



4° ENCONTRO DE CATÁLISE REGIONAL 2

“A CATÁLISE EM ESTADO DE TRANSIÇÃO”

PROGRAMAÇÃO E ANAIS DE RESUMOS

18 E 19 DE MARÇO DE 2021

COMISSÃO ORGANIZADORA:

Alexandre Amaral Leitão
Alexandre Barros Gaspar
Cristiane Assumpção Henriques
Fabio Souza Toniolo
José Luiz Zotin
Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza

SECRETARIA ADMINISTRATIVA:

Luciana Martins Oliveira da Silva

EDIÇÃO:

Guilherme Vittorazzi Salvador

APOIO:



PATROCÍNIO:



A decorative background at the top of the page features a network diagram with blue and grey nodes connected by thin lines, set against a light blue gradient.

APRESENTAÇÃO

O 4.º Encontro de Catálise da Regional 2 da SBCAT ocorre pela primeira vez de forma totalmente virtual.

Este evento tem como característica principal a troca de experiências, estreitamento de contatos e colaborações entre pesquisadores, profissionais e alunos, além de permitir a contínua atualização sobre temas de relevância para a catálise na região e no país.

O Encontro conta com conferências plenárias e *keynotes* a serem proferidas por pesquisadores de renome nacional e internacional, sessões técnicas orais e uma mesa redonda com representantes da indústria, universidade, startup e agência de fomento.

O 4.º ERCAT tem início com um minicurso aberto aos inscritos sobre a teoria do funcional da densidade aplicada à Catálise Heterogênea ministrado pelo Prof. DSc. Alexandre Amaral Leitão da Universidade Federal de Juiz de Fora.

Há, ainda, a cerimônia de entrega da Medalha Ruth Leibsohn Martins, que nesta segunda edição tem como agraciada a Profa. Dra. Fatima Maria Zanon Zotin.

Aos colegas da comunidade brasileira de catálise, estamos muito felizes em organizar e compartilhar com vocês este fórum.

PROGRAMAÇÃO

1º DIA - 18 DE MARÇO DE 2021

9:00 – 9:30

ABERTURA

Sala: <https://meet.google.com/wvp-iyiq-yiv>

9:30 – 10:30

CONFERÊNCIA PLENÁRIA 1

Prof. Sebastian Collins, Univ. Nacional del Litoral - Argentina

Looking into the reactor: Operando infrared spectroscopy for studies of reaction mechanisms in heterogeneous catalysis.

Moderador: Prof. Fábio Toniolo

Sala: <https://meet.google.com/wvp-iyiq-yiv>

10:30 – 10:40

INTERVALO PARA ESCOLHA DA SESSÃO*

10:40 – 12:10

SESSÃO ORAL 1

Fotocatálise

SESSÃO ORAL 2

Conversão Catalítica de Biomassa e Derivados

SESSÃO ORAL 3

Síntese e Caracterização de Catalisadores

SESSÃO ORAL 4

Refinaria e Petroquímica

12:10 – 13:30

INTERVALO PARA ALMOÇO

13:30 - 14:15

KEYNOTE 1

Profa. Vânia Márcia Duarte Pasa, Depto. de Química - ICEx/UFMG

Hidrodesoxigenação de óleos e gorduras para produção de biocombustíveis drop-in.

Moderador: Dr. José Luiz Zotin

Sala: <https://meet.google.com/wvp-iyiq-yiv>

14:15 – 14:20

INTERVALO PARA ESCOLHA DA SESSÃO*

14:20 - 15:50

SESSÃO ORAL 5

Catalisadores e adsorventes aplicados ao meio ambiente

SESSÃO ORAL 6

Conversão Catalítica de Biomassa e Derivados

SESSÃO ORAL 7

Síntese e Caracterização de Catalisadores

SESSÃO ORAL 8

Outras Aplicações

15:50 - 16:00

INTERVALO PARA ESCOLHA DA SESSÃO*

16:00 - 17:30

SESSÃO ORAL 9

Fotocatálise

SESSÃO ORAL 10

Conversão Catalítica de Biomassa e Derivados

SESSÃO ORAL 11

Síntese e Caracterização de Catalisadores

*Os trabalhos apresentados em cada sessão oral e o link das salas virtuais estão detalhados [AQUI](#).



2º DIA - 19 DE MARÇO DE 2021

9:50 – 10:00

RECEPÇÃO

Sala: meet.google.com/azq-ousz-koi

10:00 – 11:00

CONFERÊNCIA PLENÁRIA 2

Prof. Marco André Fraga, INT

Towards integrated biorefineries – Catalytic upgrading of hemicellulose sugars.

Moderador: Dr. Alexandre Gaspar

Sala: meet.google.com/azq-ousz-koi

11:00 – 11:10

INTERVALO

11:10 - 11:55

KEYNOTE 2

Dr. Santiago José Alejandro Figueroa, LNLS/CNPEN

QUATI: a beamline for operando studies.

Moderadora: Dra. Maria Auxiliadora Balanza

Sala: meet.google.com/azq-ousz-koi

11:55 – 13:00

INTERVALO PARA ALMOÇO

13:00 - 15:00

MESA REDONDA

Planejamento de negócios para projetos de pesquisa

Profa. Eliete Bouskela - Diretora Científica da FAPERJ

Dra. Caroline Farias - Biohack Projetos e Participações LTDA.

Dr. Luiz Claudio Moreira Paschoal - Petrobras S.A.

Prof. José Carlos Pinto - COPPE/UFRJ

Moderador: Dr. José Luiz Zotin

Sala: meet.google.com/azq-ousz-koi

15:00 - 15:15

INTERVALO PARA ESCOLHA DA SESSÃO

15:15 - 16:15

SESSÃO ORAL 12

Catalisadores e adsorventes aplicados ao meio ambiente

SESSÃO ORAL 13

Conversão Catalítica de Biomassa e Derivados

SESSÃO ORAL 14

Síntese e Caracterização de Catalisadores

SESSÃO ORAL 15

Refinaria e Petroquímica

16:15 - 16:30

CERIMÔNIA DE ENTREGA DA MEDALHA RUTH L. MARTINS

Moderadora: Dra. Lucia Appel

Sala: meet.google.com/azq-ousz-koi

16:30 - 17:10

CONFERÊNCIA MEDALHA RUTH L. MARTINS

Vencedora: Profa. Fatima Maria Zanon Zotin

Catalisadores para a redução de NOx: breve histórico no LCPMA

Moderadora: Profa. Cristiane Henriques

Sala: meet.google.com/azq-ousz-koi

17:10 - 17:30

ENCERRAMENTO

Sala: meet.google.com/azq-ousz-koi



SESSÕES ORAIS

SESSÃO ORAL 1 – FOTOCATÁLISE

18 DE MARÇO (10:40 – 12:10)

Moderadores: Juliana Xavier e Dr. Éric da Cruz Severo

Sala: meet.google.com/eio-qwbq-tcx

10:40
|
10:55

INFLUÊNCIA DA RADIAÇÃO NA DESCOLORAÇÃO DE SOLUÇÃO SINTÉTICA E EFLUENTE INDUSTRIAL POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA UTILIZANDO N_2O_5

Lariana N. B. Almeida, Tatiana G. Josué, Othavio H. N. Lupepsa, Onélia A. A. Santos e Giane G. Lenzi

10:55
|
11:10

SÍNTESE DO COMPÓSITO MAGNÉTICO Fe_3O_4 /RGO PARA A DESCOLORAÇÃO FOTO-FENTON DO ÍNDIGO CARMIM

Arthur H.A. Gonçalves, Pedro H.C. Siciliano, Odivaldo C. Alves, Deborah V. Cesar, Cristiane A. Henriques e Alexandre B. Gaspar

11:10
|
11:25

APLICAÇÃO DE UM TECIDO FOTOATIVO NA LUZ VISÍVEL PARA A DETOXIFICAÇÃO SELETIVA DO ORGANOFOSFORADO METIL PARAOXON

José B. G. Filho, Carlos G. O. Bruziquesi, Regiane D. F. Rios, Ruben D. Sinitterra, Henrique F. V. Victória, Klaus Krambrock, Alexandra A.P. Mansur, Herman S. Mansur, Alexandre A. Castro, Teodorico C. Ramalho, Márcio C. Pereira e Luiz C.A. Oliveira

11:25
|
11:40

DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE LIGNINA SOBRE A HETEROESTRUTURA $TiO_2/ZnFe_2O_4$ - ANÁLISE ESTATÍSTICA DO EFEITO DO pH E CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR E H_2O_2

Bruna G. de Souza, Mário Godinho Jr., Ruth H. G. A. Kiminami, Luís A. M. Ruotolo e Ernesto A. Urquieta-González

SESSÃO ORAL 2 – CONVERSÃO CATALÍTICA DE BIOMASSA E DERIVADOS

18 DE MARÇO (10:40 – 12:10)

Moderadores: Ítalo Oliveira Monteiro e Prof. Henrique Pacheco

Sala: meet.google.com/bmw-fvxw-wqy

10:40
|
10:55

COMPARAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DE H-MOR E H-FAU NA ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

Glaucio J. Gomes, María F. Zalazar, Paulo R. S. Bittencourt e Pedro A. Arroyo

10:55
|
11:10

VALORIZAÇÃO DO FURFURAL VIA REAÇÃO DOMINÓ USANDO ZEÓLITAS BETA HIERÁRQUICAS

Vinicius Rossa, Leyliane G. S. Batinga, Luiz Felipe C. Pinhel, Fabio Barboza Passos e Thiago M. Lima

11:10
|
11:25

ESTABILIDADE DE ÓXIDOS MISTOS DE Ca/Al DERIVADOS DE UMA HIDROCALUMITA PARA A PRODUÇÃO DE CARBONATO DE GLICEROL

Ricardo L. Souza Júnior, Chaline Detoni e Mariana M. V. M. Souza

11:25
|
11:40

COMO A CATÁLISE PODE CONTRIBUIR PARA A VIABILIDADE DE BIORREFINARIAS EM PEQUENA ESCALA

Guilherme Vittorazzi Salvador, Vera Maria Martins Salim e Fábio Souza Toniolo

11:40
|
11:55

AVALIAÇÃO DA SELETIVIDADE DO CATALISADOR FORMADO A PARTIR DO SULFATO DE MAGNÉSIO *IN SITU* NA PIRÓLISE CATALÍTICA DA BIOMASSA DE MACRÓFITA AQUÁTICA PARA OBTENÇÃO DE BIO-ÓLEO PIROLÍTICO

Júnior da Silva Camargo, Sonia Tomie Tanimoto, Fernando Alves Ferreira, Regineide de Oliveira Lima, Ricardo Faustino Rits de Barros, Layssa Aline Okamura e Paulo Renato dos Santos

11:55
|
12:10

CATALISADOR ÁCIDO MAGNÉTICO SINTETIZADO A PARTIR DO RESÍDUO DO CAROÇO DE AÇAÍ E LAMA VERMELHA PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

Rayanne O. Araujo, Vanuza O. Santos, Flaviana C. P. Ribeiro, Jamal da S. Chaar, Anderson M. Pereira, Newton P. S. Falcão e Luiz K. C. de Souza



SESSÕES ORAIS

SESSÃO ORAL 3 – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES

18 DE MARÇO (10:40 – 12:10)

Moderadores: Thiago Miceli e Felipe Anchieta

Sala: meet.google.com/qey-xhkq-uoc

10:40 | SÍNTESE DA ZEÓLITA NANO-FERRIERITA UTILIZANDO SURFACTANTES PARA REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO DE OLEFINAS

10:55 | *Débora da Silva Fernandes, Cláudia de Oliveira Veloso, Cristiane Assumpção Henriques, Vicente Juan Margarit e Avelino Corma*

10:55 | TRANSESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR MCM-41 CONTENDO CÁTIOS VINIL-CETILIMIDAZÓLIO IRRADIADOS

11:10 | *Janaina Guedes Eid e Dilson Cardoso*

11:10 | DESIDRATAÇÃO DE ISOPROPANOL EMPREGANDO ZEÓLITA ZSM-5 SINTETIZADA A PARTIR DE FONTES DERIVADAS DE BIOMASSA

11:25 | *Aline C. M. Trindade, Nádia Stefanello, Heveline Enzweiler e Nina P. G. Salau*

11:25 | CRISTALIZAÇÃO DA ZEÓLITA 4A COM ANCORAGEM DE PROPILAMINA E APLICAÇÃO NA CONDENSAÇÃO DE KNOEVENAGEL

11:40 | *Iago William Zapelini e Dilson Cardoso*

11:40 | MELHORIA DA ACESSIBILIDADE DA ZEÓLITA LTA ATRAVÉS DA SÍNTESE NA PRESENÇA DE SURFACTANTE

11:55 | *Juliana Floriano da Silva e Dilson Cardoso*

11:55 | PROPRIEDADES DE SÍLCAS MESOPOROSAS SINTETIZADAS NA PRESENÇA DE DIVERSOS ÂNIOS

12:10 | *Flávio Moraes de Assis e Dilson Cardoso*

SESSÃO ORAL 4 – REFINARIA E PETROQUÍMICA

18 DE MARÇO (10:40 – 12:10)

Moderadores: Dr. Raimundo Crisóstomo Rabelo Neto e Débora Dionízio

Sala: meet.google.com/gqv-rbbz-jth

10:40 | INVESTIGAÇÃO DA TIOTOLERÂNCIA DE CATALISADORES CONTENDO NIÓBIA APLICADOS A REAÇÃO DE DESLOCAMENTO GÁS-ÁGUA

10:55 | *Ludmila P. C. Silva, Ana Carla S. L. S. Coutinho e Fabio B. Passos*

10:55 | DESATIVAÇÃO DE CATALISADORES DE PRÉ-REFORMA

11:10 | *Roberto Carlos Pontes Bittencourt e Mauri Jose Baldini Cardoso*

11:10 | CATALISADORES DE PLATINA SUPOSTADOS SOBRE ZEÓLITAS HZSM5 COM ESTRUTURA HIERÁRQUICA DE POROS: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E DESEMPENHO NA HIDROCONVERSÃO DE N-HEXADECANO

11:25 | *Holman Jiovanny Mesa, Victor de Oliveira Rodrigues e Arnaldo da Costa Faro Jr.*

11:25 | PREPARO DE CATALISADORES MÁSSICOS A PARTIR DE HIDROTALCITAS PARA APLICAÇÃO EM HDS SELETIVA DE NAFTA DE FCC

11:40 | *Weberton Reis do Carmo, Luz Amparo Palacio, Sandra Shirley Ximeno Chiaro, Arnaldo da Costa Faro Júnior e Victor de Oliveira Rodrigues*

11:40 | AVALIAÇÃO DA ISOMERIZAÇÃO DO 2-METILTIOFENO EM UMA CORRENTE DE N-HEXANO

11:55 | *Angélica Amaral de Oliveira, Diego Santana da Silva, Danilo Silva Ferreira, Isabelle Nascimento Araújo, Vivian Lima dos Santos, Ronaldo Costa Santos e Luiz Antônio Magalhães Pontes*

11:55 | ESTUDO DE CATALISADORES DE NÍQUEL SUPOSTADOS EM ÓXIDOS DE CÉRIO SINTETIZADOS PELO MÉTODO SOL-GEL NA REFORMA SECA DO BIOGÁS

12:10 | *ACP Guimarães, APSL Santos, AAA da Silva, FB Noronha e LV Mattos*



SESSÕES ORAIS

SESSÃO ORAL 5 – CATALISADORES E ADSORVENTES APLICADOS AO MEIO AMBIENTE

18 DE MARÇO (14:20 - 15:50)

Moderadores: Débora Micheline e Felipe Anchieta

Sala: meet.google.com/rqq-ezmf-gba

14:20
|
14:35

SÍNTESE DE CATALISADORES DO TIPO $M_3V_2O_8$ ($M=Cu^{2+}$, Zn^{2+} OU Ni^{2+}) PARA AS REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DO C_3H_8 E DO CO

Sabrina Gonçalves de Oliveira, João Carlos Serpa Soares, Fatima Maria Zanon Zotin e Luz Amparo Palacio

14:35
|
14:50

INFLUÊNCIA DO POTÁSSIO EM ÓXIDOS MISTOS À BASE DE COBRE NA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO NO PELO CO

Suelen Stutz, Luz Amparo e Fatima Zotin

14:50
|
15:05

FORMAÇÃO DE ÓXIDO NITROSO NA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE NO UTILIZANDO CATALISADORES COMERCIAIS DE DIFERENTES FASES DO PROCONVE

Renata da C. Silva, Samara da S. Montani, Luz Amparo P. Santos e Fatima M. Z. Zotin

15:05
|
15:20

INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE PREPARO DE CATALISADORES DE Cu E Al NA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE NO PELO CO

Camila de Oliveira Pereira Teixeira, Luz Amparo Palacio e Fatima Maria Zanon Zotin

15:20
|
15:35

ASPECTOS MORFOLÓGICOS E SUPERFICIAIS DE CATALISADORES CuAl PARA APLICAÇÃO NA REDUÇÃO DE NO_x

Daniel Lopes, Yordy Licea, Fatima Zotin e Luz Palacio

SESSÃO ORAL 6 – CONVERSÃO CATALÍTICA DE BIOMASSA E DERIVADOS

18 DE MARÇO (14:20 - 15:50)

Moderadores: Éric da Cruz Severo e Ítalo Oliveira Monteiro

Sala: meet.google.com/dee-opnz-aos

14:20
|
14:35

HIDRODESOXIGENAÇÃO DO FURFURAL A 2-METILFURANO EMPREGANDO Mo_2C SUPORTADOS

Letícia Forrer S., Priscilla M. de Souza, Fábio S. Toniolo, Sébastien Paul e Fábio B. Noronha

14:35
|
14:50

SÍNTESE CATALÍTICA DE CARBONATO DE GLICEROL UTILIZANDO ÓXIDOS MISTOS Zn-Al

Ítalo Oliveira Monteiro, Cristiane Assumpção Henriques e Alexandre Barros Gaspar

14:50
|
15:05

A RELAÇÃO ENTRE RAZÃO Si/Al E ATIVIDADE EM CATALISADORES Al-SBA-15 NA ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO

Simone J. Canhaci, Elise M. Albuquerque, Camila C. Lopes, Luiz Silvino Chinelato Junior, Andrea M. Duarte de Farias, Cristina B. Quitete e Marco A. Fraga

15:05
|
15:20

A IMPORTÂNCIA DOS SÍTIOS ÁCIDOS NA REAÇÃO DE ISOMERIZAÇÃO CATALÍTICA DE ÁCIDO OLEICO

Thiago Miceli Costa Ribeiro, Pedro Augusto Arroyo, Fabio Souza Toniolo e Cristiane Assumpção Henriques

15:20
|
15:35

ESTUDO DA REFORMA DO BIOGÁS, UTILIZANDO CATALISADORES DE Ni SUPORTADOS EM ZEÓLITAS HZSM-5 DESSILICADAS

Lícia R. F. Coelho, Andressa A. A. da Silva, Raimundo C.R. Neto, Fabio B. Noronha e Lisiane V. Mattos



SESSÕES ORAIS

SESSÃO ORAL 7 – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES

18 DE MARÇO (14:20 - 15:50)

Moderadores: Dr. Raimundo Crisóstomo Rabelo Neto e Guilherme Salvador

Sala: meet.google.com/gao-uttj-xbn

14:20
|
14:35

REFORMA SECA DO METANO SOBRE CATALISADORES DO TIPO SINGLE ATOM DE Ni EM LIGA METÁLICA DE Cu SUPORTADOS EM HIDROTALCITAS DO TIPO Cu-Mg-Al

Gabriel Pereira da Costa, Alexandre Barros Gaspar e Fabio Barboza Passos

14:35
|
14:50

OXIDAÇÃO DE CICLOHEXENO AO ÁCIDO ADÍPICO ATRAVÉS DE CATALISADORES FERROMAGNÉTICOS Fe/C ORIUNDOS DA PALHA DA CASCA DO COCO

Felipe J. de L. Silveira, Vinícius C. dos Santos, João C. S. Soares, Odivaldo C. Alves, Marlon I. V. Cuadros, Elisa M. B. Saitovitch e Alexandre B. Gaspar

14:50
|
15:05

SÍNTESE DE CATALISADORES Ni/Al₂O₃ SUPORTADOS EM ESTRUTURA MONOLÍTICA PARA REFORMA A VAPOR DE METANO

Victória Gonçalves Ferreira Pereira, Clarissa Perdomo Rodrigues e Fabio Souza Toniolo

15:05
|
15:20

OTIMIZAÇÃO E ESTUDO DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA A SÍNTESE DE ZEÓLITAS ZSM5 COM ESTRUTURA HIERÁRQUICA DE PORO OBTIDAS POR DESSILICAÇÃO

Holman Jiovanny Mesa, Arnaldo da Costa Faro Jr. e Victor de Oliveira Rodrigues

15:20
|
15:35

ESTABILIZAÇÃO E MIGRAÇÃO DE ELEMENTOS METÁLICOS SUPORTADOS EM MAGADIITA

Márcio Francisco dos Santos, Bruna Nádia Neves da Silva e Alexandre Amaral Leitão

15:35
|
15:50

DESENVOLVIMENTO DE ANODOS A BASE DE Ni SUPORTADO EM ÓXIDOS DE CÉRIO E DE PRASEODÍMIO PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO ÓXIDO SÓLIDO ALIMENTADAS COM BIOGÁS

Ana Paula Serra Lisboa Santos, Antonella Rocha Pongeggi, Andressa Andrade Alves da Silva, Leandro Vahia Pontual e Lisiane Veiga Mattos

SESSÃO ORAL 8 – OUTRAS APLICAÇÕES

18 DE MARÇO (14:20 - 15:50)

Moderadores: Vitor Lage e Débora Fernandes

Sala: meet.google.com/ndi-pnyc-mqw

14:20
|
14:35

CONVERSÃO DE TRIOSES EM ÁCIDO LÁTICO SOBRE Nb₂O₅

Kryslaine Machado de Almeida dos Santos, Elise Mota Albuquerque, Tiago Lima Coelho e Marco André Fraga

14:35
|
14:50

HIDROFORMILAÇÃO CATALISADA POR COBALTO SOB CONDIÇÕES BRANDAS NA PRESENÇA DE ÓXIDOS DE FOSFINA

Fábio G. Delolo, Ji Yang, Helfried Neumann, Eduardo N. Dos Santos, Elena V. Gusevskaya e Matthias Beller

14:50
|
15:05

ESTADO DA ARTE SOBRE A OLIGOMERIZAÇÃO DO GLICEROL

Italo Oliveira Monteiro, Cristiane Assumpção Henriques e Alexandre Barros Gaspar

15:05
|
15:20

FORMAÇÃO DE IMINAS EM REATORES DE FLUXO CONTÍNUO A PARTIR DE ÓXIDOS COMERCIAIS

Henrique S. Oliveira e Marcelo S. Batista



SESSÕES ORAIS

SESSÃO ORAL 9 – FOTOCATÁLISE

18 DE MARÇO (16:00 - 17:30)

Moderadores: Arthur Henrique Gonçalves e Thiago Miceli

Sala: meet.google.com/cuj-hesr-bke

16:00

|

16:15

UM NOVO CONCEITO PARA PRODUÇÃO DE γ -VALEROLACTON: O USO DA TÉCNICA DE TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS FOTOACUMULADOS EMPREGANDO O ÁCIDO NIÓBICO COMO FOTOCATALISADOR

José B. G. Filho, Regiane D. F. Rios, Carlos G. O. Bruziquesi, Daniele C. Ferreira, Henrique F. V. Victória, Klaus Krambrock, Márcio C. Pereira e Luiz C.A. Oliveira

16:15

|

16:30

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA RADIAÇÃO NA REDUÇÃO DO CROMO (VI) A CROMO (III) POR PROCESSO FOTOCATALÍTICO

Tatiana Gulminie Josué, Lariana Negrão Beraldo Almeida e Giane Gonçalves Lenzi

16:30

|

16:45

REMOÇÃO DE CORANTE RODAMINA B EM SOLUÇÃO AQUOSA POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

João H. O Barbosa, Fátima M. Z. Zotin, Lucia R. R. de Araújo e Márcia M. M. Gonçalves

16:45

|

17:00

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE DEGRADAÇÃO DE TIABENDAZOL UTILIZANDO DIFERENTES REJEITOS APLICADOS NO PROCESSO FOTO FENTON

Tainara R. Neves, Lucas Lorenzini, Marcos Benedito J.G Freitas, Maria de Fátima F. Lelis e Sandra A. D. Ferreira

17:00

|

17:15

OXIDAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE ARSÊNIO EM MEIO AQUOSO POR HETEROESTRUTURAS MAGNÉTICAS DE NiFe_2O_4 E TiO_2

Giulia Caroline de Cristo Borges, Isadora Roberta Verdi, Michel Zampieri Fidelis, Henrique Emilio Zorel Junior, Giane Gonçalves Lenzi, Eder Carlos Ferreira de Souza e Rodrigo Brackmann

SESSÃO ORAL 10 – CONVERSÃO CATALÍTICA DE BIOMASSA E DERIVADOS

18 DE MARÇO (16:00 - 17:30)

Moderadores: Prof. Henrique Pacheco e Dra. Simone de Jesus Canhati

Sala: meet.google.com/kqo-wxny-gka

16:00

|

16:15

ÁCIDO P-SULFÔNICO CALIX[4]ARENO: UM ORGANOCATALISADOR ALTAMENTE EFICIENTE PARA SÍNTESE VERDE DE ÉSTERES LEVULÍNICOS

Gabriel Abranches Dias Castro e Sergio Antonio Fernandes

16:15

|

16:30

VALORIZAÇÃO DA LIGNINA DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR ATRAVÉS DO FRACIONAMENTO CATALÍTICO

Abdel-Aziz A. Tidjani, Gleicielle T. Wurzler, Priscilla M. de Souza e Fabio B. Noronha

16:30

|

16:45

CONVERSÃO DO ETANOL EM BUTADIAENO CATALISADA POR ÓXIDOS MISTOS

Gustavo M. M. Britto, Thais S. Magalhães, Cristiane A. Henriques e Zilacleide S. B. Sousa

16:45

|

17:00

HIDRODESOXIGENAÇÃO DO FENOL COM CATALISADORES DE COBRE E MOLIBDÊNIO

Débora G. B. Dionizio, Priscilla Magalhães de Souza e Cristiane Assumpção Henriques

17:00

|

17:15

HIDROFORMILAÇÃO/ABERTURA DO EPÓXIDO DO ÓXIDO DE LIMONENO: UMA SÍNTESE SUSTENTÁVEL DE FRAGRÂNCIAS MULTIFUNCIONAIS

Mileny P. de Oliveira, Fábio G. Delolo, Jesus A. A. Villarreal, Eduardo N. dos Santos e Elena V. Gusevskaya



SESSÕES ORAIS

SESSÃO ORAL 11 – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES

18 DE MARÇO (16:00 - 17:30)

Moderadores: Dr. João Carlos Serpa Soares e Débora Micheline

Sala: meet.google.com/mxi-qfra-mep

16:00 | 16:15 **DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS A BASE DE GRAFENO PARA PRODUÇÃO DE TINTAS**

Daniel Rodrigues da Silva, Paulo Victor Correa de Azevedo, Suzana Bottega Peripolli, Deborah Vargas Cesar e Fabiana M. T. Mendes

16:15 | 16:30 **ESTUDO DA DOPAGEM DE CATALISADORES $Mn-Na_2WO_4/Ti_xSi_{100-x}O_{2-\beta}$ COM TITÂNIO**

Alice Duarte P. Pinheiro, Carlos A. Ortiz-Bravo e Fabio Souza Toniolo

16:30 | 16:45 **IDENTIFICAÇÃO DE SÍTIOS DE Fe NA ESTRUTURA DE HIDROXIAPATITA NÃO-ESTEQUIOMÉTRICAS DOPADAS**

Alexander Caytuelo Villegas, Elisa Baggio Saitovitch, Fabio Souza Toniolo, Neuman Solange de Resende e Vera Maria M. Salim

16:45 | 17:00 **NANOFIOS DE CeO_2 DECORADOS COM Ni: INFLUÊNCIA DOS MÉTODOS DE INCORPORAÇÃO NA REATIVIDADE DA SUPERFÍCIE**

Felipe A. e Silva, Vera M. M. Salim e Thenner S. Rodrigues

17:00 | 17:15 **CONDENSAÇÃO DE KNOEVENAGEL CATALISADA POR MOFS ZEOLÍTICAS CONTENDO Zn E Co**

Karen Niége Franke e Dilson Cardoso

17:15 | 17:30 **AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DE Zn NA ZEÓLITA BETA NA CONVERSÃO DE ETANOL**

Roberta S. Costa, Raquel M. Cavalcante e Mônica A. P. da Silva

SESSÃO ORAL 12 – CATALISADORES E ADSORVENTES APLICADOS AO MEIO AMBIENTE

19 DE MARÇO (15:15 - 16:15)

Moderadores: Débora Dionizio e Dr. João Carlos Serpa Soares

Sala: meet.google.com/gbn-rbdy-xfz

15:15 | 15:30 **CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE**

Kamilla Paes Perez, Débora Micheline Vaz de Miranda, Laura Pires da Mata Costa, José Carlos Costa da Silva Pinto e Claudio José de Araújo Mota

15:30 | 15:45 **AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DE AZUL DE METILENO ATRAVÉS DE BIOCÁRVÕES OBTIDOS POR PIRÓLISE LENTA DE BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS**

Gustavo Felix Bitencourt, Laís Ferreira de Castro, Márcia Cristina da Cunha Veloso e Gilberto Alves Romeiro

15:45 | 16:00 **CATALISADORES La-Cu-Al PARA A REAÇÃO DE REDUÇÃO DO NO PELO CO**

Thainá Nascimento da Conceição Gomes, Fatima Maria Zanon Zotin e Luz Amparo Palacio Santos

16:00 | 16:15 **AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DE Cu^{2+} , Cd^{2+} E Pb^{2+} POR COMPÓSITO DE MONTMORILLONITA/L-CISTEÍNA**

Monica Aparecida Ferreira de Souza Bindaes Gomes Lopes, Gustavo Felix Bitencourt, Lucas Henrique Rhozier Simões e Laís Ferreira de Castro



SESSÕES ORAIS

SESSÃO ORAL 13 – CONVERSÃO CATALÍTICA DE BIOMASSA E DERIVADOS

19 DE MARÇO (15:15 - 16:15)

Moderadores: Dra. Simone de Jesus Canhati e Dra. Priscila da Costa Zonetti

Sala: meet.google.com/bto-dzab-aks

15:15
|
15:30

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE Cu E Ni EM GRAFENO PARA REAÇÃO DE HIDRODESOXIGENAÇÃO DO BIO-ÓLEO

Sabrina A. Correia, Martin Schmal, Thiago L.R. Hewer e Paulo F. Moreira

15:30
|
15:45

PRODUÇÃO E TESTE DE CATALISADOR DE Cu/NbOPO₄ PARA CONVERSÃO DO LÍQUIDO DA CASCA DA CASTANHA DO CAJU (LCC) EM BIOCOMBUSTÍVEIS

Yuri Gontijo Rosa, Henrique dos Santos Oliveira e Vânia Márcia Duarte Pasa

15:45
|
16:00

PRODUÇÃO DE BIOCRUDE A PARTIR DA LIQUEFAÇÃO TÉRMICA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR EM ETANOL UTILIZANDO CATALISADORES VERDES À BASE DE RESÍDUOS PESQUEIROS

Maria Flávia Rodrigues Starling Araújo, Poliana Lima Cardoso, Claudia Cristina Cardoso e Vânia Márcia Duarte Pasa

16:00
|
16:15

INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE SULFATAÇÃO NAS CARACTERÍSTICAS DE NIÓBIAS SULFATADAS PARA ESTERIFICAÇÃO

Bruno Matassoli Braga, Fernanda Corcione, Alexandre Braga da Rocha e Angela Sanches Rocha

SESSÃO ORAL 14 – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES

19 DE MARÇO (15:15 - 16:15)

Moderadores: Victória Gonçalves e Arthur Henrique Gonçalves

Sala: meet.google.com/gpi-aoee-jjg

15:15
|
15:30

CAPTURE E FIXAÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO UTILIZANDO-SE REDES METALORGÂNICAS – UMA INVESTIGAÇÃO IN SILICO

Pablo José Morais de Sousa Balduino, Antônio Lenito Soares Júnior e Aline de Oliveira

15:30
|
15:45

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE Mg₂Al-HDL COM DIFERENTES COMPOSIÇÕES VISANDO A APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DO ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO (2,4-D)

Daiza B. Nogueira, Jhonny O. Huertas, Vítor Ramos e Cristiane A. Henriques

15:45
|
16:00

ALTERAÇÕES NOS PARÂMETROS DE SÍNTESE DE NANOESTRUTURAS DE V, Cu E Ni PARA OBTENÇÃO DE MATERIAIS AVANÇADOS COM DIFERENTES MORFOLOGIAS, TAMANHOS E ESPECIFICIDADES

Karina M. Lima, Bruna B. Pozes, Lídia O.O. da Costa, Carla R. Moreira, Yordy Licea Fonseca e Andréa M. D. de Farias

16:00
|
16:15

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS PEROVSKITA DO TIPO La_{1-x}Ba_xNiO₃ PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA REFORMA SECA DE METANO

Rafael de J. L. Mattos e Robert Newton S. H. Magalhães



SESSÕES ORAIS

SESSÃO ORAL 15 – REFINARIA E PETROQUÍMICA

19 DE MARÇO (15:15 - 16:15)

Moderadores: Débora Fernandes e Juliana Xavier

Sala: meet.google.com/mtb-pbcp-ioz

15:15

|

15:30

CONVERSÃO DE TIOANISOL UTILIZANDO NOVOS CATALISADORES A BASE DE NIÓBIO

Guilherme Carletti de Aguiar, José B. Gabriel, Carlos G. Bruziquesi, Luiz C. A. Oliveira, Humberto V. Fajardo e Adilson C. Silva

15:30

|

15:45

CATALISADORES DE HIDROISOMERIZAÇÃO PARA PRODUÇÃO DE DIESEL RENOVÁVEL E BIOQUEROSENE

José L. Zotin, Jefferson R. Gomes, Anilza A.L. Correa, Rodrigo C. Chistone e Sheila G.A. Ferraz

15:45

|

16:00

CONTROLE DE DEFEITOS EM ESTRUTURAS DE CÉRIA DOPADA COM LANTÂNIA PARA O ACOPLAMENTO OXIDATIVO DO METANO (AOM)

Fabiane J. Trindade, Sergio Damasceno, Martin Schmal, Daniel Florio, Fabio C. Fonseca e Andre S. Ferlauto

16:00

|

16:15

AVALIAÇÃO DE REAÇÕES SIMULTÂNEAS DE HDS E HDN EMPREGANDO LEITOS DE CATALISADORES EM SÉRIE

Gentil de Souza Guedes Junior, Idia Gigante Nascimento, Matheus Dorneles de Mello e Mônica Antunes Pereira da Silva



ANAIS DE RESUMOS

SUMÁRIO

FOTOCATÁLISE

DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE LIGNINA SOBRE A HETEROESTRUTURA $\text{TiO}_2/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ - ANÁLISE ESTATÍSTICA DO EFEITO DO pH E CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR E H_2O_2

INFLUÊNCIA DA RADIAÇÃO NA DESCOLORAÇÃO DE SOLUÇÃO SINTÉTICA E EFLUENTE INDUSTRIAL POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA UTILIZANDO Nb_2O_5

SÍNTESE DO COMPÓSITO MAGNÉTICO $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ PARA A DESCOLORAÇÃO FOTO-FENTON DO ÍNDIGO CARMIM

APLICAÇÃO DE UM TECIDO FOTOATIVO NA LUZ VISÍVEL PARA A DETOXIFICAÇÃO SELETIVA DO ORGANOFOSFORADO METIL PARAOXON

UM NOVO CONCEITO PARA PRODUÇÃO DE γ -VALEROLACTONA: O USO DA TÉCNICA DE TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS FOTOACUMULADOS EMPREGANDO O ÁCIDO NIÓBICO COMO FOTOCATALISADOR

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA RADIAÇÃO NA REDUÇÃO DO CROMO (VI) A CROMO (III) POR PROCESSO FOTOCATALÍTICO

REMOÇÃO DE CORANTE RODAMINA B EM SOLUÇÃO AQUOSA POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE DEGRADAÇÃO DE TIABENDAZOL UTILIZANDO DIFERENTES REJEITOS APLICADOS NO PROCESSO FOTO FENTON

OXIDAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE ARSÊNIO EM MEIO AQUOSO POR HETEROESTRUTURAS MAGNÉTICAS DE NiFe_2O_4 E TiO_2

CONVERSÃO CATALÍTICA DE BIOMASSA E DERIVADOS

CATALISADOR ÁCIDO MAGNÉTICO SINTETIZADO A PARTIR DO RESÍDUO DO CAROÇO DE AÇAÍ E LAMA VERMELHA PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE Cu E Ni EM GRAFENO PARA REAÇÃO DE HIDRODESOXIGENAÇÃO DO BIO-ÓLEO

COMPARAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DE H-MOR E H-FAU NA ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

VALORIZAÇÃO DO FURFURAL VIA REAÇÃO DOMINÓ USANDO ZEÓLITAS BETA HIERÁRQUICAS

ESTABILIDADE DE ÓXIDOS MISTOS DE Ca/Al DERIVADOS DE UMA HIDROCALUMITA PARA A PRODUÇÃO DE CARBONATO DE GLICEROL

COMO A CATÁLISE PODE CONTRIBUIR PARA A VIABILIDADE DE BIORREFINARIAS EM PEQUENA ESCALA



AVALIAÇÃO DA SELETIVIDADE DO CATALISADOR FORMADO A PARTIR DO SULFATO DE MAGNÉSIO *IN SITU* NA PIRÓLISE CATALÍTICA DA BIOMASSA DE MACRÓFITA AQUÁTICA PARA OBTENÇÃO DE BIO-ÓLEO PIROLÍTICO

HIDRODESOXIGENAÇÃO DO FURFURAL A 2-METILFURANO EMPREGANDO Mo₂C SUPORTADOS

SÍNTESE CATALÍTICA DE CARBONATO DE GLICEROL UTILIZANDO ÓXIDOS MISTOS Zn-Al

A RELAÇÃO ENTRE RAZÃO Si/Al E ATIVIDADE EM CATALISADORES Al-SBA-15 NA ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO

A IMPORTÂNCIA DOS SÍTIOS ÁCIDOS NA REAÇÃO DE ISOMERIZAÇÃO CATALÍTICA DE ÁCIDO OLEICO

ESTUDO DA REFORMA DO BIOGÁS, UTILIZANDO CATALISADORES DE Ni SUPORTADOS EM ZEÓLITAS HZSM-5 DESSILICADAS

ÁCIDO P-SULFÔNICO CALIX[4]ARENO: UM ORGANOCATALISADOR ALTAMENTE EFICIENTE PARA SÍNTESE VERDE DE ÉSTERES LEVULÍNICOS

VALORIZAÇÃO DA LIGNINA DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR ATRAVÉS DO FRACIONAMENTO CATALÍTICO

CONVERSÃO DO ETANOL EM BUTADIENO CATALISADA POR ÓXIDOS MISTOS

HIDRODESOXIGENAÇÃO DO FENOL COM CATALISADORES DE COBRE E MOLIBDÊNIO

HIDROFORMILAÇÃO/ABERTURA DO EPÓXIDO DO ÓXIDO DE LIMONENO: UMA SÍNTESE SUSTENTÁVEL DE FRAGRÂNCIAS MULTIFUNCIONAIS

PRODUÇÃO E TESTE DE CATALISADOR DE Cu/NbOPO₄ PARA CONVERSÃO DO LÍQUIDO DA CASCA DA CASTANHA DO CAJU (LCC) EM BIOCOMBUSTÍVEIS

PRODUÇÃO DE BIOCRUDE A PARTIR DA LIQUEFAÇÃO TÉRMICA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR EM ETANOL UTILIZANDO CATALISADORES VERDES À BASE DE RESÍDUOS PESQUEIROS

INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE SULFATAÇÃO NAS CARACTERÍSTICAS DE NIÓBIAS SULFATADAS PARA ESTERIFICAÇÃO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES

DESIDRATAÇÃO DE ISOPROPANOL EMPREGANDO ZEÓLITA ZSM-5 SINTETIZADA A PARTIR DE FONTES DERIVADAS DE BIOMASSA

CRISTALIZAÇÃO DA ZEÓLITA 4A COM ANCORAGEM DE PROPILAMINA E APLICAÇÃO NA CONDENSAÇÃO DE KNOEVENAGEL

MELHORIA DA ACESSIBILIDADE DA ZEÓLITA LTA ATRAVÉS DA SÍNTESE NA PRESENÇA DE SURFACTANTE

PROPRIEDADES DE SÍLICAS MESOPOROSAS SINTETIZADAS NA PRESENÇA DE DIVERSOS ÂNIOS

CONDENSAÇÃO DE KNOEVENAGEL CATALISADA POR MOFs ZEOLÍTICAS CONTENDO Zn E Co

SÍNTESE DA ZEÓLITA NANO-FERRIERITA UTILIZANDO SURFACTANTES PARA REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO DE OLEFINAS

TRANSESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR MCM-41 CONTENDO CÁTIONS VINIL-CETILIMIDAZÓLIO IRRADIADOS

REFORMA SECA DO METANO SOBRE CATALISADORES DO TIPO SINGLE ATOM DE Ni EM LIGA METÁLICA DE Cu SUPORTADOS EM HIDROTALCITAS DO TIPO Cu-Mg-Al



OXIDAÇÃO DE CICLOHEXENO AO ÁCIDO ADÍPICO ATRAVÉS DE CATALISADORES FERROMAGNÉTICOS Fe/C ORIUNDOS DA PALHA DA CASCA DO COCO

SÍNTESE DE CATALISADORES Ni/Al₂O₃ SUPOSTADOS EM ESTRUTURA MONOLÍTICA PARA REFORMA A VAPOR DE METANO

OTIMIZAÇÃO E ESTUDO DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA A SÍNTESE DE ZEÓLITAS ZSM5 COM ESTRUTURA HIERÁRQUICA DE PORO OBTIDAS POR DESSILICAÇÃO

ESTABILIZAÇÃO E MIGRAÇÃO DE ELEMENTOS METÁLICOS SUPOSTADOS EM MAGADIITA

DESENVOLVIMENTO DE ANODOS A BASE DE Ni SUPOSTADO EM ÓXIDOS DE CÉRIO E DE PRASEODÍMIO PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO ÓXIDO SÓLIDO ALIMENTADAS COM BIOGÁS

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS A BASE DE GRAFENO PARA PRODUÇÃO DE TINTAS

ESTUDO DA DOPAGEM DE CATALISADORES Mn-Na₂WO₄/Ti_xSi_{100-x}O_{2-β} COM TITÂNIO

IDENTIFICAÇÃO DE SÍTIOS DE Fe NA ESTRUTURA DE HIDROXIAPATITAS NÃO-ESTEQUIOMÉTRICAS DOPADAS

CAPTURA E FIXAÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO UTILIZANDO-SE REDES METALORGÂNICAS – UMA INVESTIGAÇÃO *IN SILICO*

NANOFIOS DE CeO₂ DECORADOS COM Ni: INFLUÊNCIA DOS MÉTODOS DE INCORPORAÇÃO NA REATIVIDADE DA SUPERFÍCIE

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE Mg,Al-HDL COM DIFERENTES COMPOSIÇÕES VISANDO A APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DO ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO (2,4-D)

AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DE Zn NA ZEÓLITA BETA NA CONVERSÃO DE ETANOL

ALTERAÇÕES NOS PARÂMETROS DE SÍNTESE DE NANOESTRUTURAS DE V, Cu e Ni PARA OBTENÇÃO DE MATERIAIS AVANÇADOS COM DIFERENTES MORFOLOGIAS, TAMANHOS E ESPECIFICIDADES

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS PEROVSKITA DO TIPO La_(1-x)Ba_xNiO₃ PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA REFORMA SECA DE METANO

REFINARIA E PETROQUÍMICA

INVESTIGAÇÃO DA TOLERÂNCIA DE CATALISADORES CONTENDO NÍOBIA APLICADOS A REAÇÃO DE DESLOCAMENTO GÁS-ÁGUA.

DESATIVAÇÃO DE CATALISADORES DE PRÉ-REFORMA

AVALIAÇÃO DA SELETIVIDADE DO CATALISADOR FORMADO A PARTIR DO SULFATO DE MAGNÉSIO *IN SITU* NA PIRÓLISE CATALÍTICA DA BIOMASSA DE MACRÓFITA AQUÁTICA PARA OBTENÇÃO DE BIO-ÓLEO PIROLÍTICO

PREPARO DE CATALISADORES MÁSSICOS A PARTIR DE HIDROTALCITAS PARA APLICAÇÃO EM HDS SELETIVA DE NAFTA DE FCC

AVALIAÇÃO DA ISOMERIZAÇÃO DO 2-METILTIOFENO EM UMA CORRENTE DE N-HEXANO

ESTUDO DE CATALISADORES DE NÍQUEL SUPOSTADOS EM ÓXIDOS DE CÉRIO SINTETIZADOS PELO MÉTODO SOL-GEL NA REFORMA SECA DO BIOGÁS



CONVERSÃO DE TIOANISOL UTILIZANDO NOVOS CATALISADORES A BASE DE NIÓBIO

CATALISADORES DE HIDROISOMERIZAÇÃO PARA PRODUÇÃO DE DIESEL RENOVÁVEL E BIOQUEROSENE

CONTROLE DE DEFEITOS EM ESTRUTURAS DE CÉRIA DOPADA COM LANTÂNIA PARA O ACOPLAMENTO OXIDATIVO DO METANO (AOM)

AValiação de reações simultâneas de HDS e HDN empregando leitos de catalisadores em série

CATALISADORES E ADSORVENTES APLICADOS AO MEIO AMBIENTE

INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE PREPARO DE CATALISADORES DE Cu E Al NA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE NO PELO CO

CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE

AValiação da capacidade adsortiva de azul de metileno através de biocarvões obtidos por pirólise lenta de biomassas lignocelulósicas

SÍNTESE DE CATALISADORES DO TIPO $M_3V_2O_8$ ($M=Cu^{2+}$, Zn^{2+} OU Ni^{2+}) PARA AS REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DO C_3H_8 E DO CO

INFLUÊNCIA DO POTÁSSIO EM ÓXIDOS MISTOS À BASE DE COBRE NA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO NO PELO CO

CATALISADORES La-Cu-Al PARA A REAÇÃO DE REDUÇÃO DO NO PELO CO

FORMAÇÃO DE ÓXIDO NITROSO NA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE NO UTILIZANDO CATALISADORES COMERCIAIS DE DIFERENTES FASES DO PROCONVE

AValiação da capacidade adsortiva de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} POR COMPÓSITO DE MONTMORILLONITA/L-CISTEÍNA

ASPECTOS MORFOLÓGICOS E SUPERFICIAIS DE CATALISADORES CuAl PARA APLICAÇÃO NA REDUÇÃO DE NO_x

OUTRAS APLICAÇÕES

HIDROFORMILAÇÃO CATALISADA POR COBALTO SOB CONDIÇÕES BRANDAS NA PRESENÇA DE ÓXIDOS DE FOSFINA

CONVERSÃO DE TRIOSSES EM ÁCIDO LÁTICO SOBRE Nb_2O_5

ESTADO DA ARTE SOBRE A OLIGOMERIZAÇÃO DO GLICEROL

FORMAÇÃO DE IMINAS EM REATORES DE FLUXO CONTÍNUO A PARTIR DE ÓXIDOS COMERCIAIS





DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE LIGNINA SOBRE A HETEROESTRUTURA $\text{TiO}_2/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ - ANÁLISE ESTATÍSTICA DO EFEITO DO pH E CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR E H_2O_2

Bruna G. de Souza^{1,2*}, Mário Godinho Jr.³, Ruth H. G. A. Kiminami⁴, Luís A. M. Ruotolo², Ernesto A. Urquieta-González^{1,2}

¹Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil.

²Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil.

³Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Catalão, Goiás, Brasil.

⁴Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil.

*bru.g.souza@gmail.com

O desenvolvimento de materiais cerâmicos semicondutores com propriedades fotocatalíticas melhoradas para a degradação de compostos orgânicos refratários presentes em efluentes de indústrias de destilados é de fundamental importância. No trabalho, foi sintetizada uma heteroestrutura de titânia e ferrita de zinco ($\text{TiO}_2/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$) por co-precipitação invertida seguida de tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas. O material foi caracterizado por DRX com refinamento de Rietveld, fisissorção de N_2 , MEV, HRMET e DRS-UV-Vis. A atividade fotocatalítica foi avaliada na degradação de lignina, como molécula modelo, utilizando o planejamento estatístico de experimentos (PEE) proposto por Box-Behnken, para verificar os efeitos das variáveis envolvidas na eficiência do processo de degradação. Dados de DRX confirmaram a formação da heteroestrutura contendo cristais de ferrita de zinco dispersos em titânia P25. A aplicação do refinamento de Rietveld confirmou que a TiO_2 P25 estava composta pelas fases tetragonais anatase (88%) e rutilo (12%). A imagem MEV mostrou aglomerados formados por partículas de morfologia semelhante, com diâmetro médio de 24,3 nm. A imagem HRMET, comprovou a formação da heteroestrutura a partir das superfícies da titânia e da ferrita de zinco, identificando os planos atômicos (101) da fase anatase da estrutura padrão da titânia [ICSD 71-1166] e (311) da estrutura padrão da ferrita de zinco [ICSD 79-1150]. As isotermas de fisissorção de N_2 foram do tipo II, característico de materiais não-porosos e uma área superficial específica da heteroestrutura $\text{TiO}_2/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ de 99 m^2/g , bem maior que a da titânia P25 (57 m^2/g), o que indica o efeito promissor do procedimento de síntese utilizado, que foi atribuído à formação de cristalitos menores. Em comparação à TiO_2 P25, a banda de absorção da heteroestrutura $\text{TiO}_2/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$, foi estendida para a região do visível, devido à presença da ferrita, que apresenta uma banda de absorção nessa região. A heteroestrutura $\text{TiO}_2/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ apresentou um bandgap de 1,87 eV, menor que o bandgap da TiO_2 P25 (3,10 eV), o que lhe confere uma vantagem significativa para ser aplicada em processos fotocatalíticos, uma vez que mais pares elétron-lacuna são gerados sob a mesma irradiação de luz visível. Para a determinação da porcentagem de degradação de lignina, a partir dos resultados da análise de variância do PEE, foi proposto o modelo "24,85-23,41pH+10,20pH²+5,93[catalisador]²-8,29[H₂O₂]-11,85[catalisador][H₂O₂]", o qual prevê, ao se manter a concentração de catalisador igual a 500 ppm, uma degradação máxima de lignina na região de menores pH e concentração de H_2O_2 .





INFLUÊNCIA DA RADIAÇÃO NA DESCOLORAÇÃO DE SOLUÇÃO SINTÉTICA E EFLUENTE INDUSTRIAL POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA UTILIZANDO Nb_2O_5

Lariana N. B. Almeida¹, Tatiana G. Josué², Othavio H. N. Lupepsa², Onélia A. A. Santos¹, Giane G. Lenzi²

¹ Universidade Estadual de Maringá - Avenida Colombo, 5790, Maringá - PR. Departamento de Engenharia Química. beraldolariana@gmail.com*, onelianadreo@hotmail.com

² Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Rua Doutor Washington Subtil Chueir, 330 - Ponta Grossa - PR. Departamento de Engenharia Química. tatiana.gjosue@gmail.com, othavionogueira@gmail.com, gianeg@utfpr.edu.br

Quando corantes são utilizados em alguma etapa de um processo industrial, eventualmente, os efluentes apresentarão coloração residual do corante. Tais efluentes, antes de serem lançados aos corpos hídricos ou até mesmo serem reutilizados precisam passar por processos que retirem, dentre outros compostos, a sua coloração. A fotocatalise heterogênea é um dos processos que têm conseguido remover a coloração de águas residuais. Nesta reação, o destaque fica por conta do material utilizado como fotocatalisador, que geralmente são semicondutores inorgânicos sob a forma de óxidos, sulfetos como, por exemplo, TiO_2 , ZnO , CdS e ZnS , sendo o TiO_2 um dos materiais mais empregados. Além disso, um dos parâmetros que influencia diretamente essa reação é a fonte de radiação utilizada. A presente pesquisa teve como objetivo avaliar o potencial fotocatalítico do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) como fotocatalisador empregado na descoloração do corante Basazol Yellow 46 L quando presente em solução sintética e em efluente provindo de uma indústria de embalagens que utiliza o mesmo corante em sua produção, avaliando também a influência da fonte de radiação. O Brasil é responsável por quase toda a comercialização do nióbio mundial, isso porque, o país possui as maiores reservas desse metal. Por ser um material não tóxico e apresentar boa estabilidade química, estudos vêm sendo realizados aplicando o Nb_2O_5 como fotocatalisador. Sobre a metodologia, as condições como pH e concentração de catalisador foram anteriormente estabelecidas, as lâmpadas utilizadas no estudo foram de vapor de mercúrio 125 W e 250 W, além disso utilizou-se sistema de resfriamento em volta do reator e agitador magnético para manter a temperatura da reação em aproximadamente 25°C e a homogeneidade do meio, respectivamente. Amostras eram retiradas em tempos determinados e a concentração residual analisada em espectrofotômetro UV-Vis em comprimento de onda de 430 nm. Os resultados das reações de fotocatalise demonstraram que a descoloração da solução sintética utilizando a lâmpada de 125 W ao final de 180 minutos foi de 90%, já para o efluente ficou em apenas 8%. Quando utilizado a lâmpada de 250 W os resultados foram de 92% e 40% para solução sintética e efluente, respectivamente. O primeiro ponto a ser destacado é a necessidade de incluir sempre estudos envolvendo efluentes industriais reais, pois o comportamento é muito diferente, uma vez que, em efluentes há a presença, por exemplo, de compostos orgânicos, não existentes na solução sintética. Além disso, verifica-se que a radiação influenciou na degradação, principalmente do efluente que aumentou aproximadamente 32%. O presente estudo conclui que o Nb_2O_5 tem potencial para ser aplicado como fotocatalisador na descoloração de efluente industrial contendo corante quando utilizado radiação de 250 W.





SÍNTESE DO COMPÓSITO MAGNÉTICO $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ PARA A DESCOLORAÇÃO FOTO-FENTON DO ÍNDIGO CARMIM

Arthur H.A. Gonçalves^{1,2}, Pedro H.C. Siciliano^{1,3}, Odivaldo C. Alves⁴, Deborah V. Cesar², Cristiane A. Henriques², Alexandre B. Gaspar¹

¹ Instituto Nacional de Tecnologia, Av. Venezuela, 82, Rio de Janeiro, Brasil

² Instituto de Química, UERJ, Rua S. Francisco Xavier, 524, Rio de Janeiro, Brasil

³ IFRJ, campus Nilópolis, Rua Lúcio Tavares, 1045, Nilópolis, Rio de Janeiro, Brasil

⁴ Instituto de Química, UFF, Campus do Valonguinho, s/n, Niterói, Brasil

alexandre.gaspar@int.gov.br

O Brasil possui uma posição de destaque na indústria têxtil mundial. Isso se dá pelo fato de o país acumular, anualmente, diversos números de expressão nesse seguimento. Estima-se que 17% dos empregados na indústria manufatureira sejam relacionados à indústria têxtil. Porém, dados alarmantes do Ministério Público Federal apontam que, para cada quilograma de tecido produzido, são gerados de 50 L a 100 L de efluentes, na etapa de tingimento. Em paralelo, sabe-se que muitos dos corantes usados são prejudiciais à saúde e ao meio ambiente. Na produção de denim, por exemplo, o índigo carmim (IC) é bastante empregado devido a sua coloração azul vibrante. Trata-se de um indigóide aniônico, muito solúvel em água, mas associado a diversas complicações médicas e ambientais. Isto posto, várias formas de tratamento vêm sendo estudadas com a finalidade de mitigar os problemas causados pelo descarte de efluentes têxteis, sendo a descoloração foto-Fenton, por catálise heterogênea com óxidos semicondutores, uma das mais promissoras. O emprego de óxidos de ferro, como a magnetita (Fe_3O_4), por exemplo, pode trazer diversas vantagens como a mineralização do poluente, fácil recuperação do catalisador (devido às suas características magnéticas) e subsequente reuso. Além disso, diversos estudos mostram que o ancoramento dessas partículas em óxido de grafeno reduzido (RGO), formando materiais compósitos, aprimoram as características físico-químicas do fotocatalisador. Nesta pesquisa, um compósito do tipo $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$, com aproximadamente 90%(m/m) de Fe_3O_4 foi sintetizado para a descoloração foto-Fenton do IC. Para a obtenção do óxido de grafeno (GO), precursor do RGO, foi adotado o método Hummers modificado, cujo objetivo é a introdução de grupos oxigenados no grafite, resultando em sua oxidação. Posteriormente, o compósito $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ foi sintetizado pelo método Stöber modificado, onde há uma oxirredução entre o nitrato de ferro e o GO, resultando em partículas de Fe_3O_4 ancoradas nas folhas do RGO. Após a síntese do compósito, as análises por Espectroscopia Fotoeletrônica por raios X (XPS), Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia Raman e Microscopia Eletrônica por Indução de Campo (FESEM) comprovaram a formação de nanopartículas bem dispersas de magnetita (~21 nm, calculada pela equação de Scherrer). O estreito *bandgap* do material (1,33 eV) foi obtido pela técnica de Espectroscopia por Reflectância Difusa (DRS) e o forte caráter ferromagnético do material foi observado pela técnica de Magnetização por Amostra Vibrante (VSM). O compósito foi testado na descoloração do IC e, com apenas 5 min após o acionamento da lâmpada UV, observou-se uma descoloração de 100 % (20 mg de compósito em uma solução de 30 mL de 10 mg.L⁻¹ de IC). O processo segue uma cinética de pseudo-primeira ordem. Após o primeiro ciclo, o material foi facilmente separado com um ímã e submetido a uma nova reação, resultando em uma descoloração de 100 % nos primeiros 30 min. Após o reuso, a análise de XPS mostrou que a razão $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ foi mantida. Este resultado indica que as partículas de Fe_3O_4 foram preservadas, possibilitando a total descoloração no segundo ciclo.





APLICAÇÃO DE UM TECIDO FOTOATIVO NA LUZ VISÍVEL PARA A DETOXIFICAÇÃO SELETIVA DO ORGANOFOSFORADO METIL PARAOXON

José B. G. Filho^{1*}, Carlos G. O. Bruziquesi¹, Regiane D. F. Rios¹, Ruben D. Siniterra¹, Henrique F. V. Victória², Klaus Krambrock², Alexandra A.P. Mansur³, Herman S. Mansur³, Alexandre A. Castro⁴, Teodorico C. Ramalho⁴, Márcio C. Pereira⁵, Luiz C.A. Oliveira¹.

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil.

²Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil.

³Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil.

⁴Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras (UFLA) 37200-900, Lavras, MG, Brasil.

⁵Instituto de Ciência, Engenharia e Tecnologia, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM), 39803-371, Teófilo Otoni, MG, Brasil

*balenagabriel@gmail.com

Resumo: Um tecido fotocatalítico ativo na radiação visível do espectro eletromagnético foi sintetizado pela eletrofiliação de uma suspensão (metanol/diclorometano) contendo niobato de ferro (NbOFe) e policaprolactona (PCL). Esse tecido (chamado de NbOFe-NF) foi aplicado à degradação do metil paraoxon, um organofosforado agudamente tóxico devido a sua capacidade de inibição da acetilcolinesterase, inclusive usado como molécula análoga às usadas em guerras químicas. O semicondutor usado nesse trabalho, NbOFe, foi produzido a partir da calcinação de um sólido obtido da co-precipitação do oxalato amoniacal de nióbio (fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineralurgia) tratado com H₂O₂ juntamente com sulfato de ferro.

Para os testes fotocatalíticos, adicionou-se 25 µL de uma solução de 400mg/L de metil paraoxon (acetonitrila/acetona) sobre um corte 3 x 3 cm do NbOFe-NF, após a completa secagem do solvente a fonte de radiação visível (um LED branco frio de 5 mW/cm² de potência luminosa) foi ligada. A fotocatalise foi conduzida na ausência de qualquer solvente para simular um ataque químico. Para realizar as análises de Cromatografia a Gás acoplada à Espectrometria de Massas, foram realizadas extrações a frio no escuro, seguida de secagem com N₂ e derivatização com MSTFA.

Em 48h de reação houve a degradação de 94,5% de todo o metil paraoxon, com uma excelente seletividade para a formação de produtos de baixa toxicidade em comparação ao organofosforado de partida, como o ácido fosfórico. Na ausência de luz uma remoção de 23,3% do substrato foi observada, mas nenhum produto foi detectado, indicando que a degradação do metil paraoxon é estritamente fotocatalítica. Cálculos teóricos foram realizados para suportar a ideia de que essa remoção na ausência de luz foi através da forte interação entre substrato-NbOFe. Por fim, um mecanismo foi proposto baseando-se nos dados de Ressonância Paramagnética Eletrônica e nos produtos observados nas análises cromatográficas. Nele, os principais agentes da detoxificação do metil paraoxon são os buracos foto gerados e radicais hidroxilas, os últimos produzidos da oxidação da água presente na umidade do ar.





UM NOVO CONCEITO PARA PRODUÇÃO DE γ -VALEROLACTONA: O USO DA TÉCNICA DE TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS FOTOACUMULADOS EMPREGANDO O ÁCIDO NIÓBICO COMO FOTOCATALISADOR

José B. G. Filho^{1*}, Regiane D. F. Rios¹, Carlos G. O. Bruziquesi¹, Daniele C. Ferreira², Henrique F. V. Victória², Klaus Krambrock², Márcio C. Pereira³, Luiz C.A. Oliveira¹.

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil.

²Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil.

³Instituto de Ciência, Engenharia e Tecnologia, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM), 39803-371, Teófilo Otoni, MG, Brasil

*balenagabriel@gmail.com

O ácido nióbico comercial HY-340 (fornecido pela Companhia Brasileira Metalurgia e Mineralurgia, CBMM) foi utilizado como fotocatalisador para a conversão do ácido levulínico (AL) em γ -valerolactona (GVL) nas condições ambientes de temperatura e pressão. Para tanto, foi utilizada a técnica de transferência de elétrons fotoacumulados (TEF), que basicamente consiste na acumulação de elétrons na banda de condução do fotocatalisador devido a rápida e eficiente captura dos buracos fotogerados por moléculas orgânicas (nesse caso, etanol e isopropanol), em baixas concentrações de oxigênio molecular. A TEF é reportada como uma estratégia eficiente para redução de cetonas aromáticas, mas não há trabalhos relatando sua boa performance para acetonas alifáticas (grupo funcional presente no AL).

As reações desenvolvidas nesse trabalho foram realizadas sob radiação UV ($\lambda = 254$ nm) num reator cilíndrico de quartzo de 35 mL, selado com septo de borracha, em atmosfera de N_2 , portando 100 mg de HY-340, 30 mL dos álcoois supracitados e 3 mmol de ácido levulínico. Os produtos na fração líquida foram identificados e quantificados através de um GC-MS enquanto que a fração gasosa foi analisada por GC-BID.

A maior evidência da acumulação de elétrons é a mudança de coloração *in situ* do fotocatalisador, previamente a iluminação o HY-340 é branco e após, nas condições reacionais, ele se torna cinza escuro. Como essa última coloração persiste por até 48h após cessada a radiação UV (com o reator ainda selado, sob agitação magnética e no escuro), as reações foram conduzidas com esse tempo adicional de 48h a fim de maximizar a transferência eletrônica para o substrato. Entre os álcoois estudados, o etanol mostrou maior eficiência tanto na conversão do AL quanto na seletividade de GVL em 24 horas de reação. No entanto, para verificar a o efeito das 48h adicionais, realizou-se um teste também em etanol na ausência desse tempo. A conversão do AL em 24h de reação caiu de 29,7% para 11,5% enquanto que a seletividade de GVL decresceu de 16,2% para 7,2%, confirmando a importância desse tempo na técnica de TEF.

O comportamento cinético da reação revelou que em tempos longos de reação os subprodutos gerados também são convertidos em GVL, aumentando significativamente sua seletividade para 44,7% em 72h de reação. Medidas de EPR (do inglês *Electron paramagnetic resonance*) apontam que a redução do AL para GVL se dá pela transferência direta de $H\cdot$. Na presença de O_2 (atmosférico) somente foi detectado o radical superóxido, que impede a acumulação de elétrons e conseqüentemente a formação de GVL. Devido a eficiência da captura de elétrons fotogerados pelo O_2 , uma titulação pulsada foi desenvolvida para a quantificação dos elétrons acumulados no HY-340 e calcular o *Turnover frequency* (TOF). O TOF obtido foi de $3.3 \times 10^{-6} s^{-1}$, um valor significante uma vez que os experimentos foram realizados à temperatura e pressão ambientes.





ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA RADIAÇÃO NA REDUÇÃO DO CROMO (VI) A CROMO (III) POR PROCESSO FOTOCATALÍTICO

Tatiana Gulminie Josué¹, Lariana Negrão Beraldo Almeida², Giane Gonçalves Lenzi¹

¹ Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Rua Doutor Washington Subtil Chueire - 330 - Jardim Carvalho, Ponta Grossa – Paraná, Brasil – tatiana.gjosue@gmail.com

² Universidade Estadual de Maringá, Avenida Colombo - 5790, Maringá – Paraná, Brasil

O cromo é um elemento químico classificado como um metal de transição que pode ser encontrado em vários estados de oxidação. O Cromo Hexavalente (VI) e o Cromo Trivalente (III) são as espécies mais encontradas, sendo o Cromo (VI) a mais perigosa por apresentar altíssima toxicidade e ser cancerígeno [1,2]. Com o objetivo de reduzir o Cromo (VI) a Cromo (III) visando à preservação dos seres vivos e do meio ambiente, estudos com Fotocatálise Heterogênea têm sido aplicados. Essas reações utilizam fotocatalisadores, que geralmente são semicondutores inorgânicos. Dentre esses condutores, podemos destacar Nb_2O_5 , TiO_2 , ZnO , etc. Além dos semicondutores orgânicos, a fotocatalise requer uma intensidade luminosa para a excitação do semicondutor que aumentará a velocidade da reação [3]. O objetivo desta pesquisa foi avaliar diferentes intensidades de radiação na redução de Cromo (VI) a Cromo (III), através de soluções sintéticas de Cromo preparadas através de Dicromato de Potássio PA ($K_2Cr_2O_7$) e água destilada, utilizando Nb_2O_5 como semicondutor e pH de solução ácido. As coletas foram realizadas em tempos pré-estabelecidos e um teste de adsorção foi realizado nos primeiros 30 minutos. A Figura 1 mostra os resultados obtidos com a pesquisa e as condições pré-estabelecidas de pH, concentração inicial do poluente, concentração do catalisador. Lâmpadas de vapor de mercúrio de 125W, 250W e energia solar foram utilizadas como fonte de radiação. Pelos resultados preliminares apresentados na Figura 1 é possível perceber que a intensidade luminosa é um fator importante para as reações fotocatalíticas e que, quanto maior a radiação, maior a redução do Cromo (VI) para o Cromo (III).

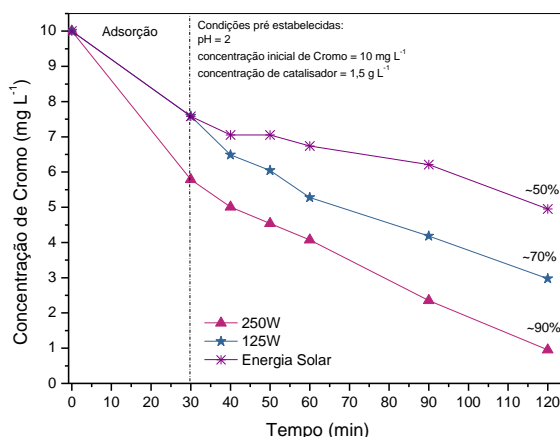


Figura 1. Efeito da radiação na redução de Cromo (VI) a Cromo (III)

Referências

- [1] Azario, R. R. et al. Efecto del Cromo Hexavalente y Trivalente Sobre el Crecimiento de Escherichia Coli ATCC 35218. *Informacion Tecnologica*, v. 21, n. 1, p. 51–56, 2010.
- [2] Acosta Arguello, H. A.; Barraza Yance, C. A.; Albis Arrieta, A. R. Adsorption of Chromium (VI) Using Cassava Peel (Manihot esculenta) as Biosorbent: A kinetic study. *Ingeniería y Desarrollo*, v. 35, n. 1, p. 58–76, 2017.
- [3] Gusmão, K. B.; Pergher, S. B. C.; Santos, E. N. dos. Um Panorama da Catálise no Brasil nos Últimos 40 anos. *Quimica Nova*, v. 40, n. 6, p. 650–655, 2017.





REMOÇÃO DE CORANTE RODAMINA B EM SOLUÇÃO AQUOSA POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

João H. O Barbosa^{1*}, Fátima M. Z. Zotin¹, Lucia R. R. de Araújo¹, Márcia M. M. Gonçalves¹

*¹Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua S. Francisco Xavier 524, Pavilhão Haroldo Lisboa da Cunha- Maracanã, Rio de Janeiro- RJ. *joao.barbosa@ppgeq.uerj.br*

Rodamina B (RhB) é um corante orgânico do grupo xanteno de cor rosa avermelhado fluorescente que tem sido usado no tingimento de roupas da moda atual pela cor vibrante. Por ser um corante persistente diante de tratamentos de efluentes convencionais, sua presença em altas concentrações tem sido um problema ambiental por alterar a coloração dos corpos d'água e conferir potencial tóxico ao bioma aquático e aos organismos que consomem esta água. Portanto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a remoção de RhB em solução aquosa de composição semelhante a de um efluente têxtil real, por meio da fotocatalise heterogênea sob radiação UV-Vis. Na etapa inicial, foram testados dois catalisadores nas mesmas condições experimentais: o óxido de zinco (ZnO), que é um catalisador usual para fotocatalise, e o óxido de titânio dopado com ferro (Fe-TiO₂). A motivação deste trabalho baseou-se no fato de haver muitos estudos na literatura com outros corantes com característica persistente diante do tratamento convencional, com resultados otimistas quando submetidos à fotocatalise com ZnO e TiO₂ puros ou dopados com um metal, porém poucos com foco no RhB. A metodologia consistiu em preparar soluções de composição conhecida de RhB, sendo este corante testado puro, e em matriz semelhante à de um efluente real. Os testes foram realizados em um reator fotocatalítico, sob radiação UV-Vis, com temperatura e agitação controladas. Foram utilizados 250 ml de solução contendo 5 mg/L de RhB e 0,9 mg/L de catalisador, variando-se o tempo de reação de 5 até 150 min. A solução foi analisada antes e após o tratamento, por espectrofotometria UV-Vis para avaliação da descoloração da solução. Essa análise mostrou que a coloração de RhB foi totalmente removida pelo ZnO em 15 min, enquanto Fe-TiO₂ levou 25 min para atingir a mesma remoção. Na segunda etapa, foi realizado o experimento com ZnO comercial, utilizando um efluente sintético contendo concentrações definidas de RhB, amido, surfactante lauril sulfato de sódio, cloreto de sódio e de corantes amarelo Reactron 4GL e azul marinho Intracon US-B Ultra. Constatou-se que a degradação de RhB foi pouco eficiente na presença destes interferentes. Estudos posteriores envolverão a ação do neodímio no óxido de zinco, já que há resultados promissores com ZnO dopado com terras-raras para outros corantes, como o azul de metileno.





AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE DEGRADAÇÃO DE TIABENDAZOL UTILIZANDO DIFERENTES REJEITOS APLICADOS NO PROCESSO FOTO FENTON

Tainara R. Neves (IC),^{*1} Lucas Lorenzini (M)², Marcos Benedito J.G Freitas (PQ)¹, Maria de Fátima F. Lelis (PQ),¹ Sandra A. D. Ferreira (PQ)¹.

^{*1}tainaramos25@gmail.com; ¹Departamento de Química, UFES; ²Departamento de Química, UFMG.

Palavras Chave: Foto-fenton, Tiabendazol, Rejeitos.

O grande consumo de água pelas indústrias agropecuárias e a cobrança pelo uso vem pressionando a tomada de decisões que envolve o tratamento de seus efluentes para diminuir os impactos causados quando ocorre um gerenciamento inadequado. Na maioria das vezes, a água utilizada na lavagem dos frutos no tratamento pós-colheita acumula resíduos tóxicos como pesticidas, algicidas e esporos de fungos que são potencialmente poluidores.^[1] Na cultura do mamoeiro, os frutos são tratados em tanque contendo calda fungicida para controle dos fungos causadores de podridões. Esse efluente do tratamento dos frutos geralmente possui uma concentração significativa de resíduos e não pode ser descartado nos corpos d'água sem tratamento adequado.^[2] Os sistemas Fenton e foto Fenton são processos oxidativos avançados (POAs) de alta eficiência e de baixo custo operacional, utilizados no tratamento de efluentes de diversos poluentes, como: pesticidas, resíduos de fármacos, hormônios, corantes e outros.^[3] No presente estudo, a degradação do fungicida tiabendazol (TBZ) foi avaliada pelo processo foto Fenton heterogêneo com fotocatalisadores provenientes de material particulado (RMP), de rejeito do beneficiamento de granito (RBG) e de rejeito de mineração (RMI). Os materiais foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria óptica de emissão com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). A triagem dos fatores experimentais foi realizada em planejamento fatorial completo do tipo 2³ com as variáveis: pH, massa de rejeito e concentração de peróxido de hidrogênio. Apenas pH e [H₂O₂] influenciaram significativamente a degradação de TBZ e as condições de reação sob irradiação solar adotadas foram: 20,0 mg de rejeito (0,7gL⁻¹), [H₂O₂] = 0,040 molL⁻¹ e pH 3,0. Os maiores percentuais de degradação foram alcançados com a utilização da fração magnética de RMP e RBG, aproximadamente 90% em 60 minutos de reação. A taxa de fotólise com peróxido de hidrogênio foi de 70% em 60 minutos de reação. O desempenho de RMP e RBG também foi avaliado em pH 6,0 devido à proximidade com o pH do efluente de lavagem do mamão na indústria agropecuária. Neste pH, destaca-se RBG com maior eficiência de degradação, aproximadamente 91% em 60 minutos. O modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi o que mais se ajustou à degradação de TBZ. A utilização da fração magnética dos rejeitos RMP, RBG e RMI no sistema foto Fenton heterogêneo com luz solar apresentou alta eficiência na degradação de TBZ, o que permite seu emprego em tratamento de efluente de lavagem de mamão pós-colheita. Podemos concluir que os rejeitos estudados promovem uma solução sustentável e economicamente viável, contribuindo com a diminuição dos impactos ambientais causados pelo lançamento destes efluentes no ambiente proporcionando um fim econômico para um material anteriormente descartado.

[1] PAPA ZLATANI, Christina V. et al. Expanding the use of biobeds: Degradation and adsorption of pesticides contained in effluents from seed-coating, bulb disinfection and fruit-packaging activities. **Journal of Environmental Management**, v. 248, n. January, p. 109221, 2019.

[2] FERREIRA, S.A.D. **Fotodegradação do fungicida tiabendazol usando rejeitos industriais com propriedades magnéticas**. 2018. 130 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2019.

[3] OLLER, Isabel; MALATO, Sixto. Photo-Fenton applied to the removal of pharmaceutical and other pollutants of emerging concern. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, p. 100458, 2021.





18-19 de Março de 2021

OXIDAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE ARSÊNIO EM MEIO AQUOSO POR HETEROESTRUTURAS MAGNÉTICAS DE NiFe_2O_4 E TiO_2

Giulia Caroline de Cristo Borges¹, Isadora Roberta Verdi¹, Michel Zampieri Fidelis², Henrique Emilio Zorel Junior¹, Giane Gonçalves Lenzi³, Eder Carlos Ferreira de Souza⁴, Rodrigo Brackmann^{1,*}

¹ Departamento de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Pato Branco, PR

² Departamento de Eng. Química, Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá, PR

³ Departamento de Eng. Química, UTFPR, Ponta Grossa, PR

⁴ Departamento de Química, Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), Ponta Grossa, PR

* e-mail do autor correspondente: rodrigobrackmann@utfpr.edu.br

A liberação antropogênica, em meio aquoso, de Arsênio (As), elemento potencialmente tóxico e cancerígeno, traz consigo a necessidade de novas formas de tratamento de corpos poluídos. Nesse cenário, os Processos Oxidativos Avançados (POA's) vêm se mostrando eficientes, podendo-se destacar a fotocatalise heterogênea, sendo o dióxido de titânio (TiO_2) o semiconductor mais amplamente investigado, porém seu uso é limitado em função de sua fotoativação ocorrer majoritariamente com radiação ultravioleta (elevada energia de *band gap*) e de sua difícil remoção do meio reacional. Uma estratégia para se contornar esses problemas é a associação do TiO_2 com materiais magnéticos, que facilitem a sua separação do meio reacional e diminuam sua energia de *band gap*. Nesse contexto, o objetivo desse trabalho é sintetizar fotocatalisadores compostos por um núcleo magnético de ferrita de níquel (NiFe_2O_4) e uma casca de TiO_2 , formando uma estrutura *core shell* $\text{NiFe}_2\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ com potencial para oxidar As (III) a As (V) em meio aquoso uma vez que a espécie trivalente é mais tóxica. Os fotocatalisadores foram sintetizados por dois métodos de síntese (precursores poliméricos e coprecipitação química utilizando a 8-hidroxiquinolina (8-HQ) como agente quelante) e calcinados em três diferentes temperaturas (500, 700 e 900 °C). Os testes fotocatalíticos de oxidação de As (III) foram realizados em reator batelada com fonte de radiação visível e UV. As análises de DRX revelaram a presença de cinco fases nos fotocatalisadores: NiO, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, NiFe_2O_4 , TiO_2 anatase e TiO_2 rutilo, com exceção da amostra sintetizada por coprecipitação química e calcinada a 900 °C, que apresentou adicionalmente uma fase de Fe_2TiO_5 . A composição química estimada pelo refinamento de Rietveld dos difratogramas apresentou concordância com os valores obtidos pela técnica de FRX. Bandas associadas com a presença de metais em sítios tetra e octaédricos da NiFe_2O_4 foram identificadas nos espectros de FTIR. As imagens obtidas por MEV-EDS revelaram a presença de partículas formadas por aglomerados de grânulos com recobrimento heterogêneo da NiFe_2O_4 por TiO_2 para ambos os métodos de síntese. As análises de DRS UV-Vis mostraram que todas as amostras possuem valores de energia de *band gap* inferiores ao do TiO_2 . A amostra que apresentou o melhor desempenho fotocatalítico foi a sintetizada por precursores poliméricos e calcinada a 700 °C, resultando na oxidação de 97,5% de As (III) após 80 min sob radiação visível, o que pode estar relacionado com o melhor recobrimento das partículas de NiFe_2O_4 pelo TiO_2 , maior teor de ferrita de níquel em relação aos óxidos $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e NiO, presença de ambos os polimorfos do TiO_2 em teores consideráveis e menor valor de energia de *band gap*.





18-19 de Março de 2021

CATALISADOR ÁCIDO MAGNÉTICO SINTETIZADO A PARTIR DO RESÍDUO DO CAROÇO DE AÇAÍ E LAMA VERMELHA PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

Rayanne O. Araujo¹, Vanuza O. Santos¹, Flaviana C. P. Ribeiro¹, Jamal da S. Chaar¹, Anderson M. Pereira¹, Newton P. S. Falcão², Luiz K. C. de Souza^{1*}.

¹ Universidade Federal do Amazonas, Departamento de Química, Manaus, Amazonas, Brasil.

² Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Coordenação de Tecnologia e Inovação, Manaus, Amazonas, Brasil.

* Autor correspondente: ls@ufam.edu.br

Neste estudo, um catalisador de ácido magnético heterogêneo altamente eficiente foi desenvolvido para a produção de biocombustível. Dois abundantes resíduos encontrados na região leste da Amazônia foram utilizados como precursores, a saber, lama vermelha e caroço de açaí. O resíduo do caroço de açaí é a principal biomassa residual da Amazônia, sendo também conhecida por sua aplicação na preparação de catalisadores de carbono sulfonado, na captura de CO₂, em supercapacitores e no tratamento de água. Outro resíduo também disponível na região é a lama vermelha, que é um rejeito rico em óxido de ferro formado durante o tratamento da bauxita pelo processo Bayer. A união das propriedades físico-químicas de ambos os resíduos produzidos na região norte é uma abordagem ambientalmente interessante para sintetizar um catalisador ácido magnético de baixo custo e com propriedades magnéticas semelhantes aos catalisadores magnéticos convencionais já conhecidos até o momento. O catalisador foi preparado pelo método de impregnação aquosa, nas proporções de caroço de açaí:lama vermelha (1:0.25; 1:0.5; 1:0.75; 1:1 e 1:1.5), posteriormente, ele foi submetido ao processo de tratamento térmico em forno tubular sobre fluxo de nitrogênio a 400, 500 e 600 °C por 3h, usando taxa de aquecimento de 1 °C min⁻¹ e por fim o material foi funcionalizado com ácido sulfúrico na proporção de 1g de amostra para 10mL de ácido sulfúrico concentrado sob agitação na temperatura de 80°C por 3h. Os materiais foram caracterizados por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura acoplada a um sistema de espectroscopia de energia dispersiva de raios X para mapeamento elementar, termogravimetria, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, adsorção de N₂ em baixa temperatura, magnetometria de amostra vibratória e determinação de sítios ácidos. O melhor rendimento obtido na reação de esterificação foi para a amostra de caroço de açaí e lama vermelha na proporção de 1:1, carbonizada a 400 °C por 3h e sulfonada a 80 °C por 3h. Esta amostra apresentou 88% de conversão em oleato de metila sob condições de reação de 5% de carregamento de catalisador e uma razão molar de ácido oleico e metanol 1:12 a 100 °C por 1h. No final da reação, o catalisador foi facilmente separado da reação por um ímã e exibiu boa capacidade de reutilização por pelo menos três ciclos de reação. Os experimentos renderam resultados promissores para a obtenção de materiais de carbono magnético a partir de resíduos gerados na região amazônica. Além disso, até onde sabemos, o uso de lama vermelha como fonte magnética na síntese de catalisadores à base de carbono sulfonado não foi relatado até o momento.



SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE Cu E Ni EM GRAFENO PARA REAÇÃO DE HIDRODESOXIGENAÇÃO DO BIO-ÓLEO

Sabrina A. Correia¹, Martin Schmal^{1,2}, Thiago L.R. Hewer¹, Paulo F. Moreira¹.

¹ Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, USP, Av. Prof. Luciano Gualberto, Tv. 3, nº. 380, 05508-010, São Paulo, Brasil; sabrina.araujocorreia93@usp.br

² Universidade Federal do Rio de Janeiro, NUCAT/PEQ/COPPE, Centro de Tecnologia Bl. G, nº 128, 29141-972 Rio de Janeiro, Brasil.

A busca por energias renováveis vem recebendo muita atenção nas pesquisas. Dentre elas, a biomassa surge como uma alternativa bastante promissora para reduzir essa dependência excessiva dos recursos de combustíveis fósseis, pois é uma matéria prima de baixo custo, abundante e de alta versatilidade, na qual a partir dela pode-se obter diversos produtos de alto valor agregado, como por exemplo, o bio-óleo. Assim, o objetivo desse trabalho é estudar o catalisador NiCu suportado em grafeno utilizando bio-óleo e misturas modelos, em particular guaiacol + anisol + fenol, procurando verificar a influência do Cu na distribuição de produtos da hidrogenação e determinar o mecanismo, bem como o efeito das concentrações e da dispersão dos metais sobre a atividade do catalisador. A determinação das propriedades físico-químicas será realizada pelas técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), redução a temperatura programada (TPR), método BET, Raman e quimissorção. Dados de seletividade, atividade intrínseca, estabilidade e consumo de hidrogênio serão avaliados para comparar o desempenho dos catalisadores entre si, e com os catalisadores apresentados na literatura. Portanto, foram sintetizados catalisadores de níquel e cobre e utilizado grafeno comercial da empresa Sigma-Aldrich como suporte do catalisador. Eles foram preparados via impregnação úmida, utilizando nitrato de níquel II $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ e nitrato de cobre II $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ solubilizados em etanol. A massa necessária de sais para se obter 10% em massa foram dissolvidas em etanol; a solução obtida, era gotejada aos poucos sobre grafeno e macerada, para se obter uma mistura homogênea, na qual foi secado em estufa a 90 °C por 1 h e, posteriormente, submetido ao mesmo processo, até que toda a solução fosse incorporada. Após o término da impregnação, os catalisadores foram deixados na estufa durante a noite à 90 °C. Primeiramente, sobre os catalisadores sintetizados, conseguiram-se três amostras de catalisadores: 10%Ni/rGO, 10%Cu/rGO e 5%Ni5%Cu/rGO que não foram estudados no processo de HDO com guaiacol, anisol e fenol nos trabalhos de literatura. Esses catalisadores desenvolvidos foram parcialmente caracterizados, utilizando as técnicas de análise termogravimétrica (TGA) para determinar a temperatura de calcinação dos catalisadores, redução a temperatura programada (TPR) para determinar a temperatura de redução dos catalisadores antes da reação e espectroscopia Raman, em que mostraram um número alto de camadas do grafeno, que não há um valor muito grande de defeitos e o tamanho do cristalito é menor para o catalisador bimetálico. Então, em vista dos resultados apresentados, considera-se que ainda há muitos experimentos para estudar o efeito do suporte e dos metais, a dispersão dos metais sobre o grafeno e do próprio grafeno sobre esse processo.





COMPARAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DE H-MOR E H-FAU NA ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

Glaucio J. Gomes^{1, 2, 3*}, **María F. Zalazar**², **Paulo R. S. Bittencourt**³, **Pedro A. Arroyo**¹

¹Laboratório de Catálise Heterogênea e Biodiesel, Universidade Estadual de Maringá (UEM), Avenida Colombo, 5790 - Jardim Universitário, (87020-900) Maringá – Paraná, Brasil. *glauciogames@hotmail.com

²Laboratorio de Estructura Molecular y Propiedades, Instituto de Química Básica y Aplicada del Nordeste Argentino, IQUIBA-NEA, CONICET-UNNE, Avenida Libertad 5460, (3400) Corrientes, Argentina.

³Laboratório de Análise Térmica e Espectroscopia de Combustíveis e Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná Campus-Medianeira, (85884-000) Medianeira – Paraná, Brasil.

Explorar a aplicação de sólidos ácidos inorgânicos microporosos torna-se no presente momento um tema de grande interesse na substituição de catalisadores homogêneas em diversos processos inseridos na indústria química, tais como refino de petróleo, produção de combustíveis renováveis, química fina e remoção de contaminantes. Nesse contexto apresenta-se a aplicação de zeólitas ácidas com diferentes estruturas de poros e cavidades para explorar a reatividade desses materiais na reação de esterificação de ácidos carboxílicos. Compara-se a atividade catalítica de zeólitas tipo FAU e MOR usando diferentes técnicas de caracterização (Fisiossorção de N₂, e TG, TPD-NH₃), testes catalíticos conduzidos de acordo com os trabalhos anteriores[1] e cálculos teóricos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT, ONIOM a nível M06-2X/PM6) projetados racionalmente para explorar o efeito dos sistemas de canais com a capacidade de acomodar moléculas volumosas no interior dos poros. Os resultados evidenciam que a taxa de reação na zeólita H-FAU foi maior quando comparada com H-MOR. A hipótese para esse efeito observado está relacionado com a morfologia dos catalisadores. Em estrutura tipo FAU os efeitos de transporte molecular são reduzidos devido a presença de super cavidades (*diâmetro 1.3 nm*) e a estrutura tridimensional. Por outro lado, zeólitas tipo MOR são estruturas mono-direcionais com elevada densidade de sítios ativos, o que implica em uma maior resistência no transporte molecular e conseqüentemente no bloqueio dos poros. Foi demonstrado recentemente que a presença de sítios ácidos fortes em H-MOR causa uma maior afinidade dos ácidos carboxílicos com a superfície do catalisador, resultando em uma maior energia de ativação na reação esterificação[2]. Dentro desse contexto pode-se também correlacionar a taxa de reação com a hidrofobicidade dos catalisadores uma vez que a razão de Si/Al de H-FAU é maior (Si/Al=80) quando comparada com H-MOR (Si/Al=20). Os cálculos de DFT para a etapa de adsorção mostraram que a estabilização da molécula de ácido oleico em H-FAU é energeticamente mais favorável. Contudo em H-MOR o ácido pode ser adsorvido no interior dos poros, porém com uma mobilidade restringida pela rede cristalina do aluminossilicato (H-MOR). Esse efeito sugere que a menor velocidade de reação observada na cinética experimental esta relacionada com a limitação da acessibilidade do ácido oleico migrar para o interior dos poros. Assim essa situação favorece com que a reação ocorra facilmente na boca dos poros em H-MOR. Todavia a eficiência catalítica de diferentes sistemas zeolíticos possui uma complexa relação entre a morfologia e atividade catalítica que, todavia, geram questões de debate na transformação de moléculas plataforma para diferentes aplicações na indústria química.

[1] G.J. Gomes, M.F. Zalazar, P.A. Arroyo, *et al.* ChemistrySelect 4(11) (2019) 3031-3041.

[2] O. Mowla, E. Kennedy, M. Stockenhuber. Renewable Energy 135 (2019) 417-425.





VALORIZAÇÃO DO FURFURAL VIA REAÇÃO DOMINÓ USANDO ZEÓLITAS BETA HIERÁRQUICAS

Vinicius Rossa (PQ),¹ Leyliane G. S. Batinga (PG),¹ Luiz Felipe C. Pinhel (IC),¹ Fabio Barboza Passos (PQ),² Thiago M. Lima (PQ)*^{1,2}

¹ Grupo de Catálise e Valorização da Biomassa, Departamento de Química Inorgânica, Universidade Federal Fluminense, Campus do Valonguinho, Niterói, Rio de Janeiro.

² Laboratório de Reatores, Cinética e Catálise, Departamento de Engenharia Química e Engenharia do Petróleo, Universidade Federal Fluminense, Campus Praia Vermelha, Niterói, Rio de Janeiro.

*tmlima@id.uff.br

A biomassa lignocelulósica é uma fonte promissora de biocombustíveis e blocos construtores na indústria de química fina e polímeros. [1] Dessa forma, o furfural (FUR) - que pode ser produzido a partir da hidrólise da hemicelulose - é uma importante molécula plataforma para produtos de valor agregado, como o levulinato de isopropila (PL). A transformação de furfural em PL ocorre por meio da reação em dominó usando um protocolo *one-pot* catalisado por sítios ácidos de Lewis e Brønsted. Dessa forma, as zeólitas são catalisadores eficientes para esse fim, uma vez que apresentam os dois tipos de sítios ácidos. No entanto, a difusão de moléculas orgânicas derivadas da biomassa lignocelulósica é um gargalo para alcançar altas conversões e reutilização de catalisador. Diante disso, a criação de mesoporos em zeólitas surge como protocolo interessante para superar a desativação do catalisador. Este estudo visa a criação de mesoporos em zeólita beta comercial (SAR = 14, H-BEA) utilizando abordagens pós-síntese por desaluminação (em meio ácido, BEA-A) ou dessilicação (em meio alcalino, BEA-B). Os catalisadores foram caracterizados quanto às propriedades cristalinas, texturais e ácidas e avaliados na conversão de FUR em PL utilizando isopropanol como solvente e doador de hidrogênio. Os resultados mostraram uma diminuição da quantidade total de sítios ácidos das amostras tratadas em meio ácido (BEA-A: 0,80 mmolNH₃ gcat⁻¹) e meio básico (BEA-B: 1,54 mmolNH₃ gcat⁻¹) comparado com a H-BEA (acidez: 1,67 mmolNH₃ gcat⁻¹). Além disso, a caracterização textural revelou a presença de mesoporos de aproximadamente 5 nm em ambas as amostras (BEA-A e BEA-B) e mesoporos mais largos (15 nm) na amostra de BEA-B. Dessa forma, foram realizados testes catalíticos, variando a massa do catalisador, o volume do solvente (isopropanol) e a temperatura. [2,3] Os resultados mais expressivos foram na condição: 50 mg de catalisador, 750 µL de solvente, 130 ° C e 28 µL de furfural. Portanto, notamos que o BEA-B apresentou alta conversão de furfural (94%) e maior seletividade para PL (90%) quando comparado à zeólita original H-BEA ou BEA-A tratado com ácido. A maior atividade catalítica do material BEA-B foi atribuída à preservação de parte dos sítios ácidos e à presença de mesoporos maiores.

[1] Green Chem., 2016,18, 5586-5593.

[2] Green Chem., 2017,19, 3856-3868.

[3] Green Chem., 2020,22, 1754-1762.





ESTABILIDADE DE ÓXIDOS MISTOS DE Ca/Al DERIVADOS DE UMA HIDROCALUMITA PARA A PRODUÇÃO DE CARBONATO DE GLICEROL

Ricardo L. Souza Júnior^{1,*}, Chaline Detoni¹, Mariana M. V. M. Souza¹

¹ Escola de Química, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Bloco E, Sala 206, Rio de Janeiro, RJ CEP 21941-909, Brasil.

*e-mail: ricardo.junior12@eq.ufrj.br

O glicerol é um subproduto da indústria do biodiesel; nesse sentido, o aumento na produção de biodiesel acarreta em excesso de glicerol gerado. Esse subproduto é um composto de baixo valor comercial e quanto maior a sua disponibilidade, menor seu valor econômico. Entretanto, o glicerol é uma molécula muito versátil, podendo ser convertida em diversos compostos, entre eles, pode-se citar o carbonato de glicerol (CG). O CG é uma molécula atóxica, biodegradável, de alto valor agregado, com expansão prevista de 7% do mercado mundial até 2030, e que pode ser utilizada como matéria-prima de uma gama de compostos ou utilizada diretamente em diferentes indústrias, podendo-se citar indústrias farmacêuticas, químicas, agrícola, construção civil, entre outras. As rotas para a produção de CG por transesterificação do glicerol normalmente utilizam catalisadores básicos, por exemplo uma hidrocalumita. As hidrocalumitas são compostos pertencentes à classe dos hidróxidos duplos lamelares (HDL) e podem ser convertidas em óxidos mistos através da calcinação do catalisador. Nesse sentido, o presente trabalho tem por objetivo avaliar a estabilidade do catalisador derivado de hidrocalumita através de ciclos para a produção de carbonato de glicerol através de uma reação de transesterificação utilizando dietilcarbonato (DEC). Os catalisadores foram caracterizados através de fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), fisissorção de nitrogênio, dessorção à temperatura programada de CO₂ (TPD-CO₂), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS). As calcinações em diferentes temperaturas apresentaram mudanças nos difratogramas das amostras. Dentre os catalisadores calcinados a 600, 700, 800 e 900°C, a calcinação a 700°C apresentou uma maior basicidade total. Pelas análises de fisissorção de nitrogênio, foi possível observar que as amostras apresentaram o mesmo tipo de isoterma, sendo classificada pelo tipo III da IUPAC com ligeira histerese do tipo H3. Através das microscopias, foi possível observar que não houve alteração na morfologia com as calcinações do catalisador. O catalisador calcinado a 700°C apresentou melhores valores de conversão, após 5h, (90%) e seletividade (91%) ao produto desejado, para as reações realizadas a 130°C, utilizando 0,2g de catalisador, 1,82g de glicerol e 6,0g de DEC, sendo escolhido para os testes de ciclo. Após o primeiro ciclo reacional, o catalisador perde atividade, porém se mantendo seletivo para a produção de carbonato de glicerol. A perda de atividade do catalisador pode ser associada a perda de óxido de cálcio (CaO) da estrutura do catalisador, observada por DRX. A perda do CaO não afetou negativamente a seletividade ao carbonato de glicerol. Através da análise de EDS, foi possível observar a diminuição no teor de cálcio na amostra, variando de 36% no catalisador antes do primeiro uso para 30% após os testes de ciclo. O resultado de EDS juntamente com o DRX do catalisador no ciclo, indica que pode estar ocorrendo uma lixiviação do material, justificando a perda de atividade do catalisador ao longo dos ciclos. Tendo em vista que a conversão do glicerol é reduzida, a descarboxilação do CG é inibida, justificando a constância na seletividade durante os 4 primeiros ciclos.





COMO A CATÁLISE PODE CONTRIBUIR PARA A VIABILIDADE DE BIORREFINARIAS EM PEQUENA ESCALA

Guilherme Vittorazzi Salvador, Vera Maria Martins Salim, Fábio Souza Toniolo*

*Programa de Engenharia Química – COPPE – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ;
toniolo@peq.coppe.ufrj.br

A demanda crescente por combustíveis fósseis e sua relação com as mudanças climáticas têm forçado o desenvolvimento de tecnologias para a produção de biocombustíveis, tais como hidrocarbonetos combustíveis pelo hidrotreatamento de óleos vegetais. Nesse sentido, as biorrefinarias em pequena escala podem usar fontes descentralizadas de matéria-prima, e inserir pequenos produtores no setor, gerando ganhos sociais, econômicos e ambientais. A macaúba é uma palmeira nativa das regiões tropicais da América, e tem se destacado como uma oleaginosa de alta densidade energética, com produtividade em óleo de até $5.000 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{ano}^{-1}$, e com ótimos índices ambientais. Neste estudo, três escalas de biorrefinarias de macaúba, grande, média e pequena (400, 40 e 4 kt de óleo processado por ano) para a produção de diesel verde foram avaliadas em termos técnicos e econômicos, resultando na identificação dos fatores que mais influenciam no preço mínimo de venda do diesel verde (MSP), e nas rotas catalíticas mais promissoras para o processo, entre elas as rotas de hidrodessoxigenação (HDO), descarbonilação (DCO) e descarboxilação (DCO_2). Neste estudo, simulou-se o processo de hidrotreatamento por meio de dados cinéticos de um catalisador de $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$, o qual favorece majoritariamente a rota de DCO (74 %), que por sua vez demanda mais hidrogênio do que a DCO_2 , mas menos do que a HDO. Os resultados mostram que, ao passar da grande para a pequena escala, o capital de investimento da planta (CAPEX) ponderado pela sua capacidade produtiva anual é 4 vezes maior, de $\text{US}\$0,71 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{ano}^{-1}$ para $\text{US}\$2,75 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{ano}^{-1}$, sendo que a geração de hidrogênio demanda cerca de metade do CAPEX em todas as escalas testadas. Para compensar a desvantagem da escala, a venda dos coprodutos (carvão vegetal, ração animal, óleo de amêndoa, farinha alimentícia e carvão ativado), deduções fiscais da agricultura familiar e a venda de ativos ambientais (CBIO) reduziria o MSP do diesel verde produzido em pequena escala de $\text{US}\$1,48 \cdot \text{L}^{-1}$ para $\text{US}\$0,69 \cdot \text{L}^{-1}$, próximo ao preço atual do diesel de petróleo ($\text{US}\$0,58 \cdot \text{L}^{-1}$). No campo da Catálise, em um cenário onde é empregado o catalisador convencional de hidrotreatamento (CoMoS_x), o MSP aumentaria de $\text{US}\$0,69 \cdot \text{L}^{-1}$ para $\text{US}\$0,82 \cdot \text{L}^{-1}$ devido à maior demanda por hidrogênio; e atingiria $\text{US}\$0,89 \cdot \text{L}^{-1}$ caso fosse empregado um catalisador que leva a 100 % de conversão por HDO, consumindo 35,3 kg de H_2 por tonelada de óleo. Em síntese, os resultados mostram a influência da rota catalítica sobre o MSP do diesel verde. À vista disso, a Catálise pode contribuir significativamente para a viabilidade da biorrefinaria de macaúba em pequena escala, desenvolvendo sistemas catalíticos que favoreçam a rota de DCO_2 , reduzindo ou eliminando o uso de hidrogênio no processo, o que pode diminuir significativamente o CAPEX e custos de operação da biorrefinaria.





AVALIAÇÃO DA SELETIVIDADE DO CATALISADOR FORMADO A PARTIR DO SULFATO DE MAGNÉSIO *IN SITU* NA PIRÓLISE CATALÍTICA DA BIOMASSA DE MACRÓFITA AQUÁTICA PARA OBTENÇÃO DE BIO-ÓLEO PIROLÍTICO

Júnior da Silva Camargo ¹, Sonia Tomie Tanimoto ¹, Fernando Alves Ferreira ¹, Regineide de Oliveira Lima ¹, Ricardo Faustino Rits de Barros ², Layssa Aline Okamura ¹, Paulo Renato dos Santos ¹

¹ Instituto SENAI de Inovação em Biomassa, Departamento de Energia e Sustentabilidade – Três Lagoas/MS - Brasil

² CTG Brasil, Energia – Três Lagoas/MS – Brasil

E-mail para contato: jcamargo.isi@ms.senai.br

A *Eichhornia crassipes*, popularmente conhecida como aguapé é classificada como uma espécie flutuante livre, a qual apresenta um índice de proliferação elevada, ocasionando sérios problemas ambientais e econômicos, como a redução do oxigênio dos corpos hídricos e dificultando a produção de energia em usinas hidrelétricas, respectivamente. Entretanto, essa biomassa apresenta um alto potencial para produção de bio-óleo, através do processo termoquímico de pirólise rápida. O bio-óleo apresenta em sua composição uma enorme quantidade de compostos orgânicos de alto valor agregado, principalmente para as indústrias químicas. No entanto, o bio-óleo ainda apresenta alguns gargalos a serem vencidos relacionados à alta complexidade dos mecanismos reacionais. Desta maneira, a utilização de catalisadores apropriados no processo de pirólise favorece o direcionamento e formação de determinados produtos de interesse. Sendo assim, o presente estudo visa avaliar o potencial do sulfato de magnésio ($MgSO_4$) como precursor do óxido de magnésio (MgO) formado durante o processo de pirólise catalítica da biomassa de macrófita aquática *Eichhornia crassipes*, para obtenção de bio-óleo pirolítico. Para o processo termoquímico de pirólise, secou-se a biomassa *in natura* em estufa a 65 °C até obter umidade inferior a 10 % e triturou-se em granulometria de 20 mesh. Realizou-se a degradação térmica e termocatalítica em um pirolisador de bancada com reator de leito fixo a uma temperatura de trabalho de 500 °C, tempo de residência de 60 minutos e pressão interna do sistema entre 100-150 mmH₂O. Sendo que, na pirólise termocatalítica o sulfato de magnésio foi incorporado a biomassa em uma proporção de 10 % m/m, previamente seco em estufa a 105 °C. Assim, realizou-se as análises dos bio-óleos obtidos por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG-FID) e espectrometria de massas (MS). As amostras foram diluídas em hexano, padrão HPLC em proporção equivalente a 1:200. Para as análises cromatográficas foram utilizadas as seguintes condições: injetor Split (razão 1:50), rampa de temperatura de 100-280 °C (velocidade de aquecimento de 10 °C/min e 25 °C/min), com tempo total de análise 16 minutos. Através das análises cromatográficas, observou-se que os bio-óleos obtidos no processo de pirólise com e sem a presença do $MgSO_4$ incorporado a biomassa, apresentaram perfis cromatográficos similares, porém, com intensidades de sinal analítico variáveis, exibindo uma maior intensidade de sinal nos tempos de retenções iniciais 2:56, 2:87, 3:46 e 4:28 minutos nos produtos com a mistura do sulfato de magnésio a *Eichhornia crassipes*. Realizou-se a identificação dos compostos por espectroscopia de massas nos tempos de retenção onde a diferença do sinal analítico dos cromatogramas foram mais acentuados, identificando compostos orgânicos, como por exemplo: 5-(prop-2-enoilóxi) pentadecano; ácido 7-carbonil-octanóico; 3,4-dimetil-2-ciclopenten-1-ona e 1-(2-metilfenil)-etanol entre os bio-óleos provenientes da pirólise catalítica. Sendo assim, podemos constatar que o sulfato de magnésio apresenta um potencial promissor como catalisador seletivo de baixo custo, favorecendo a conversão de determinadas moléculas na pirólise catalítica da biomassa de *Eichhornia crassipes*.





HIDRODESOXIGENAÇÃO DO FURFURAL A 2-METILFURANO EMPREGANDO Mo_2C SUPORTADOS

Letícia Forrer S.^{1*}, Priscilla M. de Souza², Fábio S. Toniolo¹, Sébastien Paul², Fábio B. Noronha²

¹ NUCAT- PEQ - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro/RJ, 21941-972 (Brasil)

² REALCAT, Université de Lille, École Centrale de Lille, Villeneuve D'ascq, 59650 (France)

*leticiaforrer@hotmail.com

O furfural (FF) é uma molécula plataforma obtida a partir da biomassa lignocelulósica e que pode ser utilizada para produzir 2-metilfurano (2MF), um composto versátil que apresenta aplicação como biocombustível, aditivo de combustível, solvente. O grande desafio de reações que utilizam FF como substrato é a obtenção de produtos com alta seletividade e, por essa razão, as propriedades dos catalisadores e condições reacionais devem ser adequadas. A produção de 2MF é favorecida em solventes que não têm alta polaridade, em particular o 2-butanol (2BuOH). Adicionalmente, os carbetos de molibdênio não suportados são altamente seletivos a 2MF a partir da hidrodredesoxigenação (HDO) do FF. Sendo assim o objetivo deste trabalho é realizar um *screening* de catalisadores de Mo_2C suportado em TiO_2 , ZrO_2 e ZSM-5 na reação de hidrodredesoxigenação do furfural para obtenção do 2MF. Uma vez que a distribuição de produtos é fortemente influenciada pela natureza do solvente, então os solventes verdes 2BuOH e ciclopentil metil éter (CPME) serão avaliados na reação em questão.

Os catalisadores foram preparados por impregnação ao ponto úmido para conter 20 % em massa de Mo_2C suportado em suportes comerciais de TiO_2 , ZrO_2 e ZSM-5. Foram tratados termicamente em ar a 500 °C (5 °C/min) por 3 h e, então, sintetizados por carburização à temperatura programada a 650 °C (2,5 °C/min) / 2 h com 20 % (v/v) CH_4/H_2 . Em seguida, os materiais foram passivados por 14 h com 0,5 % O_2/N_2 . O HDO do FF foi conduzido em um reator batelada a 200 °C, 30 bar H_2 por 4 h usando CPME e 2BuOH como solventes. Os produtos de reação foram analisados por cromatografia gasosa.

Resultados preliminares conduzidos em 2BuOH mostram que os catalisadores suportados em zircônia e titânia converteram totalmente o FF enquanto que uma conversão inferior foi obtida ao se empregar o $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$. Quanto à distribuição de produtos, os principais compostos formados foram o 2-metilfurano (2MF), 2,2-(1,2-etenodil)bis-furano (EBF), 2-(sec-butoximetil)-furano (SBMF), álcool furfurílico (FA) e 2-(2-furanilmetil)-5-metilfurano (FMMF). O 2MF foi produzido principalmente sobre os catalisadores $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{TiO}_2$. O FF é hidrogenado a FA, que é então desidratado a 2MF. O catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ exibiu uma menor seletividade ao 2MF, que é provavelmente devido à maior quantidade de FA formada, indicando que a extensão da desidratação foi menor neste catalisador.

A fim de melhor compreender as diferenças no desempenho dos catalisadores, todos eles serão caracterizados em função das suas propriedades físicoquímicas empregando-se técnicas como difratometria de raios X, fisissorção de N_2 , quimissorção de CO, TPD- NH_3 , FTIR de piridina.





SÍNTESE CATALÍTICA DE CARBONATO DE GLICEROL UTILIZANDO ÓXIDOS MISTOS Zn-Al

Italo Oliveira Monteiro^{1,2}, Cristiane Assumpção Henriques¹, Alexandre Barros Gaspar²

¹ Universidade do Estado do Rio de Janeiro/ Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Rio de Janeiro, Brazil

² Instituto Nacional de Tecnologia/ Laboratório de Catalise, Rio de Janeiro, Brazil

* italo.monteiro@ppgeq.uerj.br

A indústria do biodiesel teve seu surgimento fundamentado na estratégia mundial de desenvolver fontes energéticas alternativas às de origem fóssil. Apesar das vantagens do biodiesel frente ao diesel convencional, como produção utilizando matéria-prima renovável e menores emissões de poluentes gasosos e particulados, a perspectiva de crescimento do setor ainda esbarra em questões importantes como os maiores custos de produção e a necessidade de escoamento do glicerol gerado como subproduto. Impulsionado pelos fatos apresentados, é crescente o número de publicações científicas direcionadas à utilização do glicerol como plataforma química para produção de diversas substâncias com alto valor agregado. O processo de valorização do glicerol é capaz de agregar vantagens financeiras ao setor de biodiesel, ao mesmo tempo que amplia e diversifica o consumo industrial do glicerol.

O trabalho teve como objetivo a síntese catalítica do carbonato de glicerol (CG), uma das alternativas à valorização do glicerol. O CG é um composto de baixa toxicidade e biodegradável, muito utilizado nas indústrias de cosméticos e farmacêutica. Sua molécula possui diferentes sítios ativos, o que possibilita seu uso como um versátil intermediário químico. A rota proposta para síntese do CG é a transcarbonatação do dimetilcarbonato (DMC) com o glicerol (GL), uma rota mais segura e com menor impacto ambiental que as utilizadas atualmente na produção industrial do CG. Além de não envolver reagentes tóxicos, a transcarbonatação do DMC é conduzida em condições brandas de temperatura e pressão, e gera apenas metanol como coproduto, também de grande interesse comercial.

Já na fase experimental, os testes catalíticos padrão foram conduzidos em bateladas de 2,5 h a 100 °C. A proporção molar DMC:GL foi 4:1 (sistema bifásico) e a carga de catalisador igual a 10% da massa de glicerol (~2,2 g_{GL}). Os catalisadores heterogêneos utilizados foram óxidos mistos Zn-Al promovidos com Ce, La ou Zr (X). A razão molar Zn/Al foi fixada em 2, e os teores de promotor (razão molar X/Al) utilizados iguais a 0,02 ou 0,3. Os óxidos foram obtidos a partir da calcinação a 550 °C de precursores com estrutura do tipo hidrotalcita. As principais propriedades físico-químicas dos catalisadores foram investigadas por ICP-OES, DRX, fisissorção de N₂ a -196 °C e TPD-CO₂.

A avaliação conjunta dos resultados de TPD-CO₂ e de testes catalíticos mostrou que, na maioria dos casos, a presença de sítios básicos mais fortes está relacionada a uma maior atividade catalítica. A maior conversão obtida em 2,5 h foi 15%, utilizando o 03La-C (La/Al = 0,3 C - calcinado). Um novo teste de maior duração (8 h) resultou no aumento de conversão para 27%. Em todos os ensaios realizados a seletividade a CG se manteve em 100%. Análises de DRX mostraram que o óxido 03La-C não sofreu alteração estrutural (retorno à estrutura do precursor) mesmo após longos períodos de armazenamento (1 ano) ou após reações de longa duração (8 h). Testes catalíticos suplementares não mostraram ganhos significativos de atividade catalítica com a homogeneização do meio reacional utilizando metanol como solvente.





A RELAÇÃO ENTRE RAZÃO Si/Al E ATIVIDADE EM CATALISADORES AI-SBA-15 NA ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO

Simone J. Canhaci¹, Elise M. Albuquerque¹, Camila C. Lopes¹, Luiz Silvino Chinelato Junior², Andrea M. Duarte de Farias¹, Cristina B. Quitete², Marco A. Fraga^{1*}

¹Instituto Nacional de Tecnologia/MCTIC, Laboratório de Catálise, Av. Venezuela, 82/518, Saúde, Rio de Janeiro/RJ, 20081-312, Brasil.

²Petróleo Brasileiro S.A., Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello, Av. Horácio Macedo, 950, Rio de Janeiro/RJ, 21949-915 Brasil.

*marco.fraga@int.gov.br

Um dos problemas associados à produção de biocombustíveis a partir da transesterificação de óleos vegetais ou gordura animal é a presença de alto teor de ácidos graxos livres. Para superar este problema, uma alternativa interessante seria realizar simultaneamente a esterificação dos ácidos graxos e a transesterificação de triglicerídeos. No entanto, ainda há a necessidade de desenvolver catalisadores ácidos que apresentem boa atividade e estabilidade durante o processo. Com isso, este trabalho visa avaliar a eficiência de catalisadores de AI-SBA-15 no processo de esterificação dos ácidos graxos, com particular atenção ao impacto da razão Si/Al. As principais propriedades dos quatro diferentes catalisadores sintetizados (composição química, porosidade, ambiente químico e acidez) foram determinadas. As reações foram realizadas em um reator do tipo Parr utilizando uma mistura de ácido oleico e metanol, obedecendo uma razão metanol:ácido oleico de 30:1, 10% de catalisador a 150 °C por 2 h e 20 bar de N₂. A conversão do ácido oleico foi determinada pelo método de titulação, estimando a acidez total inicial e final (IAT) de ácido graxo. Os resultados da composição química obtidos por ICP-OES comprovaram a presença de Al nos materiais. A área específica dos materiais foi bastante elevada, permanecendo em torno de 800 m²/g. Os resultados de RMN de ²⁷Al confirmaram a introdução dos átomos de Al na rede da SBA-15. A acidez de Brønsted dos materiais, determinada por TPD de n-propilamina, que demonstrou, como esperado, que a acidez diminui conforme aumenta a razão Si/Al. Porém, os resultados obtidos sugerem que todos os catalisadores possuem força ácida semelhante. No que diz respeito ao desempenho catalítico, todos os catalisadores se mostraram ativos para esterificação, apresentando conversões entre 70 e 90%. Para efeitos de comparação, uma SBA-15 sem acidez também foi testada, alcançando valores de apenas 28%. Esse resultado é semelhante à reação realizada sem catalisador, indicando que essa conversão é resultado do efeito da temperatura, sendo, então, utilizada como referência. Ao observar o comportamento de toda família de catalisadores sintetizados, verificou-se que, ao contrário do que era esperado, a atividade catalítica não é linearmente dependente do teor de Al tetraédrico na rede da SBA-15. De fato, a correlação entre esses dois parâmetros revela que há uma densidade máxima dessas espécies que leva a uma máxima conversão. Um mesmo perfil de comportamento foi encontrado ao utilizar a acidez de Brønsted. Neste trabalho, esse comportamento é explicado pela modificação da hidrofiliabilidade do catalisador, proporcionado pela substituição isomórfica dos átomos de Si por Al.





A IMPORTÂNCIA DOS SÍTIOS ÁCIDOS NA REAÇÃO DE ISOMERIZAÇÃO CATALÍTICA DE ÁCIDO OLEICO

Thiago Miceli Costa Ribeiro^{1*}, Pedro Augusto Arroyo³, Fabio Souza Toniolo¹, Cristiane Assumpção Henriques²

¹Universidade Federal do Rio de Janeiro / COPPE / PEQ / NUCAT, Rio de Janeiro, RJ 21.941-913

²Universidade do Estado do Rio de Janeiro / PPGEQ / IQ, Rio de Janeiro, RJ, 20.550-900

³Universidade Estadual de Maringá / CTC / DEQ, Maringá, PR, 87.020-900

*thiagomicelcr@gmail.com

O aumento constante da demanda energética mundial é uma preocupação que intensifica o interesse em pesquisas para produção de combustíveis renováveis limpos. Este trabalho apresenta resultados de estudos cujos objetivos foram a avaliação catalítica de carbetos de molibdênio suportados em peneiras moleculares, ZSM-22, ZSM-48 e SAPO-11, na reação de hidroisomerização do ácido oleico, empregado como molécula modelo representativa de óleos não comestíveis.

Os catalisadores foram caracterizados por difratometria de raios-X, fisissorção de N₂, adsorção e dessorção a temperatura programada de amônia. A hidroisomerização catalítica do ácido oleico foi avaliada em um reator Parr autoclave (4590 Micro Reactor) de 100 mL com carregamento do catalisador sem exposição ao ar atmosférico pós síntese. A avaliação foi realizada em 360 °C, com agitação em 900 rpm e 30 bar de hidrogênio e amostragem durante 6 horas de reação em 0, 5, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300 e 360 minutos.

Os resultados mostram que os catalisadores sintetizados e suportes apresentam planos cristalográficos característicos dos respectivos suportes bem como sugerem formação da fase β-Mo₂C hexagonal compacto. Os valores de área específica BET (S_g), volume de poros e microporos apresentam decréscimo pós síntese, tendo as áreas dos suportes ZSM-22, ZSM-48 e SAPO-11 decrescido, respectivamente, de 190, 152 e 142 m² g⁻¹, para 78, 69 e 68 m² g⁻¹ após síntese, sugerindo bloqueio dos poros resultantes dos procedimentos de impregnação e carburacão. A adsorção de amônia indica decréscimo nos valores de sítios ácidos na ordem de Mo₂C/SAPO-11 = 83 > Mo₂C/ZSM-22 = 81 > Mo₂C/ZSM-48 = 63. A dessorção de amônia indica presença de 3 sítios de forças distintas (fracos, médios e fortes). Mo₂C/SAPO-11 apresenta majoritariamente sítios ácidos fracos, Mo₂C/ZSM-48 apresenta um bom balanço entre sítios ácidos médios e fortes e Mo₂C/ZSM-22 apresenta majoritariamente sítios ácidos fortes. A atividade catalítica decresce na ordem de Mo₂C/ZSM-22 > Mo₂C/ZSM-48 > Mo₂C/SAPO-11. Mo₂C/ZSM-22 obteve 100 % de conversão em aproximadamente 120 minutos de reação e, em tempo similar, Mo₂C/ZSM-48 e Mo₂C/SAPO-11 apresentam, respectivamente, 53 e 46 % de conversão do ácido oleico. A concentração de produtos de isomerização passa por um máximo, consequência da quebra dos isômeros formados em compostos de cadeias carbônicas menores, resultando em aumento da seletividade a produtos de craqueamento. A seletividade aos produtos de isomerização indica decréscimo na ordem Mo₂C/ZSM-22 > Mo₂C/ZSM-48 > Mo₂C/SAPO-11. A maior seletividade à obtenção de isômeros observada para o catalisador Mo₂C/ZSM-22 sugere ser decorrente da presença da maior densidade de sítios ácidos fortes obtendo máximo de 48 % de isômeros em 70 % de conversão. Mo₂C/ZSM-48 apresenta seletividade a isômeros considerável e com máximo de 40 % sugerindo a presença simultânea de sítios ácidos fortes e intermediários é importante para obtenção de isômeros. Mo₂C/SAPO-11 apresenta menor atividade a obtenção de isômeros decorrente da presença de, principalmente, sítios ácidos fracos, apesar da densidade de sítios ácidos total ser semelhante à observada para Mo₂C/ZSM-22. Os resultados observados indicam que a atividade de isomerização é fortemente influenciada pela força dos sítios ácidos dos catalisadores, sendo os sítios ácidos fracos pouco importantes.





ESTUDO DA REFORMA DO BIOGÁS, UTILIZANDO CATALISADORES DE Ni SUPORTADOS EM ZEÓLITAS HZSM-5 DESSILICADAS

Lícia R. F. Coelho¹, Andressa A. A. da Silva¹, Raimundo C.R. Neto², Fabio B. Noronha², Lisiane V. Mattos¹

¹Universidade Federal Fluminense, Departamento de Engenharia Química, Rua Passo da Pátria 156, 24210-240, Niterói-RJ, lisianemattos@id.uff.br

²Instituto Nacional de Tecnologia, Divisão de Catálise, Av. Venezuela 82, 20081-312, Rio de Janeiro- RJ, fabio.bellot@int.br

A utilização de combustíveis fósseis como fonte de energia contribui para o aumento do efeito estufa sendo, portanto, importante o desenvolvimento de novas fontes de energia que supram a demanda energética de forma sustentável [1]. Célula a combustível é uma tecnologia bastante promissora uma vez que pode gerar energia limpa a partir de diversos gases, dentre eles o biogás, uma mistura gasosa contendo CH₄ e CO₂ produzida pela digestão anaeróbia da matéria orgânica. Nesta rota de aproveitamento energético, o biogás é convertido a gás de síntese (mistura de H₂ e CO) a partir de uma reação entre o gás metano e CO₂ (reforma seca do metano-DRM) [2]. Catalisadores à base de Ni, comumente utilizados na DRM devido a sua alta atividade e baixo custo, estão sujeitos à deposição de carbono nas condições da reação, sendo sua formação favorecida em tamanhos maiores de cristalito de Ni [3]. Alguns autores [4] propuseram o controle do tamanho das partículas metálicas por confinamento ou maior dispersão na estrutura de zeólitas dessilicadas. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho é avaliar o comportamento do Ni suportado em zeólitas dessilicadas, estudando a influência do processo de dessilicação no tamanho dos cristalitos de níquel e na atividade deste catalisador. Os catalisadores foram preparados por impregnação ao ponto úmido da HZSM-5 com uma solução aquosa de Ni(NO₃)₂•6H₂O, de modo a obter o teor 5% de Ni e calcinados a 550°C. Em seguida, parte da amostra foi submetida a um processo de dessilicação com uma solução aquosa de Na₂CO₃ (1 mol/L) por 12h. O catalisador não dessilicado e o dessilicado foram caracterizados por análises de FRX, DRX *in situ* e TG. Antes da reação, o catalisador foi reduzido sob H₂ a 500 °C/1 h. A DRM foi realizada a 800°C, usando uma razão molar CH₄:CO₂ de 1,0. A análise de composição química revelou a remoção preferencial do silício com a diminuição da razão Si/Al em 22% após a dessilicação. Os difratogramas dos catalisadores indicaram a preservação da estrutura da ZSM-5 mesmo após a dessilicação. Durante a redução, o catalisador dessilicado apresentou um crescimento do cristalito de Ni⁰ menos acentuado com o aumento da temperatura e um diâmetro de 24 nm, enquanto o catalisador não dessilicado apresentou um diâmetro maior (40 nm). O catalisador dessilicado apresentou maiores valores de conversão inicial de CH₄ e CO₂ e menor formação de carbono. Esses resultados podem ser atribuídos à presença de menores tamanhos de cristalito metálico na amostra dessilicada, provavelmente devido ao confinamento das partículas metálicas nos mesoporos gerados durante a dessilicação, o que evitaria o crescimento das mesmas.

[1] E. Panos; M. Densingk; Volkart, *Energy Strategy Reviews*, **2016**, 9, 28–49.

[2] J. Holm-Nielsen, T. Al Seadi, P. Oleskowicz-Popiel, *Bioresource Technology* 100. **2009**, 22, 5478-5484.

[3] C. Dai; S. Zhang; A. Zhang; C. Song; C. Shi; X. Guo, *J. Mater. Chem.* **2015**, 3, 16461-16468.

[4] S. Li, A. Tuel, F. Meunier, M. Aouine, D. Farrusseng, *J. of Catal.* **2015**, 332, 25-30.





ÁCIDO P-SULFÔNICO CALIX[4]ARENO: UM ORGANOCATALISADOR ALTAMENTE EFICIENTE PARA SÍNTESE VERDE DE ÉSTERES LEVULÍNICOS

Gabriel Abranches Dias Castro^{1,*} e Sergio Antonio Fernandes¹

¹Grupo de Química Supramolecular e Biomimética (GQSB), Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG 36570-900, Brazil. *castrogabrielabranches@gmail.com

Estudos relacionados à biomassa vêm se destacando cada vez mais, uma vez que ela é uma fonte renovável, sustentável e abundante de energia e de carbono orgânico, com potencial para substituir os recursos fósseis. Diversas substâncias são alvos das pesquisas nessa área, entre elas pode-se destacar o ácido levulínico. Ele pode ser obtido a partir da biomassa em processos que envolvem catálise ácida e é considerado um dos doze principais produtos químicos de alto valor agregado. Além disso, ele é uma das substâncias selecionadas da plataforma de biomassa do *National Renewable Energy Laboratory* (NREL) e do *United States Department of Energy* (U.S. DOE). A partir dele é possível chegar em uma gama de produtos, como aditivos de cosméticos, produtos farmacêuticos, resinas, entre outros. Nesse contexto, alguns ésteres derivados do ácido levulínico vem chamando grande atenção como potenciais aditivos de combustíveis, principalmente por ser de origem renovável. Diante disso, processos envolvendo catálise se destacam, uma vez que eles permitem a conversão rápida, seletiva e eficiente, garantindo que o processo seja viável. Os catalisadores sulfonados, em especial, merecem destaque por se apresentarem em processos de catálise de alta eficiência. Diante do exposto, esse trabalho tem como objetivo principal a síntese, assistida por micro-ondas (IMO), de ésteres do ácido levulínico, empregando o ácido *p*-sulfônico calix[4]areno (CX₄SO₃H) como organocatalisador. Inicialmente definiu-se como substrato o ácido levulínico e o etanol. Foi realizada a otimização dos parâmetros reacionais – tempo, temperatura e da quantidade de catalisador – em micro-ondas. O CX₄SO₃H se mostrou um organocatalisador altamente eficiente, com rendimentos >99% para o levulinato de etila, apenas empregando 1 mol% dele, com as seguintes condições reacionais: 2,5 minutos, 80 °C, IMO 75W, em uma proporção 1:1 do ácido levulínico/etanol. Foram avaliados outros álcoois na reação e observou-se rendimentos superiores a 99% para álcoois primários, de 89% para álcoois secundários e 13% para o álcool terciário. O CX₄SO₃H foi reciclado e se mostrou eficiente em quatro ciclos de reuso (rendimento >95%) e no quinto o rendimento foi de 87%. Sua recuperação em cada ciclo foi de 97%. Dessa forma, essa reação se mostrou coerente com os princípios da química verde. Por fim, a conversão do ácido levulínico em levulinatos de alquila, empregando o catalisador CX₄SO₃H, apresentou muitas vantagens, como a produção de água como o único resíduo, a criação de novas ligações C–O, o curto tempo de reação, 100% de economia de carbono, processos livres de metal e solvente, e organocatalisadores não tóxicos e reutilizáveis.





VALORIZAÇÃO DA LIGNINA DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR ATRAVÉS DO FRACIONAMENTO CATALÍTICO

Abdel-Aziz A. Tidjani^{1*}, Gleicielle T. Wurzler², Priscilla M. de Souza², Fabio B. Noronha³

¹ Universidade Federal Fluminense, Programa de Pós-Graduação em Engenharia De Biosistemas, Niterói -RJ, Brasil.

² Universidade Federal do Rio de Janeiro- Núcleo de Catalíse – Programa de Engenharia Química – COPPE –, Rio de Janeiro– RJ, Brasil.

³ Instituto Nacional de Tecnologia Divisão de Catalíse, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

No Brasil, a produção de papel (a partir da madeira) e de etanol de segunda geração produz, anualmente, milhões de toneladas de lignina como produto secundário. O desenvolvimento de tecnologias visando a valorização da lignina ainda é um desafio devido à dificuldade da sua degradação nos processos tradicionais de pré-tratamento. O processo Organosolv em presença de catalisador é uma tecnologia de fracionamento da biomassa que permite a extração seletiva da lignina e evita sua repolimerização na superfície da biomassa residual, aumentando a eficiência e o rendimento do processamento das frações hemicelulose e celulose. Assim, o presente trabalho teve como objetivo principal estudar o fracionamento catalítico do bagaço da cana-de-açúcar de forma a extrair seletivamente a fração lignina dessa biomassa e gerar um bio-óleo com características melhoradas para sua aplicabilidade como biocombustível ou produtos químicos. O processo estudado foi o *Organosolv* em presença de isopropanol, um solvente doador de hidrogênio, conduzido em autoclave de 250 mL (reator Parr), a 180 °C, por 3 h, e utilizando o Ni₂P/C como catalisador. O Ni₂P/C foi preparado pelo método de redução a temperatura programada (TPR) e caracterizado pelas técnicas de DRX e adsorção de N₂. A composição do bio-óleo foi determinada por um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (GC-MS). Os resultados mostraram que, com relação à composição química do bio-óleo obtido, os fenóis e metoxifenóis substituídos foram os principais constituintes (77,1%) sendo sua formação resultante da quebra das ligações β-O-4 da estrutura da lignina promovida pelo catalisador. Neste caso, o hidrogênio necessário para a reação de hidrogenólise foi fornecido pelo solvente isopropanol. Também foi observada a formação de álcoois e cetonas (1,9%) e xilose (6,5%), que são produtos da decomposição da celulose e hemicelulose, porém em teores relativamente baixos. O processo *Organosolv* catalítico levou à produção de um sólido que contém a celulose e a hemicelulose (holocelulose) enquanto a lignina foi extraída seletivamente para a fase líquida. Este resultado revelou que o tratamento *Organosolv* do bagaço da cana de açúcar em presença do catalisador Ni₂P/C provocou uma baixa extração da holocelulose para o bio-óleo, o que é desejado já que esta fração poderia ser utilizada para a produção de etanol através da hidrólise enzimática. Fazendo uma comparação da composição do bio-óleo produzido no tratamento *Organosolv* em presença do catalisador Ni₂P/C com as composições relatadas na literatura para o emprego de outros catalisadores, observa-se que o processo em presença do Ni₂P/C levou a uma extração mais seletiva da lignina, com menor degradação da celulose e hemicelulose. Além disso, ele foi capaz de quebrar a ligação C-C do tipo β-5 da estrutura da lignina, o que levou a uma menor produção de 2,3-dihidro-benzofurano. Portanto, o Ni₂P/C estaria promovendo a quebra das ligações β-O-4 e β-5 da estrutura da lignina sem realizar uma degradação significativa da celulose e hemicelulose.





CONVERSÃO DO ETANOL EM BUTADIENO CATALISADA POR ÓXIDOS MISTOS

Gustavo M. M. Britto¹, Thais S. Magalhães¹, Cristiane A. Henriques^{1,2}, Zilacleide S. B. Sousa^{1*}

¹ Instituto de Química/UERJ, Rio de Janeiro, Brasil; *E-mail: zilasousa@gmail.com

² PPGEQ/Instituto de Química/UERJ, Rio de Janeiro, Brasil.

A crescente preocupação mundial com a preservação do meio ambiente aliada à instabilidade nos preços do petróleo e à redução na disponibilidade das matérias primas tradicionais (gás natural, nafta petroquímica) tem incentivado as indústrias a buscarem matérias primas provenientes de fontes renováveis. Neste contexto destaca-se o etanol como uma alternativa promissora para ser utilizada na obtenção de produtos petroquímicos. Países como o Brasil, que tem amplas áreas cultivadas com cana-de-açúcar, podem produzir facilmente o etanol a partir da fermentação do melaço, um subproduto da indústria açucareira e que pode ser diretamente convertido cataliticamente em produtos químicos de alto valor comercial tais como acetaldeído, etileno, n-butanol e o 1,3-butadieno, por exemplo. A motivação fundamental para a realização desta pesquisa é a necessidade do desenvolvimento de catalisadores com alto rendimento em tais produtos, principalmente ao 1,3-butadieno a partir de fontes renováveis de energia. Assim, a conversão do etanol catalisada por óxidos mistos de Mg-Si foi estudada. O catalisador de partida foi sintetizado por mistura física (MgO-SiO₂). O material obtido foi, então, impregnado com zinco e zircônio com o intuito de avaliar a influência da metodologia de preparo e da composição química sobre a atividade e a seletividade dos catalisadores perante a reação de transformação do etanol em 1,3-butadieno. Para avaliar a cristalinidade e a identificação das fases presentes nas amostras foi usada a técnica de difratometria de raios X, empregando-se o difratômetro Rigaku Miniflex II, operando a 30 kV e 15 A. A varredura foi feita no intervalo de 4,0 a 80° (2θ) com intervalos de 0,02° e tempo de aquisição de 2 s. A análise textural, especificamente área específica (BET), foi feita pela técnica de adsorção/dessorção de N₂ a -196°C, com o uso de um analisador ASAP (Accelerated Surface Area and Porosity), modelo 2020 da Micromeritics. A reação foi estudada em fase gasosa, a pressão atmosférica, em um reator de leito fixo. O etanol foi alimentado por meio de um saturador mantido a 20 °C (pEtOH=0,189 atm) e WHSV=0,85 g_{EtOH}/g_{cat}·h⁻¹. Os resultados da análise de difratometria de raios X para o óxido obtido por mistura física apresentaram os padrões de difração típicos da SiO₂ e do MgO com estrutura tipo periclásio, enquanto o catalisador ZnO+ZrO₂/MgO-SiO₂ apresentou padrão característico de sólidos amorfos. A comparação do desempenho catalítico dos dois catalisadores estudados permitiu observar que tanto a seletividade dos produtos quanto a estabilidade foram bem diferentes, o catalisador ZnO+ZrO₂/MgO-SiO₂ apresentou ativo e seletivo ao 1,3-butadieno nas condições estudadas, porém perdeu atividade após 60 min de reação.





HIDRODESOXIGENAÇÃO DO FENOL COM CATALISADORES DE COBRE E MOLIBDÊNIO

Débora G. B. Dionizio¹, Priscilla Magalhães de Souza² e Cristiane Assumpção Henriques^{1*}

¹ Laboratório de Cinética e Catálise/Programa de Pós Graduação em Engenharia Química/Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil; debdionizio@yahoo.com.br

² Univ. Lille, CNRS, ENSCL, Centrale Lille, Univ. Artois, UMR 8181 - UCCS - Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000, Lille, France

*e-mail: cristihenriques@terra.com.br

A pirólise rápida da biomassa residual, além de outras tecnologias, é um processo promissor para a produção sustentável de energia e compostos químicos. No entanto, a presença de moléculas oxigenadas predomina no bio-óleo produzido, independentemente da natureza da biomassa e das condições reacionais. Devido à presença de moléculas oxigenadas, o bio-óleo apresenta propriedades indesejáveis (alta acidez, baixo valor de aquecimento, baixa viscosidade e difícil de armazenar), o que dificulta sua introdução nas correntes das refinarias de petróleo. Como consequência, é necessário realizar etapas subsequentes de tratamento para a remoção de oxigenados. A hidrodessoxigenação (HDO) é uma rota favorável para aumentar a efetiva razão H/C do bio-óleo e produzir hidrocarbonetos (aromáticos e alifáticos). Catalisadores de MoOx mássicos e suportados mostraram um bom desempenho para HDO de moléculas fenólicas derivadas da lignina. Além disso, metais nobres têm sido usados como promotores para melhorar a atividade catalítica e a seletividade nas reações de HDO. Neste contexto, no presente trabalho foi avaliado o desempenho catalítico dos catalisadores de cobre, molibdênio e cobre-molibdênio suportados sobre carvão ativado na HDO do fenol. Os precursores dos catalisadores monometálicos contendo 13 %m/m. de cobre ou molibdênio suportado em carbono ativado (Evonik) foram preparados pela impregnação ao ponto ao úmido usando uma solução aquosa de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) ou $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck). Após a impregnação, as amostras foram secas em ar a 120 °C por 12 h. Para a preparação do catalisador bimetálico, o cobre também foi impregnado pelo método de umidade incipiente no precursor catalisador de molibdênio seco. O teor de cobre desejado foi $\text{Cu}/\text{Mo} = 10\%$ (base molar). Em seguida, as amostras foram calcinadas a 500 °C por 3 h em fluxo de N_2 . As amostras foram codificadas como Cu/C, Mo/C e CuMo/C, respectivamente e caracterizadas por análise elementar (ICP-AES), difratometria de raios X (DRX), espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS), redução à temperatura programada (TPR) e dessorção de água à temperatura programada (TPD- H_2O). Os testes catalíticos foram realizados a pressão atmosférica, utilizando um reator de quartzo de leito fixo a 330 °C, razão molar $\text{H}_2/\text{fenol} = 60$, massa de catalisador = 120 mg, 96 min TOS. Antes da reação, os catalisadores foram tratados em corrente de H_2 puro (60 mL min^{-1}) a 360 °C por 1 h. Os produtos de reação foram analisados por cromatografia gasosa on-line (Shimadzu – GC-2014). O presente estudo mostrou que a adição de cobre sobre Mo/C aperfeiçoou a conversão de fenol deste catalisador, indicando que melhorou a tendência termodinâmica de formar defeitos de oxigênio sobre MoOx. Quanto à seletividade de reação, o catalisador Cu/C mostrou seletividade ao benzeno em torno de 50%, enquanto Mo/C e CuMo/C foram 100 % seletivos a benzeno, indicando que a adição de cobre, nas condições de preparo não teve efeito sobre a seletividade do molibdênio.





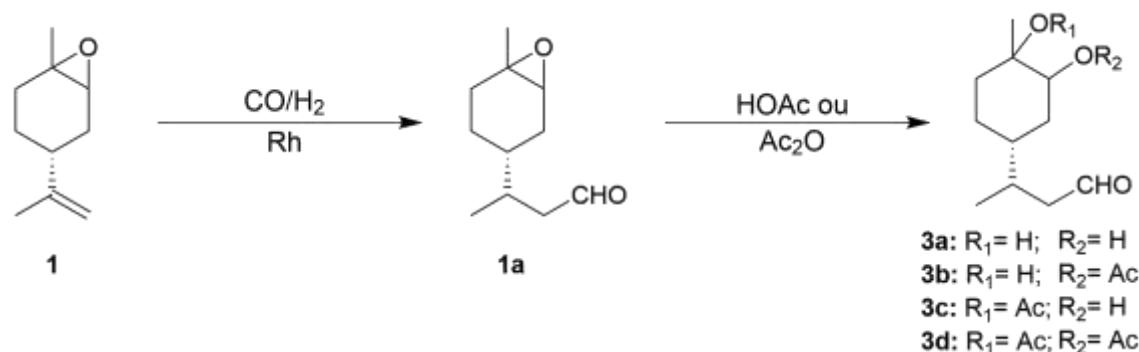
HIDROFORMILAÇÃO/ABERTURA DO EPÓXIDO DO ÓXIDO DE LIMONENO: UMA SÍNTESE SUSTENTÁVEL DE FRAGRÂNCIAS MULTIFUNCIONAIS

Mileny P. de Oliveira, Fábio G. Delolo, Jesus A. A. Villarreal, Eduardo N. dos Santos*, Elena V. Gusevskaya*

Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brazil. E-mail: nicolau@ufmg.br (E.N.S), E-mail: elena@ufmg.br (E.V.G.).

Os terpenos são uma classe de matéria prima amplamente disponíveis na natureza, sendo encontrados principalmente em óleos essenciais. A hidroformilação, a inserção de H₂ e CO em olefinas, é uma estratégia versátil para valorizar substratos terpênicos. A reação resulta na formação de aldeídos, que confere propriedades organolépticas quando inseridos nas moléculas. A hidroformilação é usada industrialmente para produzir *commodities* e produtos de química fina. A gama de produtos pode ser expandida quando a hidroformilação é integrada em processos *one-pot*. Esses processos *one-pot* permitem a síntese de moléculas complexas de forma sustentável quando comparada com as metodologias sintéticas de múltiplas etapas, evitando a separação e purificação de produtos intermediários. A molécula do óxido de limoneno possui uma ligação C=C terminal e um grupo epóxido endocíclico. O principal desafio em sua hidroformilação é o controle da seletividade devido à indesejável isomerização da ligação C=C ou rearranjos de abertura de anel de epóxido. O presente trabalho relata o primeiro estudo sistemático da hidroformilação do óxido de limoneno e um novo processo *one-pot*, que inclui a hidroformilação e abertura do anel epóxido de forma paralela do óxido de limoneno para gerar derivados acetatos do diol correspondente. O processo permite obter novos produtos com múltiplas funcionalidades (aldeído e acetato), que apresentam propriedades olfativas. Tanto o ácido acético quanto o anidrido acético podem ser usados como agentes de acilação em combinação com a hidroformilação sem afetar significante esse processo.

Verificou-se que em condições apropriadas obtém-se alta performance com seletividade alta a excelente tanto a etapa de hidroformilação separadamente quanto a clivagem do anel de hidroformilação/abertura do epóxido simultaneamente em um procedimento *one-pot*. Também foi demonstrado que os solventes com excelentes classificações de sustentabilidade, tais como dimetilcarbonato, dietilcarbonato ou anisol, podem ser usados com vantagem como meio de reação em ambos os processos como alternativas para o tolueno, solvente convencional porém problemático.





PRODUÇÃO E TESTE DE CATALISADOR DE Cu/NbOPO₄ PARA CONVERSÃO DO LÍQUIDO DA CASCA DA CASTANHA DO CAJU (LCC) EM BIOCOMBUSTÍVEIS

Yuri Gontijo Rosa, Henrique dos Santos Oliveira, Vânia Márcia Duarte Pasa¹

¹ Laboratório de Ensaios de Combustíveis / Programa de Pós-Graduação em Química / Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil

*e-mail: vmdpasa@gmail.com

A substituição dos combustíveis derivados do petróleo é um dos principais desafios da humanidade, devido ao aumento das emissões de gases do efeito estufa, relacionados às mudanças climáticas ocorridas nos últimos anos, provocando sérios problemas à saúde humana, ao meio ambiente e até à economia mundial. Objetivando a descarbonização do planeta tem-se buscado a substituição dos combustíveis derivados do petróleo por biocombustíveis mais limpos, destacando-se nos últimos anos os biocombustíveis isentos de oxigênio, chamados de biocombustíveis *drop-in*. Para serem competitivos estes devem ser produzidos com matérias primas de baixo custo, destacando-se os resíduos ou até mesmo subprodutos da indústria alimentícia, como por exemplo o óleo de fritura, resíduos ligno-celulósicos e outros. Neste trabalho utiliza-se o líquido da casca da castanha do caju (LCC), gerado como resíduo na torrefação da castanha de caju e por muitas vezes considerado um problema ambiental devido ao seu caráter fenólico, como matéria-prima de biocombustíveis. Neste estudo, objetiva-se realizar a conversão do LCC, rico em cardanol em biohidrocarbonetos, em presença do catalisador de cobre (Cu) suportado em fosfato de nióbio (NbOPO₄). Este catalisador apresentou caráter ácido devido ao suporte, o que é adequado para o craqueamento do cardanol. A utilização do cobre ao invés de metais nobres como Pd e Pt, normalmente usados em catalisadores de desoxigenação, visa a redução do custo do catalisador. Foi preparado catalisador com impregnação de 15% de cobre utilizando-se o precursor (acetato de cobre) solubilizado em água para impregnação do NbOPO₄ previamente calcinado a 450 °C por 3 horas. A solução aquosa contendo o precursor do metal e o suporte foram deixados em agitação durante 1 hora em temperatura ambiente e em seguida submetidos a um aquecimento a 70 °C até que toda a água presente fosse evaporada. O sólido obtido foi seco a 105 °C para remover o restante da água presente e em seguida foi calcinado a 450 °C por 3 horas. O catalisador foi caracterizado por FTIR- espectroscopia no infravermelho e por TPR- Redução em Temperatura Programada, determinando-se a temperatura de redução, o que levou à escolha das condições reacionais para os testes catalíticos, realizados em reator Parr modelo 4568 de 600 mL. Foram usados 40 g de LCC, 4 g de catalisador sem uma prévia redução, nas condições de 310°C, 30 bar de H₂ durante 2 e 5 horas. Os produtos e o LCC foram analisados por FTIR e por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. A composição dos produtos é apresentada, bem como a extensão das reações de desoxigenação, craqueamento e hidrogenação são discutidas.

Palavras- Chave: Líquido da castanha de caju (LCC), Cu-NbOPO₄, desoxigenação, craqueamento.

Agradecimentos

Os autores, bolsistas do PRH1.1- Química de Biocombustíveis e Novos Materiais-ANP-FINEP, agradecem o financiamento para o desenvolvimento deste trabalho concedido pelo PRH- Programa de Formação de Recursos Humanos da ANP- Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, gestão da Finep.





PRODUÇÃO DE BIOCRUDE A PARTIR DA LIQUEFAÇÃO TÉRMICA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR EM ETANOL UTILIZANDO CATALISADORES VERDES À BASE DE RESÍDUOS PESQUEIROS

Maria Flávia Rodrigues Starling Araújo¹, Poliana Lima Cardoso¹, Claudia Cristina Cardoso², Vânia Márcia Duarte Pasa¹

¹ Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Laboratório de Combustíveis, Avenida Antônio Carlos 6627, Belo Horizonte, MG, 31270-901, Brasil

² Departamento de Química, Universidade Federal Rural de Pernambuco, s/n, Rua Dom Manoel de Medeiros, Dois Irmãos, Recife, Pernambuco, 52171-900, Brasil

Os combustíveis derivados de biomassa apresentam potencial para substituição aos derivados de petróleo, pois diferentemente destes, os biocombustíveis apresentam baixo custo, alta disponibilidade, baixo teor de enxofre e de metais pesados, garantindo segurança energética em países que não possuem reservas de petróleo. Uma alternativa que tem chamado a atenção para a conversão dessas biomassas em biocombustíveis é a liquefação térmica, devido ao seu principal produto, o biocrude, uma espécie de petróleo verde, que pode ser uma importante fonte de energia. Neste sentido, estudou-se a produção de biocombustíveis por liquefação térmica de bagaço de cana-de-açúcar e, para melhorar o rendimento e a qualidade do biocrude obtido, foram usados catalisadores a base de resíduos pesqueiros, como a casca de caranguejo (C) e sururu (S), constituídos basicamente por CaCO_3 . Este processo foi realizado à temperatura de 300 °C na presença de etanol hidratado (96%), com e sem o uso dos catalisadores, sob uma pressão inicial de 10 bar de N_2 , 30 min de reação e 100 rpm de agitação. Os biocrudes obtidos foram caracterizados por poder calorífico superior (PCS) e por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM). Os resultados mostraram um rendimento de 60% de biocrude na liquefação sem catalisador (TLh); 40,6% com o uso catalisador do sururu (TLh-S) e 47,4% com catalisador de casca de caranguejo (TLh-C). As conversões apresentaram percentuais equivalentes a 80,4%, 81,3% e 82,2 para TLh, TLh-S e TLh-C, respectivamente. Apesar do processo sem catalisador ter tido maior rendimento em biocrude, de acordo com a análise feita por CG-EM, encontraram-se maiores percentuais de ésteres na composição dos biocrudes TLh-S e TLh-C (56% e 39%, respectivamente), em comparação à TLh sem catalisador (17%). Estes resultados indicaram a possibilidade de intensificação das reações de esterificação entre álcoois e ácidos durante o processo, que foi favorecida pelo CaCO_3 presentes no sururu e no caranguejo. Comparando-se as propriedades energéticas, o poder calorífico superior (PCS) apresentou maiores resultados para os biocrudes, sendo 22,6 MJ.kg^{-1} para TLh, 22,7 MJ.kg^{-1} para TLh-S e 22,9 MJ.kg^{-1} para TLh-C, em comparação ao bagaço de cana (18,4 MJ.kg^{-1}), mostrando menor conteúdo de moléculas oxigenadas. Os biocrudes sintetizados apresentaram PCS na faixa de 22 MJ.kg^{-1} e podendo ser utilizados como biocombustíveis para o plantio, colheita, moagem e processamento da cana-de-açúcar utilizada como matéria-prima na produção de etanol. Este estudo mostrou ser possível produzir biocrudes a partir do bagaço da cana-de-açúcar com altos rendimentos utilizando etanol hidratado em um processo rápido nas condições estudadas, tornando a produção de etanol e açúcar mais sustentável e limpa.

Palavras-chave: bagaço de cana de açúcar; liquefação térmica; carbonato de cálcio.





INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE SULFATAÇÃO NAS CARACTERÍSTICAS DE NIÓBIAS SULFATADAS PARA ESTERIFICAÇÃO

Bruno Matassoli Braga¹, Fernanda Corcione¹, Alexandre Braga da Rocha², Angela Sanches Rocha^{1,*}

¹ Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, UERJ.

² Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ.

* angela.sanches.rocha@gmail.com.

Dentre os combustíveis oriundos de fontes renováveis, o bio-óleo se destaca como uma opção para países com grandes áreas agrícolas. É uma mistura de compostos orgânicos oxigenados, obtido principalmente pela pirólise rápida de matéria orgânica, a biomassa. Quando esta fonte de biomassa é não comestível por serem humanos, a produção de bio-óleo é ainda mais favorável, pois não compete com a geração de alimentos. No entanto, o bio-óleo apresenta algumas características que limitam sua utilização direta como combustível, requerendo tratamentos de beneficiamentos para adequação. Sua elevada acidez devido ao grande teor de ácidos carboxílicos, principalmente o ácido acético, é particularmente indesejável, pois pode causar deterioração em motores e desativação de catalisadores utilizados em outros processos de beneficiamento. Portanto, o desenvolvimento de catalisadores capazes de diminuir a acidez de bio-óleo apresenta vantagens econômicas e ambientais e, como o Brasil é o maior produtor de nióbio do mundo o desenvolvimento de tecnologia própria explorando esta matéria-prima é de interesse estratégico para a nação. Nesta perspectiva, a nióbia se enquadra para uso como catalisador ácido, mas a incorporação de grupos ácidos superficiais, como os sulfatos, pode ser vantajosa. A sulfatação pode ser realizada por tratamento do óxido metálico como gel, por contato com uma solução aquosa contendo o sulfato seguida de filtração e calcinação. Recentemente verificamos uma incorporação máxima de 0,25% em massa do sulfato com solução de H₂SO₄, o que limita o aumento de acidez por sulfatação segundo esta metodologia. Portanto, o objetivo deste trabalho é investigar a influência no método de incorporação do sulfato nas características dos catalisadores. Os materiais foram obtidos por tratamento do ácido nióbico da CBMM com soluções etanólicas de H₂SO₄ (0,5; 1 e 2 M), seguida de filtração, secagem e calcinação a 500 °C por 3 h. Usando-se a impregnação ao ponto com soluções aquosas de H₂SO₄, gerou-se materiais com 1, 5 e 10% de sulfato. Os materiais foram caracterizados por adsorção de nitrogênio, FTIR e difração de Raios X, e testados na esterificação do ácido acético com etanol a 60 °C por 5 horas. Os resultados obtidos indicaram que a incorporação do sulfato gerou sólidos com maior atividade que a nióbia pura. Os espectros de FTIR indicaram a presença de sulfato em todas as amostras, além de bandas relativas à nióbia. Enquanto o óxido apresenta a fase hexagonal TT, os materiais sulfatados são predominantemente amorfos, pois a sulfatação retarda a formação da fase cristalina. O aumento da concentração do ácido sulfúrico gerou materiais com menor área específica, tanto por impregnação quanto por tratamento com solução etanólica, de forma similar ao ocorrido com os materiais obtidos por tratamento usando soluções aquosas. No entanto, a atividade aumentou com este aumento de concentração, o que sugere a existência de uma relação entre quantidade de sítios ácidos e a área específica, que favorece a atividade destes tipos de materiais, ou seja, uma densidade elevada de sítios ácidos. Estudos complementares de caracterização estão sendo realizados para complementar esta interpretação, bem como testes de reuso, tão importantes em processos catalíticos.





DESIDRATAÇÃO DE ISOPROPANOL EMPREGANDO ZEÓLITA ZSM-5 SINTETIZADA A PARTIR DE FONTES DERIVADAS DE BIOMASSA

Trindade, Aline C. M.^{2*}; Stefanello, Nádia¹; Enzweiler, Heveline³; Salau, Nina P. G.^{1,2}

¹ Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria;

² Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria;

³ Departamento de Engenharia de Alimentos e Engenharia Química, Centro de Educação Superior do Oeste, Universidade do Estado de Santa Catarina.

*alitrindade@gmail.com

A reação de desidratação do isopropanol ocorre na presença de catalisadores ácidos e os produtos dessa reação são o propeno e o éter di-isopropílico. Neste trabalho, foi utilizada a zeólita ZSM-5 com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 30. Este catalisador foi preparado a partir da adição de duas misturas: a primeira contendo a fonte de silício e alumínio (caulim), solução de hidróxido de sódio e direcionador de estrutura hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH); e a segunda mistura contendo sílica da casca de arroz e água deionizada. O gel formado foi envelhecido e cristalizado em autoclaves de teflon com copo de aço inox em estufa a 175°C por 24h. A seguir, os sólidos formados foram filtrados sob vácuo. O precipitado foi então seco por 24h em estufa a 110°C, e posteriormente moído e peneirado em peneira 50 Mesh. Os sólidos particulados foram calcinados em mufla à temperatura de 550°C por 6h. Após a calcinação, procedeu-se às seguintes análises para caracterização da amostra: difratometria de raios X (DRX), fisissorção de N_2 a 77 K, espectroscopia em infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e fluorescência de raios X (FRX). Os testes catalíticos foram realizados em duplicata em uma unidade de reação de leito fixo em fluxo contínuo, com variação da temperatura de reação entre 140 °C e 240 °C utilizando nitrogênio como gás de arraste. Os reagentes e produtos da reação foram analisados em linha por cromatografia gasosa com detector de ionização em chama. O DRX apresentou picos estreitos nos ângulos da estrutura MFI, sendo que nenhuma outra fase cristalina foi observada. A isoterma de adsorção de N_2 na zeólita apresentou um perfil do tipo II e histerese do tipo IV. A fisissorção de N_2 mostrou volume de poros e área específica iguais a 0,030 cm^3/g e 333 m^2/g , estando de acordo com os dados encontrados na literatura. O FTIR apresentou as bandas associadas à estrutura da zeólita. O FRX indicou que a zeólita tem uma razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 34, muito próxima da nominal utilizada na síntese, indicando que houve uma leve defasagem na incorporação do alumínio na zeólita. A análise dos experimentos reacionais permitiu quantificar o erro experimental e o desvio padrão, ambos com valores baixos. Observou-se um crescimento na produção de propeno com o aumento da temperatura e um decréscimo na formação do éter di-isopropílico. Atingiu-se a máxima conversão de isopropanol e seletividade a propeno na temperatura de 240 °C, 43,025% e 99,382%, respectivamente. A força ácida, dada pela razão entre as seletividades de propeno e éter di-isopropílico também aumentou com o aumento na temperatura, atingindo seu máximo em 240 °C.





CRISTALIZAÇÃO DA ZEÓLITA 4A COM ANCORAGEM DE PROPILAMINA E APLICAÇÃO NA CONDENSAÇÃO DE KNOEVENAGEL

Iago William Zapelini e Dilson Cardoso

Laboratório de Catálise, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, CEP 13.565-905, São Carlos-SP, www.labcat.ufscar.br, e-mail: dilsoncardoso@ufscar.br

A funcionalização de zeólitas com aminas, por meio da ancoragem de silanos contendo grupos amina, é uma forma de aumentar a basicidade das zeólitas. Devido à sua estrutura microporosa, cujos poros possuem dimensão nanométrica, a aplicação das zeólitas na catálise se limita a reações envolvendo moléculas com diâmetro cinético menor que seus poros. A redução das restrições difusionais pode ser alcançada usando zeólitas parcialmente cristalizadas, com ordenação de curto alcance, que podem apresentar maior atividade catalítica em muitas reações de moléculas volumosas. Materiais dessa natureza podem ser sintetizados variando-se o tempo de tratamento hidrotérmico.

Neste trabalho foi avaliado o efeito do tempo de tratamento hidrotérmico sobre a atividade catalítica da zeólita 4A (zeólita A na forma sódica) aplicada na condensação de Knoevenagel entre o benzaldeído e o cianoacetato de etila a 40°C. Os aluminossilicatos foram preparados através do tratamento hidrotérmico da mistura reacional a 100°C em tempos variados entre 0 a 120 min. Os materiais foram caracterizados por DRX, FTIR, espectroscopia Raman, fisissorção de N₂ e CO₂, ²⁷Al e ²⁹Si NMR e CHN. As atividades da zeólita totalmente cristalizada e de seus precursores amorfos foram comparadas, estudando os efeitos da formação de microporos e variação da área externa. Além disso, foi avaliado o efeito da cristalinidade do aluminossilicato na capacidade de ancoragem da amina proveniente do silano 3-aminopropil-trimetoxissilano (APTMS). Os sólidos funcionalizados preparados com menores tempos de tratamento hidrotérmico foram mais ativos na reação devido a maior capacidade de ancoragem de aminas, decorrente de sua natureza amorfa, com alto teor de silano para ancoragem de APTMS. Além disso, os precursores amorfos da zeólita 4A foram mais ativos, devido à maior acessibilidade dos sítios catalíticos antes do fechamento da estrutura e formação dos microporos, confinando a maior parte dos sítios catalíticos.





MELHORIA DA ACESSIBILIDADE DA ZEÓLITA LTA ATRAVÉS DA SÍNTESE NA PRESENÇA DE SURFACTANTE

Juliana Floriano da Silva, Dilson Cardoso

Laboratório de Catálise, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, CEP 13.565-905, São Carlos-SP, www.labcat.ufscar.br, e-mail: dilsoncardoso@ufscar.br

As zeólitas possuem alta estabilidade térmica, hidrotérmica, acidez ou basicidade superficial, representando assim o grupo mais importante de catalisadores heterogêneos industriais. No entanto, a aplicação de zeólitas na catálise básica é restrita quando moléculas volumosas estão envolvidas, como por exemplo, na fabricação de produtos de química fina incapazes de acessar seus microporos. A presença exclusiva de microporos na estrutura zeolítica causa limitações ao transporte de massa difusivo e restringe sua utilização em reações que envolvam moléculas volumosas. Uma solução para este problema, seria a síntese de zeólitas contendo mesoporos para redução das restrições difusionais. As vantagens das zeólitas contendo mesoporos foram majoritariamente estabelecidas para reações catalisadas por ácidos, enquanto a aplicação dessas zeólitas na catálise básica é limitada a poucos estudos. Nesse contexto, foram preparadas zeólitas 4A com mesoporos por meio da técnica “síntese construtiva”, que consiste na adição de surfactantes (soft-templating). Neste trabalho utilizou-se diferentes concentrações do organossilano cloreto de [3-(trimetoxissilil) propil] octadecildimetil amônio (TPOAC) como formador de mesoporos. Essas zeólitas foram avaliadas na condensação de Knoevenagel entre o benzaldeído e o cianoacetato de etila, comparando suas atividades catalíticas com a de uma zeólita 4A convencional, ou seja, essencialmente microporosa. Por meio de fisissorção de N₂ e difratometria de raios X (DRX), verificou-se que foi possível a obtenção de zeólitas com estrutura LTA contendo mesoporos, os quais foram formados pela presença do organossilano TPOAC na mistura de síntese em diferentes concentrações (TPOAC/Al₂O₃= 0-0,09), sendo que o volume de mesoporos e superfície externa das zeólitas aumentaram com o teor do organossilano. Por meio de análises de RMN de ²⁹Si, verificou-se que as zeólitas sintetizadas possuem a mesma fração de alumínio, o qual é igual 0,5 e, portanto, a mesma quantidade de sítios básicos. As conversões de benzaldeído foram maiores quando utilizadas as zeólitas contendo mesoporos ao invés das convencionais, devido à presença de mesoporos que melhorou a acessibilidade das moléculas aos sítios catalíticos.





PROPRIEDADES DE SÍLICAS MESOPOROSAS SINTETIZADAS NA PRESENÇA DE DIVERSOS ÂNIONS

Flávio Morais de Assis, Dilson Cardoso

Laboratório de Catálise, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, CEP 13.565-905, São Carlos-SP, www.labcat.ufscar.br, e-mail: dilsoncardoso@ufscar.br

As sílicas mesoporosas apresentam ampla aplicação em catálise, incluindo em catálise básica. Na sílica MCM-41, por exemplo, os sítios catalíticos são as espécies silóxi (Si-O^-) presentes na superfície da partícula, os quais possuem a carga negativa balanceada por cátions do surfactante utilizado na síntese como direcionador de estrutura. As moléculas do surfactante podem ser removidas do sólido, resultando na estrutura mesoporosa que permite posterior funcionalização; ou mantidas, resultando em partículas que possuem, por si só, atividade catalítica básica graças aos sítios silóxi. O surfactante catiônico utilizado na síntese organiza-se no meio reacional na forma de micelas, contanto que sua concentração seja superior à chamada concentração micelar crítica (CMC) para uma dada temperatura. As micelas são direcionadoras para a formação dos poros organizados e até agentes aceleradores da precipitação da sílica.

É conhecido na literatura que as micelas catiônicas sofrem modificações quando se adicionam diferentes íons na mistura, devido às interferências na camada de contraíons. Assim, neste trabalho buscou-se verificar quais efeitos tais modificações podem provocar na sílica formada em questões de estrutura, além de verificar cataliticamente a atividade destes materiais em uma reação de transesterificação. Para tanto, foram utilizados na síntese surfactantes com diferentes ânions X (X = cloreto ou brometo), e também foram adicionados sais de sódio com diferentes ânions Y (Y = cloreto, iodeto ou nitrato.), formando sílicas que foram nomeadas como S-X-Y (S = sílica). Estas foram caracterizadas por difração de raios-X, análise termogravimétrica e determinação de sítios básicos por titulação. A atividade catalítica foi testada em reação de transesterificação de acetato de etila com metanol, a 30°C e 4% de catalisador em relação à massa de reagentes. Nenhuma sílica com iodeto pôde ser sintetizada devido à alta interação dos cátions do surfactante com este ânion, o que impediu sua solubilização no meio. As sílicas S-X-Cl e S-X-NO₃ foram sintetizadas e apresentaram estrutura de MCM-41 até o teor de ânion correspondente a 2 ou 3 mol de ânion Y por mol de surfactante. A organização dos poros diminuiu com o aumento do teor de ânions até que nenhuma organização foi observada a partir deste teor. Foi observado não só um aumento na desorganização dos poros, mas também nas distâncias interplanares medidas, o que permitiu inferir alguns tipos de interação micela-contraíon. Quanto à atividade catalítica, a série S-X-Cl apresentou queda montônica na atividade conforme aumentou-se o teor de cloreto; enquanto a série S-X-NO₃ apresentou queda até o teor de 2 mol de nitrato por mol de surfactante, e depois aumento na atividade, ou seja, houve um mínimo de atividade catalítica. Este comportamento ainda está sendo estudado, principalmente o causador do aumento de atividade, mas observou-se que a queda é causada por uma diminuição da quantidade de sítios catalíticos medidos por análise termogravimétrica. Esta, por sua vez, é provavelmente causada pela competição iônica entre os ânions adicionados e o sítio silóxi (ambos com carga negativa) em relação ao cátion do surfactante.





CONDENSAÇÃO DE KNOEVENAGEL CATALISADA POR MOFs ZEOLÍTICAS CONTENDO Zn E Co

Karen Niége Franke, Dilson Cardoso

Laboratório de Catálise, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, CEP 13.565-905, São Carlos-SP, www.labcat.ufscar.br, e-mail: dilsoncardoso@ufscar.br

As estruturas zeolíticas derivadas de imidazólio (ZIFs) são um subgrupo das estruturas metalorgânicas (MOFs). As MOFs são compostas por íons ou clusters metálicos conectados por ligantes orgânicos formando redes cristalinas. Nos materiais de estrutura ZIF, os ligantes orgânicos são do grupo imidazol e o ângulo de ligação formado é de 140° entre os centros metálicos e os grupos imidazóis. Este ângulo de ligação é o mesmo que as zeólitas possuem entre as ligações de silício/alumínio e oxigênio e devido a isto as ZIFs possuem topologias semelhantes às zeólitas além de elevada estabilidade química e térmica quando comparada a outras MOFs. Os grupos imidazóis apresentam átomos de nitrogênio que, junto com grupos hidroxilas na superfície, são responsáveis pelo caráter básico das ZIFs, tornando estes materiais promissores para a reação de condensação de Knoevenagel.

Tem-se que a síntese das ZIFs é comumente realizada utilizando solventes orgânicos como o DMF ou metanol os quais possuem elevado custo. Neste estudo, foi realizada a síntese de estruturas ZIF-L, ZIF-8 e ZIF-67 em meio aquoso utilizando nitrato de zinco ou cobalto, 2-metilimidazol e trietilamina. O uso de água como solvente resultou em uma síntese rápida com elevado rendimento e o uso de trietilamina como agente desprotonador reduziu significativamente o excesso de 2-metilimidazol necessário para formação das estruturas ZIF-8 e ZIF-67. As amostras sintetizadas foram caracterizadas por difração de raios X, termogravimetria, análise elementar CHNS, fisissorção de N₂ e de CO₂, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de infravermelho e testadas para a reação de Knoevenagel do benzaldeído com o cianoacetato de etila. Os catalisadores de estruturas ZIF-L(Zn), ZIF-L(Co), ZIF-8 e ZIF-67 foram caracterizados e demonstraram serem ativos para a reação de Knoevenagel. Os catalisadores com zinco na estrutura (ZIF-L(Zn) e ZIF-8) apresentaram conversões próximas a 80% enquanto os catalisadores com cobalto na estrutura (ZIF-L(Co) e ZIF-67) apresentaram aproximadamente 65% de conversão após uma hora de reação a 40°C. Dentre os materiais citados, destaca-se a ZIF-8 que quando testada em reação a 40°C e manteve a estrutura inalterada e conversão próxima a 80% mesmo após cinco usos consecutivos na reação.





SÍNTESE DA ZEÓLITA NANO-FERRIERITA UTILIZANDO SURFACTANTES PARA REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO DE OLEFINAS

Débora da Silva Fernandes¹, Cláudia de Oliveira Veloso¹, Cristiane Assumpção Henriques¹, Vicente Juan Margarit², Avelino Corma²

¹ UERJ – Instituto de Química – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Rua São Francisco Xavier, 524 – Maracanã – Rio de Janeiro – Brasil – CEP: 20550-900. *email:cah@uerj.br.

² UPV- Instituto de Tecnología Química - Av. de los Naranjos, s/n 46022, Valencia, España

A oligomerização de olefinas leves utilizando catalisadores ácidos é uma alternativa promissora para a produção de gasolina e, principalmente, de destilados médios. Uma das principais vantagens do processo é a possibilidade de produzir tanto diesel como gasolina dependendo das condições reacionais e do tipo de catalisador selecionado. As zeólitas de poros médios, foram apontadas como os catalisadores mais apropriados para o processo, nesse contexto a zeólita ferrierita (FER) apresentou elevada atividade para a oligomerização de olefinas C₃-C₅. Na oligomerização de propeno os principais produtos formados estavam na faixa de gasolina e a seletividade para os oligômeros na faixa de diesel é baixa, pois a zeólita se desativa rapidamente como resultado do bloqueio dos poros devido à deposição de coque no interior dos microporos. A literatura aponta que modificações em parâmetros como tamanho dos cristais, acidez (razão Si/Al) e propriedades texturais possibilitam a otimização da atividade catalítica, diminuindo limitações difusivas e problemas relacionados a desativação. No caso da zeólita ferrierita, a síntese direta da zeólita nanocristalina é a melhor alternativa para redução das restrições difusivas no interior da estrutura porosa através da diminuição dos caminhos difusionais. Isto porque esta zeólita apresenta elevada estabilidade química, de modo que a geração de mesoporos via dessilicação pós-síntese não se mostra tão eficiente. Neste caso, a diminuição do tamanho do cristal pode ter um efeito significativo sobre a atividade inicial, a seletividade e a vida útil do catalisador. Como etapa inicial de um estudo focado na oligomerização de olefinas C₃=-C₄=, buscou-se sintetizar a zeólita ferrierita em sua forma nanocristalina, utilizando o agente direcionador de estrutura (piridina), juntamente com um surfactante (brometo de hexadecilmetil piperidina), pois na síntese hidrotérmica, que foi o método de síntese utilizado, a relação entre a nucleação e o tamanho dos cristais ocorre de forma que um aumento no número de núcleos promove um decréscimo no tamanho dos cristais. Por esse motivo, na síntese da forma nanocristalina foi introduzido um surfactante para favorecer o processo de nucleação e limitar o crescimento dos cristais.

A cristalização foi conduzida a 120 e a 150°C, durante 17 e 7 dias, respectivamente, em estufa rotatória. Foram obtidos materiais com área BET maior de que 250 m²/g. Observou-se ainda, um aumento no volume total de poros e de microporos, além de um aumento significativo na área externa, 106 (150°C) e 286 m²/g (120°C). Ao utilizar a temperatura de 120°C para a cristalização, os cristais formados foram menores e a área externa maior do que na cristalização conduzida a 150°C. O tamanho médio de cristais obtidos a 120°C foi de 30 nm, o que pode proporcionar uma melhoria na acessibilidade aos sítios ativos e difusão dos produtos, levando a uma maior conversão e menores taxas de desativação nas reações de oligomerização.





TRANSESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR MCM-41 CONTENDO CÁTIONS VINIL-CETILIMIDAZÓLIO IRRADIADOS

Janaina Guedes Eid, Dilson Cardoso

Laboratório de Catálise, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, CEP 13.565-905, São Carlos-SP, www.labcat.ufscar.br, e-mail: dilsoncardoso@ufscar.br

No aspecto ambiental, as indústrias químicas são em geral potencialmente poluidoras. A maior parte dos resíduos gerados nos processos catalíticos deve-se ao fato das reações ocorrerem em fase homogênea. Estas, em geral, implicam em etapas adicionais de separação dos componentes do processo, dificuldades na recuperação dos catalisadores, maiores gastos com energia e tratamento de efluentes. Do ponto de vista de processos industriais, podem ser usados catalisadores homogêneos e heterogêneos. No entanto, apesar da catálise homogênea ser muito empregada, esse processo apresenta várias desvantagens como: o catalisador não pode ser reutilizado e exige processos em paralelo para separação e neutralização. A utilização de catalisadores heterogêneos resolveria esses problemas. Dessa forma o uso de peneiras moleculares mesoporosas se destaca devido a suas propriedades físico-químicas e vêm sendo preferencialmente estudadas como catalisadores. Dentre elas, pode-se destacar a família denominada M41S, com destaque à MCM-41. Alguns autores empregaram a MCM-41 na reação modelo de transesterificação de monoésteres e obtiveram bons resultados.

Desta forma, o trabalho tem o intuito de testar a peneira molecular MCM-41 como catalisador na reação modelo de transesterificação de monoéster, utilizando os reagentes acetato de etila (éster) e metanol (álcool), obtendo-se como produtos etanol (álcool) e acetato de metila (éster). A sílica foi sintetizada utilizando o brometo de 1-cetil-3-vinilimidazólio (CVIm-Br) com diferentes razões de surfactante/Si e foram submetidas a radiação ultravioleta com diferentes tempos de exposição como método proposto para aumento da estabilidade catalítica. Diversas técnicas de caracterização foram empregadas a fim de se relacionar as propriedades físico-químicas dos materiais preparados com sua atividade e estabilidade catalítica. Os resultados mostraram que a síntese utilizando o surfactante catiônico brometo de 1-cetil-3-vinilimidazólio (CVIm-Br) para formação da MCM-41 foi satisfatória, constatando a partir das análises de DRX que a estrutura MCM-41 foi formada. As sílicas foram testadas na reação modelo de transesterificação de monoéster e constatou-se que, à medida que o tempo de radiação ultravioleta aumenta, a conversão catalítica diminui, possivelmente decorrente da polimerização do radical vinila.





REFORMA SECA DO METANO SOBRE CATALISADORES DO TIPO SINGLE ATOM DE Ni EM LIGA METÁLICA DE Cu SUPORTADOS EM HIDROTALCITAS DO TIPO Cu-Mg-Al

Gabriel Pereira da Costa ^{1,2}, Alexandre Barros Gaspar ², Fabio Barboza Passos ^{1,*}

¹ Universidade Federal Fluminense, Departamento de Engenharia Química e de Petróleo, Niterói, RJ

² Instituto Nacional de Tecnologia, Divisão de Catálise e Processos Químicos, Rio de Janeiro, RJ

*autor correspondente: fabiopassos@id.uff.br

Os recentes avanços tecnológicos tornaram não somente possível, como também factível, a síntese de catalisadores com sua fase ativa atômicamente dispersa. Os *Single Atom Catalysts* (SAC) ganharam atenção e vêm sendo amplamente estudados recentemente, tanto em modelagens teóricas, como em abordagens práticas. Reações como a oxidação de CO e a reforma a vapor do metanol já possuem trabalhos na literatura com esses catalisadores e apresentam resultados muito promissores, como o aumento da atividade por sítio ativo, a seletividade específica a determinados compostos e a não formação de coque. Então, a partir do método de substituição galvânica modificado, catalisadores de Ni suportados em hidrotalcita do tipo Cu-Mg-Al, com 8% de Cu elementar, foram sintetizados. As concentrações de Ni utilizadas permitiram a obtenção de catalisadores com fase ativa amplamente dispersa ao ponto de se obter catalisadores atômicos para as amostras mais diluídas. Foram sintetizados catalisadores com razão Ni/Cu iguais a 0,1; 0,01; 0,002 e 0,001. Para se caracterizar esses novos compostos, os catalisadores foram analisados por EDS e EDX, análise textural, difração de raios X (DRX), redução a temperatura programada (TPR), quimissorção de H₂, espectroscopia de refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os catalisadores e o suporte foram testados na reação de reforma seca do metano, a 800 °C e 100 mL min⁻¹ de uma mistura reacional 1:1:0,5 de CH₄:CO₂:N₂ (GHSV = 120 L g_{cat}⁻¹ h⁻¹). As análises de EDS e EDX confirmaram a proporção de Cu e a razão Ni/Cu, respectivamente. Foi observado o efeito de memória típico das hidrotalcitas, com a reconstrução da estrutura lamelar após a impregnação de Ni. A avaliação da redução das espécies indicou a presença de espécies de Ni extremamente dispersas e a avaliação da quimissorção de H₂ sugeriu que essas espécies se encontram atômicamente espalhadas sobre o suporte nos catalisadores mais diluídos. O DRIFTS também indicou a presença de espécies atômicas de Ni nos dois catalisadores com menor concentração de Ni. O suporte apresentou atividade na reação avaliada, além de grande desativação. A adição de pequenas quantidades de Ni diminuiu a desativação por coque devido à formação da liga Ni-Cu. Nos catalisadores mais diluídos, a atividade por sítio ativo aumentou com o aumento dos SAC de Ni. Já no catalisador mais concentrado, observou-se a maior conversão e a maior atividade devido à formação de clusters de 3-4 átomos de Ni, que se comportaram melhor na reação de reforma com CO₂ do que os átomos isolados. Os catalisadores foram caracterizados após a reação por espectroscopia Raman e MEV quanto à sinterização e formação de coque. Observou-se a formação preferencial de espécies de carbono desestruturadas. As espécies estruturadas de carbono e a sinterização das partículas de Cu se mostraram distinguíveis ao microscópio.





OXIDAÇÃO DE CICLOHEXENO AO ÁCIDO ADÍPICO ATRAVÉS DE CATALISADORES FERROMAGNÉTICOS Fe/C ORIUNDOS DA PALHA DA CASCA DO COCO

Felipe J. de L. Silveira^a, Vinícius C. dos Santos^{a,b}, João C. S. Soares^a, Odivaldo C. Alves^c, Marlon I. V. Cuadros^d, Elisa M. B. Saitovitch^d, Alexandre B. Gaspar^{a,*}.

a Instituto Nacional de Tecnologia, Avenida Venezuela, 82, Saúde, Rio de Janeiro, Brasil.

b Instituto Federal do Rio de Janeiro, Rua Lúcio Tavares, 1045, Centro, Nilópolis, Brasil.

c Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Campus de Valonguinho Niterói, Brasil.

d Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rua Xavier Sigaud, 150 Urca, Rio de Janeiro, Brasil.

**Alexandre.gaspar@int.gov.br*

O ácido adípico é reagente de partida para a produção do nylon 6,6. Normalmente este ácido é produzido utilizando o HNO₃ como agente oxidante. O uso do ácido nítrico é visto como prejudicial ao meio ambiente, pois ele é responsável pela geração de NO_x, gás de efeito estufa, durante o processo. Diversos trabalhos na literatura têm reportado o uso de H₂O₂ como agente oxidante nas reações de oxidação do ciclohexeno, pois o peróxido de hidrogênio decompõe-se em H₂O e O₂, sendo então o uso deste agente oxidante menos prejudicial. Este trabalho teve como objetivo a síntese, caracterização e o teste catalítico de catalisadores de Fe/C (onde x representa a razão mássica FeCl₃/biomassa e com propriedades magnéticas) oriundos da palha da casca do coco na reação de oxidação do ciclohexeno com o objetivo da obtenção do ácido adípico utilizando H₂O₂ como agente oxidante.

A biomassa da palha da casca do coco foi submetida a uma pirólise em um reator tubular (60 mL.min⁻¹/ 10 °C.min⁻¹/ 400 °C/ 2 h) para a obtenção dos carvões ativados. Os catalisadores preparados foram caracterizados através da análise textural, titulação de Boehm, DRX, MEV-EDS, TPD-He, Espectroscopia Mossbauer e Curvas de Magnetização. Os catalisadores foram submetidos ao ensaio catalítico em um microrreator batelada de capacidade 50 mL nas seguintes condições padrão: 0,085 g de catalisador, tempo de 24h, 5,0 ml de H₂O₂, 1,2 mL de acetonitrila temperatura de 75°C e pressão autógena.

O teor de ferro obtido para os três catalisadores sintetizados foi de 72, 30 e 17% para as amostras Fe72C, Fe30C e Fe17C respectivamente. Foi observado que o catalisador de menor teor de ferro, Fe17C, foi aquele que apresentou o maior rendimento em ácido adípico (19%). Este comportamento está relacionado ao maior teor de grupos ácidos carboxílicos presentes neste catalisador. Apesar desse maior rendimento, este mesmo catalisador apresentou aproximadamente 10% de rendimento em produtos correspondentes (γ-butirolactona e ácido pentanóico a uma rota paralela) de formação em ácido adípico. O catalisador com maior teor de ferro (Fe72C) foi reutilizado e não apresentou perda de atividade quando submetido às mesmas condições operacionais padrão. Ensaios de espectroscopia Raman e Mossbauer indicaram a presença da magnetita como a espécie de ferro responsável pela propriedade magnética dos catalisadores.





SÍNTESE DE CATALISADORES Ni/Al₂O₃ SUPORTADOS EM ESTRUTURA MONOLÍTICA PARA REFORMA A VAPOR DE METANO

Victória Gonçalves Ferreira Pereira^{1*}, Clarissa Perdomo Rodrigues², Fabio Souza Toniolo¹,

¹Universidade Federal do Rio de Janeiro / COPPE / PEQ / NUCAT, Rio de Janeiro-RJ 21.941-913

²DICAP/INT- Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro-RJ, 22290-270; *victoria@peq.coppe.ufrj.br

A reforma a vapor de metano ocorre em reatores tubulares contendo leito catalítico empacotado com catalisador convencional Ni/Al₂O₃ em *pellet*, que pode sofrer desgaste, causando empacotamento e queda de pressão no reator e em que a transferência de calor é ineficiente. Diante disso, os monolitos são atrativos como suporte catalítico porque evitam a formação de pontos quentes no interior do reator e têm baixa queda de pressão, além de terem alta resistência mecânica e estabilidade térmica. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho é avaliar diferentes métodos de síntese para obter catalisadores de Ni/Al₂O₃ suportados em monolitos de cordierita, visando obter sistemas catalíticos mais eficientes para a reforma a vapor de metano.

Catalisadores Ni/Al₂O₃/cordierita foram sintetizados seguindo três metodologias: (i) deposição simultânea de Ni e Al₂O₃ pelo método dos citratos (denominado Mcit); (ii) deposição de Al₂O₃ como suporte secundário utilizando suspensão contendo γ -Al₂O₃ comercial (NORPRO) e Disperal (boemita, SASOL) como agente ligante, seguida de impregnação úmida do níquel (denominado Mimp); (iii) deposição de Ni/Al₂O₃ previamente preparado por coprecipitação, utilizando Disperal e SiO₂ gel (Sigma Aldrich) como agentes ligantes (denominados Mcop_d e Mcop_s, respectivamente). Os catalisadores monolíticos foram calcinados em 600 °C por 6h (2°C/min) e caracterizados por grau de aderência, difração de raios-X, redução a temperatura programada e microscopia eletrônica de varredura. Os testes catalíticos foram realizados em pressão atmosférica, a 800 °C, 225 L.h⁻¹.g_{cat}⁻¹ e razão H₂O/CH₄=3.

Os resultados mostram que o Mcit apresentou um revestimento uniforme e baixa deposição de catalisador (5 % de aumento de massa), mas boa aderência à superfície da cordierita, com preenchimento de suas cavidades e formação de uma camada fina e homogênea de catalisador ao longo de toda a estrutura. O perfil de DRX indicou a formação majoritária da fase NiAl₂O₄, o que foi corroborado pelo pico de redução em 900 °C observado no TPR. Mimp apresentou distribuição menos uniforme e maior quantidade de catalisador depositado (20% de aumento de massa após deposição da γ -Al₂O₃ e mais 5% após impregnação úmida do níquel), com a formação de uma camada espessa de catalisador e excelente aderência. O método de impregnação úmida obteve a fase NiO no perfil de DRX, condizente com o pico de redução entre 650-700 °C, referente a NiO com forte interação com o suporte. Mcop_d obteve 13 % e Mcop_s 27% de aumento de massa após deposição do Ni/Al₂O₃ e ambos apresentaram aderência menos satisfatória. O perfil de DRX do método de coprecipitação indica a formação de uma mistura das fases NiAl₂O₄ e NiO ou a formação de cristalitos pequenos, devido ao alargamento dos picos, enquanto o perfil de TPR foi semelhante ao Mimp. O método de preparo não influenciou o desempenho catalítico de Mimp e Mcop_s, visto que ambos exibiram ~98% de conversão de metano durante 24 h de reação. No entanto, Mcit exibiu 10% de conversão e Mcop_d não apresentou atividade catalítica, o que pode ter sido causado pelo bloqueio de sítios de Ni após a precipitação da boemita durante a calcinação do catalisador monolítico.





OTIMIZAÇÃO E ESTUDO DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA A SÍNTESE DE ZEÓLITAS ZSM5 COM ESTRUTURA HIERÁRQUICA DE PORO OBTIDAS POR DESSILICAÇÃO

Holman Jiovanny Mesa, Arnaldo da Costa Faro Jr, Victor de Oliveira Rodrigues ¹.

¹ Laboratório de Catálise Heterogênea, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira Ramos, 149, 302/A, 21941-909 Rio de Janeiro-RJ, Brazil, : vicerodrigues@iq.ufrj.br

A propriedade mais importante das zeólitas explorada em processos catalíticos na indústria química é a seletividade de forma. No caso específico das zeólitas ZSM5, a seletividade de forma é devida a um conjunto intrincado de canais lineares e sinusoidais interconectados que fazem parte da estrutura zeolítica. Uma das desvantagens deste conjunto estericamente impedido de canais é a restrição da difusão molecular dentro dos cristais, diminuindo as taxas aparentes de reação. Várias estratégias têm sido usadas para reduzir estas limitações difusionais internas, uma das abordagens mais conhecidas é a introdução de um segundo conjunto de poros dentro da estrutura ZSM5, mas com o diâmetro na ordem dos mesoporos. Neste novo set de mesoporos, as moléculas podem se difundir rapidamente através da estrutura, aumentando o tempo de contato entre os sítios ácidos e a fase fluida. Um vasto número de metodologias tem sido usado na síntese de zeólitas ZSM5 com estrutura hierárquica de poro, mas estes são frequentemente classificados em dois grupos: (i) bottom-up: a zeólita é sintetizada pela adição de um template para formação dos mesoporos (negro carbono ou moléculas orgânicas de cadeia longa são alguns exemplos); ou (ii) top-down: uma zeólita já sintetizada é exposta a um agente destrutivo, como vapor a alta temperatura ou solução alcalina. O processo de dessilicação em meio alcalino tem sido amplamente aplicado a muitos tipos de zeólitas, onde na maioria dos procedimentos as zeólitas foram tratadas com soluções de NaOH 0,2 mol L⁻¹ por 30 minutos a 358 K. No entanto, estudos sobre os efeitos da temperatura, tempo de reação e concentração alcalina na cristalinidade, mesoporosidade e microporosidade das zeólitas obtidas por tratamento de dessilicação não apresentam concordância entre as tendências apontadas. Portanto, no presente trabalho se faz uma otimização e estudo da metodologia da superfície de resposta na síntese de zeólitas ZSM5 com estrutura hierárquica de poros por meio de um planejamento fatorial completo ²³ usado o tempo, a temperatura e a concentração alcalina como variáveis. O tratamento de dessilicação foi realizado em duas temperaturas, dois tempos de reação e duas concentrações de NaOH. A análise fatorial mostrou que a temperatura, o tempo de reação e a concentração alcalina, assim como os efeitos de interação de segunda ordem entre temperatura e tempo têm significância estatística no volume de microporos. No volume e área de mesoporos, os fatores de tempo e concentração alcalina têm significância estatística. No caso do volume de mesoporos, o efeito de interação de segunda ordem entre o tempo de reação e a concentração alcalina também têm significância estatística. Por sua vez, somente a concentração alcalina afetou negativamente a cristalinidade relativa. Duas zeólitas hierárquicas com alta cristalinidade relativa e mesoporosidade foram caracterizadas por ICP, ²⁹Si RMN, ²⁷Al RMN, FTIR na região OH e FTIR de piridina adsorvida. Os resultados de RMN e FTIR mostraram que o tratamento alcalino remove seletivamente a sílica da estrutura, diminuindo os valores do SAR, enquanto diminui a concentração dos sítios ácidos de Brønsted e aumenta a concentração dos sítios ácidos de Lewis.





ESTABILIZAÇÃO E MIGRAÇÃO DE ELEMENTOS METÁLICOS SUPPORTADOS EM MAGADIITA

Márcio Francisco dos Santos¹, Bruna Nádia Neves da Silva¹, Alexandre Amaral Leitão¹

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG 36036-330, Brasil.
marcio.santos@ice.ufjf.br

O conceito de catálise por um único átomo (*single-atom catalysts*) origina-se com a nanociência, em que o refinamento das técnicas de síntese destes dispositivos reduzem as dimensões dos sítios ativos para um único átomo disperso na superfície do material suporte. Além disso, a atividade catalítica encontra-se criticamente relacionada às dimensões dos sítios, cuja ordem de grandeza é em escala nanométrica. O comportamento de muitos materiais nessa escala, é diferente daquele apresentado quando a estrutura se torna maior^[1]. Nesse contexto, a magadiita, um silicato lamelar amplamente empregado em processos de adsorção, troca iônica e catálise heterogênea^[2,3,4], se torna interessante como um possível suporte em catalisadores de átomos único. Sendo assim, este trabalho teve como objetivo simular modelos *single-atom* de metais nobres suportados em superfície de magadiitas ácidas, chamados aqui de M/H-Magadiita (M = Ag, Au, Pt, Pd), para avaliar sua capacidade de migração e estabilização em diferentes sítios e seus respectivos potenciais catalíticos. Foram realizados cálculos computacionais *ab initio* usando o pacote QUANTUM-ESPRESSO^[5]. Os cálculos foram baseados na teoria do funcional da densidade (DFT), e utiliza um conjunto de bases dado por ondas planas e condições de contorno periódicas. O funcional de troca e correlação foi do tipo GGA-PBE^[6], e pseudopotenciais do tipo Vanderbilt Ultrasoft^[7]. O vácuo, a energia cinética de corte e a amostragem de pontos-k foram 19 Å, 55 Ry e 2x2x1, respectivamente. Foram analisadas os elementos metálicos em diferentes nos sítios de deposição na H-Magadiita. Um levantamento energético identificou dois sítios para os sistemas Au/H-Magadiita e Ag/H-Magadiita: na superfície e na cavidade, com diferença energética de 36,083 e 38,544 kcal/mol respectivamente. Por outro lado, três sítios (cavidade, superfície e borda) foram observados para a Pd/H-Magadiita e Pt/H-Magadiita, e variação de energia de 9,099 e 15,155 kcal/mol. Quanto ao cálculo de caminho de reação, a barreira energética de migração dos modelos Ag/H-Magadiita, Au/H-Magadiita e Pd/H-Magadiita foram inferiores a 5 kcal/mol, dando indícios de sinterização dos metais. As estruturas Pt/H-magadiita da cavidade, no entanto, apresentaram uma barreira de migração de 51 kcal/mol, se tornando o mais promissor dentre os modelos estudados.

[1] FERREIRA, H. S; RANGEL, M. C. Química Nova. v. 32, n. 7, p. 1860-1870, 2009.

[2] MOURA, H.M. *et al.*, *CrysEngComm*, 13, 5428-5438 (2011).

[3] VIEIRA, R. B. *et al.*; *Journal of CO₂ Utilization*, 23, 29-41 (2018).

[4] PAZ, G.L. *et al.*; *J. Molec. Catal A: Chem.*, 422, 43-50 (2016).

[3] GIANNOZZI, P., *et al.*; *Journal of Physics: Condensed Matter.*, 21, 5502 (2009).

[4] PERDEW, J. P.; ZUNGER, A.; *Physical Review B.*, 23, 5048-5079 (1981).

[5] VANDERBILT, D.; *Physical Review B*, 41, 7892 (1990).





DESENVOLVIMENTO DE ANODOS A BASE DE Ni SUPORTADO EM ÓXIDOS DE CÉRIO E DE PRASEODÍMIO PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO ÓXIDO SÓLIDO ALIMENTADAS COM BIOGÁS

Ana Paula Serra Lisboa Santos¹, Antonella Rocha Pongeggi¹, Andressa Andrade Alves da Silva¹, Leandro Vahia Pontual¹ e Lisiane Veiga Mattos^{1*}

¹Universidade Federal Fluminense, Escola de Engenharia, Rua Passo da Pátria 156/Departamento de Engenharia Química e de Petróleo, Niterói, CEP 24210-240, Brasil.

*e-mail: lisianemattos@id.uff.br

O biogás, produto da decomposição anaeróbica da matéria orgânica, é composto principalmente por metano e gás carbônico, gases potencializadores do efeito estufa e que podem ser convertidos em energia. A energia do biogás pode ser aproveitada com alta eficiência e baixo custo em células a combustível do tipo óxido sólido (SOFC) através da produção de H₂. Nos anodos das células SOFC alimentadas diretamente com biogás, a produção de H₂ ocorre através da reação entre o CO₂ e o metano (reforma seca do metano). Os anodos mais utilizados são à base de Ni suportado em YSZ, no entanto, é necessário o uso de altos teores de Ni e elevadas temperaturas para a obtenção de valores de condutividades adequados. Estas severas condições favorecem a formação de carbono (coque), prejudicando o desempenho da célula (LERCHER *et al*, 1996). A estratégia para evitar a formação de coque e a sinterização é a diminuição do teor de níquel, uso de suportes com propriedades redox e dopantes que contribuam para a remoção do carbono da superfície metálica e aumentam a atividade catalítica do anodo (YANG *et al*, 2014). Nesse contexto, o objetivo deste trabalho é, avaliar o desempenho de catalisadores contendo 10% (p/p) de Ni suportados em óxido de cério, em óxido de praseodímio e óxidos mistos de Ce e Pr, para reação de reforma seca do metano. Os suportes foram preparados por co-precipitação com os sais precursores e a adição do precursor metálico aos suportes foi feita através de impregnação úmida com uma solução aquosa de nitrato de níquel hexahidratado. Os catalisadores foram testados para a reação de reforma seca do metano em reator de quartzo com leito fixo acoplado a um cromatógrafo a gás, a 800 °C, sob pressão atmosférica e com razão CH₄/CO₂ = 1 por 24h. Os catalisadores foram caracterizados via DRX *in situ*, FRX, MEV, MET, TPR e TPO. Os resultados de DRX mostraram que o aumento do teor de Pr favoreceu a ocorrência de segregação de fases e que a adição de 10, 20 e 80 % de Pr levou a uma diminuição do tamanho de cristalito de Ce₇O₁₂. Os resultados de reação mostraram que os catalisadores estudados apresentaram boa resistência a formação de coque, com baixa taxa de formação de carbono. Dentre os catalisadores estudados, o material contendo maior teor de Pr (80%) parece ser bastante promissor para o uso em células SOFC, já que, além de formar pouco carbono, apresentou maior atividade e estabilidade ao longo da reação.

Referências:

- LERCHER, J.A.; BITTER, J.H.; HALLY, W.; NIESSEN, W.; SESHAN, K. Studies in Surface Science and Catalysis, v. 102, p. 463, 1996.
YANG, L., GE, X., WAN, C., YU, F., LI, Y. Progress and perspectives in converting biogas to transportation fuels. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 40, p. 1133–1152, 2014.





DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS A BASE DE GRAFENO PARA PRODUÇÃO DE TINTAS

Daniel Rodrigues da Silva¹; Paulo Victor Correa de Azevedo¹; Suzana Bottega Peripolli²; Deborah Vargas Cesar³; Fabiana M. T. Mendes¹

¹ Instituto Nacional de Tecnologia – INT, Av. Venezuela 82, Centro, Rio de Janeiro, RJ, CEP 21081-312, daniel.silva@int.gov.br

² Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica- PPG-EM, Sala L-03, Maracanã, RJ

³ Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPG-EQ, LabMEQ, Sala 606, Maracanã, RJ

O grafeno é um material bidimensional formado por carbono com hibridação sp² em estrutura hexagonal, que tem chamado a atenção de pesquisadores ao redor do mundo por suas propriedades diferenciadas, como elevada condutividade elétrica, alta flexibilidade, estabilidade térmica, mecânica e elevada área superficial (~ 2620 m²/g – valor teórico). A formulação de materiais compósitos a base de óxido de grafeno (GO) e de óxido de grafeno reduzido (rGO), mesmo possuindo quantidades diminutas destes (ex. 0,02% m/m), mantêm suas propriedades características de forma satisfatória. O carvão ativado (AC) é um material com elevadas área superficial específica, porosidade e capacidade de adsorver e ancorar diferentes tipos de moléculas, permitindo sua ampla aplicação em diferentes segmentos industriais. Assim, o desenvolvimento de materiais compósitos a base GO e de rGO com carvão ativado abre um leque de possibilidades em diferentes esferas do conhecimento, sobretudo no que se refere a criação de eletrodos e supercapacitores. Dessa forma, as tintas surgem como facilitadores, tornando possível a deposição homogênea dos compósitos em diferentes meios condutores por métodos mais simples de produção. Portanto, o presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de compósitos AC-GO e AC-rGO (2,5% m/m de GO e rGO) para formulação de tintas à base de água, com efeito bactericida e condutor. Os compósitos serão utilizados no preparo de eletrodos para posterior aplicação na redução eletrocatalítica do CO₂. O efeito do GO (obtido pelo método de Hummers modificado) e do rGO (obtido por meio da redução térmica do GO) na estrutura do carvão ativado são estudados. Para isso, os materiais de interesse foram analisados por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (SEM), difração de raios X (XRD), espectroscopia raman (LRS) e adsorção e dessorção de nitrogênio a 77K. Os compósitos sintetizados apresentaram difratograma de raios X semelhantes ao AC, assim como suas morfologias, com valores de área específica de 1287 m²g⁻¹ (AC-GO) e 1143 m²g⁻¹ (AC-rGO). Análises de LRS indicaram a presença do GO e do rGO por meio das bandas D (~ 1300 cm⁻¹) e G (~ 1600 cm⁻¹) características de materiais a base de carbono. A tinta à base de carvão ativado foi obtida com sucesso e ajustes em sua formulação estão sendo conduzidos para a produção com os materiais compósitos.





ESTUDO DA DOPAGEM DE CATALISADORES $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{Ti}_x\text{Si}_{100-x}\text{O}_{2-\beta}$ COM TITÂNIO

Alice Duarte P. Pinheiro¹, Carlos A. Ortiz-Bravo², Fabio Souza Toniolo^{2*}

¹ ESCOLA DE QUÍMICA, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro/RJ, CEP 21941-909

² NUCAT – PEQ - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro/RJ, CEP 21941-972

* toniolo@peq.coppe.ufrj.br

O metano, principal componente do gás natural, é de enorme interesse industrial, pois pode ser utilizado como matéria-prima para a produção de hidrocarbonetos de maior valor agregado, como etano e etileno. Uma das maneiras de obtê-los é por meio do acoplamento oxidativo do metano (OCM), porém, ainda é necessário que o rendimento de hidrocarbonetos C_2 seja maior para levá-la à escala comercial. A reação se inicia com a ativação do metano na superfície do catalisador, formando radicais metila através da quebra da ligação C-H; em seguida, há o acoplamento homogêneo de dois radicais metila, formando etano; e, por fim, ocorre a desidrogenação oxidativa do etano, formando etileno. O desafio da reação é a quebra da primeira ligação C-H, que ocorre a elevadas temperaturas (750-850 °C), que favorecem a oxidação total do metano a compostos indesejados (CO e CO_2). Portanto, é fundamental o uso de um catalisador que diminua a energia de ativação da reação e inicie a formação de radicais metila em temperaturas menores. $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ foi apontado por vários estudos como o catalisador mais promissor para as reações de OCM. O presente estudo visa avaliar o efeito do titânio como dopante na rede cristalina do suporte (SiO_2) sobre a seletividade à hidrocarbonetos C_2 . Os catalisadores $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{Ti}_x\text{Si}_{100-x}\text{O}_{2-\beta}$ com $X=0$; 5; 10 e 15 foram sintetizados pelo método sol-gel, secos em estufa a 110 °C/24 h e calcinados em mufla a 800 °C/5 h sob taxa de aquecimento de 1 °C/min. A estrutura cristalográfica dos materiais foi analisada por difração de raios x. Para $X=0$ o catalisador apresentou as fases de Na_2WO_4 , Mn_2O_3 e α -cristobalita como esperado. Com o aumento do teor de Ti, observou-se que o ângulo de difração referente ao plano cristalográfico (111) da α -cristobalita se deslocou para valores menores de $2\theta = 21,9^\circ$ para $X=0\%$; $21,8^\circ$ para $X=5\%$; $21,6^\circ$ para $X=10\%$ e $21,5^\circ$ para $X=15\%$. Portanto, pode-se inferir que houve a substituição dos íons Si^{4+} por Ti^{3+} e consequentemente a expansão da célula unitária da α -cristobalita, uma vez que o raio iônico de Ti^{3+} (0,76 Å) é maior do que do Si^{4+} (0,26 Å). Para teores maiores de Ti, $X=10$ e 15, houve a formação de fases segregadas de titânio (TiO_2). Etapas futuras deste projeto incluem a avaliação dos catalisadores na reação de OCM para avaliar o efeito do dopante Ti sobre a conversão de metano e seletividade a C_2 .





IDENTIFICAÇÃO DE SÍTIOS DE Fe NA ESTRUTURA DE HIDROXIAPATITAS NÃO-ESTEQUIOMÉTRICAS DOPADAS

**Alexander Caytuero Villegas^{1,2} , Elisa Baggio Saitovitch², Fabio Souza Toniolo¹ ,
Neuman Solange de Resende¹, Vera Maria M. Salim¹**

¹Programa de Engenharia Química, NUCAT-COPPE/UFRJ, Universidade Federal de Rio de Janeiro. CEP 21941-914, Rio de Janeiro/RJ, Brazil.

²Centro Brasileiro de Pesquisa Físicas, CBPF. CEP 22290-180, Rio de Janeiro/RJ, Brazil.

Um dos caminhos visados na busca por produção sustentável de combustíveis limpos e compostos químicos de alto valor agregado é a redução fotocatalítica de CO₂, que vem desempenhando um papel alternativo fundamental na química tecnológica contemporânea. No entanto, para se tornar uma alternativa economicamente viável, necessita de catalisadores e equipamentos mais eficientes. Neste sentido, são necessários estudos de prospecção de novos materiais, bem como de suas propriedades físicas, para o desenvolvimento de catalisadores com maior atividade. Assim, neste trabalho foram avaliados materiais à base de hidroxiapatita não-estequiométrica (nHap) - Ca_(10-x)(HPO₄)_x(PO₄)_{6-x}(OH)_{2-x} dopada com Fe, adequados para redução fotocatalítica de CO₂ e para a conversão de etanol.

Em trabalhos anteriores catalisadores nHap, 1% Fe-Hap, 5% Fe-Hap, 10% Fe-Hap e 26% Fe-Hap foram sintetizados e caracterizados por espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier, reflectância difusa, difração de raios-X, fluorescência de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, adsorção de N₂ a 77K e dessorção a temperatura programada de NH₃. Resultados obtidos mostraram que a substituição dos íons Ca⁺² por íons Fe proporcionou alterações na razão molar de Ca/P (1,54-1,14), na superfície específica (32 -128 m².g⁻¹), na distribuição dos sítios ácidos e acidez total da Hap e nos valores de energia de *band-gap* (2,08 e 4,92 eV).

Entretanto, a dopagem de Fe implica em um estudo das possíveis ocupações dos sítios de Fe ou óxidos formados na estrutura. Com este objetivo, a técnica da Espectroscopia Mössbauer e o método de Rietveld tornam-se fundamentais. Os resultados obtidos por Espectroscopia Mössbauer e o método de Rietveld confirmaram a ocupação do ferro nos sítios de cálcio com pequenas mudanças nos parâmetros de rede da Hap. Também, o deslocamento isomérico dos sítios de ferro (0,387 e 367 mm/s) correspondem ao íon Fe³⁺ e não foram observados fases óxidas amorfas.

Estes resultados demonstram a ocupação de vacâncias de e substituição do Ca⁺² por Fe⁺³ nas vacâncias da nHap e ausência de fase segregadas de óxido em todos os materiais sintetizados mesmo quando os teores são na faixa de 10-26% Fe-Hap.





CAPTURA E FIXAÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO UTILIZANDO-SE REDES METALORGÂNICAS – UMA INVESTIGAÇÃO *IN SILICO*

Pablo José Moraes de Sousa Balduino¹, Antônio Lenito Soares Júnior² e Aline de Oliveira^{1*}

¹ CEFET-MG Campus Contagem – Alameda das Perdizes, 61 – Bairro Cabral – Contagem/MG – Brasil

² CEFET-MG Campus Araxá – Av. Ministro Olavo Drummond, 25 – Bairro São Geraldo – Araxá/MG – Brasil

* alinedeoliveira@cefetmg.br

Palavras-chave: DFT, MOFs e CCF.

Um dos principais problemas ambientais atuais apontados pela Organização das Nações Unidas é o aquecimento global. Uma de suas causas relevantes é o aumento da concentração de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera. Este gás é gerado em grandes quantidades na queima de combustíveis fósseis, gás natural e carvão. O desenvolvimento de metodologias capazes de adsorver e converter o CO₂ em substâncias úteis constitui uma estratégia importante para a redução da concentração desse gás na atmosfera. Apesar da dificuldade de conversão do CO₂ em novas substâncias, devido principalmente à sua alta estabilidade química, essa molécula é um bloco de construção de apenas um átomo de carbono muito atrativo para a preparação de novos compostos. A implementação de metodologias de captura e fixação de CO₂ (CO₂ Capture and Fixation – CCF) é importante também para uma maior sustentabilidade dos processos que levam à emissão desse gás. As redes metalorgânicas (*Metal-Organic Frameworks* – MOFs) são materiais promissores para serem empregados em metodologias desse tipo, por poderem atuar tanto como adsorventes como catalisadores. As MOFs são sólidos cristalinos e porosos resultantes da combinação de uma subunidade inorgânica (constituída por aglomerados metálicos) e ligantes orgânicos divergentes. Neste trabalho, foram realizadas simulações computacionais baseadas na Teoria do Funcional da Densidade no programa ORCA ao nível teórico PBE-D3BJ/def2-TZVP com o objetivo de se identificar características importantes de MOFs para aplicação em metodologias do tipo CCF. Como prováveis sítios adsorventes de CO₂ e catalisadores do processo de conversão desse gás foram investigadas as subunidades de MOFs do tipo *paddlewheel* de zinco e prisma trigonal de alumínio. Foram sugeridos um mecanismo de reação não catalisado e dois outros catalisados – mecanismo catalisado 1 (MC1) e 2 (MC2) – para a obtenção de metanol e metano. No MC1 as MOFs atuam como um catalisador ácido de Lewis e no MC2 como um catalisador bifuncional, com propriedades ácidas e básicas de Lewis. A etapa limitante da reação não catalisada foi identificada como sendo a primeira hidrogenação do dióxido de carbono, com formação do ácido fórmico, cuja energia de ativação foi igual a 86,3 kcal mol⁻¹. As etapas que envolviam a protonação de grupos álcoois no MC1 foram menos favoráveis termodinamicamente do que as etapas correspondentes no MC2. Algumas etapas dos mecanismos catalisados ocorreram com modificação da estrutura da subunidade de *paddlewheel*, indicando que poderia ocorrer uma desintegração das MOFs com esta composição, de modo que a subunidade prisma trigonal deve ser preferencialmente considerada no planejamento desses materiais para o propósito de uso avaliado. Além disso, o mecanismo no qual a MOF atua como um catalisador bifuncional foi identificado como o mais favorável.





NANOFIOS DE CeO₂ DECORADOS COM Ni: INFLUÊNCIA DOS MÉTODOS DE INCORPORAÇÃO NA REATIVIDADE DA SUPERFÍCIE

Felipe A. e Silva¹, Vera M. M. Salim², Thenner S. Rodrigues^{1*}

¹ Programa de Engenharia da Nanotecnologia, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia, COPPE, universidade Federal Rio de Janeiro, Av. Horácio Macedo, 2030, Rio de Janeiro, RJ 21941-972, Brasil

² Programa de Engenharia Química, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia, COPPE, universidade Federal Rio de Janeiro, Av. Horácio Macedo, 2030, Rio de Janeiro, RJ 21941-972, Brasil

* thenner@pent.coppe.ufrj.br

Para suprir a demanda global de hidrogênio (H₂), a reforma a vapor de hidrocarbonetos, usando principalmente catalisadores à base de níquel tem sido amplamente empregada. No entanto, o aumento da demanda por métodos mais sustentáveis e verdes acelerou a reforma a vapor do etanol devido à grande disponibilidade, custo relativamente baixo e reatividade superior do etanol em comparação com o metano. Os metais nobres, como o Rh, seriam os melhores catalisadores para a reforma a vapor do etanol, mas seus altos custos desviaram a atenção para os catalisadores à base de níquel (Ni) e cobalto (Co). Esses metais de transição mostram altas atividades para a reforma a vapor do etanol, mas sofrem forte desativação devido à extensa deposição de carbono.

Em relação ao suporte, o óxido de cério (CeO₂) tem se mostrado uma das melhores opções para melhorar a reforma a vapor do etanol. Mais especificamente, o CeO₂ apresenta uma capacidade de armazenamento intrínseca de oxigênio e mobilidade de oxigênio em sua superfície devido à presença dos íons Ce³⁺ e Ce⁴⁺, que são essenciais para evitar a deposição de compostos de carbono que desativam os catalisadores. A síntese de nanomateriais exibindo propriedades controladas é considerada uma excelente estratégia para o aprimoramento de seus desempenhos catalíticos. Neste contexto, materiais nanoestruturados CeO₂ unidimensionais têm recebido grande atenção devido às suas propriedades exclusivas derivadas de baixa dimensionalidade e alta área de superfície.

O presente estudo tem como objetivo demonstrar a síntese de alto rendimento de nanofios de CeO₂ e quatro diferentes métodos de síntese para nanopartículas de níquel, como os métodos de impregnação úmida e nanopartículas pré-formadas, e os métodos de deposição por ureia e borohidreto, como catalisadores exibindo alto desempenho para a reforma a vapor do etanol. Esta estratégia permite compreender como os métodos de síntese podem influenciar na reatividade de superfície, sendo um guia para produzir melhores catalisadores, aprimorando a seletividade, estabilidade e conversão das reações catalíticas.

O mapeamento das características e propriedades de cada catalisador foi feita através de uma diversidade de técnicas de caracterização. As nanoestruturas de Ni foram formadas como uma fina camada e três tamanhos distintos de nanopartículas na superfície do suporte. Com isso, influenciou a interação metal-suporte e o número de sítios ativos. Nesse sentido, os nanofios de CeO₂ recobertos com uma fina camada de Ni obteve a melhor reatividade de superfície, sendo mais seletivo a H₂, alta estabilidade e conversão de etanol no ensaio de estabilidade. Após os ensaios catalíticos, os catalisadores foram caracterizados por espectroscopia Raman, TGA e MEV, corroborando com as diferenças entre os métodos de síntese.





SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE Mg,Al-HDL COM DIFERENTES COMPOSIÇÕES VISANDO A APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DO ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO (2,4-D)

Daiza B. Nogueira^{1*}, Jhonny O. Huertas², Vitor Ramos³, Cristiane A. Henriques¹

¹ Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Maracanã, Rio de Janeiro, RJ. *daizanogueira90@gmail.com

² Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC), Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Nova Friburgo, Rio de Janeiro, RJ.

³ Departamento de Engenharia Mecânica, Laboratório de Nanofabricação e Caracterização de Nanomateriais (NanoFab), Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Rio de Janeiro, RJ.

O ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) é um agrotóxico amplamente utilizado no plantio de folhas largas devido ao seu baixo custo e boa seletividade. Seu uso extensivo e baixa biodegradabilidade tem tido como consequência a contaminação de águas superficiais e subterrâneas. Atualmente, um outro problema associado ao uso deste herbicida relaciona-se ao seu espalhamento por culturas sensíveis próximas, resultantes de uma aplicação incorreta. Como maneira de reduzir tais impactos ambientais, existem pesquisas que apontam para o uso de adsorventes seletivos como os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) para remoção dessa substância de efluentes aquosos ou como agentes que permitam sua liberação de forma controlada no ambiente. O presente trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização de hidrotalcitas de Mg/Al e dos óxidos mistos dela derivados visando, inicialmente, avaliar seu desempenho como adsorventes para capturar o 2,4-D de ambientes aquosos. Uma elevada capacidade de adsorção do 2,4-D poderia indicar o potencial uso desses materiais nos processos de liberação controlada. Foi avaliado o efeito da composição química das hidrotalcitas precursoras, preparadas por coprecipitação a temperatura de 70 °C, sob pH constante (11), e envelhecimento por 1 h a 70 °C. Em seguida, os sólidos foram lavados com água deionizada a 80°C e secos por 12 h. Foram preparadas três amostras com composição molar nominal $Al/(Al+Mg) = x$ iguais a 0,20; 0,25 e 0,33. Os óxidos mistos foram obtidos por tratamento térmico dos precursores sob atmosfera estática, a 500 °C, por 3 h. Os sólidos preparados foram caracterizados por difratometria de raios-X, espectroscopia no infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, análise química e análise textural. Com o aumento do teor de alumínio (aumento de x) foram introduzidas mudanças na estrutura e na morfologia do HDL. As análises por DRX indicaram que houve uma diminuição no espaçamento basal e no espaço interlamelar. A espectroscopia de infravermelho confirmou as bandas correspondentes à vibração dos íons carbonato ocupando o espaço interlamelar. A calcinação dos HDLs precursores a 500°C levou ao desaparecimento da estrutura lamelar e à formação de óxidos mistos com estrutura do tipo periclasio. No caso dos óxidos mistos, a variação na composição química não apresentou alteração estrutural significativa, porém o aumento no teor de alumínio favoreceu a capacidade de remoção do 2,4-D provavelmente por ter aumentado a basicidade dos materiais. Este aumento estaria diretamente relacionado à maior densidade de carga das camadas do tipo brucita dos precursores.





AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DE Zn NA ZEÓLITA BETA NA CONVERSÃO DE ETANOL

Roberta S. COSTA¹, Raquel M. CAVALCANTE¹ e Mônica A.P. da SILVA¹

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química

e-mail para contato: monica@eq.ufrj.br

O objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos da adição de Zn à zeólita Beta na conversão de etanol e na distribuição de produtos. A adição de Zn foi feita pelo método de troca iônica. Os catalisadores foram nomeados como ZnBeta_y onde y representa o número de trocas iônicas realizadas. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X (DRX), fisissorção de nitrogênio e dessorção de NH₃ à temperatura programada (TPD-NH₃). Os testes catalíticos foram realizados a 475 °C, pressão ambiente e uma velocidade espacial de 4,7 h⁻¹. Os catalisadores foram pré-tratados *in situ* com He a 500 °C por 1 h. O efluente do reator foi analisado em linha por cromatógrafo Agilent 6890, dotado de coluna HP-PLOT/Q com detector de ionização de chamas.

De acordo com os resultados de DRX, foi observado que a adição de Zn à Beta não afetou a cristalinidade e nem promoveu a formação de fases adicionais. Pela análise textural, não foram observadas variações na área específica, entretanto foi constatado um pequeno aumento no volume de mesoporos para os catalisadores trocados com Zn quando comparados à zeólita Beta. A partir dos perfis de TPD-NH₃ foi observado que a adição de Zn aumentou a densidade total dos sítios ácidos. Os catalisadores ZnBeta₁ e ZnBeta₃ apresentaram uma maior densidade de sítios moderados em relação à Beta.

A conversão de etanol foi praticamente completa para todos os catalisadores nas condições empregadas. No entanto, foi observada uma variação na distribuição de produtos ao longo do tempo de reação. Após os primeiros 15 minutos de reação, pôde-se observar que a zeólita Beta apresentou uma maior formação de hidrocarbonetos C₃₊ e, em especial, propeno (25%). Para os catalisadores ZnBeta₁ e ZnBeta₃, o produto majoritário foi eteno, mas também foi constatado um aumento da formação de dietiléter e uma redução significativa de propeno. Após 228 min de reação, o principal produto foi o eteno para todos os catalisadores. Porém, os catalisadores trocados com Zn apresentaram um pequeno aumento no rendimento em hidrocarbonetos C₃₊ em relação à Beta e a formação de acetaldeído. Os resultados sugerem que a adição de Zn favoreceu a rota de desidrogenação do etanol a acetaldeído e, também contribuiu para uma maior estabilidade dos catalisadores devido à menor formação de coque.





ALTERAÇÕES NOS PARÂMETROS DE SÍNTESE DE NANOESTRUTURAS DE V, Cu e Ni PARA OBTENÇÃO DE MATERIAIS AVANÇADOS COM DIFERENTES MORFOLOGIAS, TAMANHOS E ESPECIFICIDADES

Karina M. Lima¹, Bruna B. Pozes¹, Lídia O.O. da Costa^{1,2}, Carla R. Moreira², Yordy Licea Fonseca³, Andréa M. D. de Farias^{1,2*}

¹Instituto Nacional de Tecnologia/MCTIC, Laboratório de Catálise (LACAT), Av. Venezuela, 82/518, Saúde, Rio de Janeiro/RJ, 20081-312, Brasil.

²Instituto Nacional de Tecnologia/MCTIC, Centro de Caracterização em Nanotecnologia para Materiais e Catálise (CENANO), Av. Venezuela, 82/anexo 3, Saúde, Rio de Janeiro/RJ, 20081-312, Brasil.

³Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas/MCTI, Laboratório Multiusuário de Nanociência e Nanotecnologia (LABNANO), R. Dr. Xavier Sigaud, 150 Urca, Rio de Janeiro/RJ, 22290-180, Brasil.

*andrea.farias@int.gov.br

Materiais nanoestruturados, devido às suas propriedades únicas, representam um imenso potencial de aplicação em processos industriais e laboratoriais, podendo apresentar uma maior eficiência e seletividade em diversos processos. A etapa de preparação da amostra é de extrema importância à medida que é um desafio o domínio da obtenção de morfologias distintas e bem definidas. Neste trabalho, o protocolo empregado na síntese das nanoestruturas de V_2O_5 consistiu em uma síntese hidrotérmica, empregando diferentes tipos de precursores de vanádio e agentes redutores (etileno glicol ou ácido oxálico). No caso do níquel, o método hidrotérmico também foi utilizado a partir de nitrato de níquel. Alternativamente, optou-se pelo método do poliálcool modificado, com $NaBH_4$ como agente redutor, PVP como estabilizante. Por fim, nas sínteses de nanopartículas de cobre, utilizou-se frutose ou ácido ascórbico como agentes redutores em meio básico. A microscopia eletrônica representa uma ferramenta crucial no entendimento e acompanhamento da formação destas estruturas. Foi possível ainda evidenciar o potencial da técnica de ultramicrotomia no auxílio e obtenção de imagens por microscopia eletrônica no que se refere ao interior das nanoestruturas sintetizadas. Os microscópios utilizados foram um MEV-FIB Helios Nanolab Dual Beam, um MEV-FEG Quanta 450, ambos da FEI/Thermo Fischer e um MET Jeol /2100 F. É importante ressaltar que com o MEV-FIB é possível operar no modo STEM com tensões mais baixas. Dentre os materiais sintetizados, as nanoestruturas de V_2O_5 resultaram tanto em nanobelts, como em estruturas esféricas com certa rugosidade superficial (microesferas maciças, ocas, tipo *core-shell* e microesferas com seu interior preenchido com espécies do tipo "flower-like"). Observou-se que, nas sínteses em que se empregou o etileno glicol, as esferas se mostraram maciças, apesar de possuírem pequenas diferenças estruturais. Já na presença de ácido oxálico, independentemente do precursor de vanádio empregado, foram obtidos nanobelts e esferas com cavidades em seu interior, sugerindo que a formação de nanobelts preceda a formação das esferas. Uma faixa de tamanho menor foi obtida para as nanoestruturas de cobre, com morfologia cúbica para todos os agentes redutores utilizados. Para o caso do níquel, as nanoestruturas de NiO/Ni obtidas foram bem menores. No caso da síntese hidrotérmica, formaram-se placas elípticas; enquanto nas sínteses empregando o método do poliálcool modificado, observaram-se estruturas esféricas possivelmente menores que 10 nm. Com o uso de pentanodiol associado ao PVP, foi possível evitar a aglomeração dessas partículas. Com o estudo dos parâmetros, as nanoestruturas metálicas obtidas apresentaram morfologia controlada, além de propriedades diferenciadas para aplicação futura na formulação de catalisadores para o aproveitamento da biomassa e de geração de energia.





SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS PEROVSKITA DO TIPO $\text{La}_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{NiO}_3$ PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA REFORMA SECA DE METANO

Rafael de J. L. Mattos¹, Robert Newton S. H. Magalhães¹

¹ Grupo de Pesquisa em Materiais e Catálise / Departamento de Química / Instituto Federal da Bahia, Salvador, Bahia, Brasil.

robertsoft@gmail.com

A utilização de hidrogênio como fonte de energia alternativa ao uso de combustíveis fósseis tem se demonstrado promissora para as próximas décadas. A produção viável de hidrogênio com grau de pureza necessário pode ser conduzida a partir da reação catalítica de reforma seca do metano. Neste trabalho, precursores catalíticos do tipo perovskita de níquel $\text{La}_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0,0; 0,4; 0,8$ e $1,0$) contendo lantânio e bário como substituintes foram utilizados na reação citada e sintetizados pelo método do citrato. Modificações na natureza do catalisador contribuem para diminuir a acidez (BaO) e produzir catalisadores de níquel mais ativos, seletivos e resistentes à desativação. Além disso, esses materiais podem armazenar oxigênio e suprimir a formação de coque. Os precursores catalíticos aqui sintetizados foram caracterizados por técnicas de análise termogravimétrica (TGA), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), redução a temperatura programada (TPR) e técnicas de reação de superfície a temperatura programada (TPSR). Os resultados indicam que para todas as proporções testadas, a formação de óxido estável ocorre a $800\text{ }^\circ\text{C}$. O método do citrato contribuiu para a formação de sólidos cristalinos com fase Perovskita em todas as proporções testadas e com morfologia homogênea. À medida que o bário é inserido na estrutura, ocorre a segregação das fases amorfas de óxidos de bário e níquel. A redução dos precursores acontece em dois estágios, com alteração do estado de oxidação do níquel de +3 para +2, e posteriormente de +2 para 0. Todas as amostras testadas foram ativas para a reação de reforma seca do metano acima de $700\text{ }^\circ\text{C}$. A utilização de catalisadores Perovskita a base níquel, contendo lantânio e bário na sua estrutura se demonstrou promissora na produção de hidrogênio via reforma seca de metano.





18-19 de Março de 2021

INVESTIGAÇÃO DA TIOTOLERÂNCIA DE CATALISADORES CONTENDO NIÓBIA APLICADOS A REAÇÃO DE DESLOCAMENTO GÁS-ÁGUA.

Ludmila P. C. Silva^{1*}, Ana Carla S. L. S. Coutinho¹ e Fabio B. Passos¹.

¹Departamento de Engenharia Química e de Petróleo, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 24210-240.

*ludmilapcs@id.uff.br

No presente estudo propôs-se avaliar diferentes sistemas catalíticos contendo nióbia. Foram preparados catalisadores com diversas configurações para investigar como a presença da nióbia poderia contribuir para tiotolerância. Os catalisadores avaliados foram: Cu/ZnO/Nb₂O₅, CuNi/Nb₂O₅, Cu/75%CeO₂-25%Nb₂O₅, Pt/75%CeO₂-25%Nb₂O₅, Co/Nb₂O₅. A utilização da nióbia como componente para catalisadores potencialmente tiotolerantes foi impulsionada por resultados obtidos para o catalisador Pt/Nb₂O₅ que não desativou ao ser exposto a uma carga contaminada com H₂S. Esse resultado foi particularmente interessante devido ao óxido de nióbio não ser um suporte usual para esta reação. O catalisador mássico (Cu/ZnO/Nb₂O₅) foi preparado por co-precipitação, enquanto os demais foram obtidos por impregnação seca.

Os testes catalíticos foram realizados na ausência e presença de H₂S em um reator de leito fixo de quartzo. Os catalisadores de cobre apresentaram desempenho inferior em toda faixa de temperatura avaliada em condições limpas de reação. O catalisador CuNi/Nb₂O₅ foi inativo, corroborando os resultados verificados por DRIFTS *in situ*. O catalisador de platina apresentou atividade numa maior extensão de temperatura, a qual se tornou mais expressiva a partir da faixa que compreende a MTS. O catalisador de cobalto obteve um desempenho praticamente constante até 350°C, apresentando um considerável aumento da atividade apenas a partir de 400°C, o que era esperado por ser um componente usual para catalisadores de HTS. Os resultados obtidos para esse teste catalítico também foram coerentes com os dados obtidos durante a reação de WGS acompanhada por DRIFTS *in situ*.

Com exceção do catalisador Co/Nb₂O₅, os catalisadores ativos apresentaram estabilidade na condição limpa de reação nos testes catalíticos isotérmicos de maior duração. Para a série de catalisadores de cobre observa-se que o catalisador mássico alcançou os maiores valores de TOF. A diferença na atividade pode estar relacionada com a maior concentração superficial de cobre verificada por XPS, assim como a presença do óxido de zinco. O catalisador de platina obteve atividade superior a dos catalisadores de cobre, que pode estar relacionada com o enriquecimento superficial de platina verificado por XPS.

Este catalisador e o Cu/ZnO/Nb₂O₅ foram os menos afetados pela exposição ao H₂S, dos quais o catalisador de cobre obteve a menor taxa de desativação. No entanto, o catalisador Pt/75%CeO₂-25%Nb₂O₅ foi o único capaz de recuperar totalmente a atividade obtida inicialmente, mediante a retirada do enxofre da corrente de alimentação. A maior recuperação pode ser atribuída à força de ligação entre o enxofre e o metal, visto que esta é mais fraca para a platina que para o cobre. O catalisador de cobalto apesar de exibir a maior atividade inicial, foi consideravelmente instável durante o teste catalítico já na condição limpa. Além de ser o catalisador que apresentou desativação pelo envenenamento por H₂S mais significativa. E ainda sua capacidade de regeneração foi praticamente nula. Esse catalisador foi o menos adequado para ser empregado para reação de deslocamento gás-água contaminada, dentre os catalisadores ativos.





DESATIVAÇÃO DE CATALISADORES DE PRÉ-REFORMA

Roberto Carlos Pontes Bittencourt¹, Mauri Jose Baldini Cardoso

¹ PETROBRAS/CENPES, rcarlospb@petrobras.com.br. 2 : PETROBRAS, mau.rio.br@gmail.com

O processo de reforma a vapor (SMR) é utilizado em larga escala na PETROBRAS para a produção de hidrogênio. As duas unidades mais recentes de reforma a vapor a entrar em operação na RNEST e REFAP utilizam uma seção catalítica de pré-reforma. O presente artigo faz uma breve introdução da seção de pré-reforma e dos mecanismos de desativação em condições industriais. Resultados experimentais obtidos pelas técnicas de análise termogravimétrica (TGA), difração de raios X (DRX), redução a temperatura programada (RTP), espectroscopia XPS e atividade catalítica da reforma a vapor do metano obtida em unidade de microatividade a pressão atmosférica são discutidos no contexto da desativação dos materiais. São ainda apresentados e discutidos eventos industriais ocorridos de desativação por coqueamento e por envenenamento.

Um dos mecanismos menos estudado da desativação dos catalisadores de pré-reforma é quando são submetidos somente a passagem de vapor na ausência de um agente redutor, no que é chamado de "steaming". Tal situação pode ocorrer em paradas ou partidas das unidades. Para simular este mecanismo, dois gramas de catalisadores de pré-reforma comerciais, moídos na faixa de -25 a 100 mesh foram carregados em um reator de aço inox. O reator foi aquecido em fluxo de H₂ a pressão de 20 atm por 1h. A seguir o H₂ foi substituído por um fluxo de N₂ e vapor mantido por períodos de 2 a 48h. Os catalisadores foram a seguir resfriados em fluxo de N₂ e analisados pelas técnicas de DRX, XPS e tiveram a atividade de reforma a vapor do metano medido a pressão atmosférica. A tabela 1 apresenta o resultado obtido para o catalisador comercial "A".

Tabela 1: Atividade de reforma a vapor do metano em diferentes temperaturas sobre o catalisador "A" submetido ao tratamento hidrotérmico prévio com diferentes durações.

Duração (h)	450°C	500°C	550°C
0	15,4	24,1	35,2
2	13,5	27,2	28,9
5	17,6	28,3	38,2
24	<1	<1	<1

Os resultados de DRX mostram que as amostras submetidas a passagem de vapor (Tabela 1) apresentam um aumento da fase de NiO e pela técnica de XPS observa-se o aparecimento de valores de energia de ligação do Ni 2p_{3/2} de 855,7 e 855,8, associados na literatura a presença de espécies de hidróxidos de níquel (Ni(OH)₂ e NiOOH). Na prática, estas fases não são facilmente reduzidas em temperaturas de até 550°C, típicas das máximas temperaturas utilizadas em unidades industriais, o que leva a desativação permanente do inventário.





AVALIAÇÃO DA SELETIVIDADE DO CATALISADOR FORMADO A PARTIR DO SULFATO DE MAGNÉSIO *IN SITU* NA PIRÓLISE CATALÍTICA DA BIOMASSA DE MACRÓFITA AQUÁTICA PARA OBTENÇÃO DE BIO-ÓLEO PIROLÍTICO

Júnior da Silva Camargo ¹, Sonia Tomie Tanimoto ¹, Fernando Alves Ferreira ¹, Regineide de Oliveira Lima ¹, Ricardo Faustino Rits de Barros ², Layssa Aline Okamura ¹, Paulo Renato dos Santos ¹

¹ Instituto SENAI de Inovação em Biomassa, Departamento de Energia e Sustentabilidade – Três Lagoas/MS - Brasil

² CTG Brasil, Energia – Três Lagoas/MS – Brasil

E-mail para contato: jcamargo.isi@ms.senai.br

A *Eichhornia crassipes*, popularmente conhecida como aguapé é classificada como uma espécie flutuante livre, a qual apresenta um índice de proliferação elevada, ocasionando sérios problemas ambientais e econômicos, como a redução do oxigênio dos corpos hídricos e dificultando a produção de energia em usinas hidrelétricas, respectivamente. Entretanto, essa biomassa apresenta um alto potencial para produção de bio-óleo, através do processo termoquímico de pirólise rápida. O bio-óleo apresenta em sua composição uma enorme quantidade de compostos orgânicos de alto valor agregado, principalmente para as indústrias químicas. No entanto, o bio-óleo ainda apresenta alguns gargalos a serem vencidos relacionados à alta complexidade dos mecanismos reacionais. Desta maneira, a utilização de catalisadores apropriados no processo de pirólise favorece o direcionamento e formação de determinados produtos de interesse. Sendo assim, o presente estudo visa avaliar o potencial do sulfato de magnésio ($MgSO_4$) como precursor do óxido de magnésio (MgO) formado durante o processo de pirólise catalítica da biomassa de macrófita aquática *Eichhornia crassipes*, para obtenção de bio-óleo pirolítico. Para o processo termoquímico de pirólise, secou-se a biomassa *in natura* em estufa a 65 °C até obter umidade inferior a 10 % e triturou-se em granulometria de 20 mesh. Realizou-se a degradação térmica e termocatalítica em um pirolisador de bancada com reator de leito fixo a uma temperatura de trabalho de 500 °C, tempo de residência de 60 minutos e pressão interna do sistema entre 100-150 mmH₂O. Sendo que, na pirólise termocatalítica o sulfato de magnésio foi incorporado a biomassa em uma proporção de 10 % m/m, previamente seco em estufa a 105 °C. Assim, realizou-se as análises dos bio-óleos obtidos por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG-FID) e espectrometria de massas (MS). As amostras foram diluídas em hexano, padrão HPLC em proporção equivalente a 1:200. Para as análises cromatográficas foram utilizadas as seguintes condições: injetor Split (razão 1:50), rampa de temperatura de 100-280 °C (velocidade de aquecimento de 10 °C/min e 25 °C/min), com tempo total de análise 16 minutos. Através das análises cromatográficas, observou-se que os bio-óleos obtidos no processo de pirólise com e sem a presença do $MgSO_4$ incorporado a biomassa, apresentaram perfis cromatográficos similares, porém, com intensidades de sinal analítico variáveis, exibindo uma maior intensidade de sinal nos tempos de retenções iniciais 2:56, 2:87, 3:46 e 4:28 minutos nos produtos com a mistura do sulfato de magnésio a *Eichhornia crassipes*. Realizou-se a identificação dos compostos por espectroscopia de massas nos tempos de retenção onde a diferença do sinal analítico dos cromatogramas foram mais acentuados, identificando compostos orgânicos, como por exemplo: 5-(prop-2-enoilóxi) pentadecano; ácido 7-carbonil-octanóico; 3,4-dimetil-2-ciclopenten-1-ona e 1-(2-metilfenil)-etanol entre os bio-óleos provenientes da pirólise catalítica. Sendo assim, podemos constatar que o sulfato de magnésio apresenta um potencial promissor como catalisador seletivo de baixo custo, favorecendo a conversão de determinadas moléculas na pirólise catalítica da biomassa de *Eichhornia crassipes*.





18-19 de Março de 2021

PREPARO DE CATALISADORES MÁSSICOS A PARTIR DE HIDROTALCITAS PARA APLICAÇÃO EM HDS SELETIVA DE NAFTA DE FCC

**Weberton Reis do Carmo¹, Luz Amparo Palacio², Sandra Shirley Ximeno Chiaro³,
Arnaldo da Costa Faro Júnior¹, Victor de Oliveira Rodrigues^{1*}.**

*1Universidade Federal do Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira Ramos 149, Instituto de química - Rio de Janeiro - RJ. 2Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua São Francisco Xavier, 524-Instituto de química - Rio de Janeiro - RJ. 3Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello- Petrobras, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro - RJ *e-mail: vicerodrigues@gmail.com*

A melhoria na preparação de catalisadores de hidrotratamento tem ganhado cada vez mais atenção devido à necessidade de produzir combustíveis mais limpos. A gasolina é obtida a partir da mistura entre as naftas, sendo a nafta de FCC sua principal fonte de enxofre (85-95%). A gasolina de FCC possui também uma grande quantidade de olefinas (20-40%). Gasolinas que apresentam um elevado teor de compostos olefínicos possuem uma baixa tendência à detonação e, portanto, altos valores de índice de octano. Tendo em vista que, durante o processo de hidrodessulfurização, os catalisadores atuais removem grande parte do enxofre e hidrogenam as olefinas, o desafio consiste em buscar por novas formulações de catalisadores que sejam mais seletivos e, portanto, minimizem a perda na octanagem. Uma das rotas promissoras tem sido utilizar hidróxidos duplos lamelares como precursores de catalisadores mássicos, onde ânions volumosos são intercalados entre as lamelas a fim de facilitar a troca por ânions contendo molibdênio. Esse trabalho tem por objetivo apresentar a síntese e caracterização de compostos do tipo do tipo hidrotalcita (CoZnAl e CoMnAl) intercaladas com o ânion tereftalato, bem como, resultados da troca iônica com o ânion heptamolibdato ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$), objetivando obter materiais do tipo CoMoZnAl e CoMoMnAl que posteriormente serão avaliados para a HDS seletiva de nafta. Os materiais do tipo hidrotalcita, $(\text{Co}_y\text{M}^{\text{II}}_{1-y})_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2(\text{A}^{2-})_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, foram sintetizados pelo método de coprecipitação a pH e temperatura controlados em 6,5 e 50°C, onde variou-se a relação dos cátions divalentes, y em 0,2, 0,4 e 0,6 e manteve-se fixa a relação molar x em 0,5. A troca iônica foi realizada controlando o pH próximo de 4,5 e em diferentes temperaturas e tempo de contato entre a suspensão contendo o precursor e a solução de heptamolibdato. Os dados de difração de raios X para as amostras das séries CoZnAl- e CoMnAl-tereftalato mostraram que os compostos se cristalizaram com os deslocamentos característicos em 2θ de compostos com o ânion tereftalato inserido entre as lamelas. Os dados fornecidos pela espectroscopia na região do infravermelho para essas amostras sugerem bandas características do ânion em questão e os perfis das curvas de TGA e os intervalos de temperatura mostraram-se característicos de compostos do tipo hidrotalcita. Após troca iônica os dados de infravermelho para os compostos da série CoMnAl sugeriram a presença do ânion heptamolibdato, entretanto, os difratogramas desses materiais, não apresentaram os picos característicos da fase de HDL intercalado com o ânion. Geralmente, na região de 2θ < 30°, são observadas as reflexões (003), (006) e (009) em 7,3°; 14,7° e 22,2° em 2θ com base no tamanho do ânion de 7,2 Å. Para a série CoZnAl os dados de DRX sugerem a intercalação do ânion heptamolibdato e, bandas características do ânion heptamolibdato foram observadas a partir do espectro de infravermelho. As curvas de TGA das amostras apresentaram uma diminuição na quantidade de material orgânico após a troca iônica. Condições severas, T= 80°C e t = 24h, utilizadas durante a troca iônica se mostraram inapropriadas, visto que houve a abertura da amostra.



AVALIAÇÃO DA ISOMERIZAÇÃO DO 2-METILTIOFENO EM UMA CORRENTE DE N-HEXANO

Angélica Amaral de Oliveira¹, Diego Santana da Silva¹, Danilo Silva Ferreira², Isabelle Nascimento Araújo², Vivian Lima dos Santos², Ronaldo Costa Santos^{1,2} e Luiz Antônio Magalhães Pontes¹

¹ Universidade Federal da Bahia – UFBA – Escola Politécnica

² Centro Universitário Jorge Amado – Departamento de Engenharia

E-mail para contato: ane_amaral95@hotmail.com

A crescente demanda pelo processamento de óleos mais pesados nas unidades de Craqueamento Catalítico Fluidizado (FCC) implica no aumento dos teores de contaminantes sulfurados nos produtos. Entre estes destaca-se o 2-metiltiofeno (2MT), que em condições de FCC tende a isomerizar (reação indesejada) ao invés de craquear formando H₂S e mercaptanas. Assim, as zeólitas Beta mesoporosas apresentam-se como promissores aditivos para catalisadores de FCC, visando a dessulfurização ainda nesta unidade transformando o 2MT a H₂S. No presente trabalho avaliou-se o efeito da geração de mesoporosidade na zeólita Beta na transformação do 2MT em uma corrente de n-hexano. Na isomerização do 2MT, observou-se o distanciamento do equilíbrio químico termodinâmico para esta reação comparando os resultados teóricos obtidos com os experimentais.

Neste estudo, utilizou-se a zeólitas Beta comercial da Zeolyst International (CP814N), SAR 18, na forma protônica (HBEA) como precursora da zeólita mesoporosa. A mesoporosidade na HBEA (HBEA_{meso}) foi obtida a partir de um tratamento alcalino com NaOH (0,1 mol/L) a 55°C por 15 minutos. Posteriormente, foi realizada uma troca iônica com NH₄Cl (1 mol/L) e calcinação a 500°C por 5 horas. As propriedades texturais foram avaliadas por meio da fisissorção de N₂, a estrutura dos materiais por Difração de Raios X (DRX) e a composição química por Fluorescência de Raios X (FRX). Os testes catalíticos foram realizados a 500°C, em uma corrente de hexano contendo 100 ppm de enxofre (2MT). Para calcular a conversão e formação de produtos de craqueamento (H₂S e mercaptanas) e isomerização (3MT) utilizou-se a metodologia de De Oliveira *et al.* (2020). Na determinação indireta do número de sítios ácidos fortes de Brønsted foi empregada a metodologia de Almeida *et al.* (2018). A constante de equilíbrio químico termodinâmico (K_{Termo}) foi calculada no simulador Aspen Plus®, com base na minimização da energia de Gibbs no reator simulado e no calor de formação das espécies presentes. Através da comparação entre a K_{Termo} com a razão entre as concentrações do 3MT e 2MT na saída do reator (R_{3MT/2MT}), avaliou-se o efeito catalítico no deslocamento do equilíbrio da reação de isomerização do 2MT.

A constante de equilíbrio químico termodinâmico (K_{Termo}), obtida no simulador, na isomerização do 2MT foi de 1,3 a 500°C. Experimentalmente, a razão R_{3MT/2MT} na HBEA_{meso} foi de 0,9 e na H-BEA foi de 0,8. Comparando a K_{Termo} com as razões R_{3MT/2MT}, verificou-se que a reação de isomerização ocorreu abaixo do equilíbrio termodinâmico teórico tanto para a HBEA quanto para a HBEA_{meso}. No entanto, o catalisador HBEA_{meso} apresentou um aumento de 28% na formação de H₂S em detrimento da formação do 3MT, que foi reduzida em 38%. Este comportamento é atribuído a um aumento no número e maior acessibilidade aos sítios ácidos fortes de Brønsted promovidos pela geração de mesoporosidade na zeólita Beta.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, D. F.; SANTOS, R. C.; SILVA, D. S.; PADILHA, J. F.; PONTES, D. A.; PONTES, L. A. M. Catalytic Removal of Sulfur Compounds From Petroleum Streams. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 12, n. 3, p. 181–194, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.5419/bjpg2018-0017>.

DE OLIVEIRA, M. L.; PERGHER, S. B.; PONTES, D.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A.; SANTOS, R. C.; PONTES, L. A. M. 2-Methylthiophene reactions on modified KSF clays. **Molecular Catalysis**, v. 493, n. April, p. 111085, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111085>



ESTUDO DE CATALISADORES DE NÍQUEL SUPORTADOS EM ÓXIDOS DE CÉRIO SINTETIZADOS PELO MÉTODO SOL-GEL NA REFORMA SECA DO BIOGÁS

A.C.P. GUIMARÃES¹, A.P.S.L. SANTOS², A.A.A. da SILVA², F.B. NORONHA³ e L.V. MATTOS²

¹ Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química

² Universidade Federal Fluminense, Departamento de Engenharia Química

³ Instituto Nacional de Tecnologia, INT

E-mail para contato: amanda.cpguimaraes@yahoo.com.br

O biogás, gerado a partir da digestão anaeróbia da biomassa, é composto por altos níveis de CO₂ e metano e sua emissão na atmosfera pode contribuir significativamente para o efeito estufa. Como apenas uma pequena parte desse gás é aproveitada como fonte de calor e energia por meio de processos de combustão, o desenvolvimento de processos alternativos para seu melhor uso é de grande interesse. A conversão do biogás em gás de síntese (mistura de H₂ e CO) pela reforma do metano por CO₂ (DRM) tem sido considerada uma alternativa promissora ao uso dessa mistura gasosa. O gás de síntese pode ser convertido em amônia e metanol, bem como H₂ e combustíveis líquidos por meio da síntese Fischer-Tropsch. Os catalisadores à base de níquel têm sido estudados para a DRM devido ao seu baixo custo e alta atividade, mas este metal possui tendência à formação de coque. A formação de carbono é mais difícil em partículas de menor tamanho. Portanto, uma abordagem para minimizar ou inibir a geração de carbono é controlar o tamanho da partícula de metal e evitar a sinterização do metal pela seleção apropriada do método de preparação do catalisador. O método de síntese sol-gel é uma alternativa para obter catalisadores com boas propriedades estruturais e texturais e com composição homogênea. Além disso, a adição de promotores tem como objetivo aumentar a quantidade de vacâncias de oxigênio e assim ajudar a remover o carbono depositado. Catalisadores à base de Ni suportados em CeO₂ dopados com diferentes cátions (Gd, Pr, Zr) foram preparados pelo método sol-gel. A caracterização dos catalisadores foi realizada através das técnicas de Difração de Raio X (DRX), Redução a Temperatura Programada (TPR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Análise Termogravimétrica (ATG). A DRM sobre esses catalisadores foi realizada em 1073 K durante 24 horas. H₂ e CO foram os principais produtos formados. Os valores de conversões iniciais de metano e CO₂ foram maiores para o Ni/CePr e todos os catalisadores apresentaram desativação durante a reação. Além disso, a relação H₂/CO é sempre inferior a unidade devido à reação reversa de deslocamento de água. A perda de atividade catalítica observada para Ni/CePr e Ni/CeGd pode estar relacionada à formação de carbono, conforme revelado pelas análises de ATG e MEV. O tamanho do cristal de Ni dessas amostras estava favorecendo a formação de carbono. Entretanto, para os catalisadores Ni/Ce e Ni/CeZr, mesmo ocorrendo desativação, não foi observada formação de carbono. Por outro lado, alguns autores sugerem que as partículas metálicas muito grandes também evitam a deposição de carbono na superfície do metal. Então, uma sinterização de Ni durante a DRM explica a desativação de Ni/Ce e Ni/CeZr, apesar de não haver formação de carbono.





CONVERSÃO DE TIOANISOL UTILIZANDO NOVOS CATALISADORES A BASE DE NIÓBIO

Guilherme Carletti de Aguiar¹, José B. Gabriel², Carlos G. Bruziquesi², Luiz C. A. Oliveira², Humberto V. Fajardo¹, Adilson C. Silva¹

¹ Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto 35400-000, Minas Gerais, Brasil.

² Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 31270-901, Minas Gerais, Brasil.

guilherme.carletti@aluno.ufop.edu.br

Desenvolveu-se neste trabalho a síntese de novos catalisadores heterogêneos a base de nióbio. Estudou-se esses materiais na oxidação do tioanisol, visando a produção dos grupos sulfóxidos e sulfonas, pois esses são importantes blocos de construção na indústria química. Sintetizou-se o oxihidróxido de nióbio (NbO_2OH) a partir da adição de NbCl_5 a um sistema composto por butanol, hexanol, água Milli-Q e surfactante CTAB, sob agitação a 60°C e precipitando com NH_4OH . Após separação de fases o material foi lavado, centrifugado e secado. Esse foi denominado S4 e foi comparado com o óxido de nióbio comercial (HY-340) perante a oxidação do tioanisol. Realizou-se os testes catalíticos para ambos os catalisadores visando as porcentagens de conversão e seletividade. A curva de cinética foi construída em intervalos entre 15 minutos e 3 horas, utilizando-se acetonitrila como solvente, tioanisol como analito e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como oxidante e posteriormente as alíquotas foram analisadas em um GC-MS. O S4 apresentou maiores taxas de conversão desde os menores tempos em relação ao HY-340, atingindo seu máximo de 92% em 2 horas de reação. Ambos os materiais, nos primeiros tempos registrados, foram seletivos para o primeiro produto de oxidação (metilfenilsulfóxido). Com o decorrer do tempo ambos apresentaram aumento na seletividade para o segundo produto de oxidação (metilfenilsulfona). Acompanhou-se paralelamente a atuação do oxidante nessa reação a fim de avaliar a participação deste no meio reacional, ou seja, o quanto a taxa de conversão alterava conforme se adicionava mais ou menos peróxido de hidrogênio. Em diferentes teores de H_2O_2 S4 apresentou novamente maiores taxas de conversão, chegando a 100% quando se dobrou a quantidade original. Concluiu-se a partir dos testes cinéticos e das caracterizações realizadas, Isotermas de Adsorção/Dessorção - BET/BJH ($A_{\text{S4}} = 198 \text{ m}^2/\text{g}$, $A_{\text{HY-340}} = 169 \text{ m}^2/\text{g}$), Difração de raios-X e Infravermelho com piridina adsorvida - Py-FTIR (Densidade de sítios ácidos de Brønsted e Lewis para o S4: 0,27 e 0,27 mmol/g; HY-340: 0,11 e 0,008 mmol/g) que foi possível sintetizar um material com propriedades superficiais interessantes, como área superficial elevada, porosidade mais elevada e maior acidez superficial. Viu-se que a seletividade para sulfóxido é maior quando se utiliza menores tempos. Entretanto, caso haja preferência pela formação de sulfonas é mais indicado aumentar o tempo e aumentar o teor de H_2O_2 . Portanto, o oxihidróxido de nióbio (S4) mostra-se um excelente catalisador heterogêneo, desde a sua sintetização até a fácil manipulação.





CATALISADORES DE HIDROISOMERIZAÇÃO PARA PRODUÇÃO DE DIESEL RENOVÁVEL E BIOQUEROSENE

José L. Zotin, Jefferson R. Gomes, Anilza A.L. Correa, Rodrigo C. Chistone, Sheila G.A. Ferraz

Petrobras S.A. – Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A.M. Mello, Av. Horácio Macedo, 950 - Cidade Universitária - Ilha do Fundão, 21941-915 - Rio de Janeiro - RJ, e-mail: zotin@petrobras.com.br

O uso de biocombustíveis nos setores de transporte rodoviário e aeronáutico tem aumentado significativamente na última década, com o objetivo de atingir metas de descarbonização estabelecidas no Acordo de Paris para conter o aquecimento global. No Brasil, o Renovabio, programa de governo de incentivo ao uso de biocombustíveis, estabeleceu o uso de crescente de biodiesel no óleo diesel bem como metas para a introdução de bioquerosene de aviação (BioQAV).

A hidrogenação de óleos vegetais e gorduras, também denominada HEFA (hydroprocessed esters of fatty acids), é a rota tecnológica com maior maturidade tecnológica e comercial para a produção de BioQAV. Esta rota compreende a hidredesoxigenação de óleos vegetais para obtenção das respectivas n-parafinas e, posteriormente, este produto passa por uma etapa de hidroconversão e hidroisomerização para ajuste da faixa de destilação e das propriedades de escoamento a frio (ponto de congelamento). O processo também produz diesel renovável de excelente qualidade, que pode ser misturado ao óleo diesel de baixo enxofre em qualquer proporção sem comprometer a qualidade, estabilidade e desempenho do motor e do sistema de abatimento de emissões.

A etapa de hidroisomerização é conduzida com catalisadores bifuncionais contendo uma função hidrogenante (metal nobre ou sulfetos metálicos) e uma função ácida (em geral, zeolitas de baixa acidez ou apresentando seletividade de forma).

O objetivo do presente trabalho é a comparação do desempenho de dois sistemas catalíticos à base de platina suportada em extrudados 1,5 mm de alumina com zeolita Beta ou SAPO-11 para hidroconversão e hidroisomerização de n-parafinas, oriundas da conversão de óleos vegetais. Os catalisadores foram testados em reator contínuo de fluxo bifásico, em temperaturas na faixa de 280 a 320 °C e pressão total entre 60 e 80 bar. Verifica-se que o catalisador suportado em SAPO-11 proporciona maior seletividade para produtos de isomerização em uma faixa de conversão de parafinas mais ampla que o catalisador contendo zeolita Beta. Por outro lado, este catalisador proporciona igualmente boa atividade de isomerização em paralelo com a formação de frações mais leves na faixa da nafta e querosene. A distribuição de produtos ramificados também é influenciada pelo tipo de zeolita, com maior formação de multi-ramificados sobre zeolita Beta. O desempenho em termos de rendimentos de produtos de craqueamento e isomerização serão analisados considerando-se os mecanismos de reação envolvendo a acidez dos suportes e as propriedades de seletividade de forma das zeolitas. As propriedades de escoamento a frio são correlacionadas com os rendimentos de isomerização e craqueamento dos produtos de cada catalisador.





CONTROLE DE DEFEITOS EM ESTRUTURAS DE CÉRIA DOPADA COM LANTÂNIA PARA O ACOPLAMENTO OXIDATIVO DO METANO (AOM)

Fabiane J. Trindade^{1*}, **Sergio Damasceno**¹, **Martin Schmal**², **Daniel Florio**¹, **Fabio C. Fonseca**³, **Andre S. Ferlauto**¹

¹ Laboratório de Materiais para Energia, LaMEn, Universidade Federal do ABC, Santo André - SP.

² Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP.

³ Centro de Células a Combustível e Hidrogênio, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo-SP.

*trindade.fabiane@ufabc.edu.br

A abundância de gás natural e devido aos avanços das tecnologias de exploração, tem aumentado o interesse na conversão direta de metano em moléculas de C₂ através de reações AOM. A reação de AOM é uma rota de síntese potencial para produzir etileno diretamente a partir do metano, ou gás natural, em uma única etapa. O *design* de catalisadores controlados tem um impacto significativo em seu desempenho, bem como a descoberta de novas propriedades catalíticas. Dentro desse contexto, o principal objetivo desse trabalho foi ajustar as propriedades de nanobastões e nanocubos de céria dopados com lantânia (LDC) para melhores taxas de conversão e seletividade nas reações de AOM para produtos C₂.

Nesse estudo, foram desenvolvidos catalisadores sintetizados por um método hidrotérmico à base de CeO₂ dopados com cátions La³⁺ em razões molares de 5-90 mol%, 110 °C para os nanobastões e 180 °C para nanocubos, posteriormente calcinados a 800 °C. A caracterização dos materiais obtidos foi realizada por MEV, DRX e espectroscopia Raman. O desempenho catalítico das amostras LDC para a reação AOM foi estudada a 750 °C em um reator tubular de quartzo com 100 mg de catalisador. A mistura de metano e oxigênio foi diluída em argônio, CH₄: O₂: Ar = 4: 1: 5 com taxa de fluxo total de 100 mL.min⁻¹. Os reagentes CH₄ e O₂ e os produtos H₂, CO, CO₂, C₂H₄ e C₂H₆, foram medidos por um cromatógrafo de gás em linha.

As morfologias dos nanobastões e nanocubos LDC foram confirmadas pelas imagens de MEV. Através da análise dos espectros Raman e dos difratogramas, foi possível confirmar que a estrutura cristalina fluorita da CeO₂ é essencialmente mantida mesmo para La_xCe_{1-x}O_y (LDC) x= 0,7 nanobastões e para os nanocubos x=0,4. Nos espectros Raman, a banda principal da CeO₂ fluorita que corresponde ao modo F_{2g} é deslocada de 465 para 437 cm⁻¹ com o aumento da adição de La³⁺. A banda em 574 cm⁻¹, atribuída a vacâncias de oxigênio, intensifica-se também com o aumento da quantidade de dopagem La³⁺, principalmente para os nanobastões.

Os testes catalíticos para a reação AOM mostraram que os nanobastões LDC apresentaram o melhor desempenho, 25% de conversão geral de metano e 48% de seletividade para a formação de produtos C₂. Mesmo após 7h da reação de AOM os catalisadores permaneceram estáveis, ativos e a estrutura cristalina fluorita manteve-se para todos os catalisadores. A alta concentração de espécies reativas de oxigênio nos nanobastões foram determinantes para melhorar as taxas de conversão e seletividade na reação de AOM para produtos C₂.





18-19 de Março de 2021

AVALIAÇÃO DE REAÇÕES SIMULTÂNEAS DE HDS E HDN EMPREGANDO LEITOS DE CATALISADORES EM SÉRIE

Gentil de Souza Guedes Junior ¹, Idia Gigante Nascimento ¹, Matheus Dorneles de Mello ², Mônica Antunes Pereira da Silva ¹

¹Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química. E-mail para contato: monica@eq.ufrj.br

² Catalysis Center for Energy Innovation, University of Delaware, DE – United States

A chave para alcançar os baixíssimos teores de enxofre ($< 10 \text{ mg kg}^{-1}$) exigidos pela legislação nos combustíveis de transporte é a remoção dos compostos sulfurados mais refratários, como os dibenzotiofenos, presentes no óleo diesel. Contudo, esse é um problema complexo devido à presença de vários compostos e, em especial, de compostos nitrogenados que competem pelos mesmos sítios catalíticos. Neste contexto, o objetivo do trabalho foi avaliar os efeitos das variáveis de processo temperatura, pressão e velocidade espacial nas reações simultâneas de hidrodessulfurização (HDS) de dibenzotiofeno (DBT) e de hidredesnitrogenação (HDN) de quinolina empregando leitos em série de NiMoP/Al₂O₃ e CoMoP/Al₂O₃ em reator contínuo. A nomenclatura adotada para o leito NiMoP/CoMoP indica que NiMoP é o primeiro catalisador em contato com a corrente de alimentação de reagente e CoMoP, o segundo. Ambas as configurações foram analisadas neste trabalho. Os testes catalíticos foram realizados em uma unidade da *PID Eng & Tech* empregando uma carga de 3500 mg kg^{-1} de S provenientes do DBT e 150 mg kg^{-1} de N provenientes da quinolina. Na HDS de DBT, o produto majoritário foi o bifenil enquanto o cicloexilbenzeno foi encontrado em rendimentos menores que 10%. Para a HDN, o produto principal foi o propilcicloexano. Em relação à configuração dos leitos em série, não foi possível observar efeitos significativos em termos de conversão e rendimentos em produtos. Os resultados revelaram que a pressão não apresentou efeito significativo na conversão de reagentes e distribuição de produtos em ambas as reações. A elevação da temperatura reacional elevou as conversões de DBT e HDN, bem como os rendimentos dos produtos da HDS e um menor tempo de contato entre os reagentes e os sítios ativos, provocado pelo aumento da velocidade espacial, resultou em menores conversões em ambas as reações estudadas. A investigação mostrou como as variáveis de processo e a configuração dos leitos influenciam a hidrodessulfurização profunda de DBT em presença de quinolina. O uso de leitos em série é uma estratégia interessante para a produção de diesel com baixíssimos teores de enxofre com menor custo operacional.





INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE PREPARO DE CATALISADORES DE Cu E Al NA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE NO PELO CO

Camila de Oliveira Pereira Teixeira¹, Luz Amparo Palacio², Fatima Maria Zanon Zotin^{2*}

¹ Universidade Estácio de Sá, Programa de Pesquisa e Produtividade, Rua General Olímpio, 90 - 23510-242 – Rio de Janeiro, RJ – Brasil.

² Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Rua São Francisco Xavier, 524, Pavilhão Haroldo Lisboa da Cunha, sala 319, Maracanã – 20550-900 – Rio de Janeiro, RJ – Brasil. *fzotin@uerj.br

O estudo de catalisadores de cobre e alumínio é muito comum na literatura e são considerados promissores na reação de redução de NO pelo CO [1–3]. Geralmente, as pesquisas se concentram na atividade e os produtos formados durante a rampa de aquecimento, entretanto, é importante considerar o desempenho dos catalisadores durante o resfriamento. Este estudo tem por objetivo comparar o desempenho de catalisadores de Cu e Al, preparados por diferentes métodos, e analisar a redutibilidade destes catalisadores na reação de redução de NO pelo CO. O catalisador CuAlHT-c é proveniente do método de coprecipitação obtendo-se um precursor do tipo hidrotalcita. Os outros catalisadores foram preparados pelo método de mistura física (CuAl-o), reação em estado sólido (CuAl-s) e precipitação individual dos óxidos seguida de mistura física (CuAl-p). Todos os catalisadores seguem os métodos de preparo utilizados por Teixeira *et al.* [4]. Para os resultados do teste catalítico após pré-tratamento com He, a menor temperatura de *lightoff* foi obtida com o catalisador CuAl-p, entretanto ocorreu a formação de N₂O mais elevada e a desativação durante o resfriamento. Nesse caso, o estado inicial do catalisador aparentemente já está alterado pelo pré-tratamento com He, já que se observa a presença de uma pequena parcela de Cu⁺ por DRX *in situ* [4]. Destaca-se o bom desempenho do catalisador CuAl-HT-c com melhora durante o resfriamento, o que não acontece para os demais catalisadores. Foi visto que no início do resfriamento à 500 °C há mais espécies Cu⁺, respectivamente 52% e 55 %, comparada a do início do teste à temperatura ambiente, respectivamente 37% e 36 %, verificados por XANES para o catalisador CuAl-HT-c. Segundo a literatura, a presença de dímeros de cobre altamente redutíveis pode justificar esse melhor desempenho, além da formação de N₂O nessa faixa de temperatura [5,6]. Foi realizado ainda um tratamento térmico a 900 °C por 12 h no catalisador CuAl-HT-c para simular o seu envelhecimento térmico. O catalisador CuAl-HT-c envelhecido não apresentou desativação, mas uma melhora significativa na reação de redução de NO pelo CO quando pré-tratado em atmosfera inerte. Como este catalisador apresentou maior tamanho de partícula de CuO em relação ao catalisador novo, esta melhora pode estar relacionada à sensibilidade à estrutura, desde que o tamanho e a morfologia das partículas metálicas podem influenciar na atividade [7]. Outra possibilidade é a presença de aluminato de cobre, que também pode apresentar uma boa atividade catalítica [8]. Assim, foi possível constatar que o método de coprecipitação com obtenção do precursor tipo hidrotalcita levou a um catalisador com melhor estabilidade térmica e desempenho na reação de redução de NO pelo CO.

[1] V. Muñoz, F.M.Z. Zotin, L.A. Palacio. *Catal. Today*. 2015, 250, 173–179.

[2] C.L. Oliveira Corrêa, Y.E. Licea, L. A. Palacio, F.M. Zotin. *Catal. Today*. 2017, 289, 133–142.

[3] D. Lopes, F. Zotin and L. A. Palacio, *Appl. Catal. B Environ.*, 2018, 237, 327–338.

[4] C. O. P. Teixeira, S. da S. Montani, L. A. Palacio and F. M. Z. Zotin, *Dalt. Trans.*, 2018, 47, 10989-11001.

[5] F. Márquez, a. E. Palomares, F. Rey, A. Corma. *J. Mater. Chem.* 2001, 11, 1675–1680.

[6] Y. Wu, Z. Zhao, Y. Liu, X. Yang. *J. Mol. Catal. A Chem.* 2000, 155, 89–100.

[7] L. Liu, Z. Yao, B. Liu, L. Dong. *J. Catal.* 2010, 275, 45–60.

[8] X. Yin, H. Han, M. Kubo, A. Miyamoto. *Theor. Chem. Acc.* 2003, 109, 190–194.





CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE

Kamilla Paes Perez¹, Debora Micheline Vaz de Miranda², Laura Pires da Mata Costa³, José Carlos Costa da Silva Pinto⁴ e Claudio José de Araújo Mota⁵

¹EQ/UFRJ, kapperez@hotmail.com

²PEQ/COPPE/UFRJ, dmiranda@peq.coppe.ufrj.br

³PEQ/COPPE/UFRJ, laura@peq.coppe.ufrj.br

⁴PEQ/COPPE/UFRJ, pinto@peq.coppe.ufrj.br

⁵IQ/UFRJ, cmota@iq.ufrj.com

Nos últimos 50 anos a produção de plástico aumentou mais de 20 vezes.¹ Contudo, os métodos para gerenciar o seu resíduo não acompanharam o mesmo ritmo, tendo como resultado uma problemática mundialmente sobre a destinação do plástico pós-consumo. No país, o plástico ocupa a terceira posição na composição do lixo domiciliar.² Nesse sentido, várias tecnologias vêm sendo estudadas e a pirólise tem se destacado como uma tecnologia promissora. Apesar disso, um grande desafio é obtenção de ceras como principal produto, que muitas vezes inviabiliza a aplicação da tecnologia.³ Desta forma, este trabalho teve por objetivo avaliar a influência de parâmetros operacionais, como a temperatura e uso de catalisador, para a conversão de PEAD virgem, afim de obter compostos na faixa da nafta. Inicialmente, foi realizado um levantamento na literatura sobre os catalisadores potenciais para maximizar a fração líquida na faixa da nafta. Em seguida foi selecionado um catalisador de craqueamento catalítico, contendo zeólita USY e alumina como principais ingredientes ativos, o qual foi caracterizado por área específica, FRX, DRX e TGA. A pirólise foi realizada em reator de leito fixo em três temperaturas diferentes na ausência e presença do catalisador. Em uma análise preliminar realizada por TGA foi possível observar a influência do catalisador reduzindo a temperatura de degradação do polímero. Os resultados da pirólise indicaram pouco efeito da temperatura na distribuição de produtos na ausência do catalisador, sendo grande parte da fração líquida condensada se apresentando na forma de cera. Já na presença do catalisador, a cera foi convertida em produtos líquidos, mas a maior fração dos produtos foi para a fase gasosa, evidenciando a alta atividade catalítica do material testado, capaz de sobrecriar os produtos intermediários de pirólise do PEAD. Estes dados mostram que o uso de catalisadores ácidos na pirólise de plásticos pode direcionar a produtos de maior valor agregado, com frações líquida, possivelmente na faixa da nafta, e gasosa rica em olefinas leves.

1 PLASTICS EUROPE. Plastics – the Facts 2018: An analysis of European plastics production, demand and waste data. 2018. Disponível em: <https://www.plasticseurope.org/en/resources/publications/619-plastics-facts-2018>. Acesso em: 20 dez. 2019.

2 COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM (CEMPRE). Lixo municipal: manual de gerenciamento integrado. São Paulo, 2018. Disponível em: http://cempre.org.br/upload/Lixo_Municipal_2018.pdf. Acesso em: 16 mar. 2020.

3 WANG, J.L.; WANG, L.L. Catalytic pyrolysis of municipal plastic waste to fuel with nickel-loaded silica-alumina catalysts. Energy Sources, part A 33, p. 1940-1948, 2011.





AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DE AZUL DE METILENO ATRAVÉS DE BIOCÁRVÕES OBTIDOS POR PIRÓLISE LENTA DE BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS

Gustavo Felix Bitencourt^{1,2*}, Laís Ferreira de Castro², Márcia Cristina da Cunha Veloso¹, Gilberto Alves Romeiro¹

¹ Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Outeiro de São João Batista, s/n, CEP: 24020-14, Niterói-RJ, Brasil.

² Instituto Nacional de Tecnologia, Av. Venezuela, n° 82, CEP: 20081-312, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

* E-mail: gustavofelixbitencourt@id.uff.br

As tecnologias de captura por adsorção têm sido cada vez mais exploradas em função das elevadas quantidades de contaminantes despejados indevidamente nos efluentes aquáticos. Os corantes orgânicos, como o azul de metileno (AM), são exemplos de substâncias químicas que devem ser eliminadas dos cursos d'água em prol do meio ambiente. Nesse contexto, a produção de biocárvoes a partir de biomassas lignocelulósicas através da pirólise lenta aparece como uma excelente alternativa econômica e sustentável para a captura desses contaminantes. Neste trabalho foram desenvolvidos materiais de alta capacidade adsortiva para remoção do corante AM. Os biocárvoes foram produzidos através da técnica de pirólise lenta ($T_{\text{máx}}$: 400 °C; taxa de aquecimento: 12° C min⁻¹; tempo de residência: 2 h; fluxo de N₂: 500 mL min⁻¹) de biomassas lignocelulósicas (semente do crambe, casca do licuri e torta de bociuíva). Em seguida, os biocárvoes passaram por um processo de extração Soxhlet sequencial com diferentes solventes (hexano, etanol e água). Após esse tratamento, parte dos biocárvoes foi ativada quimicamente com H₂SO₄ concentrado (biocárvão:ácido = 1:2) sob agitação a 185 °C durante 3 h. Os biocárvoes ativados foram neutralizados até pH 7 por meio de lavagem com água destilada e solução de NaOH 10% para serem, então, caracterizados. As análises empregadas para os materiais foram a espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS) e análise elementar (CHNS). Quanto aos ensaios de adsorção de AM, utilizou-se a proporção de 10 mg de cada biocárvão para adsorver 10 mL de cada solução aquosa do corante ($C = 0,5$ a 17,5 mg L⁻¹). O tempo de adsorção foi de 24 h e agitação constante em um *shaker* a temperatura ambiente (20 ± 2 °C). A quantificação da capacidade adsortiva foi realizada a partir da absorbância das alíquotas das soluções em um espectrofotômetro no $\lambda_{\text{máx}}$ de 665 nm.

Quanto aos resultados, o processo de extração sequencial com diferentes solventes aliado à FTIR mostrou ser um método eficiente na verificação da remoção de substâncias adsorvidas na superfície dos biocárvoes, embora o rendimento dos extrativos tenham sido pequenos (<1,00%). Os termogramas da TGA indicam que os biocárvoes brutos possuem uma estabilidade térmica menor que os biocárvoes ativados na faixa de 105 a 500 °C. As microscopias MEV-EDS exibem diferenças consideráveis nas superfícies dos biocárvoes, confirmando visualmente o processo de ativação química. A análise elementar realçou o impacto das transformações na matéria-prima (pirólise lenta e ativação química), mostrando como cada elemento se comportou de maneira similar apesar das diferentes biomassas utilizadas. Por fim, a partir dos ensaios de adsorção do AM, pode-se afirmar que a ativação química com H₂SO₄ foi muito eficiente na desobstrução e criação de poros nos materiais, tornando os carvoes excelentes adsorventes. O melhor carvão adsorvente bruto e carvão ativado foi o proveniente do licuri, o qual obteve uma capacidade de remoção de 2,85 mg g⁻¹ e 14,32 mg g⁻¹, respectivamente.





SÍNTESE DE CATALISADORES DO TIPO $M_3V_2O_8$ ($M=Cu^{2+}$, Zn^{2+} OU Ni^{2+}) PARA AS REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DO C_3H_8 E DO CO

¹Sabrina Gonçalves de Oliveira, ¹João Carlos Serpa Soares, ¹Fatima Maria Zanon Zotin,
^{1,*}Luz Amparo Palacio

¹ Instituto de Química da UERJ —Rua São Francisco Xavier, 524 – Maracanã – Rio de Janeiro – Brasil
*luzamparopalacio@gmail.com

As emissões de gases à atmosfera, decorrentes principalmente de motores automotivos, motivam pesquisas de contínua melhoria na tecnologia de conversores catalíticos eficientes em veículos. Esses conversores catalíticos existentes em automóveis têm como objetivo minimizar as emissões veiculares e alcançar padrões de qualidade do ar compatíveis com os exigidos para proteção e saúde da população. Eles convertem poluentes como CO e hidrocarbonetos não-convertidos oriundos da queima incompleta de combustíveis como a gasolina. O objetivo deste trabalho foi sintetizar catalisadores para reação de oxidação do CO e do propano em sistema de alimentação de reagentes em meio estequiométrico. Para isso, foram utilizados catalisadores do tipo $M_3V_2O_8$, onde M é o metal divalente, Cu^{2+} , Zn^{2+} ou Ni^{2+} , na proporção de 3:2 molar, provenientes, da calcinação de precursores lamelares. As sínteses foram realizadas pelo método de coprecipitação, através de soluções de nitratos dos metais e hidróxido de amônio. Posteriormente os precursores foram calcinados a 500 °C por 3 h, em mufla. As propriedades estruturais e físico-químicas das amostras foram realizadas por diferentes técnicas de caracterização, como difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS) e redução a temperatura programada (TPR- H_2). Após a calcinação dos precursores, os catalisadores NiVSC e ZnVSC apresentaram a fase $M_3V_2O_8$ ($M=Cu^{2+}$, Zn^{2+} ou Ni^{2+}). Já o catalisador CuVSC apresentou misturas de fases de óxidos de cobre e vanádio. Foi observado nos testes catalíticos, que o pré-tratamento afeta o desempenho dos catalisadores, tanto na oxidação do CO quanto do propano, com um melhor desempenho para os catalisadores reduzidos, *in situ*, com H_2 puro. Os catalisadores NiVSC e CuVSC se destacaram, com o primeiro atingindo uma conversão máxima de 60 % do propano a 443 °C e de 100 % de CO a 338 °C, enquanto o segundo, obteve menor temperatura de *light-off* para o CO (175 °C) mas a conversão do propano foi inferior a 20%. Já o catalisador ZnVSC apresentou um desempenho catalítico inferior. O baixo consumo de H_2 , observado durante a TPR, poderia explicar o pior desempenho deste catalisador. Este fato também sugere que sítios metálicos podem favorecer positivamente ambas reações. Apesar do melhor desempenho catalítico observado na oxidação do propano, o catalisador NiVSC apresentou o fenômeno de desativação do catalisador em temperaturas superiores a 460 °C. Devido a estes dois fatos, NiVSC foi selecionado para adição de pequenas quantidades de molibdênio (0,5 e 2 % m/m Mo) com o intuito de minimizar tal fenômeno. Em ambos os testes catalíticos, o molibdênio aparentemente diminuiu a desativação, mas ocorreu também uma queda na conversão do propano, que passou de 60 para 45 e 35% para os catalisadores 2% Mo/NiVSC e 0,5% Mo/NiVSC, respectivamente.





INFLUÊNCIA DO POTÁSSIO EM ÓXIDOS MISTOS À BASE DE COBRE NA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO NO PELO CO

Suelen Stutz¹, Luz Amparo², Fatima Zotin³

¹ sumstutzg@gmail.com ² luzamparopalacio@gmail.com ³ fmzzotin@gmail.com

Os conversores catalíticos colocados nos escapamentos dos automóveis têm sido uma das soluções para tentar mitigar os problemas ambientais causados pela poluição automotiva. Eles são amplamente usados para o controle de emissões como óxidos de nitrogênio (NO_x), monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos não-convertidos (HC). Para converter simultaneamente os três poluentes em materiais menos prejudiciais, utiliza-se o catalisador de três vias (*Three Way Catalyst*). Uma das reações importantes que acontecem dentro desses catalisadores é a redução do NO pelo CO, onde ambos os reagentes são poluentes indesejáveis. Os catalisadores mais comumente utilizados na redução de NO_x são à base de metais nobres e possuem duas limitações, o alto custo e a formação de óxido nítrico a baixas temperaturas, gás do efeito estufa altamente nocivo. Neste estudo, avaliaram-se catalisadores alternativos à base de cobre com diferentes estruturas como perovskita, espinélio e um que utiliza uma estrutura hidrotalcita como precursor. Além disso, avaliou-se a influência do potássio na atividade e seletividade desses catalisadores na reação de redução do NO pelo CO, a fim de se obter catalisadores mais seletivos a N₂ do que a N₂O. As quantidades impregnadas em cada suporte foram 0,06 e 0,6 K/Cu (mol/mol). Através da TPR-H₂ observou-se o comportamento redutor dos catalisadores e a influência positiva do potássio nesse quesito. Os melhores resultados foram obtidos com 0,06 K/Cu (mol/mol) no catalisador do tipo hidrotalcita e com 0,6 no espinélio e estes foram acompanhados por DRX e XANES *in situ*. Os resultados indicaram a presença de Cu⁰ e Cu⁺¹ nesses catalisadores, comprovando que espécies de cobre de menor estado de oxidação promovem efetivamente a reação de redução do NO pelo CO, como já reportado na literatura. Nos catalisadores do tipo perovskita o potássio não melhorou a redutibilidade e não influenciou positivamente a atividade, porém não houve formação de N₂O nos catalisadores com potássio, sugerindo que, neste caso, o potássio pode estar agindo como armazenador de NO_x. O metal alcalino, dependendo da estrutura, atuou melhorando a redutibilidade ou provavelmente estocando NO_x, formando, em todos os casos, catalisadores mais seletivos a N₂.





CATALISADORES La-Cu-Al PARA A REAÇÃO DE REDUÇÃO DO NO PELO CO

Thainá Nascimento da Conceição Gomes¹, Fatima Maria Zanon Zotin², Luz Amparo Palacio Santos³.

thai.gomess23@gmail.com¹, fmzzotin@gmail.com², luzamparopalacio@gmail.com³.

Tem crescido cada vez mais os estudos sobre novos tipos de catalisadores para reduzir as emissões de NO_x na atmosfera, poluentes associados a uma série de problemas ambientais. Além disso, emissões de N₂O são preocupantes por este se tratar de um gás do efeito estufa. Comumente, são usados catalisadores constituídos por metais nobres que possuem algumas desvantagens, destacando-se seu custo elevado e a formação significativa de N₂O, principalmente durante as emissões a frio. Com o objetivo de desenvolver catalisadores de baixo custo e elevada atividade, o presente trabalho procurou estudar catalisadores de cobre e alumínio avaliando a influência do lantânio na reação de redução do NO pelo CO tanto em uma possível melhora na atividade catalítica, como na estabilidade térmica, já que esses catalisadores são submetidos a altas temperaturas. Também pretende-se avaliar a influência do uso de diferentes métodos de preparo dos catalisadores, a saber, a coprecipitação em modo contínuo (CuAIHT e LaCuAIHT) visando à obtenção da fase hidrotalcita como precursor (que foi confirmada por DRX), além do método de impregnação a seco (La/CuAIHT) e o método de reação em estado sólido (CuAIRS e LaCuAIRS) para os outros catalisadores. Após calcinação dos precursores a 600 °C, somente a fase cristalina de CuO foi observada em todos os catalisadores; e os envelhecidos a 900 e 1000 °C apresentaram as fases cristalinas de CuO e CuAl₂O₄. Ao comparar o tamanho de cristalito de CuO dos catalisadores, foi possível notar a atuação do lantânio como estabilizador térmico, pois o catalisador LaCuAIRS900 apresentou tamanho de cristalito de CuO levemente menor, mesmo após envelhecimento térmico a 900 °C, evidenciando que o La conseguiu restringir o aumento dos cristalitos. Além disso, notou-se também que a presença de La nos demais catalisadores diminuiu o tamanho dos cristalitos de CuO. O catalisador La/CuAIHT1000 quando envelhecido a 1000 °C exibiu um tamanho de cristalito de CuO praticamente constante, quando comparado ao mesmo catalisador envelhecido a 900 °C. O catalisador CuAIHT900 exibiu a maior redutibilidade dentre os catalisadores novos e envelhecidos. A análise de espectroscopia de absorção de raios X indicou que, inicialmente, os catalisadores CuAIHT600 e CuAIHT900 possuem majoritariamente espécies de Cu²⁺, porém, após a redução com H₂ o CuAIHT600 apresentou apenas a espécie de Cu⁰, e o CuAIHT900 apresentou as espécies de Cu⁺ e Cu⁰, sendo Cu⁺ em maior quantidade. Os catalisadores envelhecidos a 900 °C apresentaram melhor atividade catalítica quando comparados aos novos, exceto o catalisador La/CuAIHT900. Esta melhora deve-se provavelmente à presença das espécies de aluminato de cobre. Quando envelhecidos a 1000 °C apenas o CuAIHT1000 apresentou melhor atividade frente ao catalisador novo, e os catalisadores sintetizados por reação em estado sólido sofreram desativação, provavelmente devido ao efeito das altas temperaturas do envelhecimento térmico. Os catalisadores sintetizados por reação em estado sólido à base de La, LaCuAIRS600 e LaCuAIRS900, apresentaram menor formação de N₂O por serem menos ativos a baixas temperaturas.





FORMAÇÃO DE ÓXIDO NITROSO NA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE NO UTILIZANDO CATALISADORES COMERCIAIS DE DIFERENTES FASES DO PROCONVE

Renata da C. Silva¹, Samara da S. Montani¹, Luz Amparo P. Santos¹, Fatima M. Z. Zotin^{1*}

¹ Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 20550-900 Rio de Janeiro, Brasil. e-mail: fzotin@uerj.br.

Os catalisadores automotivos foram criados visando minimizar a poluição atmosférica, tendo em vista que o automóvel é considerado um dos agentes com maior contribuição para a poluição do ar. Atualmente os catalisadores mais utilizados são os de metal nobre suportados, denominados TWC (catalisadores de três vias); que embora possuam alta atividade e seletividade, tendem a formar N₂O quando operados em temperaturas mais baixas (queima a frio). O N₂O absorve radiação infravermelha 270 vezes mais do que o CO₂, sendo um importante gás do efeito estufa. Diante do exposto, este trabalho visou compreender a formação de N₂O em catalisadores automotivos através da caracterização e avaliação catalítica de um conjunto amplo de catalisadores comerciais (A, B, C, D, E e CV), de diferentes fases do PROCONVE. Na caracterização dos catalisadores, foram empregadas as técnicas de fluorescência de raios X (FRX) e de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), para quantificação dos componentes presentes nos catalisadores. Em termos de composição química, o catalisador CV apresentou o maior teor de metais nobres em sua formulação, seguido pelo catalisador E, C, B, A e D. Quanto à presença de óxido de cério, muito utilizado devido às suas propriedades redox, diretamente relacionadas à capacidade de estocagem de oxigênio do catalisador, o catalisador B foi o que apresentou maiores teores, com cerca de 19,4% m/m, seguido pelos catalisadores E, C, A, CV e D. As reações de redução do NO pelo CO, foram realizadas utilizando-se uma mistura de 1%NO e 1%CO em He, e analisadas em uma rampa de temperatura, partindo-se da ambiente até 500°C. Todos os catalisadores apresentaram um bom desempenho, no entanto, confirmaram a baixa seletividade a N₂ à baixas temperaturas. Pela literatura, a formação de N₂O está ligada tanto à interação do NO com a fase ativa (metais nobres) como com o suporte de céria, ou seja, contribuem de forma diferenciada para o desempenho destes catalisadores, sugerindo assim, a ocorrência de diferentes mecanismos de formação do N₂O. Foi observado também que os catalisadores com os maiores percentuais de metais em sua composição apresentaram uma maior formação de N₂O, com a ocorrência de 2 picos cujos máximos encontram-se ao redor de 260°C e 380°C, respectivamente. Apesar deste resultado, não se pode afirmar que exista uma correlação linear entre a quantidade de metal e a formação de N₂O, visto que a atividade catalítica é influenciada por outros componentes do *washcoat*, como os óxidos mistos de Ce e Zr, os óxidos de lantânio, bário e níquel, entre outros. Embora a temperatura média de operação do catalisador automotivo gire entre 500 e 800 °C, a preocupação com as emissões a frio (nas quais as de N₂O se enquadram) é pertinente, e seria importante incluir as emissões de óxido nitroso nessa categoria.





AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DE Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} POR COMPÓSITO DE MONTMORILLONITA/L-CISTEÍNA

Monica Aparecida Ferreira de Souza Bindes Gomes Lopes ^{1*}, Gustavo Felix Bitencourt ^{1,2}, Lucas Henrique Rhozier Simões ^{1,2}, Laís Ferreira de Castro ¹

¹ Instituto Nacional de Tecnologia, Av. Venezuela, n° 82, CEP: 20081-312, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

² Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Outeiro de São João Batista, s/n, CEP: 24020-14, Niterói-RJ, Brasil.

* E-mail: mafsbindes@gmail.com

Diferentes tecnologias são utilizadas para remediação e mitigação dos impactos ambientais que comprometem a saúde humana e a qualidade de vida de futuras gerações. Objetivando avaliar o potencial para remediação de ambientes aquáticos contaminados por poluentes inorgânicos, foi avaliada, no presente estudo, a capacidade adsortiva da montmorillonita (Mt) e de um compósito montmorillonita/L-Cisteína, quando em contato com os cátions Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} .

A Mt é um argilomineral com alta capacidade de troca catiônica (CTC) e, assim como outros Materiais Lamelares (ML), é indicada para esta aplicação, além de abundante na natureza. A modificação orgânica deste ML (funcionalização) foi realizada com L-Cisteína (Cis): prévia secagem a 70 °C, agitação branda e constante por 24h a 22 °C com solução de Cis (1g de ML: 100 mL de Cis 0,1 mol L⁻¹), centrifugação a 3600 rpm por 15 min, secagem a 70°C durante 24h, pulverização, ajuste granulométrico de 100 mesh, secagem final a 70°C por 4h.

A capacidade adsortiva desses materiais (precursor e compósito) foi avaliada após experimento de adsorção de metais, realizado a 22 °C, por um período total de 48h a 150 rpm de agitação, segundo as proporções ML:íon de 1:50 e 1:100. Os testes de adsorção foram realizados com as soluções sintéticas: (a) de íons Cu^{2+} a 50 mg L⁻¹ e (b) com os íons Cd^{2+} , Cu^{2+} e Pb^{2+} a 50 mg L⁻¹. As sub-amostras de adsorvato contendo esses metais foram retiradas após 0,25 h, 1 h, 2 h, 3 h, 6 h, 24 h e 48 h de contato com o ML. Em seguida, foram filtradas em membrana hidrofílica de PVDF (porosidade de 0,45 µm) e armazenadas refrigeradas a 4 °C até análise.

A avaliação semi-quantitativa e de imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS) e a análise elementar (CHNS) dos materiais sólidos (precursor e compósito), antes e após experimentos de adsorção, confirmaram a incorporação do agente funcionalizante (L-Cisteína) ao ML precursor dos compósitos. Indicaram, também, adsorção de metal na estrutura após ensaio de adsorção.

O teor de metais em todas as sub-amostras líquidas e temporais do adsorvato foi quantificado por ICP-OES, indicando rápida adsorção dos mesmos logo na primeira sub-amostra de 0,25 h, mantendo-se praticamente constante durante as 48 h de experimento. As amostras contendo apenas o íon cobre apresentaram capacidade adsortiva média decursor) e 0,140 mmol g⁻¹ e de 0,120 mmol g⁻¹ .- para o e para o compósito, respectivamente, indicando, para estas condições, não haver vantagens significativas na funcionalização. A capacidade adsortiva do compósito para o cobre inserido no *pool* de elementos foi de 0,126 mmol g⁻¹ e foi comparada à solução contendo apenas este elemento (0,121 mmol g⁻¹). Para as amostras contendo o pool dos três íons, os resultados sugerem maior capacidade adsortiva de Cobre, na seguinte ordem: $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$ (0,126; 0,069 e 0,042 mmol g⁻¹).





ASPECTOS MORFOLÓGICOS E SUPERFICIAIS DE CATALISADORES CuAl PARA APLICAÇÃO NA REDUÇÃO DE NO_x

Daniel Lopes¹, Yordy Licea², Fatima Zotin¹, Luz Palacio^{1*}

¹Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Rua São Francisco Xavier, 524, CEP: 20550-900 Rio de Janeiro – RJ, Brasil.

²Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, R. Dr. Xavier Sigaud, 150, CEP: 22290-180 Rio de Janeiro – RJ, Brasil.

*luzamparopalacio@gmail.com

A poluição atmosférica não só causa sérios efeitos ao meio ambiente, como traz riscos irreparáveis à saúde. Em particular, têm-se dado atenção às emissões automotivas, na qual a redução de NO_x se mostra de suma importância. Catalisadores de cobre têm um ótimo desempenho na redução de NO_x e são uma boa alternativa aos catalisadores comerciais baseados em metais nobres. O estudo das propriedades morfológicas de um catalisador é fundamental no entendimento das propriedades redutoras e catalíticas, uma vez que influenciam na disponibilidade e acesso aos sítios ativos. Neste trabalho, dois precursores foram preparados por coprecipitação, sendo um bimetálico (Cu,Al) e outro monometálico (Cu). Os catalisadores foram obtidos pela calcinação dos precursores a 600 °C por 4 h com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em condições estáticas (pressão atmosférica). Aos catalisadores atribuiu-se os nomes de CuAlc600 e Cuc600. Posteriormente, os catalisadores foram envelhecidos termicamente a 900 °C por 12 h nas mesmas condições (CuAlenv900 e Cuenv900). Com o objetivo de estudar as propriedades superficiais e morfológicas, os catalisadores foram caracterizados por XPS e MEV. O XPS mostrou que os catalisadores Cuc600 e Cuenv900 apresentaram picos em 933.4 eV na região Cu_{2p3/2} indicando a presença do óxido CuO. Entretanto, os catalisadores CuAlc600 e CuAlenv900 apresentaram esses picos levemente deslocados para a esquerda (933.9 eV), indicando a presença de CuAl₂O₄ na superfície. Por fluorescência de raios X, foi visto que os catalisadores CuAlc600 e CuAlenv900 possuem razão Al/(Cu + Al) de 0,5. No entanto o XPS indicou que essa razão é de 0,9 para ambos catalisadores, indicando um excesso de Al na superfície destes catalisadores. Com relação a região O1s, todos os catalisadores apresentaram pico em 531 eV, o qual corresponde a hidroxilas ligadas aos metais. Moléculas de água também aparecem na superfície com um pico em 532.5 eV. O catalisador Cuenv900 apresentou a maior relação H₂O/(Cu + Al) na superfície. Os catalisadores CuAlc600 e CuAlenv900 possuem menos oxigênio na superfície do que no bulk, sendo o contrário nos catalisadores sem alumínio. O MEV mostrou que o catalisador Cuc600, o qual não continha alumínio em sua composição, apresentou partículas bem definidas de aglomerados com forma arredondada (500 nm). O catalisador Cuenv900, apresentou clusters de partículas angulares (placas hexagonais e multi-face), provavelmente devido à sinterização de cristalitos de CuO durante o envelhecimento térmico. O catalisador CuAlc600 apresentou partículas esféricas com boa homogeneidade. Por outro lado, a superfície do catalisador CuAlenv900 foi mais heterogênea, com partículas isoladas similares às encontradas no MEV do catalisador Cuc600, as quais podem ser atribuídas a partículas CuO.

Palavras-chave: XPS, MEV, cobre, alumínio.





18-19 de Março de 2021

HIDROFORMILAÇÃO CATALISADA POR COBALTO SOB CONDIÇÕES BRANDAS NA PRESENÇA DE ÓXIDOS DE FOSFINA

Fábio G. Delolo,^{1,2} Ji Yang,² Helfried Neumann,² Eduardo N. Dos Santos,¹ Elena V. Gusevskaya,^{*1} Matthias Beller^{*1}

¹ Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brazil. E-mail: elena@ufmg.br (E.V.G.).

² Leibniz-Institut für Katalyse e.V., Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock, Germany. E-mail: matthias.beller@catalysis.de (M.B.).

A hidroformilação de olefinas é o processo mais importante na indústria química para produção de aldeídos alifáticos (fabricação anual global em torno de 10 milhões de toneladas). Esses aldeídos podem ser empregados diretamente ou transformados para serem aplicados como detergentes, plastificantes, lubrificantes, fragrâncias e intermediários de produtos farmacêuticos. Atualmente, a maioria dos processos industriais utilizam o sistema ródio/fosfina ou fosfito para a formação de catalisadores altamente ativos e seletivos. Esses sistemas operam em condições relativamente brandas quando comparado aos sistemas baseados em cobalto. Apesar de sua vantagem de custo (o preço do Co é de cerca de 0,01% do Rh) e embora seja usados em processos industriais para olefinas de cadeia média e longa, catalisadores de cobalto têm sido pouco investigados nas últimas décadas. Neste trabalho, buscamos operar hidroformilações baseadas em catalisadores de cobalto em condições brandas (temperatura e pressão). Para isso, foram avaliados óxidos de fosfinas estáveis e de baixo custo para promover a formação de catalisadores de cobalto. Além disso, foram avaliados solventes verdes com o intuito de melhorar o desempenho ambiental do processo.

Em um experimento catalítico típico, as reações foram realizadas em frasco de vidro de 10 mL contendo uma barra de agitação onde foram sequencialmente adicionados $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (1 mol%), óxido fosfina (15 promotores foram avaliados) (0-32 mol%) e solvente (4 mL) dentro de uma *glove box*. Os frascos foram fechados por PTFE/septo de borracha vermelha com tampa fenólica e a seguir retirados da caixa de luvas. Em seguida, sob atmosfera inerte, foram adicionados os substratos (2 mmol) e os frascos perfurados com agulha de seringa e colocados em uma placa de metal dentro de um reator série Parr 4560 (300 mL). O reator foi fechado e purgado três vezes com gás de síntese. Então, o reator foi pressurizado com 40 bar (CO/H_2 - 1: 3) e aquecido utilizando um bloco de alumínio a 40-120 ° C por 24 h. No final da reação, o reator foi colocado em um banho de gelo. Finalmente, a pressão foi liberada, o reator foi purgado com N_2 e aberto. Isooctano (100 μL , padrão interno) foi adicionado em cada frasco e os produtos foram analisados por cromatografia a gás.

Na presença de óxidos de fosfina, especificamente óxido de trifenilfosfina (**P14**), a hidroformilação catalisada por cobalto de olefinas terminais pode ocorrer em baixa temperatura (40-60 °C) e baixa pressão (40 bar) em comparação aos processos tradicionais. Empregando temperaturas ligeiramente mais altas, olefinas cíclicas, internas ou estericamente impedidas puderam ser hidroformiladas com bons rendimentos. No total foram avaliados 14 olefinas incluídos substratos contendo grupos funcionais. Foi mostrado que a adição de **P14** melhora drasticamente a pré-ativação do pré-catalisador de cobalto clássico, economizando tempo e energia. Além disso, mostramos que o anisol, um solvente com alto grau de sustentabilidade, pode ser usado com vantagem em tais processos.





CONVERSÃO DE TRIOSSES EM ÁCIDO LÁTICO SOBRE Nb₂O₅

Kryslaine Machado de Almeida dos Santos¹, Elise Mota Albuquerque¹, Tiago Lima Coelho¹, Marco André Fraga¹

¹ Instituto Nacional de Tecnologia - INT, Laboratório de Catálise, Av. Venezuela, 82/518, 20081-312 Rio de Janeiro, RJ, Brasil. Autor correspondente: marco.fraga@int.gov.br

A produção de ácido láctico a partir de trioses vêm crescendo continuamente. Isso é decorrente do fato do ácido láctico ser bastante utilizado em diversas áreas, principalmente na indústria de alimentos, de embalagens e na área médica. Sua obtenção a partir de trioses, como gliceraldeído e di-hidroxiacetona, requer uma reação em cascata através da desidratação das trioses em piruvaldeído, seguido de um rearranjo intramolecular (reação de Cannizzaro) ao ácido láctico. Cada etapa dessa reação ocorre em tipos de sítios ácidos diferentes, nomeadamente sítios ácidos de Brønsted e de Lewis. No caso desse último, é necessário que sejam tolerantes à água devido a sua presença no meio reacional, além da inevitável interação com os sítios ácidos de Lewis formando adutos. Este trabalho tem como objetivo ajustar, através da síntese, a acidez dos catalisadores a base de Nb₂O₅ e avaliar seu desempenho na reação de di-hidroxiacetona a ácido láctico. A partir de uma Nb₂O₅ comercial foi preparada a Nb₂O₅-500, calcinando-a a 500 °C, e parte dessa amostra foi submetida a tratamento hidrotérmico, gerando a Nb₂O₅-500-TH. Também foram preparadas amostras por tratamento hidrotérmico a 175°C por 24 h e 72 h (Nb₂O₅-TH-24, Nb₂O₅-TH-72). Foi utilizado, como precursor, o oxalato amoniacal de nióbio com tratamento hidrotérmico, obtendo-se as amostras Nb₂O₅-NC, Nb₂O₅-ANO e Nb₂O₅-ANO-500. Todos esses catalisadores foram caracterizados por DRX, BET, Raman, FE-SEM e FTIR-Py. Os testes catalíticos foram conduzidos em reator de fluxo contínuo em fase líquida. Todos os catalisadores apresentaram uma estrutura cristalina com exceção da Nb₂O₅ comercial (ácido nióbio). Os espectros Raman foram obtidos de forma complementar as estruturas dos catalisadores obtidas por DRX. A área superficial variou de 25 a 219 m²/g. Foi possível observar diferentes morfologias obtidas pelas diferentes sínteses. Com base nos resultados de FTIR-Py, foram observadas bandas de absorção atribuídas à piridina coordenada aos sítios ácidos de Lewis em 1446 e 1608 cm⁻¹, e uma vibração em 1487 cm⁻¹ relacionada aos sítios ácidos de Lewis e Brønsted. Através dos testes de desempenho dos catalisadores na conversão de di-hidroxiacetona a ácido láctico, foi observado que os mais ativos (Nb₂O₅, Nb₂O₅-500, Nb₂O₅-TH-24, Nb₂O₅-NC e Nb₂O₅-ANO) alcançaram uma conversão entre 80 e 99%. Já os Nb₂O₅-500-TH, Nb₂O₅-TH-72 e Nb₂O₅-ANO-500 apresentaram uma conversão intermediária entre 50 e 60%. O ácido láctico foi o principal produto obtido para todos os catalisadores, com até 90% de rendimento ao se empregar Nb₂O₅-ANO. Com base nesses resultados, foi possível estabelecer uma correlação entre a concentração dos sítios ácidos de Lewis tolerantes à água e a seletividade a ácido láctico nessas reações.





ESTADO DA ARTE SOBRE A OLIGOMERIZAÇÃO DO GLICEROL

Italo Oliveira Monteiro^{1,2}, Cristiane Assumpção Henriques¹, Alexandre Barros Gaspar²

¹ Universidade do Estado do Rio de Janeiro/ Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Rio de Janeiro, Brazil

² Instituto Nacional de Tecnologia/ Laboratório de Catálise, Rio de Janeiro, Brazil

* italo.monteiro@ppgeq.uerj.br

Estudos científicos sobre a oligomerização do glicerol estão inseridos na proposta de valorização do glicerol, cujo objetivo geral é agregar valor comercial ao excedente de glicerol gerado na indústria do biodiesel. Os produtos dessa reação são poligliceróis formados a partir de etapas consecutivas de condensação. O processo se inicia com a reação entre duas moléculas glicerol, onde são formados diglicerol e H₂O. O diglicerol, por sua vez, pode reagir com outra molécula de glicerol, ou de diglicerol, formando tri- ou tetraglicerol, respectivamente. Todo poliglicerol está sujeito a novas etapas de condensação, e o fluxo natural da reação leva a formação de uma mistura contendo majoritariamente poligliceróis de alto peso molecular, cuja aplicação industrial é desconhecida. Por esse motivo, trabalhos sobre a oligomerização do glicerol costumam direcionar seus esforços para limitar a reação à formação do diglicerol, produto utilizado em diversas indústrias, como as de alimentos, fármacos e cosméticos.

Um dos interesses com a síntese do diglicerol a partir da oligomerização do glicerol é criar uma alternativa à atual rota industrial baseada na reação entre glicerol e epícloridrina. O diglicerol comercial apresenta pureza superior a 90% e é composto majoritariamente pelo isômero α,α -diglicerol. No meio científico, a proposta para restringir a oligomerização do glicerol ao diglicerol é a aplicação da seletividade de forma. A teoria se baseia na utilização de catalisadores sólidos com estruturas micro- e/ou mesoporosas capazes de limitar estericamente o acesso de moléculas volumosas aos sítios ativos presentes no interior dos poros do catalisador, e, assim, impedir a formação de poligliceróis com alto grau de condensação. Os catalisadores sólidos já estudados na síntese de poligliceróis são majoritariamente de caráter básico, e estão divididos em duas categorias: aluminossilicatos modificados (micro e mesoporosos) e óxidos mistos (mesoporosos). As temperaturas de reação variam entre 220 e 260 °C e a duração dos ensaios entre 8 e 24 h.

Em reações com catalisadores homogêneos, onde não há seletividade de forma, a literatura apresenta seletividades a diglicerol inferiores a 20% para estágios de alta conversão de glicerol (>90%). Seletividades maiores são observadas utilizando catalisadores sólidos, como no estudo com óxidos mistos MgAl, onde é apresentada seletividade superior a 80% em conversão de glicerol igual a 50%. Resultado semelhante foi obtido com catalisador baseado no silicato MCM-41, sendo a seletividade igual a 82% em conversão igual a 39%. No entanto, em ensaio onde a conversão se aproxima a 90%, a seletividade medida para esse mesmo catalisador cai para 26%. A análise desses resultados demonstra haver uma tendência natural de decaimento da seletividade a diglicerol com o aumento da conversão, o que faz com que catalisadores menos ativos pareçam mais seletivos. Outro fator que pode interferir na análise do parâmetro de seletividade dos catalisadores é a ocorrência de reações paralelas (ex. glicerol_(l) → acroleína_(g)), que dependendo de como os produtos são quantificados, podem gerar uma falsa percepção de aumento na seletividade. Ainda que a seletividade de forma seja abordada por alguns autores na discussão de seus resultados, o fenômeno não é simples de ser comprovado.





FORMAÇÃO DE IMINAS EM REATORES DE FLUXO CONTÍNUO A PARTIR DE ÓXIDOS COMERCIAIS

Henrique S. Oliveira¹, Marcelo S. Batista²

¹ Laboratório de Ensaio de Combustíveis, Departamento de Química – UFMG, Av. Antônio Carlos, 6627. Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Departamento de Engenharia Química – DEQUI - CAP – Campus Alto Paraopeba – UFSJ, Rodovia MG- 443, km 07. Ouro Branco, MG, Brasil.

As iminas são sintetizadas pela reação de condensação de aldeídos ou cetonas com aminas na presença de um catalisador ácido. Recentemente, têm sido relatados métodos alternativos, como a oxidação ou desidrogenação de aminas secundárias, a dimerização de aminas primárias, o acoplamento direto de álcool e amina, e a hidro-aminação de alcinos com aminas (Furukawa, Suga e Komatsu, 2014). O acoplamento direto de álcool e amina é uma das abordagens mais promissoras, pois os álcoois estão prontamente disponíveis e são baratos, e apenas hidrogênio e/ou água são produzidos como subproduto. Vários catalisadores homogêneos e heterogêneos foram relatados e na maior parte das publicações as reações são feitas em sistema de batelada. Nesse trabalho foram estudadas reações de formação de iminas em reator de fluxo contínuo utilizando catalisadores heterogêneo de baixo custo, que não requer aditivo e funcione como ar e em baixa temperatura. O objetivo desse trabalho consiste em avaliar a formação de imina a partir da reação entre álcool e amina através de reação em fluxo contínuo a partir de catalisadores óxidos comerciais contendo os elementos: Ce, V, Cr, Ni, Mn e Ti. Para isso foi utilizado um reator de aço inox de leito fixo com dimensões 350 mm e 8 mm diâmetro, com aproximadamente 100 mg de catalisador. Uma solução com os reagentes (álcool benzílico e fenilamina) foi preparada na razão volumétrica de 1:1. A alimentação dos reagentes foi feita utilizando-se uma bomba de seringa de 20 mL com vazão de 1 mL.h⁻¹ e uma corrente de ar sintético (40 mL.min⁻¹) para carrear a solução dos reagentes para o reator. A temperatura de reação foi de 200°C com amostragem a cada 30 min. Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa acoplado à detector (FID). A prospecção de catalisadores utilizando óxidos comerciais, que são conhecidos em reações de oxidação, por exemplo, mostraram eficientes até 1h de reação. Foram testados KMnO₄ e K₂Cr₂O₇ que são usados em testes laboratoriais de rotina para oxidação de álcoois em aldeídos. Também foram testados os sais CuSO₄.5H₂O, NH₄VO₃, NiSO₄, Ni₂O₃ e CeO₂. Para o último verificou-se boa estabilidade (em 6h de reação), conversão (40%) e seletividade (>90%) para imina avaliando-se a conversão do álcool benzílico. A etapa de oxidação do álcool é fundamental na primeira etapa da reação formando-se o benzaldeído, que por sua vez reage rapidamente com a amina presente. Dessa forma pudemos realizar um estudo exploratório de óxidos e sais comerciais com grande potencial de aplicação na reação.

Referência: Furukawa, A. Suga, T. Komatsu. Highly efficient aerobic oxidation of various amines using Pd₃Pb intermetallic compounds as catalysts. Chem.Commun. 50, 3277-3280, 2014.





4º ENCONTRO
DE CATÁLISE
REGIONAL 2



SBCAT
SOCIEDADE BRASILEIRA DE CATÁLISE

