temperatura ambiente, além de absorção de luz visível, o que facilita sua aplicação industrial na produção de hidrogênio e reforça o potencial do ácido fórmico como meio de armazenamento energético.

A segunda parte da pesquisa amplia o uso do nióbio, aplicando resíduos ricos nesse metal, provenientes da indústria de fertilizantes, como catalisadores para a oxidação

de compostos orgânicos. O foco é a degradação do 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) com ácido fórmico e peróxido de hidrogênio, promovendo a geração de radicais hidroxila e aumentando a eficiência energética do processo. Os resultados indicam que esses resíduos são uma alternativa sustentável e eficaz na degradação de poluentes, alinhando-se aos princípios de economia circular. Assim, os resultados deste trabalho demonstram que tanto os polioxoniobatos sintetizados quanto os resíduos de nióbio possuem grande potencial para processos sustentáveis de geração de energia e remediação ambiental.

Palavras-chave: Catálise, Ácido fórmico, Nióbio, Produção de Hidrogênio.

ABSTRACT

Hydrogen has emerged as a promising alternative to fossil fuels, offering a clean energy source that significantly reduces carbon emissions. Its production and use in industrial processes, especially when generated from renewable sources, can play a key role in the energy transition. Simultaneously, the degradation of organosulfur pollutants, such as those found in petroleum residues, contributes to environmental improvement by eliminating persistent and toxic compounds. The combination of these two approaches—sustainable hydrogen production and pollutant treatment—represents an important advancement towards a more sustainable, fossil fuel-free future.

This thesis explores the development and application of niobium-based catalysts aimed at clean energy production and environmental remediation, offering innovative solutions for sustainability challenges. The research is divided into two main areas: the synthesis of niobium catalysts for converting formic acid into hydrogen and the use of niobium-rich industrial waste for pollutant oxidation.

In the first part, the study focuses on creating polyoxoniobate catalysts, assessing their performance in converting formic acid into hydrogen. This process is promising, as hydrogen can replace fossil fuels. The synthesis of the $PxCo$ catalyst, composed of non-noble transition metals, showed catalytic activity and stability at room temperature, as well as visible light absorption, which facilitates its industrial application in hydrogen production and reinforces the potential of formic acid as an energy storage medium.

The second part of the research expands the use of niobium by applying niobium-rich residues from the fertilizer industry as catalysts for organic compound oxidation. The focus is on the degradation of 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT) with formic acid and hydrogen peroxide, promoting hydroxyl radical generation and increasing the energy efficiency of the process. The results indicate that these residues are a sustainable and effective alternative for pollutant degradation, aligning with circular

economy principles. Thus, the findings of this work demonstrate that both the synthesized polyoxoniobates and the niobium residues have great potential for sustainable energy generation and environmental remediation processes.

Keywords: Catalysis, Formic acid, Niobium, Hydrogen production.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Representação das principais estruturas já elucidadas de polioxometalatos.	26
Figura 2. Um exemplo de gráfico de vulcão, mostrando a taxa de decomposição do ácido fórmico em superfícies de metal de transição. O eixo y é a temperatura necessária para ter uma certa taxa de decomposição. O eixo x é a entalpia de formação do sal formato.....	27
Figura 3 - Consumo global e as principais fontes de energia (Adaptado de IEA, 2023).	30
Figura 4 – Representação da eletrólise da água para produção de hidrogênio.	37
Figura 5- a) Representação da produção de ácido fórmico nas biorrefinarias e como ele pode ser utilizado como armazenamento de H ₂ e b) representação dos principais grupos responsáveis pela reatividade do ácido fórmico. Adaptado de: Xiang Liu et al. / Chinese Journal of Catalysis 36 (2015).....	40
Figura 6. Representação de uma reação de fotocatalise heterogênea mostrando a separação das cargas e as reações de oxidação e redução na superfície do material	51
Figura 7 - Primeira etapa da síntese dos catalisadores. Fonte: Autor, 2024	59
Figura 8- Segunda etapa da síntese dos catalisadores. Fonte: Autor, 2024	60
Figura 9- Imagem representativa do sistema montado para realização dos testes catalíticos preliminares	62
Figura 10. Catalisadores sintetizados durante o projeto. A) Px_Puro, sólido de coloração amarela B) amostras dos catalisadores Px_Cu, Px_Co, Px_Ni e Px_Fe..	63

Figura 11- a) Espectro DRS dos catalisadores, b) Representação gráfica da equação proposta por TAUC para determinar o Gap óptico de semicondutores.	64
Figura 12 - Gráficos de Mott-Schottky coletados em 1 kHz no escuro para os diferentes polioxoniobatos.	67
Figura 13 - Diagrama de energia dos polioxoniobatos.	68
Figura 14- Padrões DRX das amostras Px, PxCo e PxCu.	69
Figura 15- Gráfico demonstrando o diâmetro de partículas encontrados com a análise DLS.	70
Figura 16- Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para os catalisadores sintetizados.	71
Figura 17 – Isotermas de adsorção segundo a classificação de BRUNAUER, Tipo I - V, e segundo Pierce, tipo VI.	72
Figura 18- a) Curvas de fisissorção de N ₂ dos catalisadores em estudo, b) Distribuição de poros calculadas pelo método BJH.	73
Figura 19 - Representação da relação entre produção de hidrogênio x tempo com a utilização dos catalisadores Px, PxCu e PxCo.	76
Figura 20- Cromatogramas representando as análises utilizadas para monitorar a produção de H ₂ nos experimentos utilizando o PxCo como catalisador.	77
Figura 21 – Foto demonstrando a alteração nas características visuais do material antes da reação (PxCo) e após a reação (PxCo_AF).	77
Figura 22 – Espectros XPS analisados na região de energia de ligação do nióbio. .	78
Figura 23 – Comparação do espectro XPS obtido na análise 3d do nióbio para demonstrando a deconvolução de todas as espécies de oxidação de nióbio.	79

Figura 24 - Espectros XPS analisados na região de energia de ligação do oxigênio.	80
Figura 25 - Espectros XPS analisados na região de energia de ligação do cobre. ...	81
Figura 26 - Espectros XPS analisados na região de energia de ligação do cobalto.	82
Figura 27 - Espectro EPR da interação do DMPO com a)PxCo e b)PxCo_AF no escuro, exposto em UVA e luz branca.	83
Figura 28 - Espectro EPR da interação do DMPO com a)PxCo e b)PxCo_AF no escuro, exposto em UVA e luz branca.	84
Figura 29 – Comparação entre o espectro EPR obtido após 20min de análise e os padrões dos radicais DMPO-R* e DMPO-OH*	85
Figura 30 - Espectro EPR obtido após a substituição da solução de ácido fórmico por ácido sulfúrico pH=2.....	86
Figura 31 – Ilustração da reação geral de desidrogenação do ácido fórmico e a interação dessa molécula com a superfície do catalisador.	87
Figura 32 - Mina da empresa Mosaic na região de Araxá	89
Figura 33. (a) Esquema da formação da estrutura intermediária $H_2O_2/HCOOH$ e geração de $HO^\bullet$ através da transferência de um elétron. (b) Mecanismo de formação do radical $HO^\bullet$ na presença de somente H_2O_2 . Adaptado de FERRAZ et al., 2007. .	94
Figura 34 - Espectros FTIR das amostras de rejeito in natura (verde), S-HCl (azul) e S- H_3PO_4 (vermelho). Fonte: Próprio autor, 2024.....	101
Figura 35 - Curvas TG do rejeito in natura (verde) e dos sólidos S-HCl (azul) e S- H_3PO_4 (vermelho), sob atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de $10\ ^\circ C.min^{-1}$. Fonte: Próprio autor, 2024.	102

Figura 36 - Conversão obtida em 2 e 4h de reação utilizando o sistema H_2O_2 //catalisador. Fonte: Próprio autor, 2024.	104
Figura 37 - Cromatogramas das reações de degradação de 4,6-DMDBT utilizando sistema H_2O_2 //catalisador. Fonte: Próprio autor, 2024.	104
Figura 38 - Conversão obtida em 2 e 4h de reação utilizando o sistema H_2O_2 //HCOOH//catalisador.....	106
Figura 39 - Cromatogramas das reações de degradação de 4,6-DMDBT utilizando sistema H_2O_2 //HCOOH//catalisador.	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparações de catalisadores e seus resultados de TOF na desidrogenação do ácido fórmico.....	48
Tabela 2. Valores de bandgap calculados a partir da Equação 8.	65
Tabela 3. Volume de gás proveniente da reação de decomposição do ácido fórmico pelo tempo de reação.....	74
Tabela 4 – Determinação dos teores atômicos dos átomos expostos na superfície.	82
Tabela 5 - Principais elementos presentes nas amostras de rejeito de mineração in natura, do sólido da extração com ácido clorídrico (S-HCl) e com ácido fosfórico (S-H ₃ PO ₄), identificados qualitativamente por FRX.....	98
Tabela 6 - Concentração de Nb presente nas amostras de resíduo in natura e dos sólidos S-HCl e S-H ₃ PO ₄ , identificados quantitativamente por FRX.	100

LISTA DE ABREVIATURAS

AF – Ácido Fórmico

POMs – Polioxometalatos

FS – Formiato de sódio

ICP-AES - espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado

TEM – Microscopia eletrônica de transmissão

TOF – Turnover frequency

TON – Turnover number

PVP – polivinilpirroli

N-rGO – Nanofolhas de grafeno dopadas com nitrogênio

GNs – Nanofolhas de grafeno

MOFs – Metal-Organic Frameworks

HMF – Hidroximetilfurfural

ATR-FTIR - Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada.

DRS – Espectroscopia de reflectância difusa

Px – Catalisador Polioxometalato de nióbio

PxCo - Catalisador Polioxometalato de nióbio com adição de cobalto em sua composição

PxCu - Catalisador Polioxometalato de nióbio com adição de cobre em sua composição

PxCo_AF - Catalisador Polioxometalato de nióbio com adição de cobalto em sua composição recuperado após a reação.

DLS - Técnica de Espalhamento Dinâmico de Luz

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

BJH – Método de tratamento matemático proposto por Barret, Joyner e Halenda em 1951.

BET – Método matemático proposto relacionado a teoria de Langmuir e comumente utilizado para quantificar a área superficial de um material.

EPR – Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica.

DMPO - 5,5-Dimethyl-1-pyrroline N-oxide

POA – Processos oxidativos avançados

ROS – Reactive oxygen species (Espécies reativas de oxigênio)

TG – Análise termogravimétrica

FRX – Análise de fluorescência de raios x

FWHM – Full width at half maximum (Largura a meia altura).

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO DO TRABALHO DESENVOLVIDO NA PRESENTE TESE.....	19
CAPÍTULO 1	21
1. INTRODUÇÃO	21
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	29
2.1. Matriz energética mundial	29
2.2. Produção de Hidrogênio a partir de Combustíveis Fósseis	32
2.2.1. Reforma a Vapor do Gás Natural.....	32
2.2.2. Gaseificação do Carvão Mineral	33
2.2.3. Produção de Hidrogênio a partir da Biomassa	34
2.2.4. Produção Biológica do Hidrogênio.....	34
2.3. Produção de Hidrogênio a partir da Água	35
2.3.1. Termólise	35
2.3.2. Foto-eletrólise	36
2.3.3. Eletrólise da água	36
2.4. Ácido Fórmico	39
2.5. Catálise heterogênea	42
2.6. Catálise heterogênea aplicada a produção de hidrogênio	46
2.7. Desidrogenação Heterogênea de Ácido fórmico.....	47
2.8. Fotocatálise heterogênea.....	50
2.9. Polioxometalatos.....	53
3. OBJETIVO GERAL	58
3.1. Objetivos específicos	58
4. METODOLOGIA	59

4.1.	Síntese dos catalisadores	59
4.2.	Caracterização dos catalisadores	61
4.3.	Testes catalíticos: Atividade.....	61
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
5.1.	Caracterização dos materiais.....	63
5.1.1.	Espectroscopia de reflectância difusa (DRS) e energia de banda	63
5.1.2.	Difratometria de Raios X (DRX)	68
5.1.3.	Tamanho de partícula por Espalhamento de Luz Dinâmica (DLS).	69
5.1.4.	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	70
5.1.5.	Adsorção/dessorção de N ₂	71
5.2.	Avaliação dos testes catalíticos	73
6.	CONCLUSÕES – Capítulo 1	88
CAPÍTULO 2 - Processos oxidativos empregando rejeitos ricos em nióbio: Reações de degradação de 4,6-DMDBT (4,6-dimetildibenzotiofeno) potencializada pelo ácido fórmico		
		89
1.	INTRODUÇÃO	89
1.1.	Aproveitamento de rejeitos industriais - Contextualização.....	89
1.2.	Processos oxidativos avançados (POA)	92
1.3.	Processo Fenton	92
2.	MATERIAIS E MÉTODOS	95
2.1.	Preparo do catalisador	95
2.1.1.	Extração do rejeito de mineração com Ácido Clorídrico	95
2.1.2.	Extração do S-HCl com Ácido Fosfórico.....	95
2.2.	Caracterização dos materiais.....	96

2.2.1.	Fluorescência de Raios X (FRX).....	96
2.2.2.	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	96
2.2.3.	Análise termogravimétrica (TG)	96
2.3.	Degradação do 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT).....	97
2.3.1.	Sistema H ₂ O ₂ //catalisador.....	97
2.3.2.	Sistema H ₂ O ₂ //HCOOH//catalisador	97
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	98
3.1.	Caracterização dos materiais.....	98
3.1.1.	Fluorescência de Raios X (FRX).....	98
3.1.2.	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	100
3.1.3.	Análise termogravimétrica (TG)	102
3.2.	Degradação do 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT).....	103
3.2.1.	Sistema H ₂ O ₂ //catalisador.....	103
3.2.2.	Sistema H ₂ O ₂ //HCOOH//catalisador	105
4.	CONCLUSÃO – Capítulo 2	108
	CONCLUSÃO GERAL	109
	REFERÊNCIAS.....	111

APRESENTAÇÃO DO TRABALHO DESENVOLVIDO NA PRESENTE TESE

Na presente tese, abordamos o desenvolvimento e a aplicação de catalisadores contendo nióbio, dividindo o estudo em duas partes principais. A seguir, apresentamos um resumo das duas partes abordadas, enfatizando os objetivos, metodologias e resultados obtidos.

Parte 1: Síntese de Catalisadores de Nióbio na Forma de Polioxoniobatos. Nesta primeira parte, focamos na síntese e caracterização de catalisadores de nióbio na forma de polioxoniobatos. O principal objetivo foi explorar sua eficácia na conversão de ácido fórmico, visando especialmente a produção de hidrogênio (H_2), uma fonte de energia limpa e renovável.

Parte 2: A segunda parte da tese explora o uso de resíduos ricos em nióbio, provenientes da indústria de fertilizantes, como catalisadores para reações de oxidação avançada de moléculas orgânicas. O ácido fórmico é empregado como agente promotor destas reações, visando a valorização de resíduos industriais. Além disso, a literatura reporta que a presença do ácido fórmico, em processos oxidativos empregando peróxido de hidrogênio como agente oxidante, facilita energeticamente a formação de radicais hidroxilas. O foco principal desta etapa foi utilizar resíduos industriais ricos em nióbio para promover reações de oxidação avançada de compostos orgânicos, contribuindo para a sustentabilidade e economia circular.

O trabalho desenvolvido nesta tese demonstra o potencial dos catalisadores de nióbio, tanto na forma de polioxoniobatos sintetizados quanto utilizando resíduos industriais, para aplicações em processos químicos sustentáveis. As inovações aqui apresentadas contribuem para o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes e ambientalmente amigáveis, fortalecendo o compromisso com a sustentabilidade e a economia circular. Como publicações mais diretas, além de participações em projetos paralelos, temos o artigo submetido para o conceituado Journal of Catalysis (JCAT-24-1121 e outro já publicado (OLIVEIRA, HENRIQUE S.; OLIVEIRA, LUIZ CARLOS A.; CHAGAS, POLIANE; **SANGIORGE, DANIEL L.**; FIGUEIREDO, MARCIO P.; SIQUEIRA, KISLA P. F.; HENSEN, EMIEL J. M. A bifunctional catalyst based on **Nb**

and V oxides over alumina: oxidative cleavage of crude glycerol to green **formic acid**. NEW JOURNAL OF CHEMISTRY, v.44, p.8538 - 8544, 2020.). O primeiro paper (submetido) trata da geração de H_2 a partir da decomposição de ácido fórmico. Além disso, uma patente foi depositada, inclusive com pedido de depósito internacional (US 2024/0043366). Na patente, ácido fórmico foi produzido de forma sustentável via clivagem oxidativa da glicerina residual da produção do biodiesel.

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

A busca por processos químicos sustentáveis nunca foi tão importante quanto na atualidade, visto que enfrentamos uma diminuição de recursos energéticos não renováveis como petróleo cuja utilização é acompanhada de constantes impactos ambientais (BRANDON N.P., KURBAN Z., 2017). Desta forma, torna-se cada vez mais valiosa a exploração de novas estratégias para desenvolver métodos catalíticos que funcionem em condições ambientais, e que tenham como objetivo principal transformar diretamente os recursos naturais em produtos químicos úteis (LIU X. *et al.* 2015).

A crise energética global, assim como boa parte dos danos ambientais podem ser atenuados com o uso de fontes energéticas alternativas e limpas, que visam transformar uma sociedade com alto consumo de energia em uma que tenha baixa produção de dióxido de carbono (VEZIROGLU, T. N. 2007). Entre os exemplos de energia limpa mais explorados é possível citar a energia solar, eólica, hidrogênio, oceano, energia geotérmica e outros candidatos potenciais. Apesar de não serem tecnicamente viáveis em todos os locais, as duas primeiras fontes energéticas já são comumente utilizadas e comercializadas para produção de energia elétrica.

Há mais de trinta anos, o hidrogênio foi identificado como "um elemento crítico e indispensável de um sistema de energia sustentável e descarbonizado" para fornecer energia segura, econômica e não poluente (US DEPARTMENT OF ENERGY, 1995). Atualmente, alguns líderes em energia encaram o hidrogênio como um combustível alternativo indispensável para descarbonizar a produção de energia elétrica, entretanto o H₂ ainda é uma fonte energética que "promete muito e produz pouco". O hidrogênio ultra puro e as células de combustível, são duas linhas de pesquisa complementares que frequentemente recebem grandes investimentos na tentativa de uma transição de uma infraestrutura econômica baseada no petróleo para uma baseada no hidrogênio (LEE, D. H., HUNG, C. P, 2012). Muito se discute sobre a

produção de energia elétrica limpa, mas outros setores não devem ser deixados de lado. O transporte, seja ele comercial ou particular, também tem uma grande parcela de contribuição nos impactos ambientais. Quase metade da demanda de energia para o transporte global é proveniente dos veículos leves e o número de automóveis em todo o mundo deverá aumentar de 1 para 2,5 bilhões até 2050 (ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, 2017). Neste aspecto, o hidrogênio combinado às células combustíveis se destaca ainda mais, já que, apresentam desempenho, operação e experiência do consumidor semelhantes às tecnologias de combustíveis fósseis.

Particularmente, o desenvolvimento de um sistema seguro e eficiente para armazenamento de hidrogênio representa um grande desafio. A forma convencional de armazenar H_2 em cilindros de gás comprimido de alta pressão ou tanques de líquido criogênico é simples, mas resulta em perdas excessivas de energia (compressão de H_2 , liquefação e ebulição) e baixa capacidade energética por volume de combustível.

Um grande desafio para a transição de matérias-primas à base de petróleo para recursos biorrenováveis é a desoxigenação eficaz de biomoléculas. Para este fim, as reações envolvendo ácidos carboxílicos biogênicos, em particular, o ácido fórmico ($HCOOH$, AF), foram identificadas como reações importantes para a conversão de matérias-primas de biomassa em hidrogênio, produtos químicos e alcanos de grau de combustível. (LIU X. *et al.* 2015)

O AF é um subproduto gerado pela indústria de papel e outros processos envolvendo a biomassa (LARSSON R., JAMRÓZ M.H., BOROWIAK M.A., 1998). Pode ser usado como um intermediário importante na síntese química e como conservante antibacteriano na alimentação animal. Devido a esta última propriedade, pode ser aplicado principalmente na indústria de ração, silagem de grama, curtimento de couro e anticongelante. Outras aplicações incluem utilização em tinta e acabamento têxtil, aditivos alimentares, borracha natural, fluidos de perfuração e vários processos químicos (HIETALA J. *et al.*, 2016).

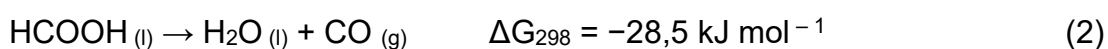
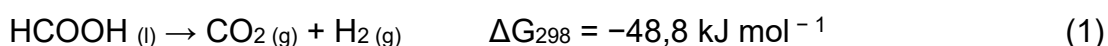
O ácido fórmico é um composto químico de grande versatilidade e importância na indústria química, devido às suas diversas aplicações, que incluem desde agente conservante de alimentos até intermediário em sínteses químicas e fonte de energia em células de combustível. A conversão do ácido fórmico em outros produtos químicos de valor agregado é um campo de intensivo estudo, especialmente considerando a demanda crescente por processos mais sustentáveis e eficientes. Entre os produtos de interesse industrial que podem ser obtidos a partir do ácido fórmico, destacam-se o hidrogênio, formaldeído, e diversos álcoois.

O desenvolvimento de catalisadores eficazes é crucial para a viabilização dessas conversões químicas. Nessa perspectiva, os catalisadores de nióbio têm emergido como opções promissoras devido às suas propriedades únicas, como alta acidez, resistência a envenenamento catalítico e estabilidade térmica. No entanto, a modificação dos catalisadores de nióbio para melhorar seu desempenho na conversão do ácido fórmico permanece um desafio técnico que está na vanguarda da pesquisa atual.

Uma abordagem inovadora para a modificação desses catalisadores é o tratamento hidrotermal, um método que permite a introdução de alterações estruturais e superficiais controladas. Este processo não apenas melhora a atividade catalítica, mas também pode influenciar positivamente a seletividade e a durabilidade do catalisador. A investigação dos efeitos das condições hidrotermais na performance dos catalisadores de nióbio é, portanto, um passo essencial para otimizar a conversão do ácido fórmico em produtos de alto valor.

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo investigar a viabilidade e eficiência de catalisadores de nióbio modificados hidrotermicamente na conversão do ácido fórmico em diversos produtos de interesse industrial. Serão avaliados os efeitos das variáveis de processo, como temperatura e tempo de tratamento, sobre as propriedades dos catalisadores e sua performance em reações específicas. Este estudo pretende contribuir significativamente para a compreensão dos mecanismos envolvidos e para o desenvolvimento de novas tecnologias catalíticas sustentáveis.

Recentemente o ácido fórmico emergiu como um dos candidatos mais interessantes para o armazenamento de H₂, devido às suas propriedades intrínsecas: não tóxico, líquido à temperatura ambiente, adequado para transporte, manuseio e armazenamento seguro (GERBEC, M., JORVAN V., PETROVIC J., 2008; MISHRA V.S. *et al.* 1995). De uma forma geral, a decomposição do ácido fórmico pode ocorrer por dois principais caminhos, sendo o caminho da equação (2) indesejável.



Realizar a reação em altas temperaturas (> 423 K) pode levar a uma menor seletividade na produção de hidrogênio devido à reação reversa (H₂ + CO₂ → CO + H₂O). Além do mais, a desidrogenação seletiva do AF é crucial para a produção de H₂ ultra puro, uma vez que a contaminação por monóxido de carbono (CO) produzido pela via de desidratação reduz significativamente a atividade da grande maioria dos catalisadores de células a combustível conhecidos (CARRALES-ALVARADO, D. H. *et al.*, 2021).

Impulsionadas pela adequação do AF na produção de H₂, inúmeras investigações foram conduzidas para encontrar catalisadores, homogêneos e heterogêneos, capazes de aumentar sua decomposição em condições amenas (BOROWIAK M.A., *et al* 2000).

No entanto, apesar de catalisadores homogêneos geralmente apresentarem melhor desempenho na desidrogenação, suas desvantagens relacionadas à desativação, difícil separação, reciclagem e uso de solvente orgânico os tornam uma opção menos viável industrialmente, se comparados aos sistemas heterogêneos (BULUSHEV D.A., BELOSHAPKIN S., ROSS J.R.H., 2010).

Os sistemas de desidrogenação baseados em catalisadores heterogêneos, por sua vez, tem como principal vantagem a possibilidade de serem usados como um conversor de ácido fórmico que alimenta diretamente uma célula combustível. Desta forma, os meios de transportes poderiam ser abastecidos com AF no lugar do H₂, o

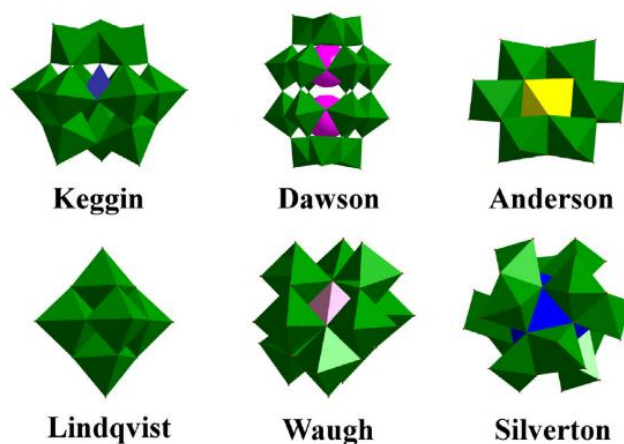
que é desejável devido às propriedades muito mais estáveis do ácido fórmico já citadas anteriormente.

A dificuldade na implementação destes sistemas está no desenvolvimento destes catalisadores que devem possuir uma série de características específicas para que possam ser utilizados. Os principais fatores a serem observados são: (1) a seletividade para a produção de H_2 , (2) a atividade do catalisador, caracterizada pela frequência de ciclos de reação do catalisador (TOF) a uma temperatura de reação específica, (3) a durabilidade do catalisador ou vida útil, normalmente determinada como o número de ciclos do catalisador (TONs), e (4) os custos do catalisador. As considerações econômicas são de grande importância para conseguir a aceitação de uma nova tecnologia pelo consumidor final (EPPINGER, J. e HUANG, K. W, 2017).

Dentre os catalisadores que ganharam destaque recentemente, os polioxometalatos (POMs) têm atraído interesses consideráveis por suas perspectivas de aplicação em muitos campos seja dentro da catálise, ciência dos materiais, biologia e medicina devido às suas novas propriedades químicas, estruturais e eletrônicas. Estes catalisadores demonstram sofrer redução fotoquímica com água agindo como um doador de elétrons. Esta propriedade tem se mostrado muito útil na aplicação de POMs como fotocatalisadores (WANG R., JIA D., CAO Y., 2012).

Os POMs são agrupamentos discretos de óxidos metálicos de tamanho nanométrico, que são formados através da condensação de poliedros do óxido metálico (MO_x , sendo $M = W^{VI}$, Mo^{VI} , V^V , Nb^V , Ta^V , etc., e x variando de 4 a 7) e são muito únicos em termos de estrutura e propriedades. Grande parte dos POMs puros são solúveis e podem ser usados como catalisadores, homogêneos e heterogêneos. Algumas das estruturas de polioxometalatos mais clássicas podem ser vistos em uma representação poliédrica na Figura 1. (OMWOMA, S. *et al*, 2015).

Figura 1-Representação das principais estruturas já elucidadas de polioxometalatos.



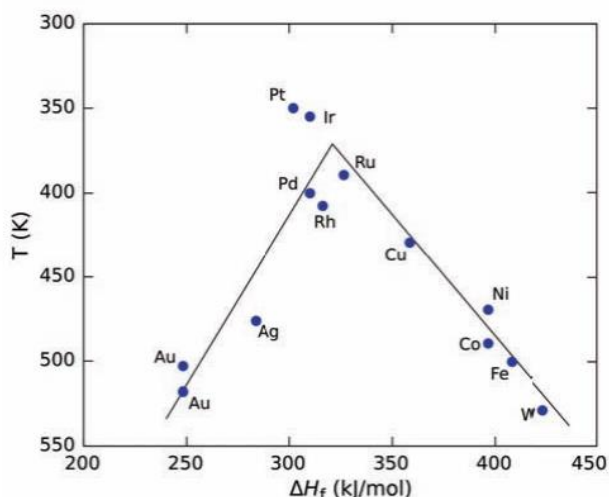
Na catálise homogênea com POMs, a pesquisa geralmente se concentra no design molecular de novos catalisadores para selecionar suas propriedades inerentes, introduzindo componentes específicos nos poliânions ou alterando os seus padrões de arranjo.

O método de pesquisa de catalisadores heterogêneos por sua vez é bem diferente dos homogêneos. Na catálise heterogênea, a ênfase é dada à solidificação dos catalisadores POMs, para alcançar boa recuperação e reciclabilidade, além de alta atividade. Vários métodos foram usados para solidificar POMs solúveis ativos, incluindo a introdução de grandes cátions inorgânicos, cátions dendríticos orgânicos, encapsulamento por MOFs (estruturas metalorgânicas), combinação com materiais de suporte, polímeros, etc. (OMWOMA, S. *et al*, 2015)

Catalisadores usando metais nobres como Pt, Pd e Au já são conhecidos por sua capacidade de desidrogenação. Porém, devido ao alto custo e baixa disponibilidade destes metais, torna-se cada vez mais necessária a descoberta de catalisadores utilizando metais não-nobres que possam desempenhar um bom papel nesta reação. Estudos recentes mostram a capacidade que alguns metais como Co, Cu, Fe e Ni em interagir fortemente com o ácido fórmico, como demonstra o “volcano plot” ou gráfico vulcão (Figura 2), proposta por Sabatier. Além desta interação, alguns trabalhos já vêm sendo desenvolvidos e mostram a capacidade que estes metais tem para a desidrogenação do ácido fórmico. Desta forma, utilizaremos Co, Cu, Fe ou Ni em

conjunto com um polioxoniobato como catalizador neste presente trabalho (JELETIC, M. S. *et al.*, 2013; MARCINKOWSKI, M. D., 2015; SCOTTI, N. *et al.*, 2014).

Figura 2. Um exemplo de gráfico de vulcão, mostrando a taxa de decomposição do ácido fórmico em superfícies de metal de transição. O eixo y é a temperatura necessária para ter uma certa taxa de decomposição. O eixo x é a entalpia de formação do sal formato.



As reações do tipo Fenton, descobertas inicialmente por H.J.H. Fenton em 1894, são processos amplamente aplicados na degradação de poluentes orgânicos recalcitrantes em sistemas aquosos. Essas reações baseiam-se na geração de radicais hidroxila altamente reativos através da decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na presença de íons ferro (Fe^{2+}), conferindo ao sistema uma capacidade oxidativa poderosa e versátil. No entanto, a eficiência e a seletividade da reação Fenton podem ser significativamente influenciadas pelas condições reacionais, incluindo pH, temperatura e a presença de compostos auxiliares.

O ácido fórmico ($HCOOH$) emerge como um composto auxiliar promissor para otimizar as reações do tipo Fenton, oferecendo vantagens que podem potencializar a eficiência do processo. Este ácido carboxílico simples apresenta características que não apenas facilitam a geração de radicais livres, mas também ajudam na regeneração do íon ferro, essencial para a continuidade cíclica das reações oxidativas. Além disso, o ácido fórmico pode atuar como um moderador do pH, mantendo o ambiente reacional dentro da faixa ideal para a atividade catalítica do ferro, geralmente entre pH 2 e 4.

Adicionalmente, o ácido fórmico é conhecidamente mais seguro e manuseável em comparação com outros compostos auxiliares que podem ser tóxicos ou instáveis sob condições reacionais rigorosas. Esses fatores tornam o ácido fórmico uma escolha estratégica não apenas para sistemas de tratamento de efluentes industriais, mas também para aplicações em remediação ambiental onde a eficiência e a segurança operacional são primordiais.

No contexto da sustentabilidade e da química verde, a adoção de ácido fórmico como agente auxiliar nas reações Fenton também se alinha com os princípios de reduções de resíduos e uso de reagentes menos perigosos, promovendo métodos de tratamento de poluentes mais responsáveis e ecoeficientes. Assim, ao explorar as sinergias entre o ácido fórmico e o sistema Fenton clássico, novas fronteiras na purificação de água e na remediação de solo podem ser alcançadas, impulsionando avanços significativos na tecnologia de tratamento de resíduos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

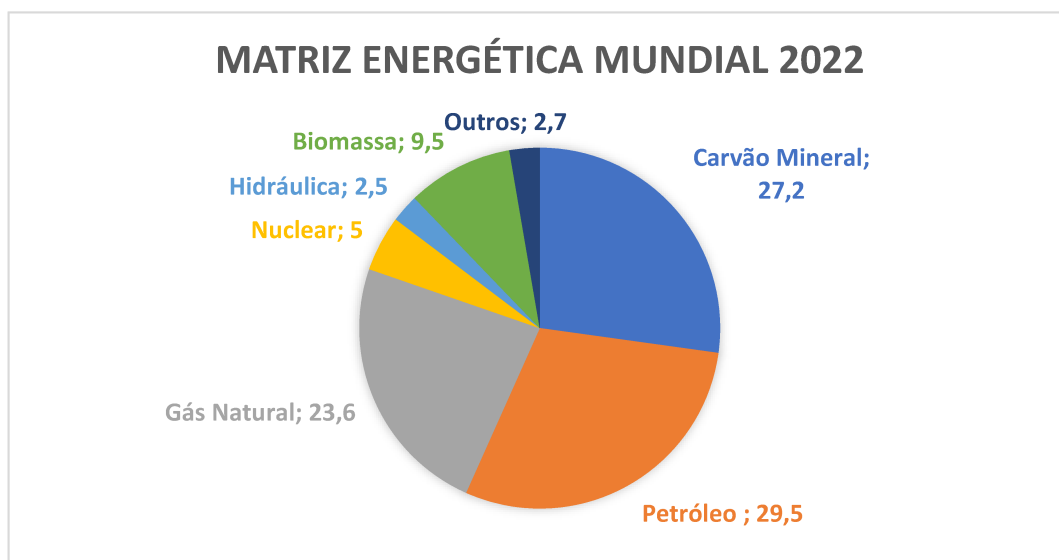
2.1. Matriz energética mundial

Observa-se, que há 25 anos, o consumo mundial de energia era superior a 7 milhões de toneladas equivalentes de petróleo e as fontes principais eram o petróleo, o carvão mineral e o gás natural. Entretanto, com o passar dos anos este cenário foi se alterando e hoje as fontes de energia renováveis vêm ocupando um espaço cada vez mais significativo. Por energias renováveis entendem-se todos os tipos de energia que possam ser consideradas inesgotáveis e incluem aquelas que vêm da natureza, como a eólica, a solar, a hidráulica, a geotérmica, e a maremotriz (relacionada à movimentação da água dos oceanos e a provocada pelas marés), bem como as derivadas de biomassa.

A biomassa pode ser definida como um composto orgânico que possui uma energia química intrínseca. Sua composição é variada, e além de carbono e hidrogênio pode conter oxigênio, nitrogênio e, em menor proporção, enxofre. Dentre os exemplos de biomassa, têm-se as espécies lenhosas e herbáceas, os resíduos da madeira, bagaço, resíduos agrícolas e industriais, resíduos de papel, resíduos urbanos, serragem, resíduos do processamento de alimentos, resíduos animais, plantas aquáticas e algas (YAMAN, 2004).

Dados de 2010 mostram que as energias renováveis correspondem a 16,7 % da energia global total consumida, sendo que aproximadamente 50 % desse valor se deve à biomassa tradicional, isto é, à lenha. A Figura 3 ilustra as principais fontes de energia utilizadas, incluindo tanto energias renováveis como não-renováveis.

Figura 3 - Consumo global e as principais fontes de energia (Adaptado de IEA, 2023).



Em se tratando da biomassa, seu uso se faz ainda mais atrativo pelo fato da possível utilização de resíduos agroindustriais como fonte de energia ou como matéria-prima para a obtenção de compostos de interesse. Por exemplo, a biomassa residual das empresas sucroalcooleiras no Brasil e bagaço de cana de açúcar totalizam uma produção aproximada de 108 milhões de toneladas anuais (SARTORI e FLORENTINO, 2002).

As vantagens associadas à utilização das energias renováveis estão relacionadas principalmente à redução dos gases que contribuem para o efeito estufa, como o CO₂ ou que causam a chuva ácida, como os compostos sulfurados que são produzidos em larga escala na queima de combustíveis fósseis. Quando se utiliza a biomassa ou produtos dela derivados, o dióxido de carbono que é produzido em processos de combustão é reincorporado pelos vegetais durante o processo de fotossíntese, fazendo com que não haja um aumento da sua concentração na atmosfera.

Embora o dióxido de carbono não seja o único gás causador do efeito estufa emitido na atmosfera, possui uma contribuição significativa e que corresponde a 77 % da emissão de gases poluentes totais. Metano, óxidos de nitrogênio e compostos fluorados, embora gerados e lançados na atmosfera em proporção bastante reduzida, também contribuem para as mudanças climáticas e outros efeitos negativos.

Ao longo dos últimos 250 anos, a concentração atmosférica de CO de 280 ppm (partes por milhão). Em maio de 2013, a concentração de CO atmosfera da Terra ultrapassou 400 ppm pela primeira vez, cientistas consideram bastante perigoso em termos de seu impacto no clima do planeta (UNIVERSITY OF HAWAII AT MANOA, 2013).

Estudos recentes mostram que há uma relação de causa e efeito entre a emissão de CO₂ e o aumento das mortes causa locais em que a poluição atmosférica já é grave, como a Califórnia, nos EUA. Mark Jacobson, pesquisador da Universidade de Stanford utilizou um modelo computacional que simula os diversos efeitos que CO₂ causa, tendo concluído que: (1) Em temperaturas mais elevadas, que se deve à presença do dióxido de carbono, houve um aumento da taxa da produção de ozônio; (2) O aumento da quantidade de vapor d'água, devido às temperaturas mais elevadas, aumentou a produção de ozônio.

Além disso, o vapor d'água gerado reagiu com moléculas de gases poluentes formando ácido nítrico, sulfúrico e clorídrico, que são ainda mais prejudiciais, pois a toxicidade associada a estes compostos é superior às moléculas gasosas de compostos nitrogenados, sulfurados e clorados. Sendo assim, a presença de dióxido de carbono na atmosfera leva a uma maior abundância de produtos químicos nocivos à saúde humana e, desta forma, provoca um aumento no número de óbitos anuais (BERGERON, 2008).

Além do efeito de aumento de ácidos na atmosfera, o aquecimento global causado pela emissão desenfreada do CO₂ pode levar a temperaturas cada vez maiores em todo o planeta, fazendo com que os custos relativos aos alimentos cresçam e a sua oferta seja bastante prejudicada. O nível do mar tende a aumentar devido ao derretimento das geleiras, fazendo com que as cidades costeiras tenham que se reestruturar a fim de evitar inundações causadas pelo avanço dos oceanos. O ciclo da água sofrerá graves consequências, tornando os lugares áridos ainda mais secos e os que têm muita chuva, propensos a enchentes.

Se o nível de CO₂ na atmosfera continuar aumentando, alcançando valores superiores ao dobro do nível pré-industrial, além do aumento de outros gases do efeito estufa,

como inevitavelmente acontecerá se não forem tomadas as medidas cabíveis, em breve, a existência humana estará fortemente ameaçada. Cálculos recentes revelam que a temperatura global aumentará 5 °C ou mais até o final do século, provocando uma reorganização radical e empobrecimento de muitos dos ecossistemas que sustentam a civilização humana (SPENCER WEART & AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, 2013).

Devido às graves consequências relacionadas à utilização de combustíveis fósseis, faz-se necessário implementar alternativas que visem à redução parcial ou, na melhor das hipóteses, total das emissões de CO₂. Para isso, uma das possibilidades é a da substituição das fontes de energia não renováveis (carvão, gás natural e petróleo) pelas renováveis, que incluem as energias eólica, solar, geotérmica e a biomassa.

Além disso, outra vantagem associada às energias renováveis é a maior acessibilidade, já que os combustíveis fósseis estão concentrados em regiões geopolíticas instáveis e com constantes conflitos políticos e econômicos.

2.2. Produção de Hidrogênio a partir de Combustíveis Fósseis

Os combustíveis fósseis são fontes não renováveis de energia, oriundas do petróleo. Seu uso intensivo tem acarretado enorme preocupação ambiental devido a emissão de grandes quantidades de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera (SILVA et al., 2003).

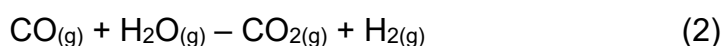
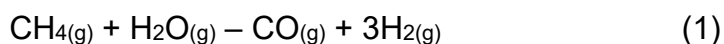
Algumas formas de produção de hidrogênio a partir destes combustíveis são a reforma a vapor, a oxidação parcial de hidrocarbonetos e gaseificação do carvão.

2.2.1. Reforma a Vapor do Gás Natural

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos gasosos, cujo o principal componente é o metano. Sua composição também apresenta pequenas quantidades de componentes diluentes, como o nitrogênio e contaminantes como gás sulfídrico e dióxido de carbono (DE ABREU, 2007; DE VASCONCELOS, 2006, MALUF, 2003). É formado a partir da decomposição de materiais orgânicos que são acumulados em

rochas durante milhares de anos. A Bolívia se tornou o maior fornecedor de gás natural do país, devido a taxa de crescimento de utilização deste gás. O transporte é feito através do gasoduto Brasil-Bolívia (PRATES, 2006).

O processo consiste na reação química de hidrocarbonetos com o vapor d'água, como mostradas a seguir (DICKS, 1996):



A equação 1 é endotérmica e é favorecida em temperaturas altas (700 a 800°C). A equação 2 é o deslocamento gás-água (shift), é exotérmica, e não necessita de temperaturas tão altas. O CO₂ produzido é removido através de processos de absorção química e constitui um sub-produto do processo (DE ABREU, 2007; DE VASCONCELLOS 2006).

O catalisador de níquel suportado em alumina é o mais utilizado nas reações de reforma a vapor do metano. Metais nobres também são empregados, entretanto possuem valor mais elevado. Um dos principais problemas deste processo é a formação de coque sobre a superfície do catalisador, levando-o a desativação (DE ABREU, 2007; MALUF, 2003).

2.2.2. Gaseificação do Carvão Mineral

O carvão é uma rocha sedimentar constituída principalmente de carbono, hidrogênio, oxigênio e pequenas quantidades de enxofre e nitrogênio (DOMENICO, 2013). No Brasil, o carvão mineral utilizado tem duas origens: o carvão a vapor (energético), encontrado em solos brasileiros, e o metalúrgico que é importado, para produzir o coque. O carvão brasileiro pode chegar a ter 7% de óxidos de enxofre sendo considerado de baixa qualidade (GOLDEMBERG, 2007).

O processo da gaseificação consiste na conversão de qualquer combustível sólido em um gás energético, através da oxidação parcial. O gás final é constituído basicamente de hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, nitrogênio, enxofre

e vapor d'água. A composição e a porcentagem de cada substância dependerão de certas condições como temperatura, pressão, tempo de residência, características dos agentes oxidantes e do tipo de reator (PELLEGRINO, 2006).

A desvantagem do uso do carvão é a emissão de monóxido carbono, dióxido de carbono e enxofre para a atmosfera, contribuindo para o aquecimento global e a chuva ácida (VICHI, 2009).

2.2.3. Produção de Hidrogênio a partir da Biomassa

A biomassa é considerada um recurso natural renovável utilizada na produção de energia a partir de processos como a combustão de material orgânico. Existem várias rotas tecnológicas para a conversão energética da biomassa como, por exemplo, a biológica, reformas e gaseificação.

2.2.4. Produção Biológica do Hidrogênio

As rotas de produção biológica de hidrogênio necessitam de menos energia que as convencionais e são aliadas do ambiente em termos de redução global de CO₂. Essas tecnologias renováveis têm potencial para obter um custo competitivo no mercado, pois utilizam biomassa de baixo custo como matéria-prima, como resíduos orgânicos urbanos, agrícolas e industriais e águas residuais (GHIMIRE, 2015).

A produção biológica do hidrogênio pode ser obtida por várias rotas, dentre elas: biofotólise direta da água, biofotólise indireta da água por cianobactérias, fotofermentação de compostos orgânicos e fermentação anaeróbia de compostos orgânicos (DE SÁ, 2014).

A biofotólise direta da água é realizada em condições anaeróbias, geralmente por algas verdes. Este processo está associado a ação da energia luminosa sobre um sistema biológico, resultando na decomposição da água e produção de hidrogênio (AZWAR, 2014; ONCEL, 2015). A biofotólise indireta, faz o uso de micro-algas e cianobactérias que conseguem utilizar a energia armazenada nos carboidratos para gerar hidrogênio a partir da água. (AZWAR, 2014; DE SÁ, 2014).

Na foto-fermentação, emprega-se bactérias púrpuras, não sulfurosas, que utilizam a energia luminosa para transformar ácidos orgânicos em H_2 e CO_2 (ARIMI, 2015; GHIMIRE, 2015). O processo de fermentação anaerobia envolve diferentes tipos de microorganismos que convertem compostos orgânicos complexos em produtos mais simples como: ácidos orgânicos voláteis, H_2 , CO_2 e CH_4 (BATISTA, 2015; DE SÁ, 2014; GHIMIRE, 2015; SAMBUSITI, 2015; WANG, 2009). Na tabela 3, são apresentados os diferentes tipos de produção biológica, juntamente com as vantagens e desvantagens.

2.3. Produção de Hidrogênio a partir da Água

A separação da molécula de água para a produção de hidrogênio é muito estudada. Esta quebra pode ser separada em três categorias: processos termoquímicos (termólise), fotoeletrolise e eletrólise.

2.3.1. Termólise

Esta forma de produção de hidrogênio utiliza o calor para quebra da molécula de água produzindo hidrogênio e oxigênio. O processo acontece em pressões elevadas e temperatura em torno de $2500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (MIYAOKA, 2014; STEINFELD, 2002). Atualmente vem sendo estudado formas alternativas de calor como a energia nuclear e solar (CAPLE, 2015).

Materiais estáveis a esta temperatura e altas não estão facilmente acessíveis ou disponíveis. Desta maneira, existem vários estudos que utilizam ciclos termoquímicos alternativos, com adição de reagentes químicos para a diminuição desta temperatura. Os exemplos mais proeminentes são ciclos da família do enxofre: o enxofre híbrido, e o processo enxofre-iodo, ciclos de aplicação de óxidos de metal-metal, entre outros.

Uma das desvantagens é que como a diminuição da temperatura implica no aumento de etapas, isso leva a uma diminuição do rendimento teórico do processo devido à irreversibilidade de cada etapa e à transferência de matéria entre eles. Outra desvantagem é que para este processo se tornar sustentável e renovável, todos os

compostos químicos terão de ser totalmente regenerados/recicladados durante o ciclo (DA SILVA, 2005; PERKINS, 2004).

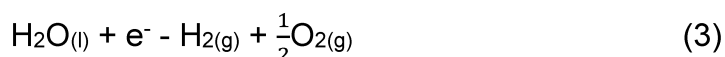
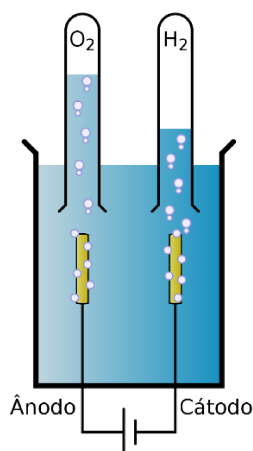
2.3.2. Foto-eletrólise

Este processo utiliza a energia solar para decompor a água em oxigênio e hidrogênio. A energia de ligação O-H é de 460 kJ /mol, desta maneira, apenas fótons de comprimento no ultravioleta (UV) é capaz de dividir a molécula de água. Além disso, a água tem um bom coeficiente de absorção (maior do que 0,1 cm⁻¹) apenas na região do infravermelho. Assim, fotólise da água tem de ser auxiliada por catalisadores capazes de absorver a radiação solar visível e realizar o processo de oxi-redução. Os semicondutores são ótimos catalisadores devido à sua estabilidade química, estabilidade térmica e alta fotoatividade. O catalisador pode estar em solução ou depositada sobre os elétrodos. Esta técnica, apesar de muitos benefícios, apresenta alguns limites técnicos científicos a serem superado como: baixa eficiência, complexidade de implementação do sistema fotocatalítico e de sistemas de recuperação de hidrogênio, tempo de vida curto e custo. Muitos fotocatalisadores têm sido estudados nos últimos anos, principalmente óxidos e sulfetos, como o dióxido de titânio (ROSSI, 2012).

2.3.3. Eletrólise da água

A eletrólise da água consiste na utilização de uma corrente de elétrica para a quebra da molécula de água. Atualmente, somente 4% da produção mundial de hidrogênio é feita pela eletrólise. Como a molécula de H₂O tem uma estrutura muito estável em temperatura ambiente, a energia necessária para decompô-la é relativamente elevada, tornando o processo caro (HUANG, 2008; LOGAN, 2011; MEDEIROS, 2010; ZHENG, 2009;).

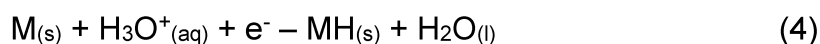
Figura 4 – Representação da eletrólise da água para produção de hidrogênio.



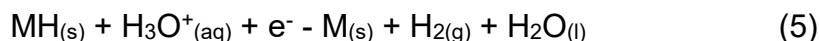
A carga elétrica quebra a ligação química entre os átomos de oxigênio e hidrogênio, criando cargas carregadas, os íons, que formam dois polos, o cátodo e o ânodo. O hidrogênio concentra-se no cátodo e o ânodo atrai o oxigênio. A uma temperatura de 25 °C, é necessário 1,23v para separar a molécula de água em condições laboratoriais. Eletrocatalisadores comerciais de baixa temperatura, possuem uma eficiência de 53-76%.

Especificamente a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) via eletrólise, pode ocorrer em meio ácido ou alcalino, este último possui as tecnologias mais desenvolvidas e de mais baixo custo. Existem também, eletrolisadores de membrana de troca, células de óxido sólido, entre outros (MARINI, 2012).

A reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) pode ser dividida em três etapas: Volmer, Heyrovsky e Tafel. A primeira etapa, de Volmer, consiste no processo de adsorção do hidrogênio no substrato metálico, devido a descarga do próton hidratado em meio ácido, equação 9. Salienta-se que a descarga proporciona um grau de recobrimento de átomos de hidrogênios adsorvidos quimicamente nos sítios livres do metal (M).



As etapas de Heyrovsky e de Tafel são etapas de dessorção. Na etapa de Heyrovsky, a dessorção é eletroquímica, pois o próton hidratado em meio ácido é descarregado sobre os hidrogênios adsorvidos formando moléculas de hidrogênio, equação 10.



Na etapa de Tafel a dessorção ocorre independentemente do meio (ácido ou alcalino), os átomos de hidrogênio adsorvidos combinam-se formando o gás hidrogênio, equação 11.



Em escala industrial, o hidrogênio e o oxigênio gerados a partir da eletrólise são arrefecidos, purificados, comprimidos e armazenados. Em muitas instalações, o oxigênio é somente ventilado para a atmosfera. Existem indústrias que operam a altas pressões, evitando a fase de compressão de hidrogênio e os custos econômicos de energia associados.

Atualmente, várias abordagens diferentes estão sendo propostas para a produção de energia através da eletrólise a partir de energias renováveis como a solar, eólica e hidráulica. Essas diversidades de recursos, estão fazendo com que o hidrogênio se torne um vetor energético promissor para o futuro.

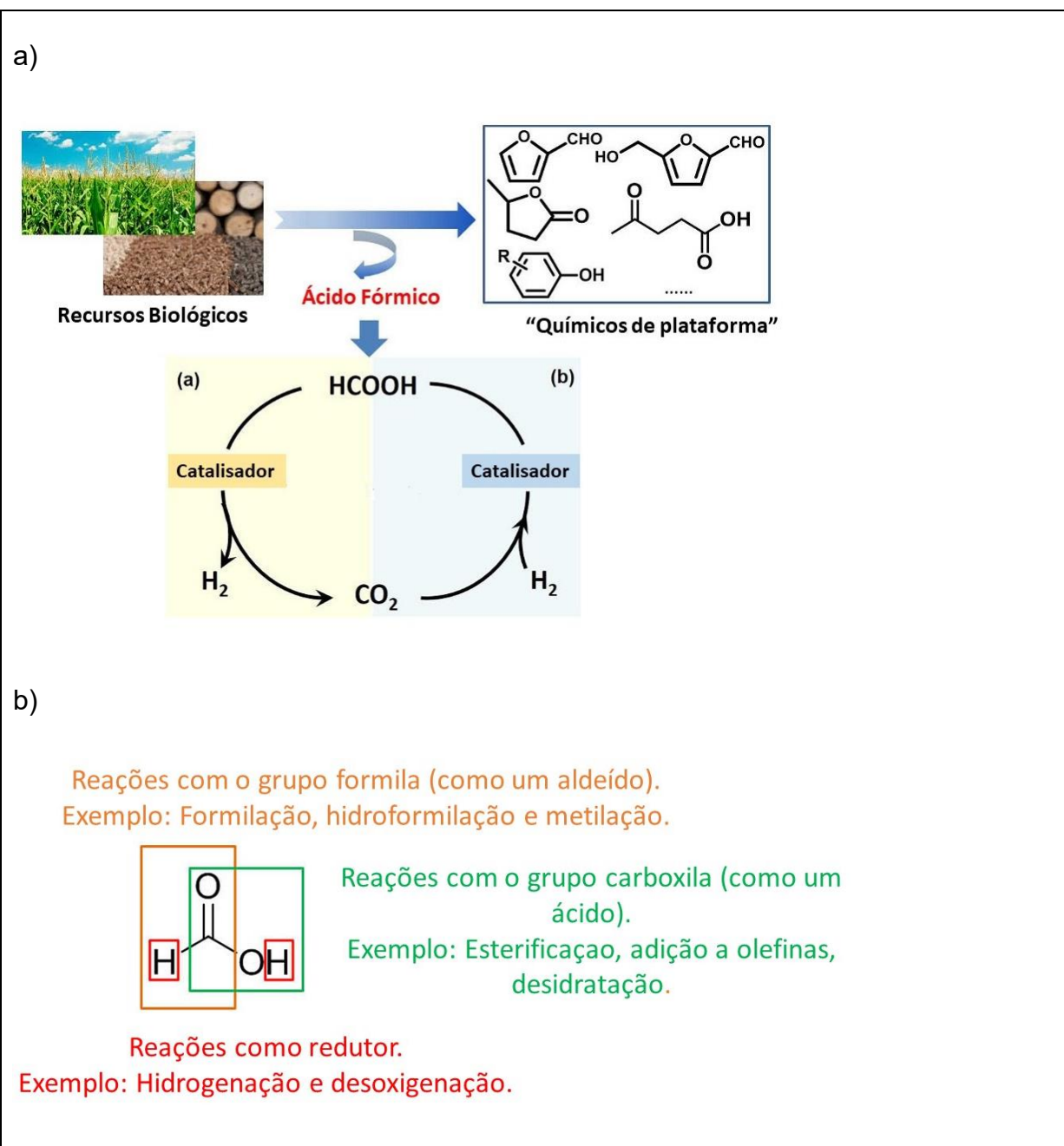
Cada tecnologia de produção de hidrogênio apresenta suas próprias vantagens e desvantagens, deste modo, existem vários fatores que influenciam na escolha destas tecnologias como: disponibilidade local de matéria-prima, maturidade da tecnologia, aplicações de mercado e demanda, questões políticas e custo.

Para a eletrólise da água se tornar mais eficiente, a energia do processo deve ser minimizada e o custo do equipamento precisa ser reduzido (NIKOLIC et al., 2010). A fim de atender a demanda deste problema, estão sendo estudadas inúmeras variáveis (eletrodo, eletrólito e catalisadores) que influenciam consideravelmente na quantidade de energia empregada, e conseqüentemente no custo de produção. Assim, torna-se necessário o estudo para otimização destas variáveis.

2.4. Ácido Fórmico

A hidrólise do Hidroximetilfurfural (HMF), obtido a partir da glicose, utilizando o ácido sulfúrico diluído sob pressão temperaturas elevadas é a principal rota para obtenção de produtos como o ácido levulínico e o ácido fórmico, Figura 5a (BILLER e ROSS, 2011), embora não seja a única. Há outros catalisadores ácidos que são comercialmente utilizados como, por exemplo, o clorídrico, o fosfórico e o nítrico (DOTE et. al., 1991; BROWN al., 2010; BILLER et. al., 2010; ROSS., et. al., 2010).

Figura 5- a) Representação da produção de ácido fórmico nas biorrefinarias e como ele pode ser utilizado como armazenamento de H_2 e **b)** representação dos principais grupos responsáveis pela reatividade do ácido fórmico. Adaptado de: Xiang Liu et al. / Chinese Journal of Catalysis 36 (2015).



O ácido fórmico (HCOOH), é o ácido carboxílico mais simples, não é tóxico e é um líquido à temperatura ambiente. É adequado para o transporte, possui fácil armazenamento e manuseio, além de oferecer uma alta densidade de energia (JIANG, 2014).

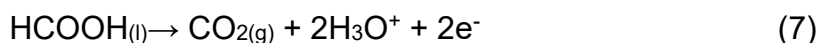
O ácido fórmico é um co-produto da geração do ácido levulínico, sendo que seu rendimento fica em torno de 28 % (m/m). A separação de ambos é realizada por meio de destilação e o ácido fórmico é vendido diretamente como uma commodity química. Atua como descalcificante, como agente acidulante na indústria têxtil, na preparação de ésteres orgânicos e na fabricação de fármacos, corantes, inseticidas e refrigerantes. Possui um mercado promissor, visto que vem sendo bastante utilizado como regenerador de catalisadores metálicos envenenados por enxofre (KAMM et.al., 2006).

Soluções de ácido fórmico podem ser utilizadas para a produção de gás hidrogênio eletroquimicamente empregando eletrodos sólidos. A energia envolvida é relativamente baixa quando comparada a eletrólise da água, ou seja, uma interessante economia pode ser obtida. (GUO et al., 2011; JUNHUA e KUCERNAK, 2002).

Atualmente, sua utilização vem sendo bastante vinculada com o armazenamento e produção de hidrogênio, uma vez que apresenta elevada densidade energética e possui excelente estabilidade à temperatura ambiente (LOGES et.al., 2008; GRASEMANN e LAURENCZY, 2012; ENTHALER et.al., 2010).

Existem duas maneiras de se produzir hidrogênio através do ácido fórmico. Pode-se introduzir o HCOOH concentrado diretamente em uma célula a combustível ou realizar a eletrólise de soluções deste ácido.

Na utilização direta do ácido fórmico, no ânodo ocorre a oxidação deste ácido, produzindo gás carbônico e prótons:



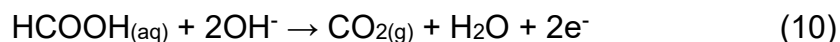
Os prótons atingem o compartimento catódico depois da passagem sobre a membrana e são reduzidos a gás hidrogênio, de acordo com a reação:



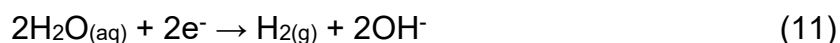
A reação global de toda a decomposição eletroquímica do ácido fórmico em hidrogênio e gás carbônico corresponde a:



Na eletrólise de soluções de ácido fórmico, no ânodo ocorre a reação de oxidação do HCOOH, de acordo com a reação:



No cátodo ocorre a formação do gás hidrogênio:



A reação global corresponde a:



As características do ácido fórmico e sua origem da biomassa habilitam o mesmo a ser utilizado para produção de gás hidrogênio de maneira renovável e com baixo custo energético.

2.5. Catálise heterogênea

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) define como catalisador o material que acelera a velocidade de uma reação e não altera a energia padrão de Gibbs total. O processo de aumento da velocidade da reação é denominado catálise e o material que produz o efeito é o catalisador (ROQUE-MALHERBE, R. M. A, 2019). O catalisador deve ser tanto um reagente quanto um produto da reação, visto que não deve ser alterado definitivamente durante o processo. Portanto, o catalisador é restaurado após cada ciclo catalítico e não afeta a configuração final do equilíbrio.

A catálise heterogênea conduz muitos processos industriais críticos devido a sua excelente capacidade de acelerar as reações, com baixo custo, alta conversão e seletividade de produto. A natureza reciclável de catalisadores heterogêneos permite a fabricação verde e sustentável e evita o problema de poluição secundária. Até o momento, os catalisadores heterogêneos desempenham um papel importante na produção de mais de 80% de todos os produtos químicos do mundo (HU, X., YIP, A. C. K., 2021).

Além da atividade e seletividade, já citadas anteriormente, são características extremamente necessárias em um bom catalisador a reprodutibilidade, estabilidade térmica e mecânica, além da capacidade de fácil regeneração (TANABE, K., HATTORI, H., 2008).

A atividade do catalisador está relacionada à natureza, ao número, à força e ao arranjo espacial das ligações químicas que são momentaneamente criadas entre os reagentes e a superfície. A superfície por sua vez depende da composição, estrutura e morfologia do catalisador sólido (CORMA, A. 1997). Em geral, um catalisador heterogêneo é composto de um componente ativo principal, cuja proporção ultrapassa a de outros componentes, e de componentes secundários, que são incluídos para melhorar a atividade catalisadora, denominados aditivos, promotores ou modificadores (PEREIRA, M. M.; FIGUEIREDO, J. L. FARIA J, 2008). O promotor é uma substância que por si só não possui propriedades catalíticas, entretanto, quando adicionado ao catalisador, melhora suas propriedades, seja pela estabilização da estrutura do catalisador ou pela modificação das propriedades químicas da superfície do material. O termo impureza é reservado para vestígios de outros componentes sobre os quais o investigador ou o fabricante tem pouco controle (CORMA, A. 1997).

Por muito tempo, a atividade foi expressa por um gráfico de conversão x tempo em uma determinada temperatura. Porém, em muito dos casos, estas informações impossibilitavam a reprodução do trabalho, mesmo que fossem fornecidos detalhes suficientes sobre a preparação do catalisador, visto que estes dados não levam em conta quantidade ou número de sítios ativos do catalisador (BOUDART, M., 1995).

Por este motivo, os parâmetros mais adequados para expressar a atividade são turnover number (TON, Equação 13) e turnover frequency (TOF, Equação 14). TON avalia a taxa de reação em relação aos sítios ativos do catalisador, enquanto TOF é definido como o número de vezes em que o ciclo catalítico ocorre, por unidade de tempo.

$$TON = \frac{n_{\text{reagentes consumidos}}}{\text{quantidade de sítio ativos} \times \text{massa de catalisador}} \quad (13)$$

$$TOF = \frac{TON}{t} \quad (14)$$

A seletividade (Equação 15) está diretamente relacionada ao alto rendimento de um determinado produto, ou seja, a capacidade do catalisador em conduzir a conversão dos reagentes em um determinado caminho. Muitas vezes um conjunto de reagentes pode experimentar algumas reações paralelas, gerando diferentes produtos secundários (PEREIRA, M. M.; FIGUEIREDO, J. L. FARIA J, 2008). Consequentemente, uma alta seletividade indica um alto rendimento de um único produto desejado, enquanto bloqueia reações indesejadas, competitivas e consecutivas. Para que esse fenômeno ocorra, a atividade de um catalisador deve estar restrita a uma certa porção de sua superfície, denominada sítios ativos. Para diminuir a ocorrência de reações paralelas, pode ser necessário reduzir a atividade de um sítio ativo específico e para isso, utiliza-se apenas uma pequena quantidade de substâncias chamadas de venenos, que por suas características, irão interagir com alguns desses sítios, tornando-os inativos (ROQUE-MALHERBE, R. M. A, 2019).

$$Seletividade (\%) = \frac{\text{Quantidade do produto desejado}}{\text{Quantidade de produtos totais}} \quad (15)$$

A estabilidade por sua vez indica que as propriedades do catalisador não mudarão perceptivelmente durante o processo catalítico. Desta forma durante uma reação catalítica não pode haver mudança na distribuição do tamanho de partícula do material, aglomeração de partículas com perda de área superficial, perda de resistência mecânica devido a danos estruturais, mudanças de fase e mudanças químicas na superfície ou bulk do catalisador (PEREIRA, M. M.; FIGUEIREDO, J. L.

FARIA J, 2008). Alguns exemplos clássicos de instabilidade de um catalisador são a formação de coque, o envenenamento de sítios ativos e a perda de componentes ativos lixiviados para a solução. É importante lembrar também que os catalisadores que incluem materiais fotossensíveis, por exemplo, TiO_2 , podem apresentar maior instabilidade química quando expostos à luz solar. (TANABE, K., HATTORI, H., 2008).

A reprodutibilidade de um catalisador está ligada tanto à consistência de suas características em diferentes conjuntos de lotes de produção, quanto ao fato do catalisador poder ser recuperado por um processo de regeneração (PEREIRA, M. M.; FIGUEIREDO, J. L. FARIA J, 2008). Ou seja, quando a atividade e/ou a seletividade de um catalisador, é reduzida durante a reação, um tratamento específico deve permitir que a essas propriedades dos materiais seja restaurada (TANABE, K. e HATTORI, H., 2008).

Cientificamente, uma reação catalítica heterogênea bem sucedida é governada por três etapas elementares fundamentais: a adsorção, as reações de superfície e a dessorção, sendo todas elas associadas a uma superfície sólida. Como tal, o avanço da catálise heterogênea é inseparável do conhecimento da ciência de superfície e interface (HU, X., YIP, A. C. K., 2021).

O design e a síntese do catalisador compreendem em escolher o componente ativo correto para produzir a ação química desejada na catálise. O controle preciso dos componentes catalíticos no suporte do catalisador requer técnicas de síntese sofisticadas para aumentar a escala e satisfazer a fabricação prática. Um exemplo clássico seria a síntese de álcool superior a partir do gás de síntese, que requer dois sítios de metal distintos em uma distância molecular próxima e expostos em uma superfície para permitir um efeito catalítico sinérgico (KHAN et al., 2020). A integração de vários catalisadores em um único ambiente também desempenha um papel vital na intensificação do processo.

Uma estratégia comum para obter esse conjunto de sítios ativos em um catalisador com uma área superficial elevada é a impregnação. Um material impregnado ou suportado é tipicamente um sólido com grande área de superfície na qual

catalisadores são anexados. Qualquer catalisador suportado tem três componentes principais, o promotor, a fase ativa e suporte (CLARK, 2002). O uso de um suporte para catalisadores é economicamente viável e desejado já que o seu custo de preparação é muito baixo. É importante ressaltar também que existe uma interação eletrônica entre o suporte e a fase ativa dos catalisadores e, devido a esta razão, o suporte também pode influenciar a atividade catalítica podendo potencializá-la ou diminuí-la.

2.6. Catálise heterogênea aplicada a produção de hidrogênio

O hidrogênio é considerado uma energia limpa e um importante precursor químico, que pode ser usado para produção de eletricidade em células de combustível, diretamente como combustível para transporte, refino de petróleo e produção de ureia. No entanto, mais de 95% do hidrogênio produzido atualmente é derivado de combustíveis fósseis, principalmente por meio da reforma do metano a vapor. Na reforma a vapor do metano, uma mistura de vapor de água e metano escoam ao longo de um reator catalítico de forma que as reações químicas favoreçam a decomposição dos mesmos em gás hidrogênio e dióxido de carbono. O reator catalítico apresenta em geral um leito de partículas porosas ou um monolito como suporte do catalisador, o qual é usualmente um metal ou um óxido metálico de ferro (Fe), rutênio (Ru) e/ou ósmio (Os) (HU, X., YIP, A. C. K., 2021).

Outra reação envolvendo o hidrogênio como produto é a produção de alcenos leves a partir da desidrogenação de alcanos, sendo essa reação uma via importante para a indústria química (SATTLER, J.J.H.B. *et al*, 2014). Atualmente, as nanopartículas metálicas contendo Pt suportado em óxidos metálicos são usadas em plantas industriais para transformar propano em propeno. A desidrogenação de alcanos é um processo endotérmico, que requer um grande consumo de energia. Portanto, é uma questão de grande interesse desenvolver um novo catalisador estável e ativo para a reação de desidrogenação, especialmente se eles forem baseados em metais não nobres ou estiverem acoplados a outras reações ou sistemas de separação que permitem alterar o equilíbrio de desidrogenação (VAJDA, S. *et al*, 2009). Os clusters

de Pt em vários suportes mostraram atividade muito alta, bem como alta seletividade, sendo 40-100 vezes mais ativo para a desidrogenação oxidativa do propano do que os catalisadores convencionais.

Aglomerados de metais não nobres também podem funcionar para reações de desidrogenação e verificou-se que os aglomerados de Co eram ativos para a desidrogenação oxidativa do ciclohexeno (LEE, S. *et al*, 2012). O aglomerado de Co foi depositado em vários suportes de óxido de metal (Al_2O_3 , ZnO , TiO_2 e MgO) para estudar a influência do suporte nos desempenhos catalíticos. Aglomerados de Co suportados em MgO apresentaram a maior reatividade inicial à formação de benzeno pela desidrogenação do ciclohexano. A forte interação entre os aglomerados de Co e o MgO pode facilitar a desidrogenação do ciclohexeno. No entanto, aglomerados de Co suportados em MgO foram desativados com o tempo no fluxo, devido à formação de Co-Mg-O em altas temperaturas (LEE, S. *et al*, 2012).

Até o momento, não há relatos de desidrogenação não oxidativa de alcanos com aglomerados de metais sub nanométricos, o que provavelmente se deve à baixa estabilidade dos aglomerados de metais sub nanométricos em alta temperatura. Na ausência de oxigênio, estes materiais podem se aglomerar em nanopartículas, que servem como locais ativos para a desidrogenação. Se estes aglomerados puderem ser melhor estabilizados em um suporte adequado sob as condições de reação de desidrogenação, uma maior atividade poderá ser alcançada.

2.7. Desidrogenação Heterogênea de Ácido fórmico

Para decompor o ácido fórmico de forma eficiente e seletiva, muitos catalisadores heterogêneos diferentes foram sintetizados e alguns exibem bom desempenho catalítico (Tabela 1). Muitos são os aspectos que impactam na eficiência da desidrogenação do ácido fórmico, diferentes temperaturas, meios reacionais suportes e sítios metálicos foram utilizados nesses estudos. Uma breve descrição dos procedimentos e resultados obtidos nos estudos selecionados pode ser encontrada abaixo:

Tabela 1. Comparações de catalisadores e seus resultados de TOF na desidrogenação do ácido fórmico

Catalisadores	Meio reacional	TOF h ⁻¹	Temperatura (°C)	Referências
Pd/C	AF Aquoso	400	60	Hu et al. (2014)
Pd/CeO₂	AF/FS	1400	25	Akbayrak et al. (2017)
AgPd	AF/FS	855	30	Navlani-garcía et al. (2015)
AuPdCeO₂/N-rGO	AF Aquoso	52,9	25	Wang et al. (2014)
Pd–Ni/GNs–CB	AF Aquoso	577	25	Qin et al. (2013)
Ru₂(μ-CO)(CO)₄	AF Aquoso	500		

Hu *et al.* (2014) investigaram um catalisador Pd/C comercial que exibe alta atividade para decomposição de AF em solução aquosa próxima à temperatura ambiente. Neste trabalho, o ácido fórmico foi totalmente decomposto em H₂ e CO₂ sem que nenhum CO tenha sido detectado. A maior parte das partículas de Pd tem um tamanho que varia de 1,8 a 3,5 nm, o que é efetivo no processo de reação. O TOF mais alto obtido neste estudo é aproximadamente 400h⁻¹ utilizando uma temperatura de 60°C e concentração de AF de 4 M. As energias de ativação aparentes em diferentes concentrações de HCOOH variaram entre de 57,8 e 62,9 kJ/mol. Segundo os autores

a possível razão para a desativação dos catalisadores é o bloqueio dos sítios ativos causado principalmente pela adsorção de prótons na superfície do Pd.

Akbayrak *et al.* (2017) desenvolveram um catalisador Pd/CeO₂, que pode decompor a mistura ácido fórmico/formiato de sódio (FS) (razão molar de AF/FS = 1:9) com um TOF de 1400 h⁻¹ utilizando temperatura ambiente. Em comparação com outros suportes de óxido, como SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ e ZrO₂, o suporte de CeO₂ foi o que obteve melhor atividade, embora o autor não tenha dado uma explicação clara para o efeito de suporte. Eles também testaram a seletividade desse catalisador, onde nenhum CO foi detectado durante o processo. Além disso, a reutilização do catalisador Pd/CeO₂ foi testada e apenas 50% de conversão de AF foi alcançada. A diminuição da atividade catalítica pode ser explicada pela aglomeração de partículas de Pd, bem como a deposição de espécies de formiato de sódio na superfície.

Navlani-garcía *et al.* (2015) desenvolveram um catalisador AgPd uniforme de 3-5 nm, que foi sintetizado usando um método de poliol. Neste trabalho, eles usaram o polivinilpirroli (PVP) como agente de cobertura de nanopartículas na liga de AgPd e testaram seu desempenho catalítico. Com a proporção de Pd:Ag de 1:2, este material rico em Ag no núcleo e rico em Pd na superfície teve o TOF mais alto de 855 h⁻¹ em uma mistura FA/SF (9:1) a uma temperatura de 30°C. Nenhum CO foi detectado. O agente PVP pode impactar o tamanho da partícula, propriedade eletrônica e a composição da superfície. Assim, o catalisador com a razão PVP/M (1:1) mostrou o melhor desempenho catalítico.

Wang *et al.* (2014) projetaram um nanocatalisador Au-Pd-CeO₂ com suporte de grafeno dopado com nitrogênio (N-rGO). Este AuPd CeO₂/N-rGO fornece um TOF de 52,9 h⁻¹ em solução aquosa de FA a 25°C sem que o CO seja detectado. Comparado com as nanopartículas de Au-Pd-CeO₂, o AuPd-CeO₂/N-rGO exibe maior atividade, o que mostra que o suporte N-rGO desempenha um papel significativo para nanopartículas de ouro e paládio bem dispersas com tamanhos ultrafinos. Infelizmente, a atividade catalítica diminuiu na terceira reação, provavelmente devido à agregação do suporte de folha N-rGO.

Adicionar metais secundários aos materiais é um método bastante eficiente para reduzir o consumo de metais nobres e alterar as propriedades eletrônicas dos catalisadores.

Qin *et al.* (2013) combinaram Pd e Ni com nanofolhas de grafeno (GNs) para formar um nanocatalisador Pd–Ni/GNs–CB. Os resultados da microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e da espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES) demonstraram que a adição de Ni diminuiu efetivamente o tamanho da partícula e aumenta fortemente a capacidade anti-envenenamento dos nanocatalisadores. Infelizmente, a estabilidade deste catalisador é fraca causada pelas partículas de Ni da camada externa. Para resolver este problema, os autores substituíram o Ni de superfície por átomos de Pd para formar um catalisador PdNi@Pd/GNs–CB o que surpreendentemente melhora a estabilidade e a atividade à temperatura ambiente, com TOF de 577 h^{-1} .

2.8. Fotocatálise heterogênea

Nos últimos anos, a fotocatálise heterogênea tem se tornado evidente graças às suas aplicações potenciais poderosas no enfrentamento de muitos desafios energéticos e ambientais importantes de forma econômica e sustentável. Entre os vários métodos, a fotocatálise é uma forma eficaz que pode não só produzir energia limpa (como H_2), mas também corrigir problemas ambientais e, o mais importante, todas essas transformações são impulsionadas por energia solar inesgotável (LIN, F. *et al.*, 2017). A potência da luz solar é de aproximadamente 100 mW/cm^2 (107 fótons/cm^2), o que significa que existem aproximadamente 100 fótons atingindo um único átomo a cada segundo (FANG, M. *et al.*, 2021).

Embora alguns artigos sobre processos fotocatalíticos já tenham aparecido na literatura na época, o famoso artigo Honda-Fujishima de 1972, demonstrando a separação fotoeletrônica da água, é comumente considerado o nascimento da era fotocatalítica (FUJISHIMA A., HONDA K., 1972). A fotocatálise envolve a absorção de fótons com energia ($h\nu$) igual ou maior que a energia do gap (E_g) de um material

semicondutor, então há geração de pares de lacunas de elétrons (ALI, T., HUNGE, Y.M., VENKATRAMAN, A. 2018).

Após a incidência de luz no semicondutor, os elétrons (e^-) saltam da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), havendo concomitantemente a formação de um buraco (h^+) na banda de valência (Equação 16). Esses e^- e h^+ fotogerados reagem então com oxidantes e redutores disponíveis, respectivamente, para formar radicais instáveis que posteriormente se recombina para formar os produtos e subprodutos da reação. Apesar de este ser o caminho desejado, na maioria dos casos, os buracos e elétrons podem se recombinar e descarregar a energia na forma de calor (Figura 6) (HUNGE, Y. M., 2018).

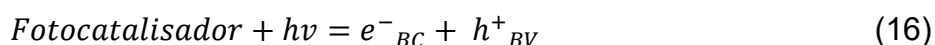
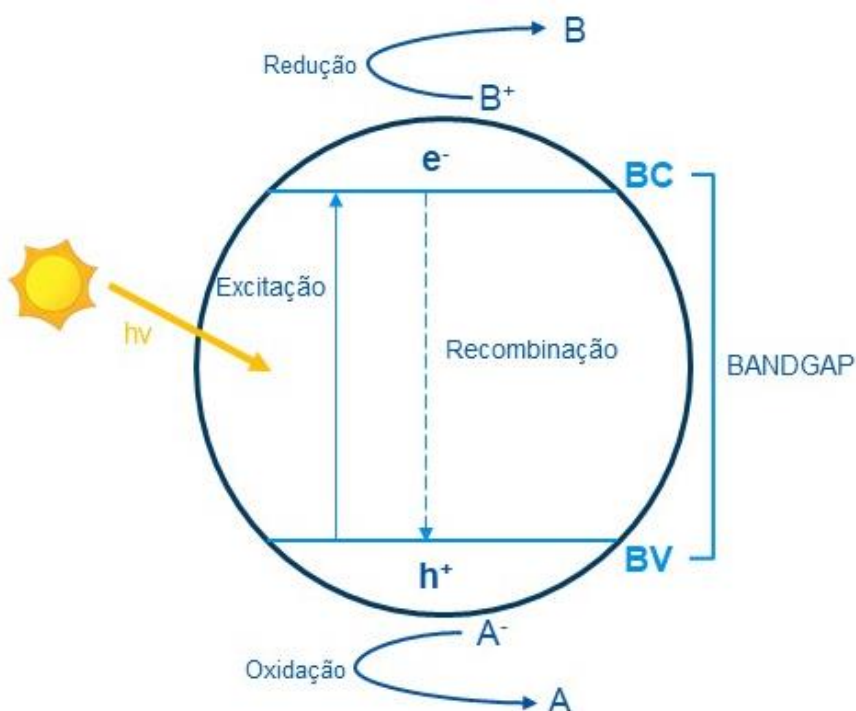


Figura 6. Representação de uma reação de fotocatalise heterogênea mostrando a separação das cargas e as reações de oxidação e redução na superfície do material



Em comparação com as propriedades termodinâmicas adequadas (incluindo intervalos de banda e níveis BC/BV), muitos outros fatores cinéticos, como eficiência de coleta de luz, separação de carga/eficiência de transporte, cinética de

adsorção/difusão de reagentes e dinâmica de reação de superfície, parecem ser mais importantes para alcançar a eficiência fotocatalítica geral significativamente melhorada (LI X., YU J., JARONIEC M., 2016). Normalmente, a fotocatalise heterogênea envolve sete estágios principais, a saber, (1) coleta de luz; (2) excitação dos elétrons; (3) separação e transferência de carga; (4) reações de redução de superfície; (5) reações de oxidação de superfície; (6) recombinação de carga em massa; e (7) recombinação de carga superficial. Esses processos podem ser geralmente divididos em três processos principais: a absorção de fótons incidentes (estágios 1 e 2), separação / transferência de carga (estágios 3, 6 e 7) e utilização de carga superficial (estágios 4 e 5). Tipicamente, a eficiência fotocatalítica geral é fortemente determinada pela eficiência acumulativa de cada etapa nos processos consecutivos, que podem ser descritos pela Equação (17)

$$\eta_c = \eta_{abs} \times \eta_{cs} \times \eta_{cmt} \times \eta_{cu} \quad (17)$$

onde η_c é a eficiência de conversão de energia solar, η_{abs} é a eficiência de absorção de luz, η_{cs} é a eficiência de separação de carga, η_{cmt} é a migração de carga e eficiência de transporte e η_{cu} é a eficiência de utilização de carga superficial para reações fotocatalíticas (LI X., YU J., JARONIEC M., 2016; LI, X. *et al*, 2016). Comparativamente falando, os desafios cinéticos da fotocatalise heterogênea são muito maiores do que aqueles termodinâmicos, devido aos seus processos complexos de várias etapas.

Muitos dos fotocatalisadores semicondutores usados só podiam absorver fótons mais altos do que o bandgap. No entanto, os bandgaps do TiO_2 e ZnO normalmente usados são de aproximadamente 3,6 e 3,2 eV, respectivamente, o que resulta na absorção desses materiais geralmente na região ultravioleta (a luz ultravioleta representa apenas 5% de todo o espectro solar). Portanto, é de grande interesse encontrar maneiras de melhorar a capacidade de absorção, tanto no alargamento da faixa de comprimento de onda quanto no aumento da intensidade de absorção. Muitas estratégias foram desenvolvidas para construir fotocatalisadores altamente eficientes, tais como bandgap, engineering, doping, morfologia e modulação de tamanho, e carregamento com partículas de metal ou não metal (WANG H. e colab. 2014; FANG,

M. et al, 2021). Dentre os diversos métodos, a combinação de semicondutores com nanopartículas de metal, principalmente com nanopartículas de metais nobres, tem despertado grande atenção recentemente.

Alguns estudos mostram que os átomos de metal nobre podem absorver luz aproximadamente $10^4 \sim 10^5$ vezes mais do que os outros, obtendo mais energia e induzindo campos elétricos com uma intensidade de 2~6 ordens acima da luz incidente. A energia de luz absorvida é então usada para aumentar a fotocatalise e tem sido investigada por muitos pesquisadores.

Existem diferentes mecanismos de agregar os metais em semicondutores, dentre eles, três formas adicionar estes metais se destacam: íons dopantes, nanoclusters e nanopartículas plasmônicas.

2.9. Polioxometalatos

Os Polioxometalatos chamaram a atenção de diversos pesquisadores e foram aplicados a diferentes áreas, como catálise (KOZHEVNIKOV, I. V., 1998), ciência dos materiais, (MU, A. *et al*, 1998) e medicina (RHULE, J. T. *et al*, 1998). A aplicação de POMs à catálise é estimulada por suas propriedades fascinantes, incluindo acidez ajustável e propriedades redox, resistência inerente à decomposição oxidativa, alta estabilidade térmica e impressionante sensibilidade à luz e eletricidade. Essas propriedades notáveis têm uma relação estreita com suas estruturas e composição.

POMs do tipo Keggin são as estruturas mais bem estudadas quando se trata de catálise devido à sua estabilidade única. Com perspectivas tentadoras na indústria, esses catalisadores robustos têm sido estudados há décadas. Até o momento, vários processos utilizando polioxometalatos como catalisadores foram testados industrialmente, incluindo hidratação de propeno, isobuteno, e 2-buteno aos álcoois correspondentes, oxidação de isobutiraldeído com O_2 a ácido isobutírico, (MISONO, M. 1993) polimerização de tetrahidrofurano, aminação de cetonas em iminas, (AOSHIMA, A., TONOMURA, S., YAMAMATSU, S., 1990) oxidação de etileno com O_2 em ácido acético, e esterificação de ácido acético com etileno em acetato de etila.

Os polioxometalatos podem também ser vistos como versáteis catalisadores devido aos seus múltiplos sítios ativos, incluindo sítios H_3O^+ , átomos de oxigênio e metais. Aparentemente, os prótons agem como ácidos de Brønsted para promover reações catalisadas por ácido. Alguns átomos de oxigênio na superfície dos ânions POM, em particular aqueles nos sítios lacunares com uma carga negativa alta, são básicos o suficiente para reagir com prótons, até mesmo para abstrair prótons ativos de substratos orgânicos. Portanto, esses oxigênios de superfície dos catalisadores POM podem agir como sítios ativos básicos em algumas reações (WANG, S., YANG, G., 2015).

No entanto, a maior atenção deve ser focada nos metais formadores dos polioxometalatos visto que geralmente são os sítios ativos envolvidos em quase todas as reações oxidativas, em boa parte das reações catalisadas por ácido e na maioria das outras reações. Quase todos eles são compostos à base de W/Mo e as espécies ativas genuínas são grupos peroxo-W/Mo. Em reações catalisadas por ácido de Lewis, os catalisadores POM usados são geralmente aqueles substituídos por metais com forte acidez de Lewis (por exemplo, Al, Zr, Hf, Ln,) (BOGLIO C. *et al*, 2006).

De uma maneira sucinta, vários componentes dos catalisadores POM podem e funcionam como sítios ativos durante uma reação, sendo que quais serão os sítios mais importantes é determinado pelo próprio caminho da reação.

Quando se trata de um estudo sobre a estabilidade dos catalisadores polioxometalatos, geralmente inclui-se um estudo da estabilidade térmica, da estabilidade hidrolítica e da estabilidade oxidativa. Levando sempre em conta que essas características sempre mudam muito dependendo do tipo de catalisador POM utilizado.

Geralmente, os catalisadores POM possuem estabilidades térmicas atraentes. Alguns catalisadores do tipo Keggin são tão estáveis termicamente que são aplicáveis a reações em fase gasosa conduzidas em altas temperaturas. No entanto, catalisadores como o H_3PW_{12} perde seus prótons em 723–743 K para formar $\{\text{PW}_{12}\text{O}_{38.5}\}$, e a estrutura é completamente destruída em cerca de 873 K. (KOZHEVNIKOV, I. V. 2007).

Portanto, as temperaturas de reação apropriadas são cruciais para os sistemas que usam os sítios de ácido de Bronsted dos catalisadores POM. Além disso, as estabilidades térmicas também são importantes para os processos de regeneração do catalisador. A alta temperatura geralmente leva à formação de coque no catalisador durante a reação, resultando na sua desativação (WANG, S., YANG, G., 2015).

A estabilidade hidrolítica destes materiais é notável e sua estabilidade oxidativa também é grande, devido principalmente à ausência de ligantes orgânicos. Embora as subunidades poliédricas de seus ânions possam se destacar dos esqueletos da estrutura na presença de água, eles são estáveis em uma determinada faixa de pH controlada (UCHIDA, S., MIZUNO, N. 2003). Além disso, os ânions POM têm forte persistência contra oxidantes. Assim, este tipo de catalisador pode ser usado em sistemas ricos em água e oxigênio sem a proteção de gases inertes que é necessária para muitos catalisadores organometálicos (REZAEIFARD, A. *et al*, 2013).

De uma forma geral, é preciso atenção em relação aos catalisadores heterogêneos quando se trata dos seus sítios ativos. A perda de sítios ácidos em altas temperaturas, envenenamento dos centros metálicos ao se ligarem a ligantes fortes, e a lixiviação de metais substituintes em solução podem diminuir significativamente a atividade e vida útil de um catalisador. Por outro lado, alguns POMs podem funcionar como precursores de outros catalisadores, se decompondo em espécies menores e ativas durante a reação ou alterando seus grupos superficiais de acordo com o meio reacional (KOZHEVNIKOV, I. V., 1998).

Quando se trata da capacidade fotocatalítica dos POM, seus ânions em seu estado básico podem ser excitados por luz UV. A essência da excitação é a transferência de carga de um átomo de oxigênio para o d^0 do metal na presença de luz com energia suficiente. Por exemplo, a excitação do material PW_{12} se refere à transferência de carga de O^{2-} para W^{6+} , levando à formação de buraco ($O^{\cdot-}$) e um elétron (W^{5+}) (GUO, Y, HU, C, 2017). Os ânions POM excitados geralmente mostram um desempenho melhor do que seus estados fundamentais, tanto como doadores de elétrons quanto receptores de e^- (PAPACONSTANTINO, E., 1989). Assim, alguns POMs, que são cataliticamente inativos sob condições sem incidência de luz, mesmo quando uma alta

temperatura de reação é empregada, podem se tornar catalisadores poderosos capazes de oxidar ou reduzir uma variedade de substratos sob a irradiação de UV ou luz visível próxima.

Além disso, as lacunas de banda HOMO–LUMO bem definidas de ânions POM inibem a recombinação de elétrons e buracos gerados pela irradiação de energia de luz maior ou igual à sua energia de lacuna de banda. (GUO, Y, HU, C, 2017) Assim, os elétrons e buracos foto gerados são capazes de iniciar a reação química devido à forte capacidade fotooxidativa dos buracos e capacidade fotorredutora dos elétrons. Em condições moderadas, muitas reações fotocatalíticas ocorrem prontamente na presença de POMs, incluindo a oxidação de álcoois, (BONCHIO, M. *et al*, 2003) benzeno, e fenol, BONCHIO, M. *et al*, 2004) a bromação oxidativa de arenos e alcenos, a redução de CO₂, (KHENKIN, A. M. *et al*, 2010) etc. As propriedades de foto-oxidação também são muito úteis para a degradação de vários poluentes orgânicos aquosos, e as propriedades de fotorredução podem ser usadas para remover íons metálicos da água (RENGIFO-HERRERA, J. A., BLANCO, M. N., PIZZIO, L. R., 2011).

Uma questão importante que dificulta a aplicação desses materiais em fotocatalise, é o fato da absorção de luz feita pelos ânions geralmente ocorre apenas na região de 200–500 nm. Assim, a fotossensibilização pode ser empregada como uma estratégia para permitir o uso da luz visível. Alguns fotossensibilizadores, como o fulereno, podem ser ligados covalentemente aos ânions POM, além de alguns fotossensibilizadores catiônicos poderem ser associados às estruturas por meio de interação eletrostática (STREB, C., 2012).

Com um maior foco em aplicação direta, uma maior ênfase no campo da fotocatalise é dada aos polioxometalatos heterogêneos. Nestes casos os POMs geralmente são suportados em outros materiais para formar fotocatalisadores heterogêneos compostos. Os suportes mais usados são TiO₂ (LI, L. *et al*, 2019), SiO₂ (GUO, Yi. *et al*, 2002), ZrO₂ (FARHADI, S., ZAIDI, M. 2009), entre outros. Além da solidificação dos materiais, a combinação de POMs com suportes fornece materiais com áreas de superfície específicas muito maiores, que podem aumentar suas atividades catalíticas

ao fornecer grandes áreas de contato entre os catalisadores e substratos para as reações de transferência de elétrons mediadas pela superfície (KOZHEVNIKOV, I. V., 1998). Além disso, com óxidos de metal semicondutor como suportes, a combinação pode criar um aumento na fotoatividade do material devido ao efeito sinérgico entre as duas partes (FARHADI, S., ZAIDI, M. 2009).

Outra série de fotocatalisadores POM heterogêneos são sais Cs ácidos que têm estruturas porosas, áreas de superfície relativamente altas e sítios de ácido forte. O $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}$ é o primeiro fotocatalisador com essas características, usado para foto-oxidação de propan-2-ol em acetona em uma solução aquosa (WANG, S., YANG, G., 2015).

3. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do presente projeto consiste na síntese de catalisadores heterogêneos a base de nióbio que apresentem as propriedades funcionais e presença de núcleos metálicos necessários para conversão de ácido fórmico em hidrogênio e outros possíveis produtos de interesse. Além disso, empregar o ácido fórmico como composto auxiliar na geração de radicais hidroxilas via decomposição de H_2O_2 para oxidação de compostos orgânicos empregando catalisadores de origem residual da extração de fertilizantes. Serão sintetizados e caracterizados materiais polioxometalatos a base de nióbio modificados com Ferro, Níquel, Cobalto ou Cobre. Serão testados diferentes sistemas reacionais e condições de reação, visando um processo mais eficaz visando escalonamento futuro da tecnologia.

3.1. Objetivos específicos

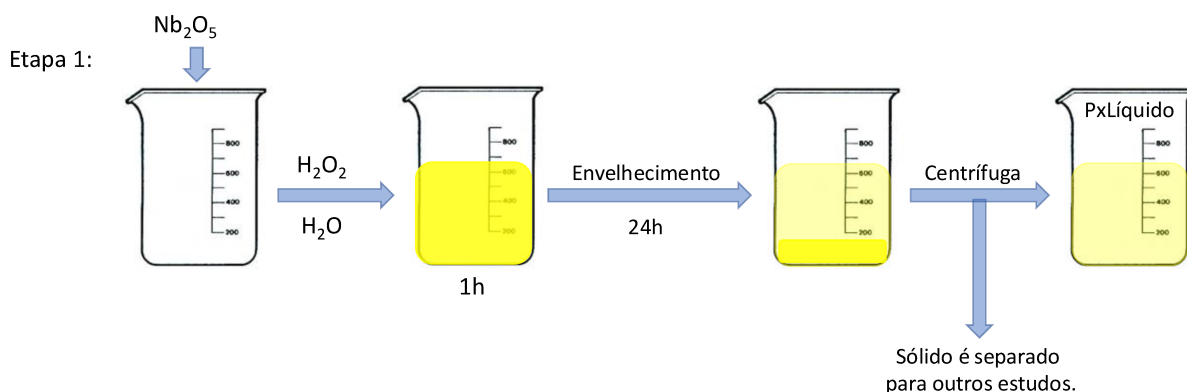
- (i) Sintetizar os catalisadores a base de nióbio empregando métodos hidrotérmicos para controle de morfologia e porosidade;
- (ii) Inserir os metais Cu, Fe, Ni ou Co na estrutura dos catalisadores utilizando um processo de dopagem para formação de um catalisador que seja estável em meio aquoso.
- (iii) Realizar a caracterização físico-química, morfológica e textural dos catalisadores;
- (iv) Variar as condições reacionais de modo a maximizar o processo de desidrogenação em detrimento do processo de desidratação.
- (v) Identificar os produtos formados na reação por cromatografia gasosa acoplada ao detector de ionização por plasma;
- (vi) Oxidar compostos orgânicos empregando ácido fórmico como compostos auxiliar na geração de radicais hidroxilas empregando catalisadores ricos em Nb oriundos de rejeitos da indústria de fertilizantes.

4. METODOLOGIA

4.1. Síntese dos catalisadores

A síntese dos catalisadores ocorre em duas principais etapas. Na primeira etapa de síntese (Figura 7), uma mistura é feita a partir de 2,5g de pentóxido de nióbio anidro (Nb_2O_5) e 30mL de uma solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 8%(v/v), que ao reagirem a 25°C por 1 hora, formam uma solução amarela e um sólido amarelado que vai se depositando no fundo reator.

Figura 7 - Primeira etapa da síntese dos catalisadores. Fonte: Autor, 2024

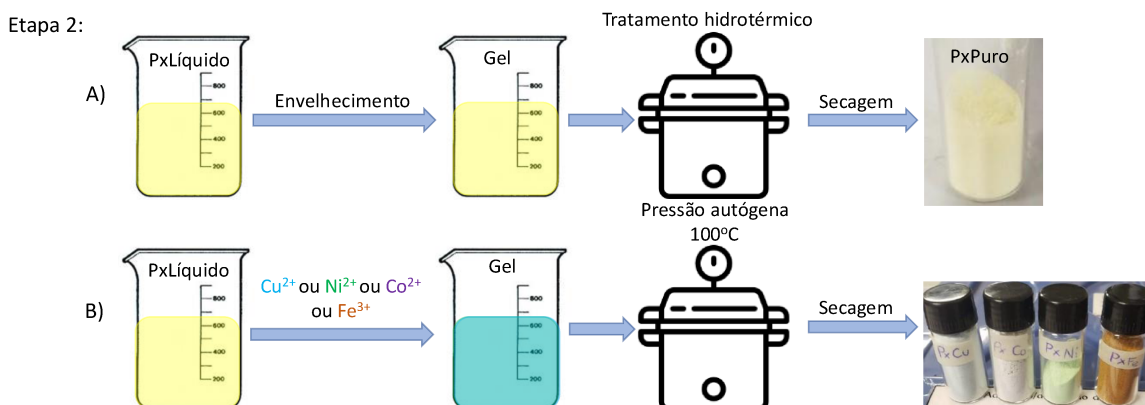


Ainda na etapa 1 do processo de síntese, essa mistura então é deixada sob repouso por 24h, a 25°C e pressão ambiente, para um processo de envelhecimento e após o término deste processo, a fração líquida é separada da fração sólida. O sólido obtido nessa reação também é estudado e apresenta atividade catalítica para outras reações demonstradas e estudadas em outros trabalhos do grupo de pesquisa. Nesse trabalho, porém somente será apresentado materiais produzidos a partir da fração líquida, que recebe o nome de PxLíquido.

Na segunda parte do processo de síntese (Figura 8), o PxLíquido pode seguir a síntese 2A onde ele passa por um novo processo de envelhecimento a 25°C e pressão ambiente, para a formação de um gel de coloração amarelada. Este gel é levado então para um tratamento hidrotérmico em uma autoclave 100°C por 12h a pressão autógena e em seguida é seco em estufa também a 100°C por 12h. O sólido amarelo

formado ao final da síntese foi chamado Px e é o único material que tem apenas o nióbio como metal presente em sua composição.

Figura 8- Segunda etapa da síntese dos catalisadores. Fonte: Autor, 2024



Foi observado durante o estudo que o tempo para gelificação do PxLíquido poderia variar enormemente de acordo com diferentes fatores, como a umidade ambiente e até mesmo com as dimensões das vidrarias utilizadas como recipiente do líquido durante o envelhecimento. Então houve uma necessidade de padronizar esse processo e garantir até mesmo que não haveria uma mudança na vidraria e o envelhecimento era feito dentro de um dessecador.

Para a síntese dos demais catalisadores o PxLíquido passava pelo processo de síntese 2B (Figura 8) onde era adicionado 5mL de uma solução $0,5\text{molL}^{-1}$ de uma solução de sais metálicos de interesse. Foram utilizadas soluções de nitrato de ferro, nitrato de cobre, nitrato de níquel e nitrato de cobalto. Diferente do processo 2A, no processo 2B o gel é formado assim que a solução metálica é adicionada ao PxLíquido, não havendo assim a necessidade de um novo processo de envelhecimento. O gel formado então passa pelo mesmo tratamento hidrotérmico que o catalisador Px e também pelo mesmo processo de secagem. Os sólidos obtidos são chamados PxFe, PxCu, PxNi e PxCo respectivamente. Em algumas análises também foi utilizado o PxCo_AF que se refere ao material PxCo recuperado após a reação.

4.2. Caracterização dos catalisadores

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier de refletância total atenuada (ATR-FTIR) foi realizada no instrumento Bruker Alpha-P equipado com janela de cristal ATR de diamante de 4 mm². Foi selecionada uma resolução de 4 cm⁻¹ e uma medida considerou 128 varreduras e as amostras foram analisadas na fase sólida.

A caracterização textural foi realizada registrando isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a -196 °C em um sistema Autosorb IQ2 Quantachrome. Antes da medição, as amostras foram desgaseificadas a -200 °C durante 8 horas antes da análise. O volume total de poros foi estimado a partir da quantidade de nitrogênio adsorvido em P/P0 = 0,95. A distribuição do tamanho dos poros foi calculada com base no método NLDFT.DRS

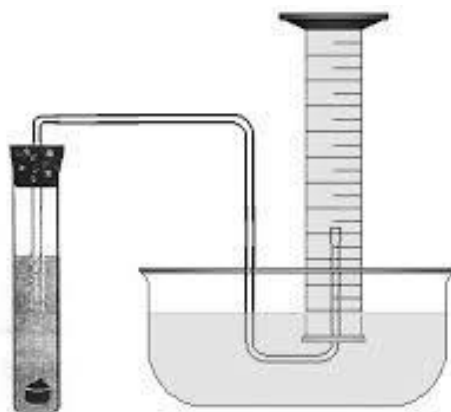
Os padrões de difração de raios X (XRD) das amostras preparadas foram registrados em um difratômetro Philips-PANalytical PW 1710 operando a 40 mA e 40 kV usando CuK α como fonte de radiação. Os padrões XDR foram coletados usando $2\theta = 10 - 90^\circ$ com um passo de 0,06 °min⁻¹.

A microscopia de transmissão foi feita usando um Microscópio Eletrônico de Transmissão Tecnai G2-12– Spirit Biotwin FEI – 120 kV operado no modo transmissão convencional, em tensões de 20 kV a 120 kV. Apresenta um coeficiente de aberração esférica Cs=6,3 mm e conta com um porta-amostras single-tilt, software de tomografia, câmara CCD. Com aumentos de 22x a 300.000xMEV.

4.3. Testes catalíticos: Atividade

Os testes catalíticos iniciais foram feitos utilizando um sistema montado utilizando um frasco completamente vedado, ligado por uma mangueira flexível a uma bureta invertida preenchida completamente por água Figura 9. Ao frasco vedado foi adicionado 5mL de uma solução de ácido fórmico 0,5mL⁻¹ e 10mg do catalisador a temperatura ambiente e agitação magnética constante.

Figura 9- Imagem representativa do sistema montado para realização dos testes catalíticos preliminares



O intuito deste teste inicial era medir a quantidade de gás formada na reação que ocorria no frasco vedado. O gás produzido deslocaria o volume de água e o através da bureta seria possível medir o volume total de gás produzido. Neste primeiro momento a composição do gás não foi caracterizada. Os dois catalisadores que obtiveram a maior produção de gás, assim como o polioxo sem adição de outros centros metálicos foram levados para os testes catalíticos seguintes e também para a caracterização dos catalisadores.

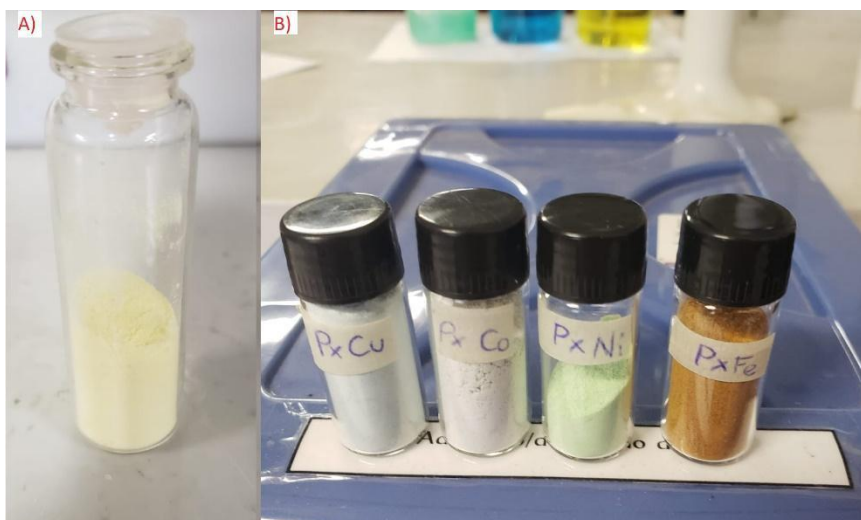
Os demais testes catalíticos foram feitos utilizando 40mL de uma solução $0,5\text{molL}^{-1}$ e 40mg de catalisador em um reator autoclave encamisado onde alíquotas da fração gasosa presente no reator eram periodicamente retiradas e levadas para a caracterização.

Os testes catalíticos foram caracterizados utilizando um equipamento GC-BID contendo uma coluna microempacotada “Micropacked ST MP-01 2,0m x 1,0mm”, foi utilizado como gás de arraste o Hélio (He) a um fluxo de 300kPa. A temperatura do injetor era 100°C , assim como a temperatura do detector, e volume de injeção $50\mu\text{L}$ split 5:1. A programação do forno utilizada foi 35°C por 2 minutos e um aquecimento de $5^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ até 80°C .

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Materiais sintetizados: A Figura 9 apresenta uma fotografia dos materiais sintetizados com suas diferentes cores originadas pela presença dos diferentes íons metálicos adicionados ao polioxometalato. Essas cores podem refletir em uma maior atividade fotocatalítica, uma vez que poderia promover a formação de radicais hidroxilas na presença da luz visível de baixa energia.

Figura 10. Catalisadores sintetizados durante o projeto. A) Px_Puro, sólido de coloração amarela B) amostras dos catalisadores Px_Cu, Px_Co, Px_Ni e Px_Fe.

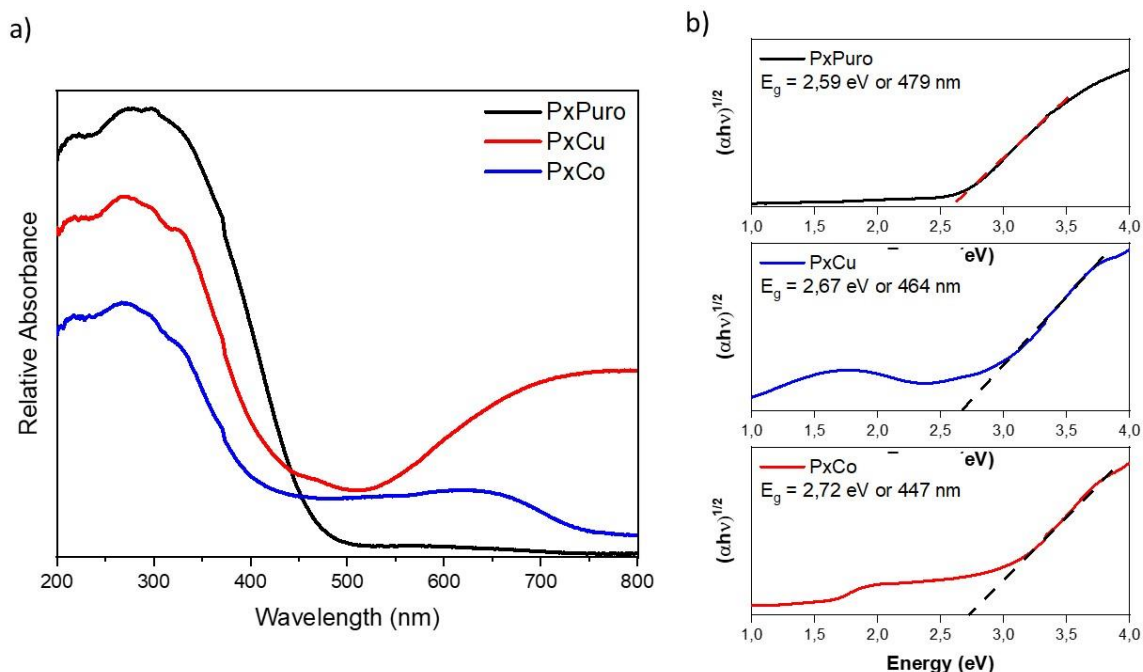


5.1. Caracterização dos materiais

5.1.1. Espectroscopia de reflectância difusa (DRS) e energia de banda

Os catalisadores foram caracterizados por espectroscopia de reflectância difusa (DRS) e seus resultados são mostrados na figura 11.

Figura 11- a) Espectro DRS dos catalisadores, b) Representação gráfica da equação proposta por TAUC para determinar o Gap óptico de semicondutores.



Os espectros de DRS mostram que todos os catalisadores são capazes de absorver radiação tanto na região do comprimento de onda ultravioleta quanto na região do visível, além de indicar suas propriedades como semicondutores. Outro aspecto demonstrado pelos espectros é que a adição de diferentes centros metálicos provoca diminuição da intensidade de absorção de luz na região UV e aumento na região visível.

O fato de os catalisadores absorverem energia em regiões específicas demonstram uma possível atividade fotocatalítica utilizando lâmpadas com comprimento de ondas compatíveis. Com os dados obtidos por DRS é possível calcular o bandgap relativo aos catalisadores utilizando a equação 8 proposta por TAUC e colaboradores e depois desenvolvida por Davis e Mott. (MAKULA, P., PACIA, M., e MACYK. W. 2018).

$$(\alpha \cdot h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g) \quad (18)$$

onde h é a constante de Planck, ν é a frequência do fóton, E_g é a energia do gap e B é uma constante. O fator γ depende da natureza da transição de elétrons e é igual a $1/2$ ou 2 para os gaps de banda de transição direta e indireta, respectivamente.

Os valores do bandgap para todos os catalisadores podem ser encontrados na tabela 2.

Tabela 2. Valores de bandgap calculados a partir da Equação 8.

	PX_PURO	PX_CU	PX_CO
BANDGAP	2,7 eV	2,9 eV	3,0 eV

Tanto o DRS quanto o cálculo do bandgap demonstram a possibilidade de utilização de uma luz de menor energia. A utilização de um catalisador que tenha a capacidade de absorver luz visível e gerar um par elétron/buraco é importante para diminuir o custo do processo e facilitar um possível escalonamento da reação, viabilizando a utilização de energia solar.

Para efeito de comparação, podemos pegar o TiO_2 (Bandgap = 3,2 – 3,7 eV) que é um fotocatalisador amplamente estudado e absorve apenas luz UV. Só que a faixa de luz UV que interage com o TiO_2 representa apenas 4% da radiação solar, e por isso processos utilizando este catalizador muito provavelmente necessitariam a utilização de uma radiação artificial.

É necessário ressaltar, porém que apesar de todos os catalisadores terem bandgap menor que o TiO_2 e interagirem tanto com a luz na faixa do visível quanto a luz UV, estes dados não garantem que os catalisadores serão ativos na presença de nenhuma das duas luzes. Ainda é necessário que a BV/BC estejam adequados com os valores necessários para a oxidação/redução, além de outros fatores envolvidos no meio reacional.

Para determinar as estruturas de bandas dos diferentes polioxoniobatos nós primeiro medimos a capacitância (C) da camada de carga espacial como uma função do potencial aplicado (E) (Figura 12). Os dados obtidos foram ajustados usando a equação de Mott-Schottky (Equação 19) para estimar o potencial de banda plana (E_{fb}).

Na Eq. 19, ϵ_r é a constante dielétrica, ϵ_0 é a constante de permissividade do vácuo, A é a área geométrica do filme, e é a carga do elétron, N_D é a densidade de doadores de carga, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon_r \epsilon_0 A^2 e N_D} (E - E_{fb} - \frac{kT}{e}) \quad (19)$$

A inclinação positiva das retas observadas na Figura 12 indicam que os polioxobiobatos sintetizados comportam-se como semicondutores do tipo n. Os potenciais de banda plana foram obtidos extrapolando as retas na Figura 12 para $1/C^2 = 0$. Dessa forma, encontrou-se que o potencial de banda plana do polioxoniobato não dopado (Px) é $-1,06$ V vs. RHE. Para os materiais dopados (PxCo e PxCu) observou-se o aparecimento de duas retas com inclinações distintas, sugerindo duas fases distintas de polioxoniobato. Para a amostra PxCo, os potenciais de banda plana foram de $-0,64$ e $-0,04$ V vs. RHE. Para a amostra PxCu os potenciais de banda plana foram de $-0,95$ e $-0,31$ V vs. RHE. Assim, as amostras PxCo e PxCu devem ser formadas por heterojunções de polioxoniobatos.

Como a diferença entre a energia da banda de condução (E_{BC}) e o E_{fb} é desprezível, nós assumimos que o E_{fb} é aproximadamente a E_{BC} dos semicondutores. Assim, a partir da E_{BC} e da energia de bandgap (E_g) estimada a partir do gráfico de Tauc, nós calculamos a energia da banda de valência de acordo com a Equação 20.

$$E_{BV} = E_{BC} + E_g \quad (20)$$

A partir do diagrama de energia dos polioxoniobatos (Figura 13) observou-se que o potencial da banda de condução dos polioxoniobatos é mais negativo que o potencial de redução do par H^+/H_2 , indicando que a redução de íons H^+ em H_2 é termodinamicamente favorecida na superfície daqueles fotocatalisadores. Por outro lado, o potencial da banda de valência dos polioxoniobatos é mais positivo que aquele do par redox ($^*OH/-OH$), indicando que aqueles fotocatalisadores podem oxidar os

íons OH^- para formar radicais hidroxila que são espécies altamente reativas capazes de oxidar ácido fórmico. Assim, um possível mecanismo de produção fotocatalítica de hidrogênio a partir de ácido fórmico pode ocorrer como segue: o fotocatalisador é excitado por luz ultravioleta produzindo elétrons na banda de condução e buracos na banda de valência. Os buracos da banda de valência podem oxidar íons OH^- da água formando radicais $\cdot\text{OH}$ que atacam a molécula de HCOOH produzindo CO_2 e íons H^+ . Os íons H^+ são então reduzidos pelos elétrons na banda de condução dos polioxoniobatos formando H_2 (Ver equações 7-12).

Figura 12 - Gráficos de Mott-Schottky coletados em 1 kHz no escuro para os diferentes polioxoniobatos.

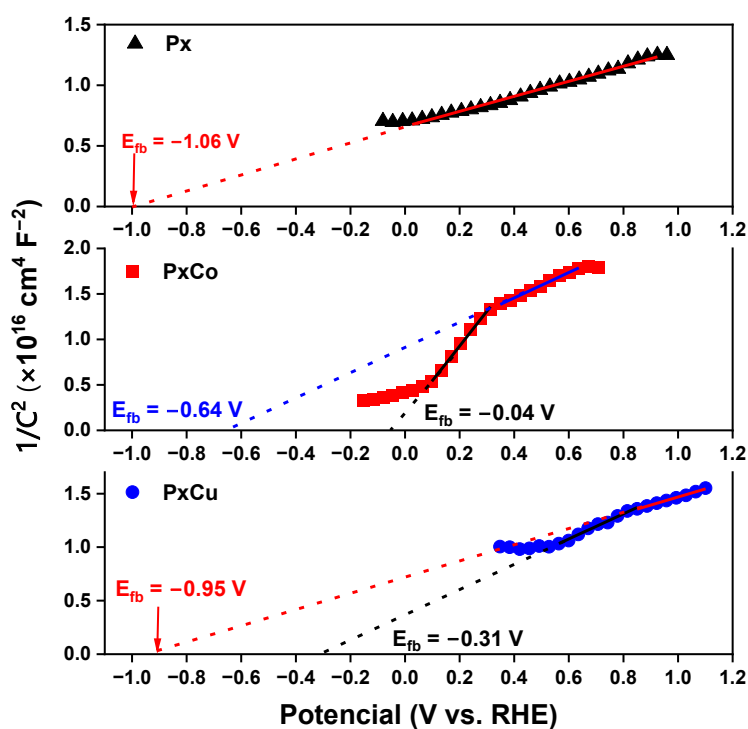
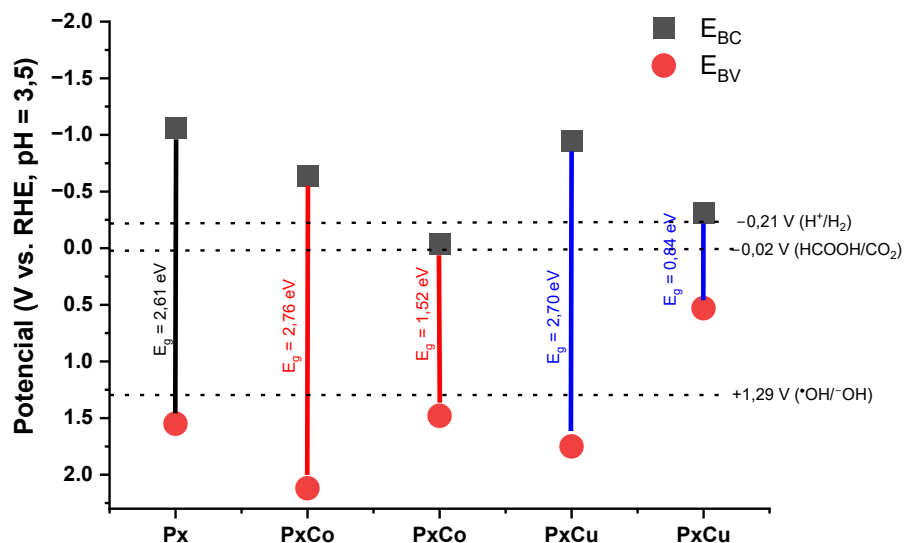


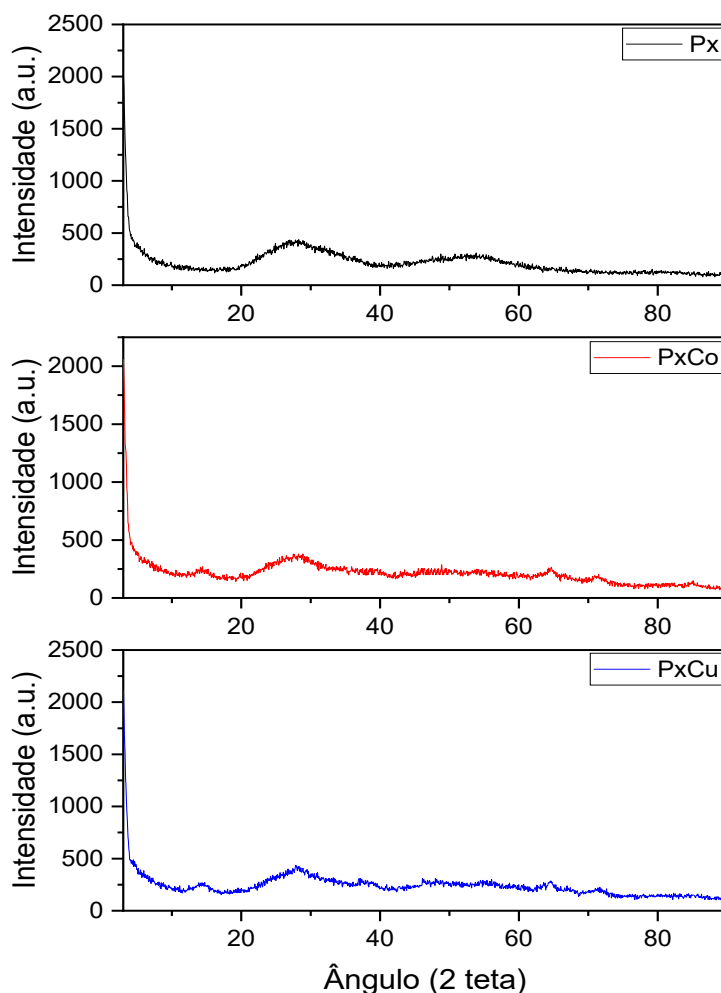
Figura 13 - Diagrama de energia dos polioxoniobatos.



5.1.2. Difratometria de Raios X (DRX)

A análise do difratograma de raios X mostrado na Figura 14 revela a ausência de quaisquer picos ou perfis característicos. Essa falta de características distintivas sugere predominantemente a ausência de uma estrutura cristalina organizada nos átomos da amostra. Em outras palavras, não há planos ou faces cristalinas ordenadas o suficiente para que os raios X incidentes sofram difração de maneira discernível e alcancem o detector em uma disposição regular. Com base nessa interpretação dos resultados, pode-se inferir que todos os catalisadores analisados são de natureza não cristalina, ou ainda, que as partículas formadas estejam em tamanho da ordem nanométrica, o que dificulta a detecção das reflexões correspondentes. Porém, partículas muito pequenas podem ser uma vantagem tecnológica pois poderia auxiliar no processo catalítico reacional.

Figura 14- Padrões DRX das amostras Px, PxCo e PxCu.

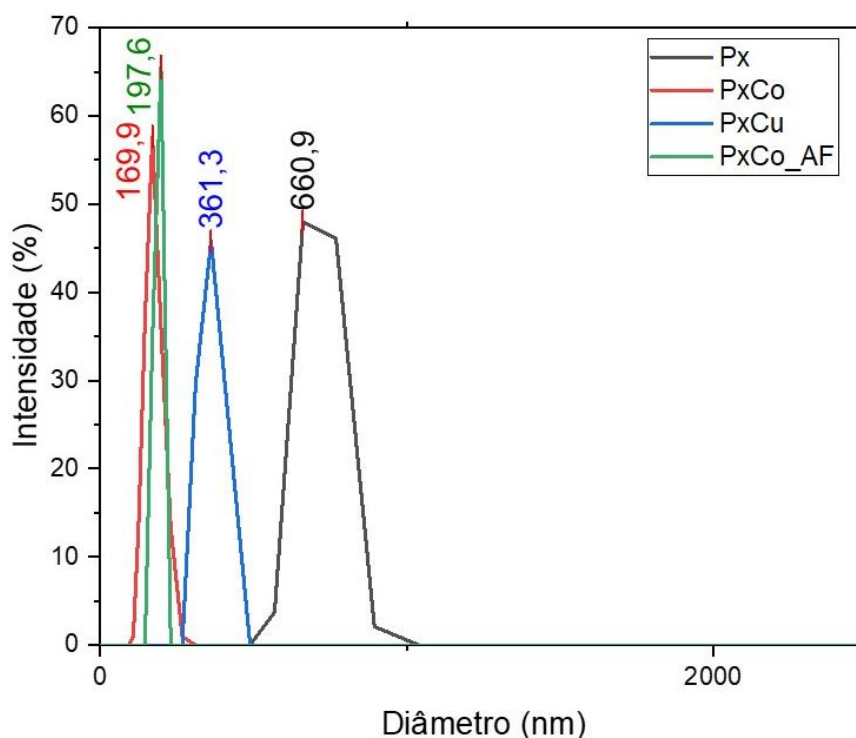


5.1.3. Tamanho de partícula por Espalhamento de Luz Dinâmica (DLS).

O espalhamento dinâmico de luz (DLS) é baseado no movimento browniano de partículas dispersas. Quando as partículas são dispersas em um líquido, elas se movem aleatoriamente em todas as direções. O princípio do movimento browniano é que as partículas colidem constantemente com as moléculas do solvente. Essas colisões fazem com que uma certa quantidade de energia seja transferida, o que induz o movimento das partículas. A transferência de energia é mais ou menos constante e, portanto, tem um efeito maior nas partículas menores. Como resultado, partículas menores se movem a velocidades mais altas do que partículas maiores. Se você conhece todos os outros parâmetros que influenciam o movimento das partículas,

você pode determinar o diâmetro hidrodinâmico medindo a velocidade das partículas. As análises feitas para os catalisadores estudados encontram-se na figura 15.

Figura 15- Gráfico demonstrando o diâmetro de partículas encontrados com a análise DLS.



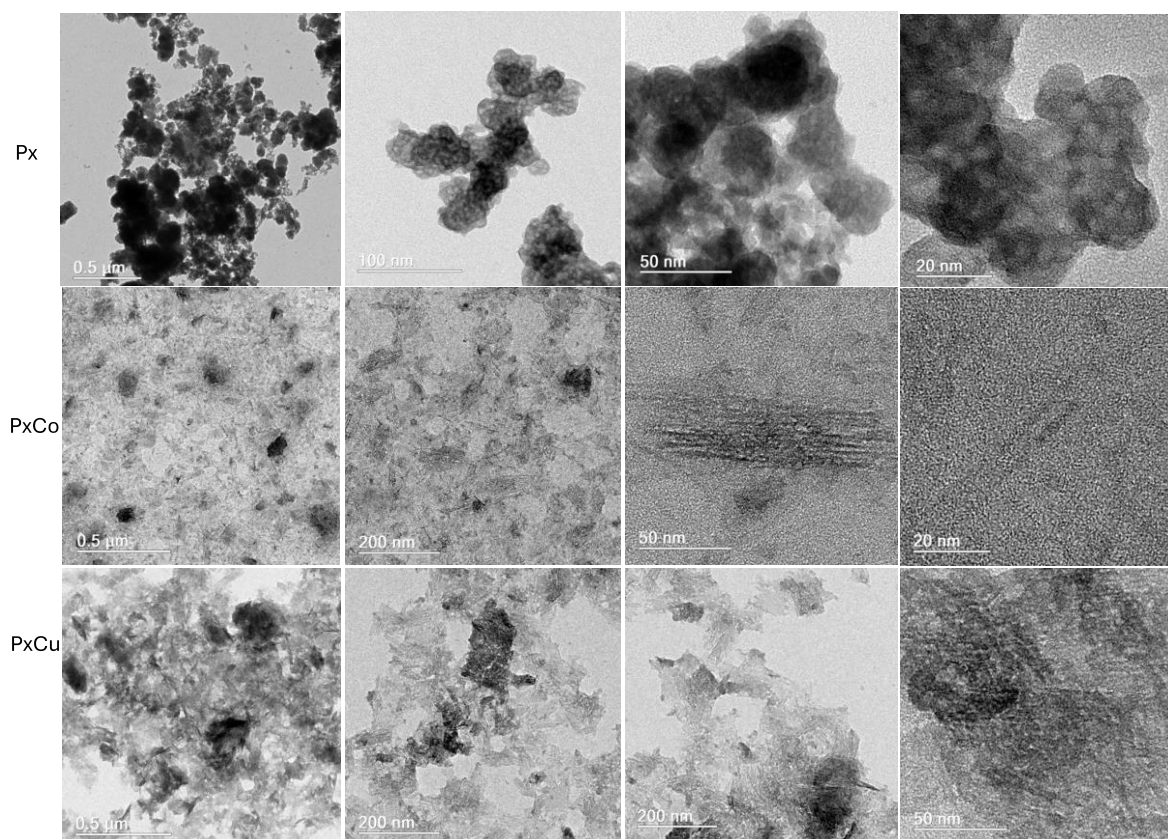
5.1.4. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) complementam os dados de difração de raios X, confirmando a natureza amorfa do material em análise. As superfícies das amostras exibem uma topografia irregular, com bordas não definidas e uma ausência de qualquer organização cristalina distinta. Diferentemente dos materiais cristalinos, que muitas vezes apresentam superfícies planas e estruturas bem definidas, as amostras amorfas observadas por MET mostram uma textura mais uniforme e aleatória, sem evidências de canais, poros ou outras características de organização regular.

Além disso, a microscopia eletrônica de transmissão revela detalhes de superfície em escala microscópica, permitindo uma análise mais detalhada da morfologia e estrutura

das amostras. A falta de padrões repetitivos na estrutura amorfa é evidente nessas imagens, corroborando ainda mais a ausência de organização cristalina.

Figura 16- Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para os catalisadores sintetizados.



5.1.5. Adsorção/dessorção de N₂

As isotermas de adsorção/dessorção (Figura 18a) dos catalisadores demonstram curvas que são uma mistura entre curvas Tipo 1 e Tipo 4, na caracterização de tamanhos de poro indicada pela IUPAC (Figura 17). Este comportamento é uma indicação de que os materiais são tanto micro quanto mesoporosos. Outro fator que contribui para esta conclusão é a distribuição do tamanho dos poros (Figura 18b), calculada pelo método BJH, em que todos os materiais apresentam tanto poros com diâmetro menor que 2nm, quanto poros entre 2 e 10nm. A área superficial relativa foi calculada utilizando o método BET. A diminuição dos valores de área específica indica que a incorporação de Cu e Co é realizada nos poros do material, evidenciado pela diminuição de capacidade de adsorção de N₂ após a adição dos elementos dopantes.

Porém, mesmo com a diminuição dos valores de área BET, o tipo de porosidade não parece alterar significativamente, isto é, os materiais continuam apresentando mesoporosidade após a incorporação. Esse resultado é interessante porque poros maiores, como os mesoporos, podem auxiliar no processo de formação e dessorção dos produtos reacionais, tornando os catalisadores mais eficientes.

Figura 17 – Isotermas de adsorção segundo a classificação de BRUNAUER, Tipo I -V, e segundo Pierce, tipo VI

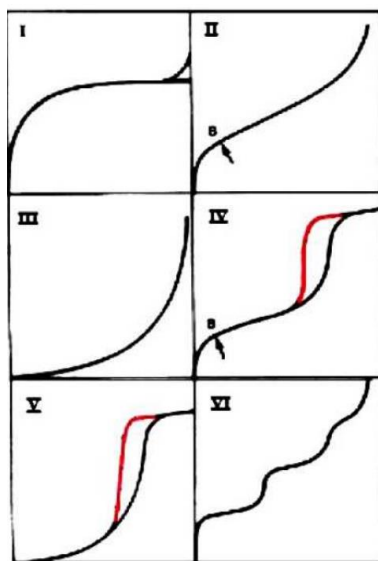
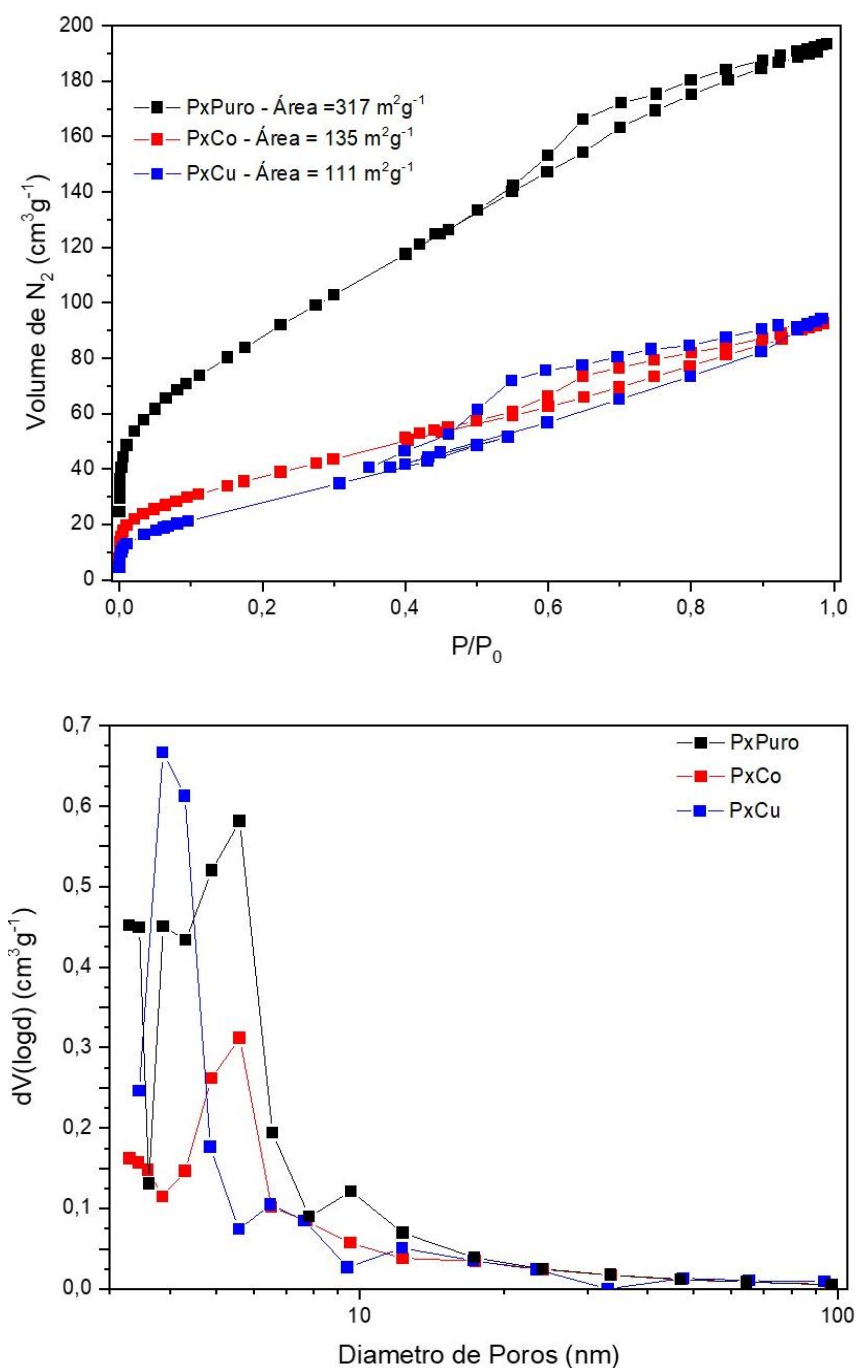


Figura 18- a) Curvas de fisissorção de N_2 dos catalisadores em estudo, b) Distribuição de poros calculadas pelo método BJH.



5.2. Avaliação dos testes catalíticos

O primeiro teste realizado para verificar a atividade primária dos catalisadores foi a determinação de gás proveniente da decomposição de ácido fórmico. Como se espera

a formação de H_2 gasoso no processo de desidrogenação do ácido fórmico esse teste seria um primeiro indicativo da ação dos catalisadores estudados permitindo uma primeira triagem dos melhores catalisadores. A tabela 3 mostra os resultados obtidos nos testes catalíticos iniciais. Nele podemos ver que os catalisadores que obtiveram os melhores resultados foram o PxCu seguido do PxCo que obtiveram uma produção de 19,5 e 13,0 mL de gás, respectivamente, após um período de 180 min de reação.

Tabela 3. Volume de gás proveniente da reação de decomposição do ácido fórmico pelo tempo de reação.

TEMPO(MIN)	VOLUME DE GÁS MEDIDO NA PROVETA (MILILITROS)				
	Px	PxCo	PxFe	PxCu	PxNi
5	2	6,5	2,5	4,0	2,5
10	3,5	10,5	4,5	5,5	3,5
20	8,5	16,5	5,5	9,5	7,0
30	9	18,0	6,5	11,5	8,0
60	9,5	19,5	7,0	12,0	9,5
120	9,5	19,5	7,0	13,0	9,5
180	9,5	19,5	7,5	13,0	9,5

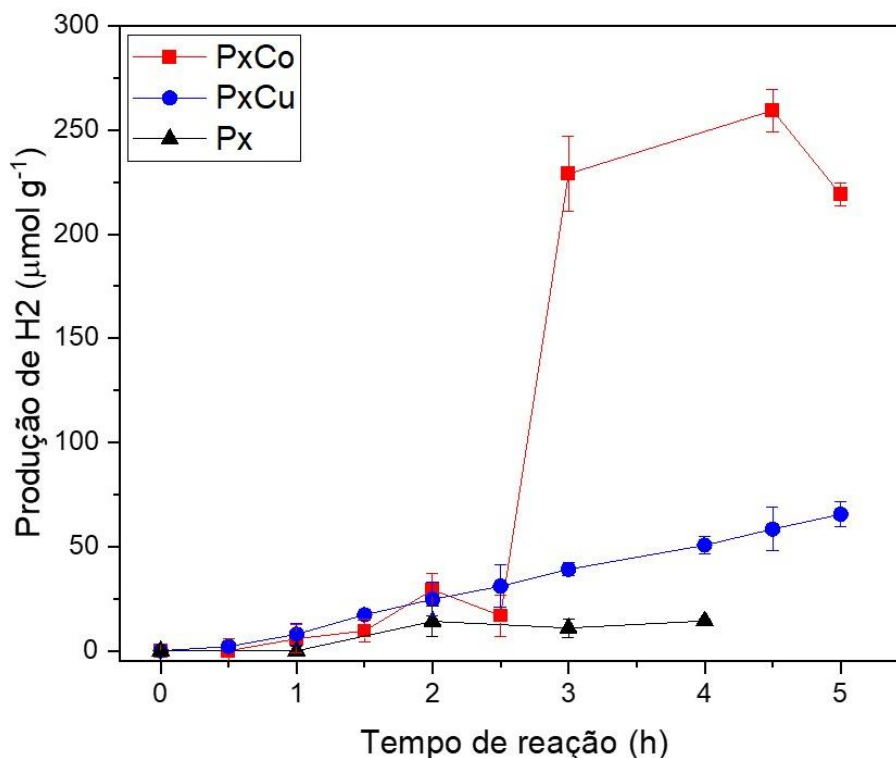
Os dados apresentados na tabela mostram que os catalisadores foram efetivos na decomposição do ácido fórmico, entretanto, como não foi feita a caracterização das frações gasosas não foi possível saber, nesse momento, qual das duas reações de

decomposição de ácido fórmico foi mais favorecida, se a formação de H_2 e CO_2 ou se a formação de CO e água. Para a caracterização dos catalisadores e seguimento nos demais testes catalíticos, foram escolhidos o $PxCu$, $PxCo$ e o Px para efeito de comparação.

Os resultados obtidos nos principais testes catalíticos de produção de H_2 a partir da desidrogenação do ácido fórmico estão representados na Figura 19 e os cromatogramas representando o aumento na produção de H_2 na Figura 20. No gráfico apresentado na Figura 19 é possível observar que todos os catalisadores foram capazes de converter ácido fórmico em Hidrogênio, sendo o $PxCo$ o mais eficaz para esta reação ao produzir $250\mu mol$ de H_2 após 4h30. de reação. O $PxCu$ também demonstrou bons resultados, tendo pico de produção de $52,5\mu mol$ de H_2 após 3h30 de reação.

Esses resultados são relevantes quando comparados a outros estudos sobre desidrogenação de ácido fórmico, mesmo quando comparados com aqueles que utilizam metais nobres. Navlani-García et al 2014, utilizaram partículas de paládio suportadas por diferentes zeólitas (BETA, ZSM-5 e Y) e obtiveram $135,6\mu molg^{-1}$ de H_2 após 3h de reação a $50^\circ C$. Zheng et al 2015, desenvolveram nanobastões de Au modificados com Pd com uma produção de $36\mu molg^{-1}$.

Figura 19 - Representação da relação entre produção de hidrogênio x tempo com a utilização dos catalisadores Px, PxCu e PxCo.



Os dados apresentados na Figura 19 também mostram um comportamento um pouco incomum do material PxCo. O salto de atividade que ocorre após 3 horas de reação não é comum para catalisadores deste tipo e parecem indicar talvez que ocorra um acúmulo dos elétrons na camada de condução e de buracos na banda de valência, antes da conversão do ácido fórmico e esse acúmulo promove o salto de produção de H₂ após uma quantidade adequada de espécies acumuladas.

Além disso, o material mais ativo, Px-Co, altera sua coloração para azul ao fim da reação (Figura 21 – Foto demonstrando a alteração nas características visuais do material antes da reação (PxCo) e após a reação (PxCo_AF)). Essa alteração parece indicar a formação de uma espécie reativa pela alteração estrutural dos compostos contendo cobalto após 3h de reação. O material azul obtido após a reação foi chamado de PxCo_AF e utilizado em alguns testes e caracterizações afim de entender um pouco a sua estrutura.

Visando um melhor entendimento do mecanismo de ação dos catalisadores na reação de obtenção de hidrogênio a partir do ácido fórmico, foram feitos alguns testes de Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS) e espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) com intuito de elucidar alguns dos prováveis radicais que podem ser formados no meio reacional.

Figura 20- Cromatogramas representando as análises utilizadas para monitorar a produção de H_2 nos experimentos utilizando o PxCo como catalisador.

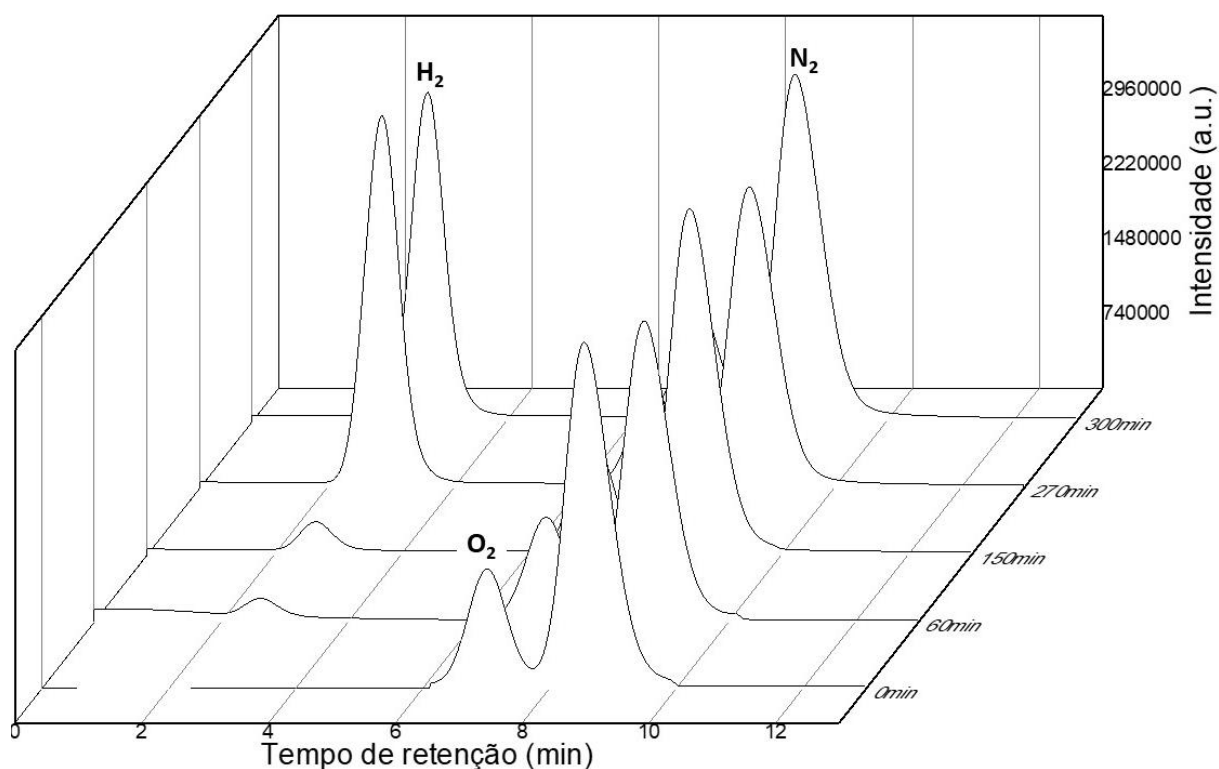
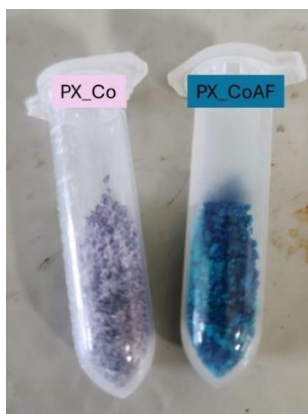
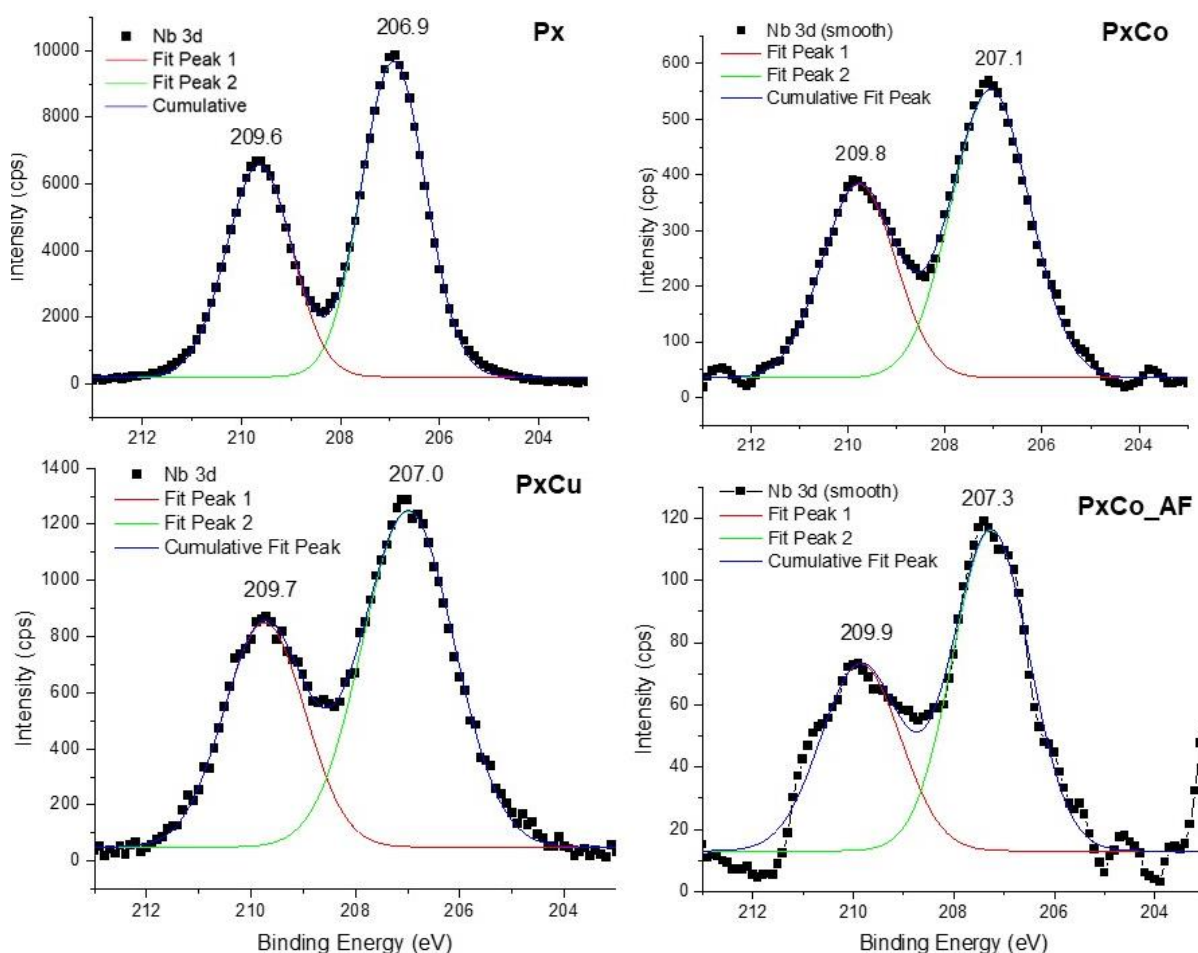


Figura 21 – Foto demonstrando a alteração nas características visuais do material antes da reação (PxCo) e após a reação (PxCo_AF).



A espectroscopia eletrônica de raios X é uma ferramenta muito importante, uma vez que apresenta características atômicas no nível da superfície das partículas. Isso é importante porque visto que o processo de catálise ocorre nos átomos da superfície sem influência dos átomos mais internos (bulk). A utilização dessa técnica tem como principal objetivo tentar entender se há presença dos metais de transição adicionados ao polioxoniobato na superfície do material, entender quais os seus estados de oxidação e como eles se encontram na molécula, dando assim mais condições para o mecanismo de ação do material na produção de H_2 .

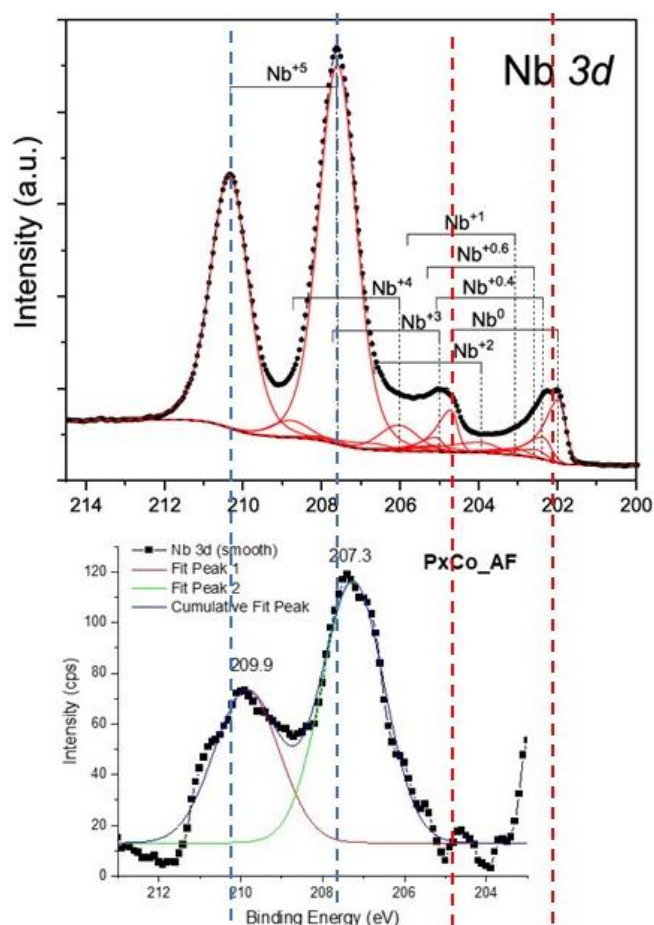
Figura 22 – Espectros XPS analisados na região de energia de ligação do nióbio.



Em todos os espectros para o nióbio (Figura 22) as posições dos picos “principais” são compatíveis com Nb^{5+} . As distâncias “spin-orbits” entre os picos também são compatíveis ($\Delta E = 2.7 \pm 0.1$ eV). Em função da largura total à meia altura (FWHM)

variada entre as amostras (Px – 1.52 e 1,56; PxCu – 1.81; PxCo e PxCo_AF – 1.75 e 1.90), é possível que as amostras com Cu e Co também possuam outros estados de oxidação ou estados de superfície em comparação com Px, especialmente as amostras com Cu. Isto também é corroborado pela razão da altura entre os picos (teórico 2/3) que não é atendida para estas amostras. Além disso a amostra PxCo_AF apresenta picos na região inferior a 206 eV o que também indica presença de nióbio em estados de oxidação menores que Nb^{+5} , quando comparado a dados presentes na literatura (Figura 23).

Figura 23 – Comparação do espectro XPS obtido na análise 3d do nióbio para demonstrando a deconvolução de todas as espécies de oxidação de nióbio.

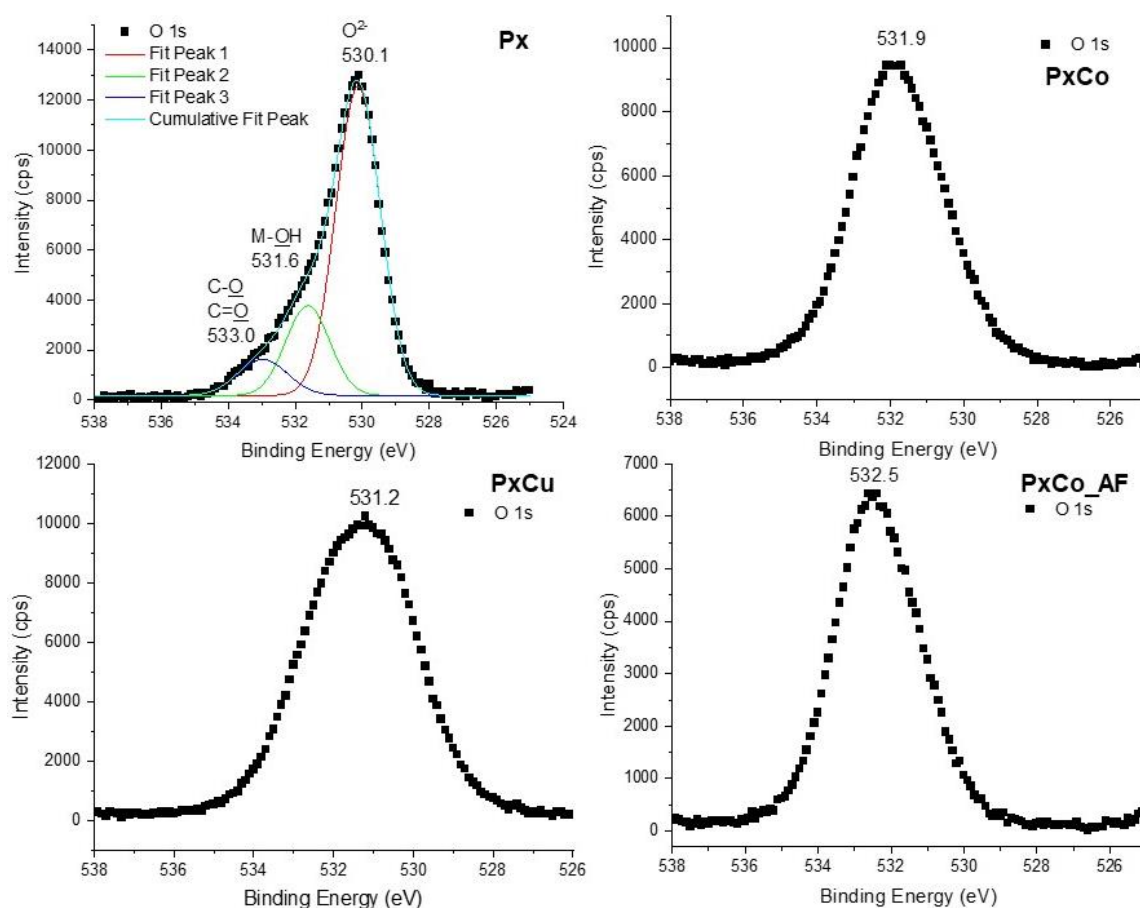


No XPS, a largura total à meia altura (FWHM) é um indicador de mudanças de estado químico e influências físicas. Ou seja, o alargamento de um pico pode indicar: uma alteração no número de ligações químicas que contribuem para a forma do pico, uma

alteração na condição da amostra (dano por raios X) e/ou carga diferencial da superfície (diferenças localizadas na carga estado da superfície).

Para o caso do oxigênio (Figura 24), pode-se observar principalmente o oxigênio relativo à espécie óxido (óxidos: 528-531 eV). Fica muito claro o deslocamento dos dados experimentais da amostra PxCo e PxCo_AF em direção a maiores valores de “binding energy” apesar de apresentar FWHM similar ao PxCo, ambos inferiores ao PxCu. Esses deslocamentos podem ser referentes aos oxigênios peroxo estabilizados na presença do nióbio, sendo responsável por diminuir valores de transição dos elétrons da banda de valência para e a banda de condução.

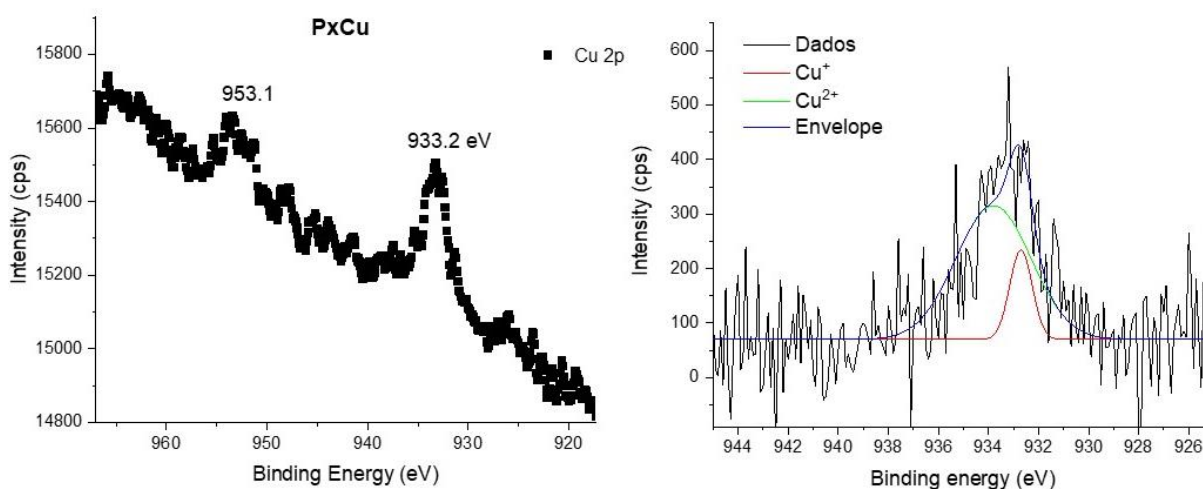
Figura 24 - Espectros XPS analisados na região de energia de ligação do oxigênio.



Quando se trata da análise do Cu (Figura 25), as distâncias de entre os picos (spin-orbits) são compatíveis com os dos íons de cobre. As energias das bandas são

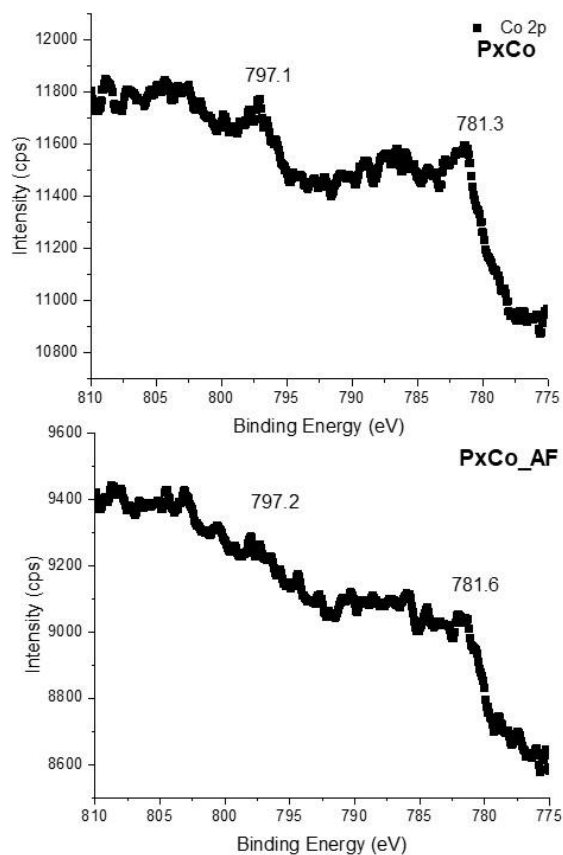
compatíveis com as energias observadas em óxidos de cobre. Apesar de ao utilizar a FWHM ser possível encontrar dos óxidos de Cu^{2+} e Cu^{1+} de compatíveis com os vistos em algumas referências. O fitting das curvas geralmente fica melhor ao retirar o fitting do Cu^{+} , o que indica que provavelmente em sua maioria as espécies de cobre presentes no PxCu são espécies próximas de óxido de cobre contendo Cu^{2+} .

Figura 25 - Espectros XPS analisados na região de energia de ligação do cobre.



Ao analisar os espectros de Co (Figura 26) das amostras PxCo e PxCo_AF, temos que o formato dos espectros é compatível com os espectros de Co da literatura. As energias das bandas são compatíveis com óxidos e hidróxidos de cobalto (faixa 799.5 eV e 780.5 eV). Os sinais obtidos para estas amostras de Co, especialmente a PxCo_AF foram os menores o que reduz a clareza dos espectros. Para a PxCo_AF, a amostra estava mais grosseira o que também é desfavorável. No entanto, foram ensaiadas conforme fornecidas para não perder as informações a superfície.

Os dados de determinação dos teores atômicos, mostrados na Tabela 4, estão condizentes com o esperado, como por exemplo a diminuição do teor de Nb superficial com a incorporação dos outros elementos, indicando a exposição dos elementos dopantes Co e Cu.

Figura 26 - Espectros XPS analisados na região de energia de ligação do cobalto.**Tabela 4** – Determinação dos teores atômicos dos átomos expostos na superfície.

ELEMENTO	PX		PXCu		PXCo		PXCo_AF	
	% Atômica	% em massa	% Atômica	% em massa	% Atômica	% em massa	% Atômica	% em massa
C	42,5	20,7	37,8	26,1	33,8	22,2	44,7	31,4
O	44,0	28,6	48,7	46,0	43,4	38,0	43,2	38,5
NB	13,5	50,7	7,9	18,2	1,0	5,1	0,3	1,6
Co	-	-	-	-	1,4	4,5	1,6	6,0
CU	-	-	5,6	9,7	-	-	-	-

A técnica mais eficaz para caracterizar radicais livres é a espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR). Contudo, a detecção direta de certos radicais livres, como o superóxido e o radical hidroxila, é extremamente difícil ou até mesmo inviável em solução à temperatura ambiente. A técnica de spin trapping, desenvolvida no final da década de 1960, emprega nitrônio ou compostos nitrosos que reagem com o radical livre alvo para formar um radical estável e distinguível, apto para ser detectado por EPR. O N-óxido de 5,5-dimetil-1-pirrolina (DMPO) é a substância mais comumente utilizada para spin trapping, devido às suas vantagens significativas sobre outras armadilhas de spin de nitrona.

Figura 27 - Espectro EPR da interação do DMPO com a)PxCo e b)PxCo_AF no escuro, exposto em UVA e luz branca.

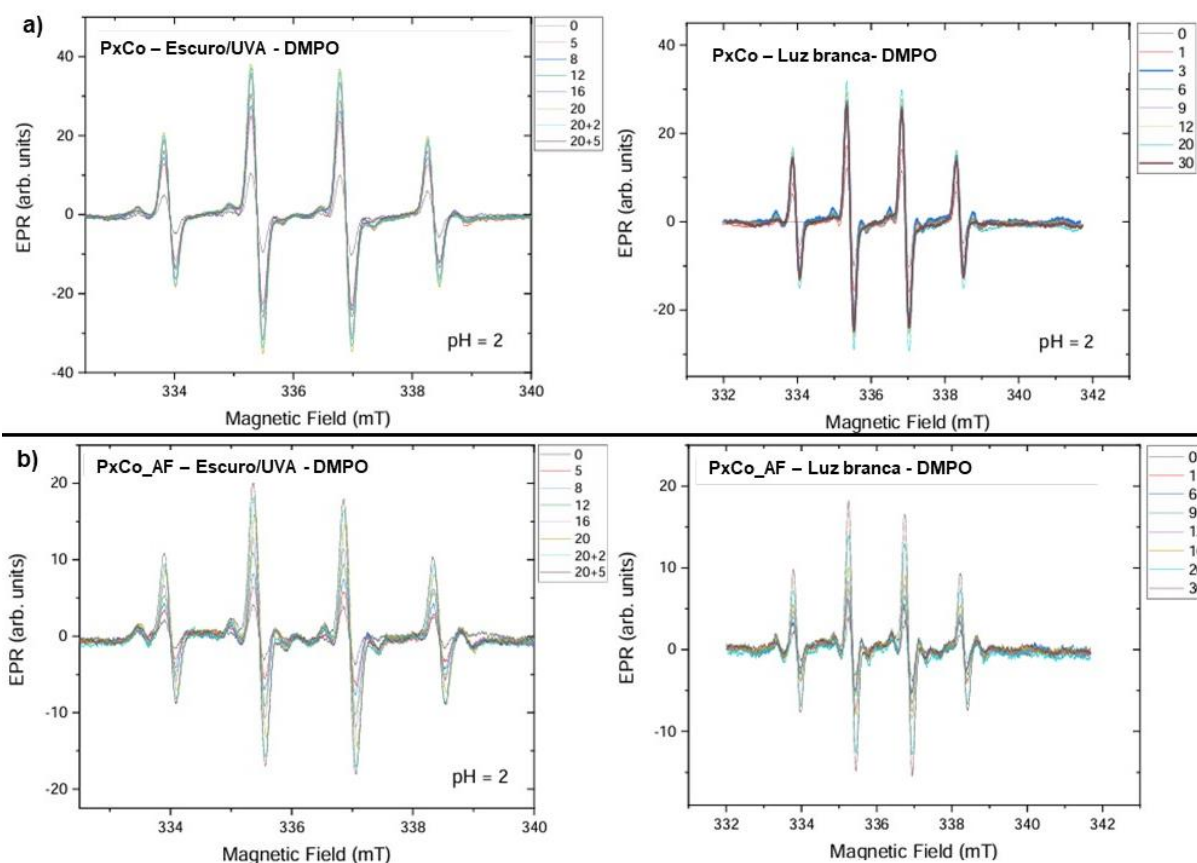
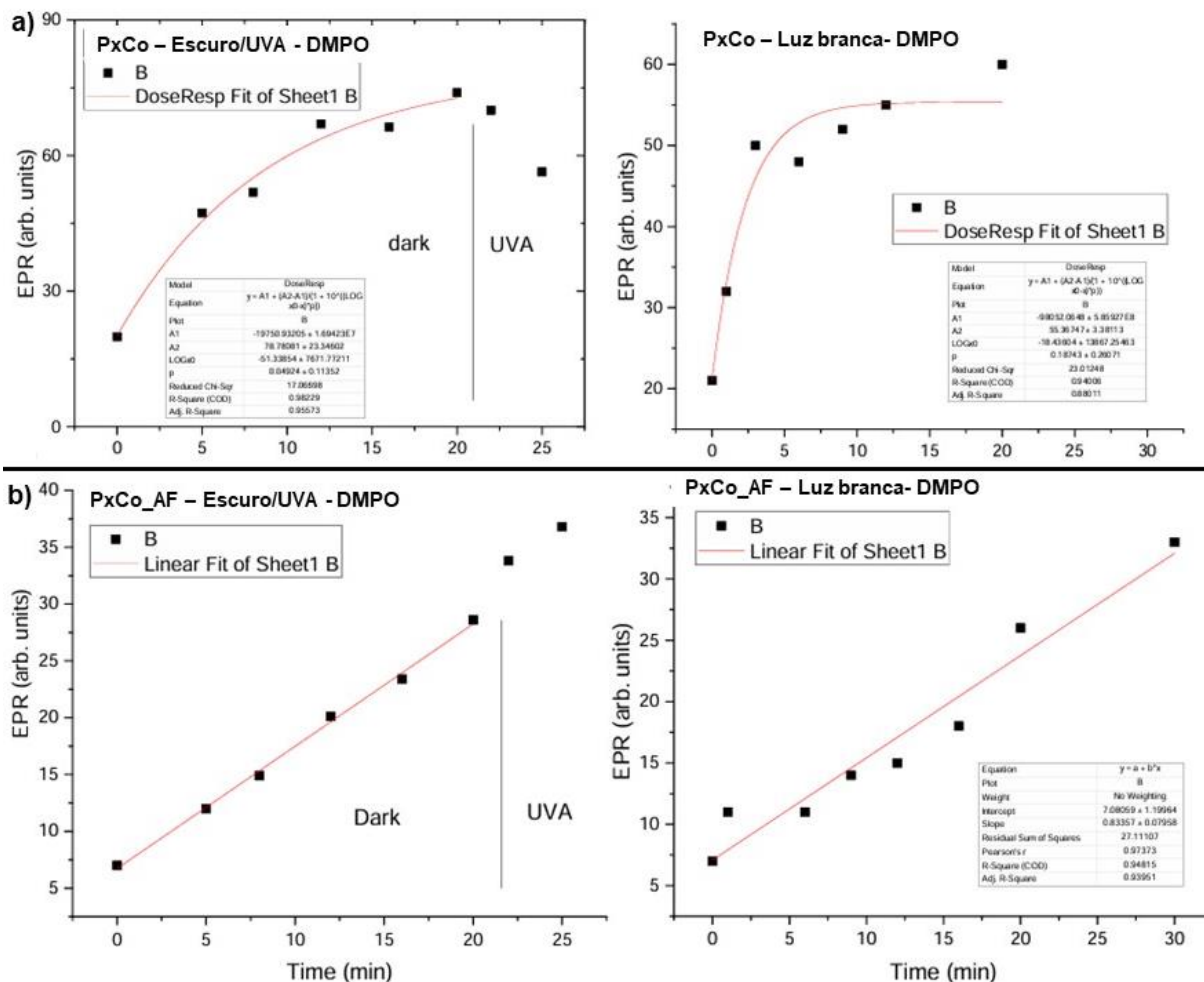


Figura 28 - Espectro EPR da interação do DMPO com a)PxCo e b)PxCo_AF no escuro, exposto em UVA e luz branca.

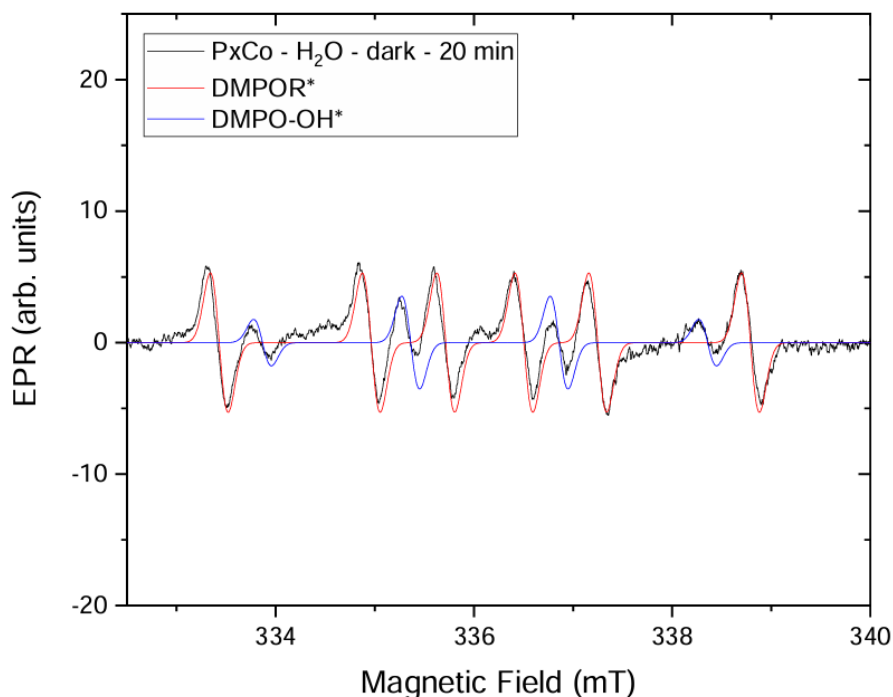


Durante a análise EPR das amostras PxCo e PxCo_AF na presença de DMPO e uma solução de ácido fórmico $0,5 \text{ molL}^{-1}$, com o objetivo de estudar a formação de radicais proporcionada pelos materiais, os espectros mostrados na Figura 28 foram obtidos. Inicialmente, o PxCo demonstra uma produção mais rápida de radicais, que satura após 15 minutos no escuro e 5 minutos nas amostras expostas à luz branca. Por outro lado, as amostras de PxCo_AF exibem um crescimento linear dos radicais em ambos os estudos.

A identificação dos radicais formados baseia-se no conjunto de espectros obtidos em diferentes tempos de análise (Figura 27). Um espectro representativo da análise, no caso, o espectro obtido aos 20 minutos, é comparado com espectros padrões de

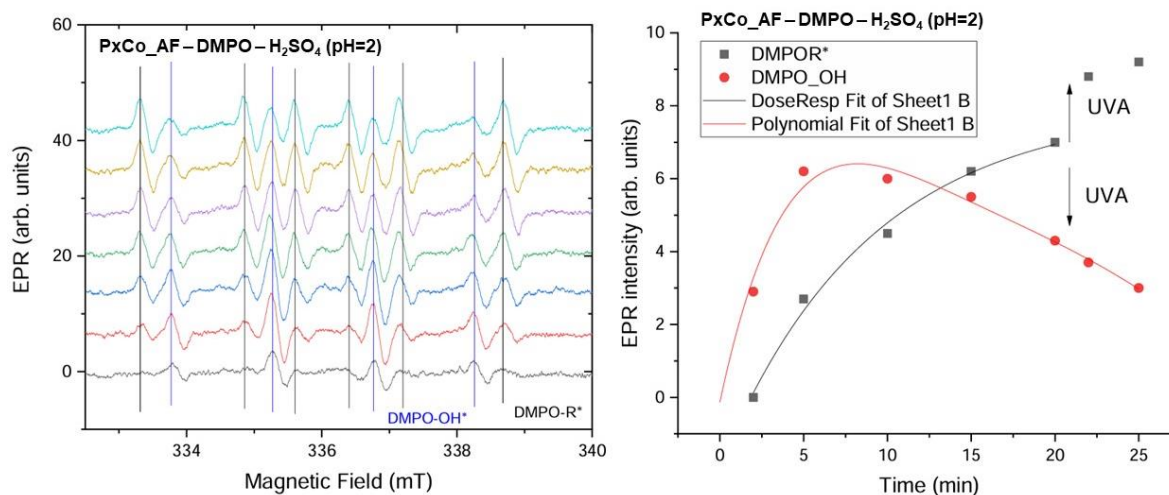
radicais DMPO já conhecidos. Assim, foi possível observar a formação dos radicais DMPO-R* e DMPO-OH* tanto nos espectros PxCo quanto nos espectros PxCo_AF (Figura 29). μ

Figura 29 – Comparação entre o espectro EPR obtido após 20min de análise e os padrões dos radicais DMPO-R* e DMPO-OH*



Para investigar o efeito da presença de ácido fórmico na formação dos radicais DMPO-R* e DMPO-OH*, a solução de HCOOH foi substituída por uma solução de ácido sulfúrico de mesmo pH (Figura 30). Diferente do ácido fórmico, no ácido sulfúrico a formação do aduto DMPO-OH* na presença de PxCo_AF não apresenta um crescimento linear, exibindo um incremento inicial seguido de rápida diminuição, enquanto a formação do aduto DMPO-R* é aumentada de forma semelhante nos dois casos.

Figura 30 - Espectro EPR obtido após a substituição da solução de ácido fórmico por ácido sulfúrico pH=2.



Ao analisarmos as caracterizações dos materiais que foram feitas, notamos que os três catalisadores têm um comportamento bem parecido quanto a absorção de luz tanto UV quanto na região visível. Os valores de Bandgap também foram bem próximos, apesar de PxCu e PxCu apresentarem dois valores de bandas diferentes, o que indica que provavelmente os materiais não são completamente homogêneos. Chama a atenção o fato das duas bandas do composto PxCu terem valores correspondentes com a oxidação do ácido fórmico e também a formação do radical hidroxila, enquanto a banda menos energética do PxCu não tem valores compatíveis com a segunda reação.

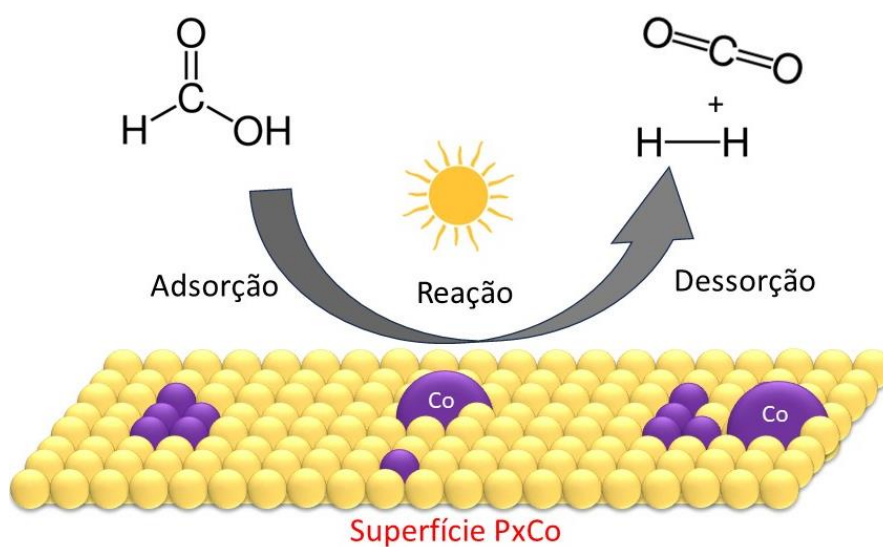
No quesito de textura e morfologia as amostras tiveram comportamento parecido tanto no DRX quanto nas imagens obtidas por MET. PxCu e PxCu também tiveram distribuição de poro e área específica BET com valores próximos, apesar de ambos terem apresentado uma diminuição na área específica ao comparar com o Px.

PxCu demonstrou um diâmetro de partícula bem menor que os outros materiais, um valor de 169nm, bem próximo dos materiais de escala nanométrica.

O catalisador PxCu foi o que obteve um melhor resultado catalítico e os dados de EPR mostram que há um comportamento diferente entre os sólidos antes e após a reação, principalmente demonstrando que o PxCu_AF forma radicais DMPO-OH* e DMPO-R*

em um comportamento linear, diferente do PxCo que forma os mesmos radicais, mas satura em um curto período de tempo. Provavelmente a alteração estrutural que ocorre na molécula e a presença de nióbios com estados de oxidação menores que 5+, capazes de serem oxidados e liberar elétrons, são responsáveis pela melhor conversão do material e também pelo comportamento incomum em sua atividade após 3 horas de reação (Figura 23, Figura 31).

Figura 31 – Ilustração da reação geral de desidrogenação do ácido fórmico e a interação dessa molécula com a superfície do catalisador.



6. CONCLUSÕES – Capítulo 1

Devido à escassez e ao impacto ambiental gerado pelo constante uso de combustíveis fósseis, principalmente advindos do petróleo, formas alternativas de produção de energia limpa vem se tornando cada dia mais importantes para criação de um futuro mais sustentável. Dentre eles o hidrogênio tem se mostrado muito promissor principalmente devido à sua proximidade com alguns dos combustíveis fósseis utilizados hoje em dia, o que descarta uma necessidade de adaptação muito abrupta.

Em resumo, os catalisadores de polioxometalatos com diferentes centros metálicos foram preparados, caracterizados e empregados como catalisadores para a desidrogenação do ácido fórmico. Dentre estes materiais, o P_xCo apresenta a melhor atividade catalítica para a desidrogenação do AF e geração de H₂ à temperatura ambiente. A utilização de metal de transição não nobre de primeira linha como um dos componentes dos catalisadores melhorou sua capacidade de absorção de luz visível. Estes estudos de desidrogenação de ácido fórmico podem representar uma nova abordagem para ajudar a desenvolver catalisadores sólidos de metais não nobres para aplicação futura de FA como material de armazenamento de hidrogênio.

CAPÍTULO 2 - Processos oxidativos empregando rejeitos ricos em nióbio: Reações de degradação de 4,6-DMDBT (4,6-dimetildibenzotiofeno) potencializada pelo ácido fórmico

1. INTRODUÇÃO

1.1. Aproveitamento de rejeitos industriais - Contextualização

Araxá, localizada no estado de Minas Gerais, é uma região conhecida mundialmente pelas suas reservas minerais, especialmente pela presença de fosfato e nióbio. A mineração de fósforo, por parte de empresas de fertilizantes, desempenha um papel crucial na economia local e nacional, abastecendo o setor agroindustrial com insumos essenciais para a produção agrícola. No entanto, um aspecto de crescente interesse e estudo tem sido os rejeitos gerados por essa atividade.

Figura 32- Mina da empresa Mosaic na região de Araxá



Os rejeitos da mineração de fósforo em Araxá não são meros subprodutos descartados; eles contêm concentrações significativas de nióbio, um metal estratégico e altamente valorizado. O nióbio possui propriedades que o tornam indispensável em várias aplicações industriais, incluindo ligas metálicas para a indústria aeroespacial, eletrônica, e na produção de aços de alta resistência. Essa dualidade de substâncias nos rejeitos representa um desafio e uma oportunidade para a mineração sustentável e a recuperação de metais valiosos.

Historicamente, as operações de extração de fósforo focavam principalmente no seu aproveitamento para a fabricação de fertilizantes, sem a devida atenção à recuperação do nióbio presente nos detritos. No entanto, os avanços tecnológicos e a crescente demanda por materiais de alta performance têm incentivado empresas e pesquisadores a desenvolverem métodos eficientes para a recuperação desse metal a partir dos resíduos de mineração. Essa abordagem não só amplia o ciclo de vida dos recursos minerais, mas também minimiza os impactos ambientais associados ao depósito de rejeitos.

Portanto, a gestão e valorização dos rejeitos de mineração em Araxá configuram-se como uma fronteira promissora que une sustentabilidade, inovação tecnológica e economia circular. A sinergia entre a mineração de fósforo e a recuperação de nióbio pode transformar passivos ambientais em ativos econômicos, contribuindo para um desenvolvimento mais responsável e sustentável da indústria mineral no Brasil.

A indústria de fertilizantes desempenha um papel crucial na agricultura moderna, possibilitando o aumento da produtividade agrícola e contribuindo significativamente para a segurança alimentar global. Entretanto, a produção e processamento de fertilizantes geram uma quantidade substancial de rejeitos, que frequentemente apresentam desafios ambientais devido ao seu descarte inadequado. Entre as inúmeras substâncias presentes nesses rejeitos, destaca-se o nióbio, um elemento químico com propriedades únicas que o tornaram indispensável em diversas aplicações industriais.

Paralelamente, regiões ricas em nióbio, como o Brasil, possuem vastos depósitos desse metal raro, que é extraído e processado para diversos fins, incluindo a indústria de ligas metálicas e supercondutores. A recuperação e reutilização de nióbio a partir de rejeitos industriais representam não apenas uma oportunidade de mitigação de impactos ambientais, mas também um potencial econômico significativo.

A gestão dos rejeitos industriais é um dos grandes desafios da contemporaneidade, especialmente em setores como o de fertilizantes, que geram resíduos com potenciais contaminantes. Entre os diversos métodos de tratamento de efluentes, o processo

Fenton, que utiliza peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na presença de um catalisador de ferro para gerar radicais hidroxila altamente reativos, mostra-se promissor. No entanto, a busca por catalisadores alternativos com eficiência melhorada e custos reduzidos continua a ser uma área de intensa pesquisa.

Nesse contexto, a possibilidade de empregar rejeitos ricos em nióbio como catalisadores no processo Fenton abre novos horizontes para o aproveitamento sustentável desses materiais. O nióbio, devido à sua química de estado de oxidação variável e sua capacidade de formar complexos estáveis, pode potencialmente atuar como um catalisador eficaz na degradação de moléculas orgânicas presentes em efluentes industriais.

A hipótese central desta parte da tese é que os rejeitos da indústria de fertilizantes, ricos em nióbio, podem ser empregados de maneira eficiente como catalisadores em processos Fenton modificados, proporcionando uma solução dupla: mitigação dos problemas de descarte de rejeitos e melhoria da eficiência em processos de tratamento de efluentes. Além disso, testar a otimização do processo promovendo reações na presença de ácido fórmico visando maximizar a atividade catalítica dos resíduos ricos em nióbio.

O setor de mineração e processamento de nióbio no Brasil ocupa uma posição de destaque mundial, com o país detendo cerca de 90% das reservas conhecidas deste elemento. A abordagem proposta nesta tese almeja transformar um passivo ambiental em um ativo tecnológico, com implicações positivas tanto para a gestão de rejeitos quanto para o avanço em tecnologias de tratamento de efluentes.

Além disso, a utilização de rejeitos da indústria de fertilizantes como uma matéria-prima alternativa reflete um paradigma de economia circular, onde os resíduos são reintegrados nos ciclos produtivos, reduzindo a demanda por novos recursos e minimizando a pegada ecológica do setor industrial.

Esta parte da tese busca contribuir para a sustentabilidade e inovação tecnológica no tratamento de efluentes industriais, ao mesmo tempo que promove uma gestão mais eficiente dos rejeitos gerados pela indústria de fertilizantes.

1.2. Processos oxidativos avançados (POA)

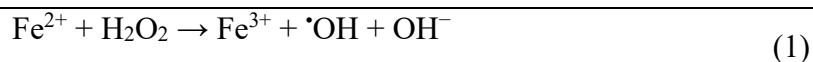
Os processos oxidativos avançados podem ser descritos como os processos de oxidação capazes de gerar espécies radicais altamente reativas *in situ*, como os radicais hidroxila ($\text{HO}^\bullet$), superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) e oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$), denominadas espécies reativas de oxigênio (ROS) (GARRIDO-CARDENAS et al., 2019). Esses radicais são agentes oxidantes fortes e não seletivos capazes de transformar substâncias orgânicas nocivas em produtos de baixa toxicidade, mais biodegradáveis, podendo até mesmo levar à mineralização completa dos poluentes, gerando gás carbônico (CO_2) e água (H_2O) (DENG; ZHAO, 2015; SILLANPÄÄ, 2020).

Existem diversos tipos de POAs, que podem ser classificados em três grupos de acordo com a forma em que as espécies reativas são geradas. São eles: os processos fotoquímicos, que envolvem a utilização de luz ultravioleta, como a fotocatalise, reação foto-Fenton e a oxidação por UV/ H_2O_2 ; os processos não fotoquímicos, como as reações de Fenton e ozonólise; e os processos híbridos, que geralmente são uma combinação dos anteriores (KHARE et al., 2021).

Nesses processos, os metais de transição são comumente empregados como catalisadores, tais como ferro, cobre, cobalto, vanádio, molibdênio e manganês. Dentre eles, os materiais de ferro são de grande interesse, pois são o principal componente das reações do tipo Fenton (CHAN et al., 2011).

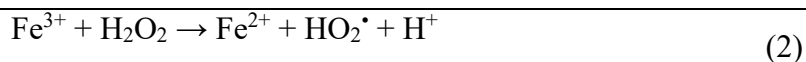
1.3. Processo Fenton

Descoberto por Henry John Horstman Fenton em 1894 (FENTON, 1894, 1896), o processo Fenton é um processo oxidativo avançado (POA) cuja principal característica é a geração de espécies reativas de oxigênio a partir da utilização de uma mistura de íons ferrosos (Fe^{2+}) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Esse processo é comumente utilizado nas reações de oxidação de compostos orgânicos e inorgânicos (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014). A reação de Fenton convencional tem início com a formação do radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) (Equação (1)).

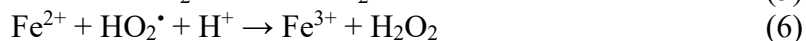
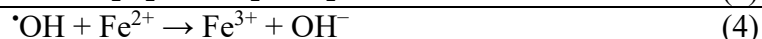
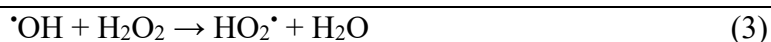


O monitoramento do pH do meio reacional é de extrema importância (faixa ótima de pH entre 2,0–3,5), tendo em vista que com o aumento da alcalinidade do meio, os íons ferrosos (Fe^{2+}) oxidam a íons férricos (Fe^{3+}) e precipitam (JAIN et al., 2018). Com isso, há a geração de uma lama residual e, por consequência, a reação perde a sua eficiência.

Deve-se ter em mente que o comportamento catalítico do par redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ é responsável pela propagação do processo Fenton. Isso significa que apenas uma pequena quantidade de íons ferrosos é necessária no meio reacional, dado que o Fe^{2+} pode ser regenerado (Equação (2)) (JAIN et al., 2018). Porém, o radical superóxido ($\text{HO}_2\cdot$) gerado nessa reação possui menor poder de oxidação do que o radical hidroxila, sendo significativamente menos reativo na presença de compostos orgânicos (OTURAN; AARON, 2014).



Os demais mecanismos reacionais do processo Fenton tradicional são descritos nas Equações (3) a (7).



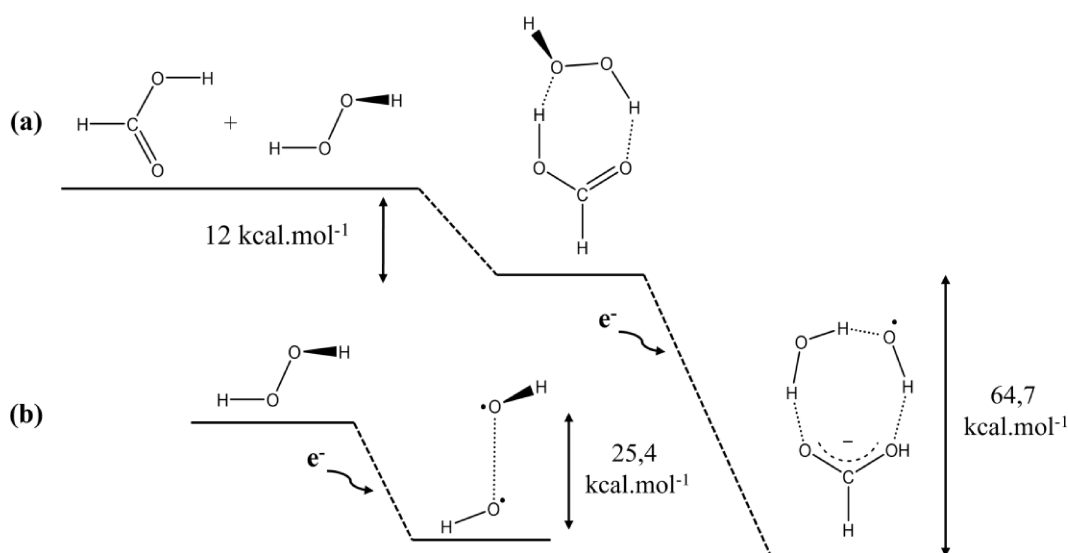
O processo Fenton possui vantagem em relação a outras técnicas de oxidação, pois não é necessário aplicar energia sobre o sistema para realizar a ativação do peróxido de hidrogênio, que ocorre em condições de temperatura ambiente e pressão atmosférica. Além disso, o tempo de reação é relativamente curto e os reagentes utilizados são de fácil manuseio. Entretanto, suas desvantagens são o elevado custo

do H_2O_2 e a dificuldade de recuperar o catalisador homogêneo após a reação, exigindo assim maior atenção para evitar uma poluição adicional da água que está sendo tratada e, além disso, é necessário o ajuste do pH da água tratada para que ela possa ser lançada dos corpos hídricos de forma segura e de acordo com a legislação (BAUTISTA et al., 2008).

Como alternativa ao processo Fenton convencional, alguns estudos disponíveis na literatura têm feito modificações no sistema tradicional, visando uma maior facilidade de implementação e um aumento na eficiência do processo.

Em estudo realizado por Ferraz e colaboradores (2007), juntamente com o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), é utilizado um ácido orgânico, como o ácido fórmico (HCOOH). A partir de estudos teóricos, o grupo constatou que caso ocorra a doação de um elétron ao sistema $\text{H}_2\text{O}_2//\text{HCOOH}$, poderá ocorrer a formação do radical $\text{HO}^\bullet$, liberando mais energia ($64,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$) do que em sistemas onde apenas o H_2O_2 está presente ($25,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$) (Figura 33).

Figura 33. (a) Esquema da formação da estrutura intermediária $\text{H}_2\text{O}_2//\text{HCOOH}$ e geração de $\text{HO}^\bullet$ através da transferência de um elétron. (b) Mecanismo de formação do radical $\text{HO}^\bullet$ na presença de somente H_2O_2 . Adaptado de FERRAZ et al., 2007.



2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparo do catalisador

2.1.1. Extração do rejeito de mineração com Ácido Clorídrico

Para a realização do processo de digestão ácida do rejeito *in natura*, disponibilizado pela Mosaic Fertilizantes, foram pesados 20 g do resíduo em um béquer de 250 mL e adicionados 140 mL de ácido clorídrico 37% P.A. (Synth). Em seguida, a solução foi colocada sob agitação e aquecimento por 90 min, com temperatura constante de aproximadamente 100 °C. Ao final da digestão, a amostra foi deixada em repouso até resfriar.

Na sequência, foi realizada a filtração a vácuo da amostra até que não houvesse sólido em suspensão, juntamente com a lavagem do sólido retido no filtro com água, de maneira que componentes do líquido não ficassem retidos nele. Por fim, a parte sólida foi levada para secagem em estufa com temperatura de 100 °C (S-HCl).

2.1.2. Extração do S-HCl com Ácido Fosfórico

Foram pesados 4,6 g do sólido seco obtido na etapa anterior (S-HCl) em um béquer de 100 mL e adicionados 32 mL de ácido fosfórico 85% P.A. (Dinâmica). Em seguida, a solução foi colocada sob agitação e aquecimento por 90 min a 100 °C. Após esse processo, a amostra foi deixada em repouso até resfriar. Na sequência, a amostra foi centrifugada 3 vezes durante 15 min a 5000 rpm. Após isso, foi realizada a filtração a vácuo e lavagem com água do sólido obtido a fim de retirar componentes do líquido retidos nele. Por fim, a parte sólida retida no filtro foi levada para secagem em estufa com temperatura de 100 °C (S-H₃PO₄).

2.2. Caracterização dos materiais

2.2.1. Fluorescência de Raios X (FRX)

A fluorescência de raios X foi utilizada para determinar qualitativamente, na função varredura os elementos presentes nas amostras e quantitativamente, utilizando uma curva de calibração para determinar a concentração de nióbio presente. As medidas foram realizadas no equipamento da marca Malvern PANalytical, modelo Epsilon 1, presente no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Foram caracterizadas por FRX as amostras de rejeito in natura e dos produtos das digestões ácidas com ácido clorídrico (S-HCl) e ácido fosfórico (S-H₃PO₄).

2.2.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As caracterizações por FTIR-ATR foram realizadas utilizando Espectrômetro Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) da fabricante Bruker, modelo Vertex 70v, disponível no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN). As medidas foram realizadas com a utilização do acessório de ATR (Reflectância Total Atenuada) com cristal de diamante, na faixa espectral de 4500 a 60 cm⁻¹, resolução de 4 cm⁻¹ e 128 scans.

2.2.3. Análise termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando o equipamento da marca Shimadzu, modelo DTG-60H em atmosfera de ar sintético, com fluxo de 50 mL.min⁻¹ e razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, presente no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

2.3. Degradação do 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT)

2.3.1. Sistema H_2O_2 //catalisador

Os testes catalíticos foram realizados utilizando-se 30 mg do sólido $\text{S-H}_3\text{PO}_4$ como catalisador, 100 μL de H_2O_2 50% P.A. (CRQ) e 10 mL de solução de 4,6-dimetildibenzotiofeno 100 ppm em hexano. O monitoramento da oxidação foi realizado com o auxílio da cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas (GC-MS), da marca Agilent Technologies, modelo 7890B-5977B, disponível no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

2.3.2. Sistema H_2O_2 // HCOOH //catalisador

Os estudos da reação de degradação do 4,6-dimetildibenzotiofeno foram realizados utilizando-se 30 mg do sólido $\text{S-H}_3\text{PO}_4$ como catalisador, 100 μL de uma solução 2:1 de H_2O_2 50% P.A. (CRQ) e HCOOH (Synth) e 10 mL de 4,6-DMDBT (Sigma-Aldrich) 100 ppm em hexano. As reações de oxidação também foram monitoradas utilizando-se GC-MS (marca Agilent Technologies, modelo 7890B-5977B), disponível no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização dos materiais

3.1.1. Fluorescência de Raios X (FRX)

A partir da análise qualitativa dos materiais por fluorescência de raios X, foi possível construir uma tabela com os principais elementos encontrados em cada amostra (Tabela 5).

Tabela 5 - Principais elementos presentes nas amostras de rejeito de mineração in natura, do sólido da extração com ácido clorídrico (S-HCl) e com ácido fosfórico (S-H₃PO₄), identificados qualitativamente por FRX.

Elemento	Concentração (%)		
	Rejeito in natura	S-HCl	S-H ₃ PO ₄
Al	5,9	7,5	1,1
Si	3,3	8,8	13,3
P	3,9	6,1	17,7
S	--	--	0,4
Cl	0,1	2,4	0,3
K	0,1	0,2	0,1
Ca	1,3	1,7	0,9
Ti	6,6	28,3	36,2
V	--	--	0,5

Elemento	Concentração (%)		
	Rejeito in natura	S-HCl	S-H ₃ PO ₄
Mn	1,5	0,3	0,4
Fe	58,7	9,7	7,2
Sr	4,1	--	--
Zr	1,3	4,3	5,6
Nb	2,7	11,6	4,3
Ba	6,0	6,1	7,1
Ce	2,0	4,6	--
Nd	0,5	1,9	1,8

Fonte: Próprio autor, 2024.

É possível observar que no rejeito *in natura* estão presentes em maior concentração os elementos ferro (58,7%), titânio (6,6%), bário (6,0%), alumínio (5,9%), estrôncio (4,1%), fósforo (3,9%) e silício (3,3%). Após a digestão ácida do material *in natura* com ácido clorídrico, o sólido resultante (S-HCl) apresenta majoritariamente em sua composição titânio (28,3%), nióbio (11,6%) e ferro (9,7%). A partir disso, pode-se inferir que os elementos Ti, Nb e Fe não foram extraídos do rejeito *in natura* após o tratamento com HCl.

Após a realização do segundo tratamento ácido com ácido fosfórico, observa-se uma diminuição nas concentrações de ferro (7,2%) e nióbio (4,3%), lixiviados para a fase líquida durante o processo, e um aumento nas concentrações de titânio (36,2%) e

silício (13,3%), indicando que tais elementos permaneceram na fase sólida com a adição de H_3PO_4 ao sistema.

Com o intuito de verificar a concentração real de Nb presente nas amostras, foi realizada uma análise quantitativa com o auxílio de uma curva de calibração no FRX (Tabela 6).

Tabela 6 - Concentração de Nb presente nas amostras de resíduo *in natura* e dos sólidos S-HCl e S- H_3PO_4 , identificados quantitativamente por FRX.

Amostra	Concentração de Nb (ppm)	Concentração de Nb (%)
Resíduo <i>in natura</i>	9350	0,9
S-HCl	28452	2,8
S- H_3PO_4	5846	0,4*

*Valor normalizado pela massa.

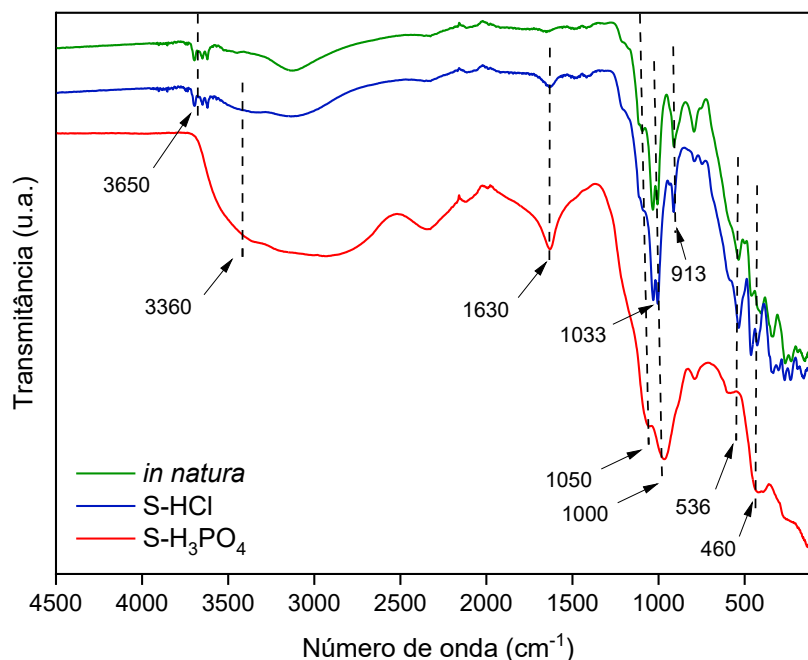
Fonte: Próprio autor, 2024.

A partir dos dados obtidos quantitativamente, é possível inferir que o tratamento do rejeito *in natura* com HCl foi capaz de retirar grande parte dos outros elementos presentes na amostra, como o ferro e, portanto, percebe-se um aumento na concentração de Nb na amostra S-HCl, obtida após o processo de digestão. Entretanto, após o tratamento com H_3PO_4 , observa-se uma diminuição de cerca de 86% na concentração de Nb presente na parte sólida (S- H_3PO_4), indicando que o elemento foi lixiviado para a parte líquida durante o processo.

3.1.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Foi realizada a espectroscopia FTIR com o intuito de realizar a identificação dos grupos funcionais presentes nas amostras *in natura* e após tratamento ácido (Figura 34).

Figura 34 - Espectros FTIR das amostras de rejeito in natura (verde), S-HCl (azul) e S-H₃PO₄ (vermelho). Fonte: Próprio autor, 2024.



A partir da análise dos espectros FTIR das amostras (Figura 34), é possível observar a presença de bandas de estiramento de grupos hidroxila na região de 3620 a 3700 cm^{-1} , que são característicos da vibração da ligação OH presente na estrutura interna de materiais argilominerais. Na região de 1000–1100 cm^{-1} encontram-se as bandas características do estiramento da ligação P-O dos grupos fosfato. Entretanto, a banda observada em 1033 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração da ligação Si-O-Si. A banda localizada em 913 cm^{-1} é característica do estiramento da ligação Al-OH. Já as bandas observadas em 460 e 536 cm^{-1} podem ser atribuídas à vibração da ligação Al-O-Si. Portanto, tais resultados da medida FTIR da amostra corroboram com os resultados obtidos na fluorescência de raios X.

No espectro FTIR da amostra do sólido S-H₃PO₄, é possível observar a presença das bandas de estiramento e deformação angular da ligação O-H da água em 3360 e 1630 cm^{-1} , proveniente do processo de lavagem do sólido.

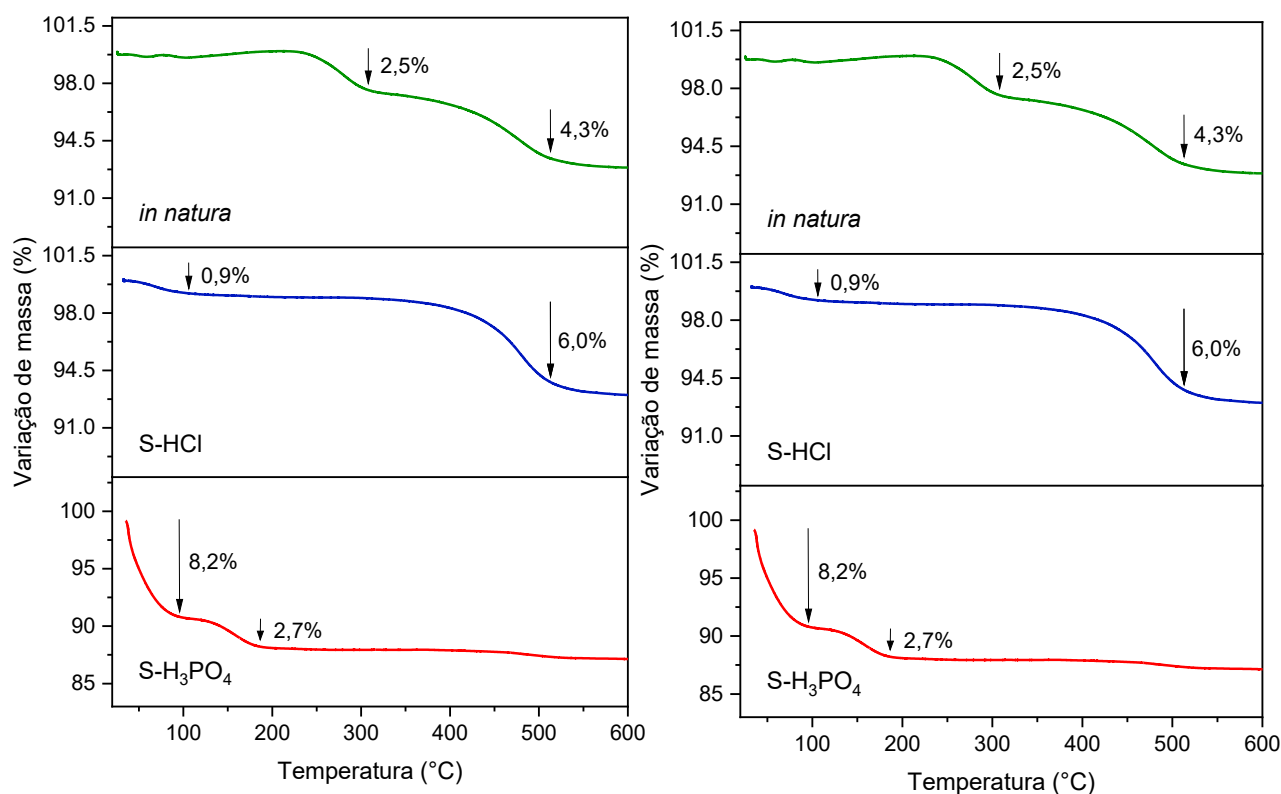
Com a comparação dos espectros obtidos, foi possível constatar uma similaridade na presença dos grupamentos químicos das amostras, que estava dentro do esperado

pois, de acordo com os dados obtidos na FRX, os compostos silício, fósforo e alumínio ainda estão em quantidade expressiva, mesmo após os tratamentos ácidos.

3.1.3. Análise termogravimétrica (TG)

A partir das análises termogravimétricas realizadas sob atmosfera de ar sintético, foi possível acompanhar a decomposição das amostras (Figura 35).

Figura 35 - Curvas TG do rejeito *in natura* (verde) e dos sólidos S-HCl (azul) e S-H₃PO₄ (vermelho), sob atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Fonte: Próprio autor, 2024.



Na curva termogravimétrica do resíduo *in natura* é possível verificar duas perdas de massas. A primeira delas ocorre a partir dos 124 °C e é estabilizada próximo a 360 °C, quando cerca de 2,5% de massa foi perdida. Essa diminuição pode ser atribuída à perda de água estrutural residual do material. Já a segunda perda de massa ocorre na região de 360–600 °C, com variação de 4,3%. Essa perda está relacionada à decomposição do fosfato presente na composição da amostra.

A curva TG da amostra S-HCl apresenta um perfil semelhante ao rejeito *in natura*, com duas perdas de massas. A primeira variação de massa ocorre na região de 34–170 °C, com perda de 0,9% de massa, refletindo à perda de H₂O de hidratação presente no material, proveniente do processo de lavagem. A segunda perda de massa de 6% (170–600 °C) também está relacionada à decomposição do fosfato presente na composição da amostra, conforme verificado tanto por FRX quanto por FTIR.

Já o material S-H₃PO₄ apresentou comportamento distinto às outras amostras, com uma perda inicial de 8% (37–110 °C), referente à água de hidratação, e uma segunda perda de 2,7% na região de 110 a 250 °C, referente à água estrutural do material. Após essa temperatura o material não apresentou perdas de massas significativas.

3.2. Degradação do 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT)

3.2.1. Sistema H₂O₂//catalisador

Com o intuito de verificar a eficiência do processo Fenton convencional, foi realizada a degradação do 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) utilizando o material S-H₃PO₄ na presença de peróxido de hidrogênio. Os experimentos foram deixados reagindo durante 2 e 4 horas. A partir do monitoramento das reações no GC-MS (Figura 36 e Figura 37), foi possível observar que ambas as reações apresentaram conversão de 32%. Portanto, a variação de tempo não interferiu na reação.

Figura 36 - Conversão obtida em 2 e 4h de reação utilizando o sistema H_2O_2 //catalisador. Fonte: Próprio autor, 2024.

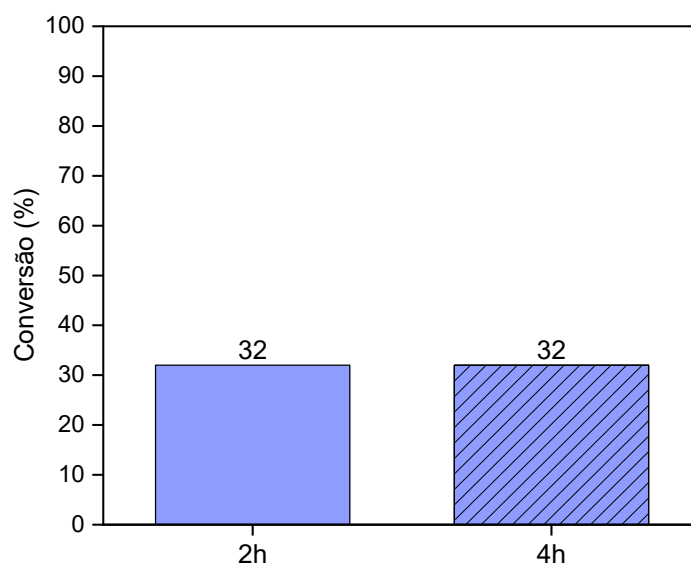
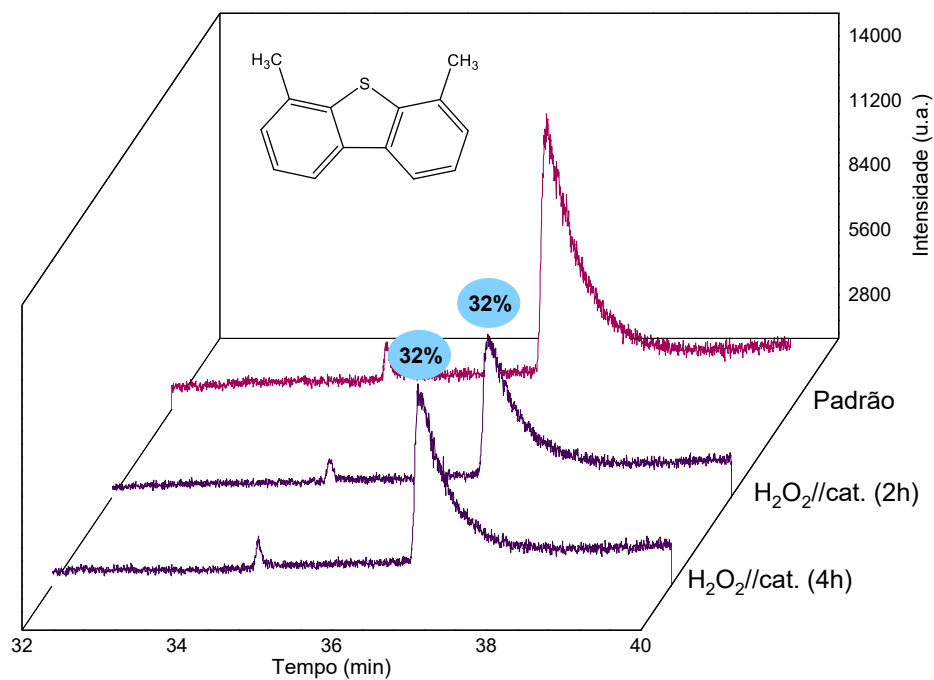


Figura 37 - Cromatogramas das reações de degradação de 4,6-DMDBT utilizando sistema H_2O_2 //catalisador. Fonte: Próprio autor, 2024.



3.2.2. Sistema $\text{H}_2\text{O}_2//\text{HCOOH}$ //catalisador

Foi realizada a degradação do 4,6-DMDBT utilizando-se um sistema Fenton modificado com a adição de ácido fórmico ao meio reacional. Os experimentos foram deixados reagindo durante 2 e 4 horas. A partir do monitoramento das reações no GC-MS (

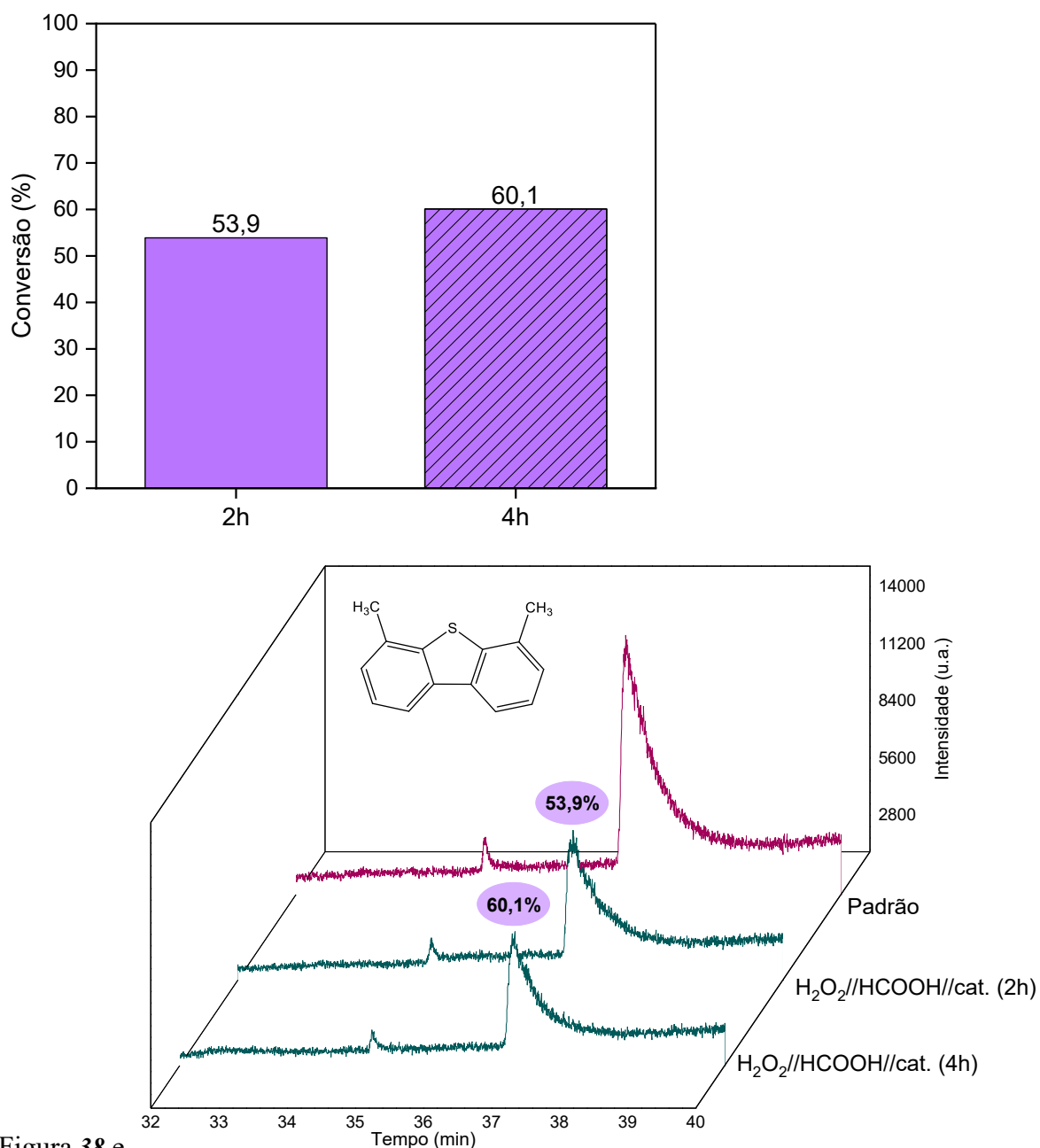


Figura 38 e

Figura 39), foi possível observar que a reação realizada durante 2 horas apresentou conversão de 53,9% e a realizada durante 4 horas obteve conversão de 60,1%. Com isso, observa-se que o aumento do tempo de reação proporcional uma melhora de cerca de 12% na conversão do

4,6-DMDBT. Entretanto, esse aumento na conversão não é significativo e, portanto, o tempo ótimo de reação para esse sistema é de 2 horas.

A partir disso, pode-se inferir que a implementação de ácido fórmico ao meio reacional (sistema $\text{H}_2\text{O}_2//\text{HCOOH//catalisador}$) aumentou a eficiência do processo de degradação do composto 4,6-DMDBT.

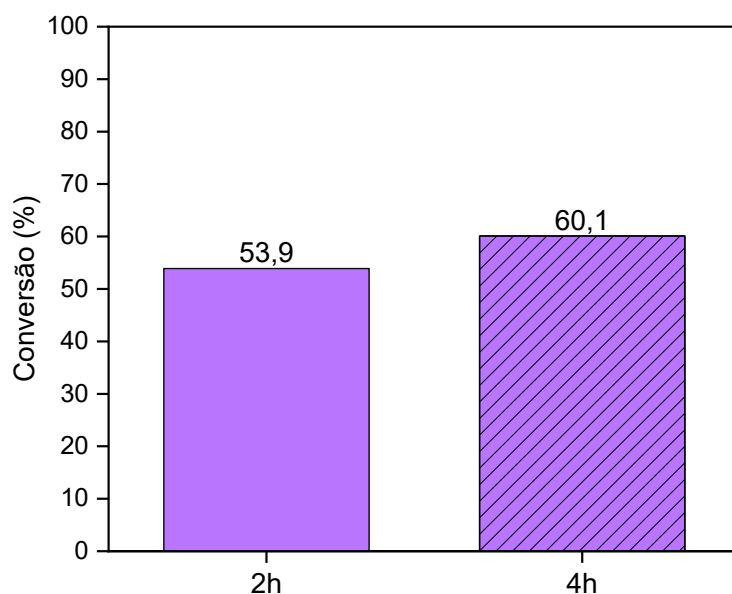


Figura 38 - Conversão obtida em 2 e 4h de reação utilizando o sistema $\text{H}_2\text{O}_2//\text{HCOOH//catalisador}$.

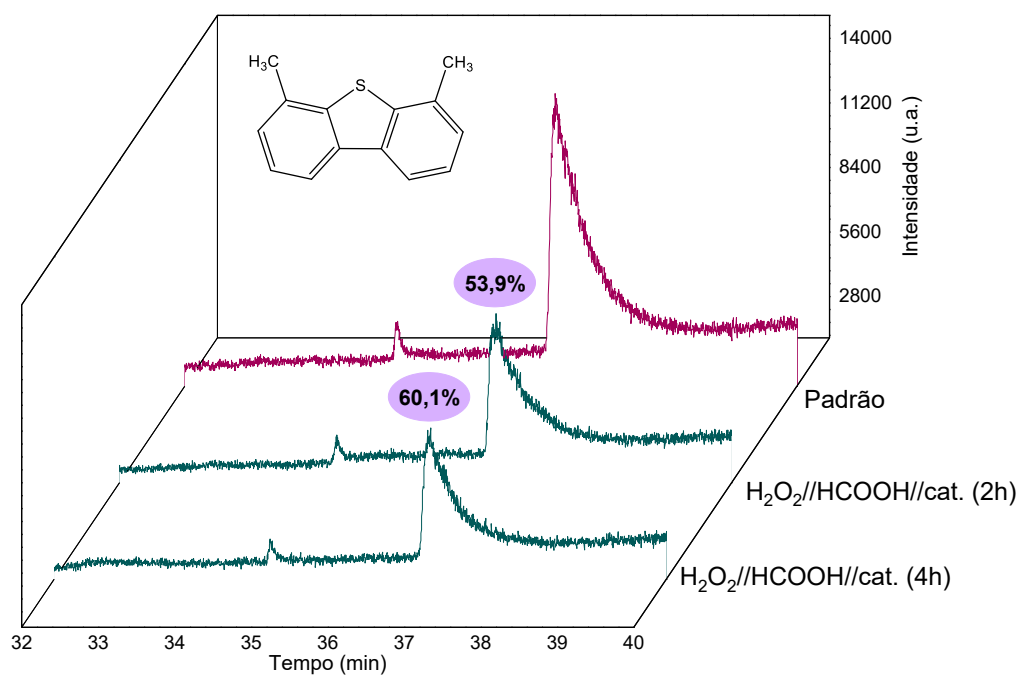


Figura 39 - Cromatogramas das reações de degradação de 4,6-DMDBT utilizando sistema $\text{H}_2\text{O}_2//\text{HCOOH}$ //catalisador.

4. CONCLUSÃO – Capítulo 2

Para finalizar este capítulo, é importante destacar que os processos oxidativos utilizando rejeitos ricos em nióbio mostraram-se promissores para a degradação de compostos organossulfurados, como o 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). O emprego de ácido fórmico como agente potencializador do processo revelou-se uma abordagem eficaz, contribuindo para o aumento da eficiência de degradação do 4,6-DMDBT.

Os resultados obtidos confirmam a viabilidade do uso de resíduos industriais ricos em nióbio como uma alternativa econômica e sustentável para processos de oxidação avançada, ressaltando o potencial desses materiais na área de remediação ambiental. Além disso, os mecanismos de degradação do 4,6-DMDBT propostos com base nos produtos de reação encontrados fornecem novas perspectivas para a compreensão das interações entre catalisadores baseados em nióbio e compostos organossulfurados, abrindo caminho para futuras otimizações.

Por fim, este estudo contribui significativamente para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis que possam minimizar o impacto ambiental de resíduos industriais, promovendo o reaproveitamento de materiais rejeitados e o avanço no tratamento de poluentes persistentes.

CONCLUSÃO GERAL

A conclusão geral desta tese ressalta a importância e a relevância dos estudos conduzidos para o desenvolvimento de abordagens inovadoras e sustentáveis que contribuem tanto para a geração de energia limpa quanto para a mitigação do impacto ambiental de poluentes persistentes. A partir dos resultados obtidos nos capítulos, observa-se o avanço significativo em dois campos principais: o uso de catalisadores eficientes para a produção de hidrogênio, uma fonte de energia limpa e promissora, e a aplicação de resíduos ricos em nióbio para a degradação de poluentes organossulfurados, contribuindo para a remediação ambiental.

No primeiro capítulo, explorou-se o desenvolvimento de catalisadores de polioxometalatos com diferentes centros metálicos, com destaque para o catalisador $PxCo$, que demonstrou alta eficiência na desidrogenação do ácido fórmico e geração de hidrogênio em condições ambientes. Este estudo não apenas confirma o potencial do ácido fórmico como material de armazenamento de hidrogênio, mas também representa um passo promissor na busca por catalisadores econômicos à base de metais de transição não nobres, especialmente por sua capacidade de absorção de luz visível e aplicabilidade futura.

No segundo capítulo, o foco foi a aplicação de rejeitos ricos em nióbio em processos de oxidação avançada para a degradação de compostos organossulfurados, como o 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Os resultados mostraram que esses rejeitos não apenas possuem eficácia na degradação de poluentes, mas também promovem o reaproveitamento sustentável de materiais industriais, proporcionando alternativas econômicas e ecologicamente corretas para a remediação ambiental.

Em síntese, esta tese contribui para a área de sustentabilidade ao integrar soluções práticas e eficientes que podem ser aplicadas em duas frentes distintas, mas complementares: a produção de energia limpa e o tratamento de poluentes. As descobertas apresentadas aqui abrem novas possibilidades para a aplicação de catalisadores à base de metais não nobres e rejeitos industriais em processos

energéticos e ambientais, consolidando um avanço relevante na construção de tecnologias voltadas para um futuro sustentável.

REFERÊNCIAS

- AKBAYRAK, S. e TONBUL, Y e ÖZKAR, S. **Nanoceria supported palladium(0) nanoparticles: Superb catalyst in dehydrogenation of formic acid at room temperature.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 206, p. 384–392, 2017.
- ALI, T., HUNGE, Y. M. e VENKATRAMAN, A. **UV assisted photoelectrocatalytic degradation of reactive red 152 dye using spray deposited TiO₂ thin films.** *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 29, n. 2, p. 1209–1215, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10854-017-8023-y>>.
- AOSHIMA, A., TONOMURA, S., YAMAMATSU, S., **New synthetic route of polyoxytetramethyleneglycol by use of heteropolyacids as catalyst.** *Polym. Adv. Technol.*, 1: 127-132. 1990 <https://doi.org/10.1002/pat.1990.220010202>
- ARIMI, M. M.; KNODEL, J.; KIPROP, A.; NAMANGO, S. S.; ZHANG, Y.; GEIBEN, S. U.; **Strategies for improvement of biohydrogen production from organic- rich wastewater: a review.** *Biomass and Bioenergy*, v. 75, p.101-118, 2015.
- ARMAND M., TARASCON J. M., **Building better batteries.** *Nature*, (2008), 451, 652.
- Avgouropoulos G, Ioannides T. **Selective CO oxidation over CuOeCeO₂ catalysts prepared via the ureaenitrate combustion method.** *Appl Catal A Gen* (2003);244, 155-167.
- AZWAR, M. Y.; HUSSAIN, M. A.; ABDUL-WAHAB, A. K.; **Development of biohydrogen production by photobiological, fermentation and electrochemical processes: A review.** *Renewable and Sustainable Energy Process*, v.31, p.158-173, 2014.
- BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. **A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 2, n. 1, p. 557–572, mar. 2014.
- BATISTA, A. P.; AMBROSANO, L.; GRAÇA, S.; SOUSA, C.; MARQUES, P. A. S. S.; RIBEIRO, B.; BOTREL, E.; NETO, P.; GOUVEIA, L. **Combining urban wastewater treatment with biohydrogen production – An integrated microalgae-based approach.** *Bioresource Technology*, v.184, p.230-235, 2015.
- BAUTISTA, P. et al. **An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment.** *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 83, n. 10, p. 1323–1338, out. 2008.

BIZZARI S.N. and BLAGOEV M., M., **Formic acid Chemical Economics Handbook** (2013) (659.2000), IHS Chemical.

BOGLIO C., Et al. **Lanthanide complexes of the monovacant Dawson polyoxotungstate [α 1-P2W17O61]10- as selective and recoverable Lewis acid catalysts**. *Angew Chem Int Ed Engl.*; 45(20):3324-7. 2006 doi: 10.1002/anie.200600364.

BONCHIO, M. e colab. **Photooxidation in water by new hybrid molecular photocatalysts integrating an organic sensitizer with a polyoxometalate core**. *Advanced Synthesis and Catalysis*, v. 346, n. 6, p. 648–654, 2004.

BONCHIO, M. et al. **Heterogeneous Photooxidation of Alcohols in Water by Photocatalytic Membranes Incorporating Decatungstate**. *Advanced Synthesis and Catalysis*, v. 345, n. 9–10, p. 1119–1126, 2003.

BOROWIAK M.A., e colab. **Catalytic decomposition of formic acid on oxide catalysts Z. IOM model approach to bimolecular mechanism**. *J Mol Catal A Chem*;152 121-132, 2000.

Borowiak MA, Jamro´ z MH, Larrson R. **Catalytic decomposition of formic acid on oxide catalysts Z. IOM model approach to bimolecular mechanism**. *J Mol Catal A Chem* (2000);152 121-132.

BOUDART, M. **Turnover Rates in Heterogeneous Catalysis**. *Chemical Reviews*, v. 95, n. 3, p. 661–666, 1995.

BRANDON N. P. and KURBAN Z., **Clean energy and the hydrogen economy Philos. Trans. R. Soc., A**, (2017), 375, 1–17.

BRANDON, N.P., KURBAN Z. **Clean energy and the hydrogen economy**. *Phil. Trans. R. Soc. A* 375: 20160400. 2017 <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2016.0400>

BULUSHEV D.A., BELOSHAPKIN S., ROSS J.R.H. **Hydrogen from formic acid decomposition over Pd and Au catalysts**. *Catal Today*;154, 7-12, 2010.

Bulushev DA, Beloshapkin S, Ross JRH. **Hydrogen from formic acid decomposition over Pd and Au catalysts**. *Catal Today* (2010);154, 7-12.

CAKETT N., **Honda Clarity FCV review**, <https://www.autocar.co.uk/car-review/honda/clarity-fcv>.

CAPLE, K; KREIDER, P; AUYEUNG, N; YOKOCHI, A. **Experimental modeling of hydrogen producing steps in a novel sulfur-sulfur thermochemical water splitting cycle**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 40, p. 2484-2492, 2015.

CARRALES-ALVARADO, D. H. e colab. **Effect of N-doping and carbon nanostructures on NiCu particles for hydrogen production from formic acid**. Applied Catalysis B: Environmental, v. 298, n. June, 2021.

CHAN, S. H. S. et al. **Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye waste-water**. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, v. 86, n. 9, p. 1130–1158, set. 2011.

CORMA, A. **From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis**. Chemical Reviews, v. 97, n. 6, p. 2373–2419, 1997.

DE ABREU, A. J. Efeito da adição de CeO₂ no catalisador Ni/Al₂O₃ aplicado as reações de reforma a vapor e com dióxido de carbono do metano. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Físico-química. Universidade de São Paulo. São Carlos, 2007.

DE VASCONCELOS, N. **Reforma a Vapor do Metano em catalisadores à base de níquel promovidos com nióbia**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal Fluminense. Niterói, 2006.

DENG, Y.; ZHAO, R. **Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment**. Current Pollution Reports, v. 1, n. 3, p. 167–176, set. 2015.

DOMENICO, M. **Gaseificação do Carvão Mineral Brasileiro na Presença de Ortossilicato de Lítio Visando a Produção aumentada de hidrogênio**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2013.

DUNN B., KAMATH H. J. M., Tarascon, **Electrical energy storage for the grid: a battery of choices**. Science, (2011), 334, 928.

ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, **International Energy Outlook**, 2017.

EPPINGER, J. e HUANG, K. W. **Formic Acid as a Hydrogen Energy Carrier**. ACS Energy Letters, v. 2, n. 1, p. 188–195, 2017.

FANG, M. e colab. **Recent Progress on Metal-Enhanced Photocatalysis: A Review on the Mechanism**. Research, v. 2021, p. 1–16, 2021.

FARHADI, S., ZAIDI, M. **Polyoxometalate-zirconia (POM/ZrO₂) nanocomposite prepared by sol-gel process: A green and recyclable photocatalyst for efficient and selective aerobic oxidation of alcohols into aldehydes and ketones.** *Applied Catalysis A: General*, v. 354, n. 1–2, p. 119–126, 2009.

FENTON, H. J. H. LXXIII. **Oxidation of tartaric acid in presence of iron.** *J. Chem. Soc., Trans.*, v. 65, n. 0, p. 899–910, 1894.

FENTON, H. J. H. XLI. **The constitution of a new dibasic acid, resulting from the oxidation of tartaric acid.** *J. Chem. Soc., Trans.*, v. 69, n. 0, p. 546–562, 1896.

FERRAZ, W. et al. **Effect of organic acid to enhance the oxidative power of the fenton-like system: Computational and empirical evidences.** *Catalysis Communications*, v. 8, n. 2, p. 131–134, fev. 2007.

FUJISHIMA A., HONDA K., **Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode.** *Nature*. Jul 7; 238(5358):37-8. 1972 doi: 10.1038/238037a0.

GARRIDO-CARDENAS, J. A. et al. **Wastewater Treatment by Advanced Oxidation Process and Their Worldwide Research Trends.** *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 17, n. 1, p. 170, 25 dez. 2019.

GERBEC M, JOVAN V, PETROVCIC J. **Operational and safety analyses of a commercial PEMFC system.** *Int J Hydrogen Energy* ;33, 4147-4160, 2008.

Gerbec M, Jovan V, Petrovcic J. **Operational and safety analyses of a commercial PEMFC system.** *Int J Hydrogen Energy* (2008);33, 4147-4160.

GHIMIRE, A.; FRUNZO, L.; PIROZZI, F.; TRABLY, E.; ESCUDIE, R.; LENS, P. N. L.; ESPOSITO. **A review on dark fermentative biohydrogen production from organic biomass: Process parameters and use of by – products.** *Applied Energy*, v. 144, p.73-95, 2015.

GOLDEMBERG, J.; LUCCON, O. **Energia e meio ambiente no Brasil.** In: ESTUDOS AVANÇADOS. São Paulo: v. 21, n.59, p.7-20, 2007.

GU X., PENG J., SHI Z., CHEN Y., HAN Z., WANG E., MA J., HU N. **Target syntheses of saturated Keggin polyoxometalate-based extended solids.** *Inorg. Chim. Acta*, 358 (2005), pp. 3701-3710

GUO, Y, HU, C. **Heterogeneous photocatalysis by solid polyoxometalates.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 262, n. 1–2, p. 136–148, 2007.

GUO, Yi. e colab. **Heterogeneous photodegradation of aqueous hydroxy butanedioic acid by microporous polyoxometalates**. Applied Catalysis B: Environmental, v. 36, n. 1, p. 9–17, 2002.

HALASI, G., SCHUBERT, G. e SOLYMOSI, F. **Photolysis of HCOOH over Rh deposited on pure and N-modified TiO 2: Production of pure H₂**. Catalysis Letters, v. 142, n. 2, p. 218–223, 2012.

HIETALA J., e colab **Formic Acid Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA**, Weinheim, 2016.

Himeda Y. **Highly efficient hydrogen evolution by decomposition of formic acid using an iridium catalyst with 4,40-dihydroxy-2,20-bipyridine**. Green Chem (2009);11, 2018-2022.

HU, X., YIP, A. C. K. **Heterogeneous Catalysis: Enabling a Sustainable Future**. Frontiers in Catalysis, v. 1, n. March, p. 1–3, 2021.

HUANG, C. **Electrochemical method for producing and storing hydrogen by the redox of zinco and water**, United States Patent US2008/0190781, 2008.

HUNGE, Y. M. **Basics and advanced developments in photocatalysis – a review (Mini review)**. International Journal of Hydrology, v. 2, n. 4, p. 539–540, 2018.

J. Hietala, A. Vuori, P. Johnsson, I. Pollari, W. Reutemann, H. Kieczka **Formic Acid** (2016) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

JAIN, B. et al. **Treatment of organic pollutants by homogeneous and heterogeneous Fenton reaction processes**. Environmental Chemistry Letters, v. 16, n. 3, p. 947–967, set. 2018.

JELETIC, M. S. e colab. **A cobalt-based catalyst for the hydrogenation of CO₂ under ambient conditions**. Journal of the American Chemical Society, v. 135, n. 31, p. 11533–11536, 2013.

JIANG H.L., SINGH S.K., YAN J.M., ZHANG X.B., XU Q. **Liquid-phase chemical hydrogen storage: catalytic hydrogen generation under ambient conditions**. ChemSusChem (2010);3, 541-549.

KHARE, P. et al. **Recent trends in advanced oxidation process for treatment of recalcitrant industrial effluents**. Advanced Oxidation Processes for Effluent Treatment Plants. [s.l.] Elsevier, 2021. p. 137–160.

KHENKIN, A. M. e colab. **Photochemical reduction of carbon dioxide catalyzed by a ruthenium substituted polyoxometalate**. Chemistry - A European Journal, v. 16, n. 4, p. 1356–1364, 2010.

KOZHEVNIKOV, I. V. **Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions**. Chemical Reviews, v. 98, n. 1, p. 171–198, 1998.

KOZHEVNIKOV, I. V. **Sustainable heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids**. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 262, n. 1–2, p. 86–92, 2007.

Larsson R, Jamróz MH, Borowiak MA. **On the catalytic decomposition of formic acid. I. the activation energies for oxide catalysis**. J Mol Catal A Chem (1998);129 41-51.

LARSSON, R., JAMRÓZ, M.H., BOROWIAK M.A. **On the catalytic decomposition of formic acid. I. the activation energies for oxide catalysis**. J Mol Catal A Chem;129 41-51, 1998.

LEE, D. H. e HUNG, C. P. **Toward a clean energy economy: With discussion on role of hydrogen sectors**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 37, n. 20, p. 15753–15765, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.02.064>>.

LEE, S. e colab. **Oxidative dehydrogenation of cyclohexene on size selected subnanometer cobalt clusters: Improved catalytic performance via evolution of cluster-assembled nanostructures**. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 14, n. 26, p. 9336–9342, 2012.

LEE, S. e colab. **Support-dependent Performance of Size-selected Subnanometer Cobalt Cluster-based Catalysts in the Dehydrogenation of Cyclohexene**. ChemCatChem, v. 4, n. 10, p. 1632–1637, 2012.

LI B., MA W., LIU J., ZUO S., LI X., **Preparation of MCM-41 incorporated with lacunary Keggin polyoxometalate and its catalytic performance in esterification**. J. Colloid Interface Sci., 362 (2011), pp. 42-49

LI X., YU J., JARONIEC M. **Hierarchical photocatalysts**. Chemical Society Reviews. 2016 May;45(9):2603-2636. DOI: 10.1039/c5cs00838g. PMID: 26963902.

LI, L. e colab. **Optimization of degradation kinetics towards O-CP in H₃PW₁₂O₄₀/TiO₂ photoelectrocatalytic system**. Sustainability (Switzerland), v. 11, n. 13, 2019.

LI, X. e colab. **Graphene in Photocatalysis: A Review**. Small, v. 12, n. 48, p. 6640–6696, 2016.

LIN, F. e colab. **Visible light photocatalysis over solid acid: Enhanced by gold plasmonic effect**. Applied Catalysis B: Environmental, v. 218, p. 480–487, 2017.
Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.06.076>>.

LIU, X. e colab. **Formic acid: A versatile renewable reagent for green and sustainable chemical synthesis**. Chinese Journal of Catalysis, v. 36, n. 9, p. 1461–1475, 1 Set 2015.

LOGAN, B. **Electrohydrogenic reactor for hydrogen gas production**. United States Patent US7.922.878, 2011.

MAKULA, P., PACIA, M., e MACYK. W., **How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV – Vis Spectra**. p. 8–11, 2018.

MALUF, S. S.; ASSAF, E. M.; ASSAF, J. M.; **Catalisadores Ni/Al₂O₃ promovidos com molibdênio para a reação de reforma a vapor de metano**. Química Nova, vol. 26, nº.2, p.181-187, 2003.

MARCINKOWSKI, M. D. e colab. **Microscopic View of the Active Sites for Selective Dehydrogenation of Formic Acid on Cu(111)**. ACS Catalysis, v. 5, n. 12, p. 7371–7378, 2015.

MARINI, S; SALVI, P; NELLI, P; PESENTI, R; VILLA, M; BERRETTONI, M; ZANGARI, G; KIROS, Y. **Advanced alkaline water electrolysis**. Electrochimica Acta, v. 82, p.384-391, 2012

MEDEIROS, E. F. **Hidrogênio energético no Brasil: subsídios para políticas de competitividade 2010-2025**. Centro de Gestão e Estudos Energéticos (CGEE), Ministério de Ciência, Tecnologia e Inovação, CGEE: Brasília, 2010.

MISHRA V.S., MAHAJUNI V.V., JOSHI J.B. **Wet air oxidation**. Ind Eng Chem Res; 34, 2-48, 1995.

MISONO, M. Catalytic chemistry of solid polyoxometalates and their industrial applications. Molecular Engineering, v. 3, n. 1–3, p. 193–203, 1993.

MIYAOKA, H; ICHIKAWA, T; KOJIMA, Y. **Thermochemical energy storage by water-splitting via redox reaction os alkali metals**. Energy Procedia, v. 49, p.927-934, 2014.

MU, A. e colab. **Polyoxometalates : Very Large Clusters Nanoscale Magnets.** v. 2665, n. 96, 1998.

NAVARRO R.M., FIERRO J.L.G. **Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: fossil fuels and biomass.** Chem Rev (2007);107, 3952-3991.

NAVLANI-GARCÍA, M. e colab. **Screening of Carbon-Supported PdAg Nanoparticles in the Hydrogen Production from Formic Acid.** Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 55, n. 28, p. 7612–7620, 2016.

NIKOLIC, V. M.; TASIC, G. S.; MAKŠIĆ, A. D.; SAPONJIC, D. P.; MILOVIC, S. M.; KANINSKI, M. P. M. **Raising efficiency of hydrogen generation from alkaline water electrolysis e Energy saving.** Science Direct, vol. 35, p. 12360 – 12373, 2010.

OMWOMA, S. e colab. **Environmentally benign polyoxometalate materials.** Coordination Chemistry Reviews, v. 286, p. 17–29, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2014.11.013>>.

ONCEL, S.S.; KOSE, A.; FARALONI, C.; IMAMOGLU, E.; ELIBOL, M.; TORZILLO, G.; VADAR SUKAN, F. **Biohydrogen production from model microalgae Chlamydomonas reinhardtii: a simulation of environmental conditions for outdoors experiments.** International Journal of Hydrogen Energy, v. p.1-9, 2015.

ONISHI H, ARUGA T, IWASAWA Y. **Switchover of reaction paths in the catalytic decomposition of formic acid on TiO₂(110) surface.** J Catal (1994);146 557-567.

OTURAN, M. A.; AARON, J.-J. **Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review.** Critical Reviews in Environmental Science and Technology, v. 44, n. 23, p. 2577–2641, 2 dez. 2014.

P. Lei, C. Chen, J. Yang, W. Ma, J. Zhao, L. Zang. **Degradation of Dye Pollutants by Immobilized Polyoxometalate with H₂O₂ under Visible-Light Irradiation** Environ. Sci. Technol., 39 (2005), pp. 8466-8474

PAPACONSTANTINO, E. **Photochemistry of polyoxometallates of molybdenum and tungsten and/or vanadium.** Chemical Society Reviews, v. 18, n. c, p. 1–31, 1989.

PELLEGRINO, R. **Gaseificação de Carvão Mineral com Adição de Vapor e Remoção de H₂S, em leito Fluidizado.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2006.

PEREIRA, M. M.; FIGUEIREDO, J. L. FARIA J. **Catalysis from Theory to Application**. Imprensa da Universidade de Coimbra, 2008.

PERKINS, C; WEIMER, A. W. **Likely near-term solar-thermal water-splitting technologies**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 29, p. 1587-1599, 2004.

PRATES, C. P.T.; PIEROBON, E. C.; DA COSTA, R. C.; DE FIGUEIREDO, R. S. **Evolução da oferta e da demanda de gás natural no Brasil**. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 24, p. 35-68, set. 2006.

QIN, Y. L. e colab. **Efficient PdNi and PdNi@Pd-catalyzed hydrogen generation via formic acid decomposition at room temperature**. Chemical Communications, v. 49, n. 85, p. 10028–10030, 2013.

REN21, **Renewables Global Status Report**, 2017.

RENGIFO-HERRERA, J. A., BLANCO, M. N., PIZZIO, L. R. **Photocatalytic bleaching of aqueous malachite green solutions by UV-A and blue-light-illuminated TiO₂ spherical nanoparticles modified with tungstophosphoric acid**. Applied Catalysis B: Environmental, v. 110, p. 126–132, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.08.034>>.

REZAEIFARD, A. e colab. **Catalytic epoxidation activity of keplerate polyoxomolybdate nanoball toward aqueous suspension of olefins under mild aerobic conditions**. Journal of the American Chemical Society, v. 135, n. 27, p. 10036–10039, 2013.

RHULE, J. T. e colab. **Polyoxometalates in medicine**. Chemical Reviews, v. 98, n. 1, p. 327–357, 1998.

ROQUE-MALHERBE, R. M. A. **Heterogeneous Catalysis-Review.**, Inglo Mayor. Section A Volume 16 p. 51 2019.

ROSSI, F; NICOLINI, A. **An experimental investigation to improve the hydrogen by water photoelectrolysis when cyan-chloride is used as sensitizer**. Applied Energy, v.97, p. 763-770, 2012.

SAMBUSITI, C.; BELLUCCI, M.; ZABANIOTOU, A.; BENEDUCE, L.; MONLAU, F. **Algae as promising feedstocks for fermentative biohydrogen production according to a biorefinery approach: A comprehensive review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 44, p.20-36, 2015.

SATTLER, J.J.H.B. e colab. **Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides**. Chemical Reviews, v. 114, n. 20, p. 10613–10653, 2014.

SCOTTI, N. e colab. **A new Cu-based system for formic acid dehydrogenation.** *RSC Advances*, v. 4, n. 106, p. 61514–61517, 2014.

SILLANPÄÄ, M. E. T. (ED.). **Advanced water treatment: advanced oxidation processes.** Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2020.

STEINFELD, A. **Solar Hydrogen production via two step water splitting thermochemical cycle based on Zn/ZnO redox reaction.** *International Journal Of Hydrogen Energy*, v. 27, p. 611-619, 2002.

STREB, C. **New trends in polyoxometalate photoredox chemistry: From photosensitisation to water oxidation catalysis.** *Dalton Transactions*, v. 41, n. 6, p. 1651–1659, 2012.

TANABE, K. e HATTORI, H. **Preparation of Solid Catalysts: Solid Superacids.** *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, v. 1–5, p. 404–412, 2008.

TSUTSUMI, K., KASHIMURA, N. e TABATA, K. **Photo-Assisted Hydrogen Evolution in Aqueous Solution of Formic Acid with Silicon which is Supported with Noble Metals.** *Silicon*, v. 7, n. 1, p. 43–48, 2015.

UCHIDA, S., MIZUNO, N. **Unique Guest-Inclusion Properties of a Breathing Ionic Crystal of $K_3[Cr_3O(OCH)_6(H_2O)_3][\alpha-SiW_{12}O_{40}] \cdot 16H_2O$.** *Chemistry - A European Journal*, v. 9, n. 23, p. 5850–5857, 2003.

US DEPARTMENT OF ENERGY, **The Green Hydrogen Report**, NREL, 1995.

VAJDA, S. e colab. **Subnanometre platinum clusters as highly active and selective catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane.** *Nature Materials*, v. 8, n. 3, p. 213–216, 2009.

VEZIROGLU, T. N. **IJHE Grows with Hydrogen Economy.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, n. 1, p. 1–2, 2007.

VICHI, F. M.; MANSOR, M. T. C.; **Energia, Meio Ambiente e Economia: O Brasil no contexto Mundial.** *Química Nova*, v. 32, ed 3, p. 757-767, 2009.

WANG H. e colab. **Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances.** *Chem Soc Rev.* 7;43(15):5234-44 2014. doi: 10.1039/c4cs00126e.

WANG R., JIA D., CAO Y., **Facile synthesis and enhanced electrocatalytic activities of organic–inorganic hybrid ionic liquid polyoxometalate**

nanomaterials by solid-state chemical reaction. *Electrochim. Acta*, 72 (2012), pp. 101-107

WANG R., JIA D., CAO Y., **Facile synthesis and enhanced electrocatalytic activities of organic–inorganic hybrid ionic liquid polyoxometalate nanomaterials by solid-state chemical reaction.** *Electrochim. Acta*, 72, pp. 101-107, 2012

WANG, S e YANG, G. **Recent Advances in Polyoxometalate-Catalyzed Reactions.** *Chem. Rev.*, 115, 4893–4962 2015. 2015

WANG, Z. L. e colab. **Facile synthesis of nitrogen-doped graphene supported AuPd-CeO₂ nanocomposites with high-performance for hydrogen generation from formic acid at room temperature.** *Nanoscale*, v. 6, n. 6, p. 3073–3077, 2014.

YIN S., SUN H., YAN Y, ZHANG H., LI W., WU L., **Self-assembly and supramolecular liquid crystals based on organic cation encapsulated polyoxometalate hybrid reverse micelles and pyridine derivatives.** *J. Colloid Interface Sci.*, 361 (2011), pp. 548-555

ZHENG, X., **Research on photocatalytic H₂ production from acetic acid solution by Pt/TiO₂ nano particles under UV irradiation.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v.34, p.9033-9041, 2009.

ZHENG, Z., TACHIKAWA, T. e MAJIMA, T. **Plasmon-enhanced formic acid dehydrogenation using anisotropic Pd-Au nanorods studied at the single-particle level.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 137, n. 2, p. 948–957, 2015.

ZIELINSKA, B., JANUS, M. e KALENCZUK, R. J. **Preparation, characterization and photocatalytic activity of Co₃O₄/LiNbO₃ composite.** *Central European Journal of Chemistry*, v. 11, n. 6, p. 920–926, 2013.7.