

Engenharia de Defeitos via Modulação de Alumínio em Perovskitas de Alta Entropia $\text{La}(\text{FeCoNiAl}_x)\text{O}_3$ para Produção de Hidrocarbonetos Monoaromáticos por Pirólise Rápida de Lignina

João D.S. Castro^{1,2}, Mateus da S. Carvalho^{2,3}, Laiana S. Bacelar², Rafael Silva dos Santos⁴, Araiaele Santos Freitas⁴, Cesário F. das Virgens^{2,4*}, Shurong Wang^{1**},

¹ Zhejiang University, State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Hangzhou, P.R China

² Universidade do Estado da Bahia, Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, Salvador, BA, Brazil

³ Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Departamento de Ciências Exatas e Naturais, Itapetinga, BA, Brazil

⁴ Universidade do Estado da Bahia, Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Licenciatura em Química, Salvador, BA, Brazil

* cvirgens@uneb.br ** srwang@zju.edu.cn

Resumo/Abstract

RESUMO - Este estudo investiga a engenharia de defeitos em perovskitas de alta entropia (HEPOs) $\text{La}(\text{FeCoNiAl}_x)\text{O}_3$ por meio da modulação de alumínio para otimizar vacâncias de oxigênio e atividade catalítica. As HEPOs sintetizadas ($x=0,5; 1,0; 1,5$) foram caracterizadas (XRD, TEM, XPS, EPR) para correlacionar defeitos estruturais com a eficiência na pirólise de lignina. A amostra $\text{Al}_{0,5}$ apresentou maior densidade de vacâncias de oxigênio (EPR $g=1,998$) e enriquecimento de $\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, aumentando a seletividade para benzeno (36%). O aumento de Al ($x=1,5$) favoreceu ciclização/condensação, gerando PAHs (4,98%) mas reduzindo a acessibilidade a sítios ativos. A modulação de Al revela-se crucial para direcionar rotas catalíticas em processos de valorização da biomassa.

Palavras-chave: Perovskitas de alta entropia, Vacâncias de oxigênio, Pirólise catalítica, Lignina, Modulação de alumínio

ABSTRACT - This study explores defect engineering in high-entropy perovskites (HEPOs) $\text{La}(\text{FeCoNiAl}_x)\text{O}_3$ via aluminum modulation to enhance oxygen vacancy formation and catalytic performance. Synthesized via sol-gel, HEPOs with varying Al ratios ($x=0.5, 1.0, 1.5$) were characterized (XRD, TEM, XPS, EPR) to correlate structural defects with activity in lignin pyrolysis. The $\text{Al}_{0.5}$ variant exhibited higher oxygen vacancy density (EPR $g=1.998$) and $\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ enrichment, boosting benzene selectivity (36%) through enhanced deoxygenation. Increased Al content ($x=1.5$) promoted cyclization/condensation, yielding PAHs (4.98%) but reduced accessibility to active sites. Results highlight Al modulation as a critical tool for tuning catalytic pathways in biomass valorization.

Keywords: High-entropy perovskites, Oxygen vacancies, Catalytic pyrolysis, Lignin, Aluminum modulation

Introdução

A lignina, segundo componente majoritário das biomassas lignocelulósicas (1), confere resistência à parede celular e gera 70 milhões de toneladas anuais como subproduto industrial. A sua conversão via pirólise resulta em um bio-óleo rico em compostos de alto valor agregado. No entanto, o elevado teor de oxigênio diminui seu poder calorífico e aumenta sua acidez, restringindo sua aplicação direta como combustível (2).

Perovskitas, com alta estabilidade térmica e propriedades redox ajustáveis, são catalisadores promissores para melhorar a qualidade desses produtos. Sua estrutura flexível permite substituições nos sítios A/B, otimizando mobilidade iônica e formação de vacâncias de oxigênio (3). Recentemente, perovskitas de alta entropia (com cinco ou mais elementos) vem se destacando pela estabilidade, acidez controlada e maior atividade catalítica, graças ao "efeito coquetel" (4). Apesar do potencial, aplicações em pirólise

de lignina são pouco exploradas. Este estudo investiga perovskitas de alta entropia para aumentar a seletividade de hidrocarbonetos aromáticos na pirólise catalítica rápida *ex-situ* da lignina.

Experimental

Síntese dos catalisadores

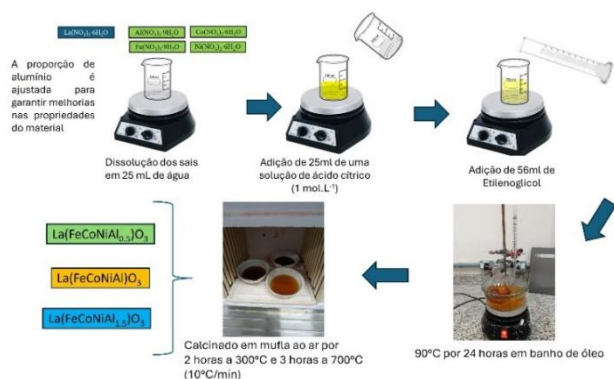
Foram obtidas três composições de perovskitas, do tipo ABO_3 , de alta entropia: $\text{La}(\text{MAl})\text{O}_3$, $\text{La}(\text{MAl}_{1.5})\text{O}_3$ e $\text{La}(\text{MAl}_{0.5})\text{O}_3$, onde $\text{M} = \text{FeCoNi}$. Para as amostras $\text{La}(\text{MAl}_{1.5})\text{O}_3$ e $\text{La}(\text{MAl}_{0.5})\text{O}_3$, a proporção de alumínio foi ajustada, em relação à quantidade inicial dos íons do sítio B, respectivamente.

Pirólise catalítica

A lignina alcalina (Sigma Aldrich) foi seca em mufla a 100°C por 24 horas antes da pirólise em micropirólizador (Frontier PY-3030D). Amostras de $0,50 \pm 0,02$ mg de lignina e 20 mg de catalisador (separadas por lâ de quartzo) foram pirolisadas a 600°C por 30 segundos. Os voláteis

foram analisados por GC/MS (Thermo Trace DSQII) e identificados via biblioteca NIST MS.

Figura 1. Esquema de síntese sol-gel das perovskitas de alta entropia (HEPO)



Resultados e Discussão

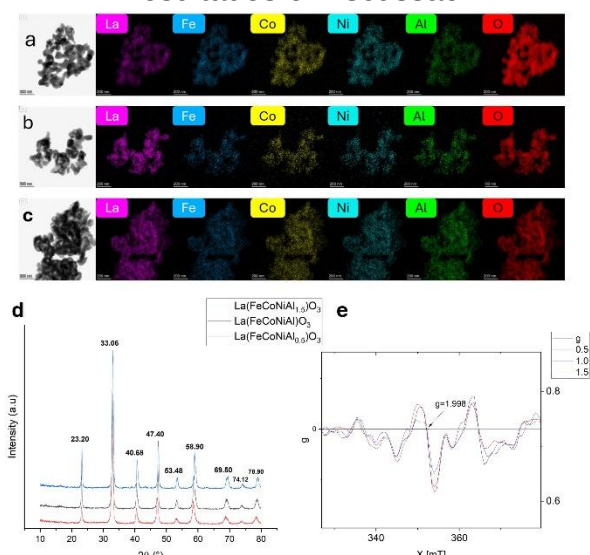


Figura 1. TEM e mapeamento EDS dos catalisadores: a) La(MAl_{0.5})O₃; b) La(MAl)O₃; c) La(MAl_{1.5})O₃; d) DRX dos catalisadores e e) Espectro de EPR para as amostras La(MAl_x)O₃

As análises de mapeamento EDS (Figura 1abc) confirmaram distribuição homogênea dos metais nas amostras, sem agregação, alinhando-se com a estrutura perovskita romboédrica única identificada pela XRD (Figura 1d) (5). O EPR (figura 1e) evidenciou maior densidade de vacâncias de oxigênio em La(FeCoNiAl_{0.5})O₃ (g = 1.998), correlacionada à formação de sítios ativos.

O espectro de Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (Figura 1e) revela que a modulação de alumínio promove um aumento na densidade de vacâncias de oxigênio (0.5 > 1.5 > 1.0), permitindo também um enriquecimento de sítios ativos no material e sua atividade catalítica.

De acordo com a Figura 2, a pirólise não-catalítica apresentou uma elevado teor de compostos oxigenados (42.98%), com dominância de fenóis metoxilados derivados do guaicol, além da presença de estirenos, produzidos por eliminação de grupos metoxila e fragmentação térmica das ligações β-O-4.

Já a introdução dos catalisadores sugere que:

La(FeCoNiAl_{0.5})O₃ (36% de benzeno): Ni/Co promoveram desoxigenação intensa e hidrogenação, favorecidos por alta densidade de vacâncias e porosidade.

La(FeCoNiAl)O₃ (27.73% de benzeno): Fe estabilizou intermediários radicais, enquanto Al moderou a acidez, aumentando ações secundárias (aminas complexas, 3.99%).

La(FeCoNiAl_{1.5})O₃ (21.17% de benzeno): Al elevado induziu ciclização/condensação, gerando PAHs (4.98%) e cetonas cíclicas, limitando a acessibilidade aos sítios ativos de Ni/Co.

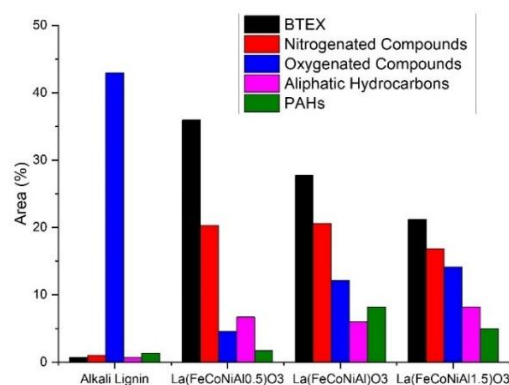


Figura 2. Comparação da eficiência de catalisadores La(FeCoNiAl_x)O₃ na pirólise de alkali lignina.

Conclusões

A síntese demonstrou eficácia na produção de perovskitas de alta entropia (HEPO), com modulação de alumínio promovendo aumento de vacâncias de oxigênio, área superficial e volume de poros, além de distribuição otimizada de espécies ativas (ex.: Fe³⁺ em La(FeCoNiAl_{0.5})O₃). A seletividade para benzeno decresceu com o aumento do alumínio (36% → 27,73% → 21,17%). Estudos futuros devem focar na otimização das propriedades texturais e na redução da proporção de Al para maximizar a atividade catalítica.

Agradecimentos

UNEB e PGQA; UESB, China Scholarship Council, FAPESB e CAPES

Referências

- Das Virgens, C. F.; Castro, J. D. S., J. Therm. Anal. Calorim. 2021 , 146 , 2030–2035.
- Zhang, X. et al., Fuel 2023 , 335 , 126987.
- Arandiyán, H. et al., ACS Catal. 2023 , 13 , 7879–7916.
- Oses, C.; Toher, C.; Curtarolo, S., Nat. Rev. Mater. 2020 , 5 , 295–309.
- Aamlid, S. S. et al., J. Am. Chem. Soc. 2023 , 145 , 5991–6006.