

TEMA MESTRADO 1 – PPGEQ/UFSCar - 2024

ÁREA DE PESQUISA: Reatores Químicos Heterogêneos e Catálise

PROFESSOR: Ernesto Antonio Urquieta-González

TÍTULO: Catálise Ácida sobre Zeólitas: Transformação de Biomoléculas Plataforma em Produtos Químicos de Alta Demanda

RESUMO:

A pesquisa proposta se insere dentro dos fortes desafios tecnológicos impostos pela sociedade aos profissionais que atuam na área de catálise, os que se concentram na busca por matérias primas renováveis e processos químicos sustentáveis, os que devem conduzir à substituição de processos catalíticos homogêneos, fortemente contaminantes, por processos catalíticos heterogêneos. Assim, na pesquisa, em nível de mestrado, processos com catálise heterogênea serão aplicados à transformação de *biomoléculas plataforma* derivadas de lignocelulose, tendo como objetivo a obtenção de intermediários ou produtos químicos de alta demanda. Para esse fim, serão sintetizados catalisadores à base de zeólitas (peneiras moleculares), com propriedades físico-químicas, acidez e porosidade controladas, os que serão caracterizados por medidas de adsorção/dessorção de nitrogênio, análises químicas, termodesorção de amônia à temperatura programada (NH₃-TPD), difração de raios X (DRX) espectroscopia na região infravermelho (FTIR), e na região do ultra violeta visível (UV-Vis) e, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET). A pesquisa será realizada nos Laboratórios de Catálise do Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE/UFSCar): <https://www.archdaily.com/777506/laboratories-ufscar-vigliecca-and-associados>; www.cpqmae.ufscar.br), a qual faz parte da temática do Centre of Excellence for Research in Sustainable Chemistry (www.cersuschem.ufscar.br).

Observação

Este tema está incluído na área de abrangência do PRH 39 ANP/FINEP – Biocombustíveis e Energias Alternativas - e poderá ser beneficiado com bolsa de estudos deste Programa. Mais informações sobre o PRH 39 podem ser obtidas no link: <https://www.deq.ufscar.br/pt-br/prh-anp/prh-anp-1>.

PALAVRAS-CHAVE: catálise heterogênea, zeólitas, produtos químicos bioderivados, lignocelulose.

TEMA MESTRADO 2 – 2024

ÁREA DE PESQUISA: Reatores Químicos Heterogêneos e Catálise

PROFESSOR: Ernesto A. Urquieta-González (PPG-EQ), com a participação de docente convidado pertencente ao PPGEQ.

TÍTULO: *Desenvolvimento de Catalisadores para a Conversão Direta de Metano em Metanol*

RESUMO:

No cenário energético atual, o desenvolvimento de catalisadores ativos e seletivos para a Conversão Direta de Metano em Metanol é estratégico no contexto da Indústria de Petróleo e Gás e, em particular, na valorização do metano. A importância surge do fato do metano ser o principal constituinte do gás natural e do biogás, os quais possuem uma produção crescente no Brasil, respectivamente, pela descoberta de novas jazidas de petróleo e gás nos campos de extração offshore na camada do pré-sal e pelo desenvolvimento de tecnologias para o aproveitamento de resíduos orgânicos. Na pesquisa, em nível de mestrado, serão preparados catalisadores à base de zeólitas contendo cátions de cobre oxidados (oxocátions), que serão caracterizados por medidas de adsorção/dessorção de nitrogênio, análises químicas, termodesorção de amônia à temperatura programada (NH₃-TPD), redução com hidrogênio à temperatura programada (H₂-TPR), difração de raios X (DRX) espectroscopia na região infravermelho (FTIR), e na região do ultra violeta visível (UV-Vis) e, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET). Os resultados experimentais serão validados pela Teoria do Funcional da Densidade (do inglês, *Density Functional Theory*, DFT). A pesquisa será realizada nos Laboratórios de Catálise do Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE/UFSCar: <https://www.archdaily.com/777506/laboratories-ufscar-vigliecca-and-associados>; www.cpqmar.ufscar.br), que recebe suporte financeiro de Projeto Temático financiado pela FAPESP.

Observação

Este tema está incluído na área de abrangência do PRH 39 ANP/FINEP – Biocombustíveis e Energias Alternativas - e poderá ser beneficiado com bolsa de estudos deste Programa. Mais informações sobre o PRH 39 podem ser obtidas no link: <https://www.deq.ufscar.br/pt-br/prh-anp/prh-anp-1>.

PALAVRAS-CHAVE: conversão de metano a metanol, catálise heterogênea, zeólitas, oxocátions, DFT

ÁREA DE PESQUISA: Reatores Químicos Heterogêneos e Catálise

DOCENTE ORIENTADOR: Janaina Fernandes Gomes

TÍTULO: Influência da fonte de hidrogênio na reação de hidrogenação de CO₂ a compostos C₂₊ em catalisadores de metais não nobres

RESUMO

A geração de CO₂ tem se intensificado nas últimas décadas, gerando o seu acúmulo na atmosfera terrestre. Com isso, inúmeras alterações ambientais negativas, como o agravamento do efeito estufa, vêm ocorrendo por todo o planeta. Medidas mitigadoras vêm sendo adotadas em diversos países do mundo, como, por exemplo, a captura e armazenamento do CO₂. Além disso, a utilização desse gás como insumo carbonáceo para a produção de compostos químicos de alto valor agregado, como o etanol, se mostra uma alternativa promissora. Nesse sentido, a hidrogenação catalítica do CO₂ é uma tecnologia de reciclagem de carbono que vem sendo bastante explorada nos últimos anos. Nessa reação, em geral, emprega-se H₂ como fonte de hidrogênio e a aplicação de catalisadores à base de cobre só promove de forma eficiente a formação de compostos com um átomo de carbono (C₁), como CO, metano e metanol. Essas reações ocorrem em temperaturas de 200 – 300 °C e sob pressões de 2 – 7 MPa. No nosso grupo de pesquisa, ensaios catalíticos de hidrogenação de CO₂ em cobre, conduzidos em fase gasosa com uma fonte alternativa de hidrogênio, levaram à formação de etanol à pressão atmosférica. Entretanto, a influência da fonte de hidrogênio na reação de hidrogenação de CO₂ a compostos com dois ou mais átomos de carbono (C₂₊), como o etanol, ainda foi pouco explorada. No presente trabalho, catalisadores à base de metais não-nobres serão sintetizados, caracterizados e aplicados à hidrogenação de CO₂, visando esclarecer a influência da fonte de hidrogênio na seletividade da reação à formação de compostos C₂₊.

OBSERVAÇÃO: Este tema está incluído na área de abrangência do PRH 39 ANP/FINEP – Biocombustíveis e Energias Alternativas - e poderá ser beneficiado com bolsa de estudos deste Programa. Mais informações sobre o PRH 39 podem ser obtidas no link: <https://www.deq.ufscar.br/pt-br/prh-anp/prh-anp-1>

Palavras-chaves: hidrogenação de CO₂; produção de etanol; cobre

ÁREA DE PESQUISA: Reatores Químicos Heterogêneos e Catálise

DOCENTE ORIENTADOR: Janaina Fernandes Gomes

TÍTULO: Conversão catalítica de biogás em ácido acético

RESUMO

O biogás produzido a partir da decomposição anaeróbia é uma fonte significativa de dióxido de carbono (CO_2) e metano (CH_4), que são gases de efeito estufa. É sabido que o acúmulo gradual de CO_2 na atmosfera, principalmente devido à queima de combustíveis fósseis, tem ocasionado a elevação da temperatura do planeta. Assim, é urgente a necessidade de diminuir as concentrações atmosféricas de CO_2 . Mais recentemente, o CH_4 também tem chamado muito a atenção de pesquisadores, devido à descoberta de reservas abundantes de gás de xisto. Em função de suas composições químicas, tanto o CO_2 quanto o CH_4 podem servir como matéria-prima para a geração de combustíveis e outros produtos químicos úteis, o que pode contribuir para a redução de suas emissões. Várias rotas de conversão de CO_2 e CH_4 em produtos químicos de interesse comercial têm sido avaliadas. Uma delas é a transformação catalítica direta de CH_4 e CO_2 em ácido acético, que é um produto essencial para a indústria alimentícia e um intermediário importante para muitos produtos químicos comerciais. Apesar dos avanços significativos nesta área, decorrentes de trabalhos experimentais e teóricos, a conversão simultânea de CH_4 e CO_2 , a seletividade da reação a ácido acético e a estabilidade do catalisador em condições reacionais ainda são desafios importantes a serem superados. O objetivo deste projeto é desenvolver e investigar catalisadores à base de metais não-nobres para a conversão direta de CH_4 e CO_2 a ácido acético. Nestes estudos, serão explorados aspectos como a composição química dos catalisadores e as condições reacionais.

OBSERVAÇÃO: Este tema está incluído na área de abrangência do PRH 39 ANP/FINEP – Biocombustíveis e Energias Alternativas - e poderá ser beneficiado com bolsa de estudos deste Programa. Mais informações sobre o PRH 39 podem ser obtidas no link: <https://www.deq.ufscar.br/pt-br/prh-anp/prh-anp-1>

Palavras-chaves: catálise; dióxido de carbono; metano; ácido acético

ÁREA DE PESQUISA: Reatores Químicos Heterogêneos e Catálise

DOCENTE ORIENTADOR: João Batista Oliveira dos Santos

TÍTULO: Desenvolvimento de catalisadores para a produção de hidrogênio

RESUMO

O hidrogênio é uma matéria prima muito importante na indústria química, por exemplo, na produção de amônia ou em processos petroquímicos. Nos últimos anos, vem crescendo o interesse para o seu uso como vetor energético, visando minimizar os impactos ambientais provocados pela queima de combustíveis fósseis. O uso de hidrogênio em células a combustível com a finalidade de geração de energia elétrica com alta eficiência tem um futuro bastante promissor. Mas o hidrogênio só poderá ser considerado uma forma "limpa" de energia, se for obtido a partir de fontes renováveis. Dentre essas fontes podemos citar como as mais abundantes no Brasil o etanol, o biogás (gás rico em metano proveniente da decomposição de matéria orgânica) e o bio-óleo, e gases provenientes de processos de pirólise da biomassa. Dessa maneira, o estudo de processos que viabilizem a produção de hidrogênio a partir de matéria prima renovável é de grande interesse tecnológico. O interesse na produção de hidrogênio verde, que é produzido via eletrólise da água, é cada vez maior devido às inúmeras vantagens ambientais desse processo. Entretanto, o custo do processo de eletrólise da água ainda é muito superior aos demais processos de produção de hidrogênio. Nos últimos anos o nosso grupo vem estudando a reforma a vapor do etanol para produção de hidrogênio, sendo que diferentes catalisadores foram testados e as variáveis do processo foram avaliadas. Entretanto, o catalisador se desativa pela formação de coque e, em baixa temperatura, ocorre a formação de metano, que é um produto indesejado. Portanto, o objetivo deste projeto é desenvolver catalisadores com elevada atividade, que seja resistente a desativação por coque e que não produza metano em baixa temperatura. As etapas do projeto consistem em: preparar e caracterizar catalisadores, testar os materiais em um reator de leito fixo e verificar o efeito das variáveis de processo na produção de hidrogênio.

Palavras-chaves: Etanol; hidrogênio; reforma a vapor; catalisador; desativação

ÁREA DE PESQUISA: Reatores Químicos Heterogêneos e Catálise

DOCENTE ORIENTADOR: João Batista Oliveira dos Santos

TÍTULO: Etanol e biometano para produção de hidrogênio e nanotubos de carbono

RESUMO

A decomposição catalítica do biometano ou etanol é um processo promissor para a produção de hidrogênio e nanotubos de carbono. Nesse processo, o hidrogênio é produzido de forma sustentável visto que as matérias-primas são provenientes de fontes renováveis. Em conjunto com o hidrogênio, single-walled carbon nanotubes (SWNTs) e multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) podem ser produzidos dependendo das condições reacionais e do catalisador empregado [1]. Esses nanotubos tem atraído a atenção da indústria devido as suas excelentes propriedades elétrica, térmica, ótica e mecânica. Esses materiais têm sido utilizados como supercapacitores em baterias, na área de microeletrônica, como sensores, na área farmacêutica e em medicina. A produção contínua de hidrogênio e nanotubos de carbono pode ser realizada utilizando um reator de leito fluidizado [2,]. Entretanto, muitas barreiras precisam ser superadas para o sucesso do processo. Algumas barreiras são: os nanotubos de carbono podem ficar fortemente aderidos ao catalisador e interromper o processo de produção; a resistência mecânica do catalisador precisa ser elevada, caso contrário, o catalisador poderá ser danificado pelo atrito com as paredes do reator; o metal ativo do catalisador precisa ser resistente a sinterização e ter baixo custo. A principal vantagem do reator de leito fluidizado é a alta produtividade de nanotubos de carbono com elevada pureza. O reator de leito fixo também pode ser utilizado para estudar essas reações de decomposição, mas a produtividade é limitada. Em ambos os reatores, os nanotubos de carbono precisam ser purificados para posterior utilização em outros processos. Os catalisadores mais utilizados nesses processos são: ferro, níquel e cobalto. O catalisador de ferro é o mais interessante, visto a sua elevada abundância e ao seu baixo custo. O desafio é encontrar uma combinação entre ferro e suporte que seja resistente a sinterização, pois a reação é realizada em temperaturas acima de 700 °C. Portanto, o objetivo deste projeto é desenvolver materiais a base de ferro para serem testados na decomposição do biometano e etanol. Os materiais serão preparados por métodos químicos, caracterizados por difração de raios x, microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia Raman. Os experimentos de decomposição serão realizados em um reator de leito fixo e em uma termobalança. A etapa de purificação será estudada em detalhes com o objetivo de obter nanotubos de carbono com pureza acima de 98%. O processo desenvolvido neste trabalho precisará ser sustentável e economicamente viável. Para verificar isso, uma simulação preliminar do processo global será realizada no ASPEN PLUS com o objetivo de avaliar a produção em larga escala de hidrogênio e nanotubos de carbono. A avaliação econômica não será realizada neste trabalho.

[1] Zhang Q, Huang J-Q, Zhao M-Q, Qian W-Z, Wei F. Carbon nanotube mass production: principles and processes. *ChemSusChem* 2011;4(7):864–89. [2] Philippe R, Moranças A, Corrias M, Caussat B, Kihn Y, Kalck P, et al. Catalytic production of carbon nanotubes by fluidized-bed CVD. *Chem Vapor Depos* 2007;13(9):447–57.

Palavras-chaves: Hidrogênio; biometano; etanol; Ferro; nanotubos de carbono

TEMA PARA MESTRADO – 1º SEMESTRE DE 2024

ÁREA DE PESQUISA: Catálise

PROFESSORES: José Mansur Assaf e Luiz Henrique Vieira

TÍTULO: Catálise ambiental e valorização de biomassa: catalisadores do tipo single-atom em suportes de carbono aplicados na hidrogenação do furfural

OBSERVAÇÃO: *Este tema está incluído na área de abrangência do PRH 39 ANP/FINEP – Biocombustíveis e Energias Alternativas - e poderá ser beneficiado com bolsa de estudos deste Programa.*

Mais informações sobre o PRH 39 no link: <https://www.deq.ufscar.br/pt-br/prh-anp/prh-anp-1>

RESUMO:

Devido a presença de ligações C=C e C=O, o furfural é um reagente atrativo para processos de hidrogenação. Um dos produtos de interesse, formado a partir da hidrogenação do furfural, é o álcool furfúrico. Este álcool é amplamente utilizado nas indústrias de preparação de solventes e resinas sintéticas. A hidrogenação pode ser conduzida utilizando H₂ molecular, catalisada por sítios metálicos, ou através da transferência de H do solvente em catalisadores que contêm sítios ácidos de Lewis. O mecanismo de transferência de H do solvente apresenta algumas vantagens para o processo, sendo mais barato, seguro e mais seletivo. Este projeto busca avaliar catalisadores contendo metais de transição atômica dispersos em suportes de carbono dopados com nitrogênio para aplicação na hidrogenação do furfural a álcool furfúrico pelo mecanismo de transferência de H, utilizando álcoois como solventes. A presença de sítios M-N₄ e átomos de N não coordenados no catalisador fornecem um par ácido/base de Lewis que deve ser essencial na ativação do furfural e no processo de abstração e transferência do H do solvente para o intermediário adsorvido. As propriedades estruturais e químicas dos materiais serão investigadas aplicando um amplo conjunto de técnicas analíticas de forma a estabelecer uma relação com a atividade catalítica.

[1] E. I. Gürbüz, J. M. R. Gallo, D. M. Alonso, S. G. Wettstein, W. Y. Lim, J. A. Dumesic, *Angew. Chemie Int. Ed.* 2013, 52, 1270–1274.

[2] S. Zhu, Y. Xue, J. Guo, Y. Cen, J. Wang, W. Fan, *ACS Catal.* 2016, 6, 2035–2042.

PALAVRAS-CHAVE: biomassa; furfural; carbono dopado; catálise por single-atoms; hidrogenação.

ÁREA DE PESQUISA: AP2 - Reatores Químicos Heterogêneos e Catálise

DOCENTE ORIENTADOR: Luiz Henrique Vieira

TÍTULO: Combinação de óxidos básicos mesoestruturados e catalisadores baseados em metais não-nobres atômicamente dispersos aplicados na captura e conversão integrada de CO₂

RESUMO

Esta proposta compreenderá estudos utilizando adsorventes catalíticos para um processo integrado de captura e conversão de CO₂ em CO através da rota reversa ao deslocamento gás-água (rWGS). A fração de adsorvente do sistema será composta por óxidos de metais alcalinos/alcalino-terrosos mesoestruturados a partir de metodologia de síntese utilizando moldes duros (*hard template*) e a fração de catalisador será composta por materiais a base de metais de transição não-nobres, atômicamente dispersos (*single-atoms*) em suportes de óxidos, preparados através de método mecanoquímico seguido por aprisionamento em alta temperatura (*atom trapping*). Além da capacidade de adsorção dos adsorventes puros, a influência de promotores compostos por sais de metais fundidos sobre a superfície deve ser verificada. Os materiais serão avaliados em sistema integrado de captura e conversão, e caracterizados estruturalmente e quimicamente através de técnicas *ex-situ* e *in-situ* de forma a confirmar a formação das estruturas desejadas, entender as características do sítio ativo e também estabelecer uma relação entre estrutura e atividade durante a reação. Com o desenvolvimento deste trabalho, espera-se obter materiais que superem problemas frequentes encontrados em sistemas integrados de captura e conversão mediados por materiais de dupla função (DFM), que são comumente utilizados no processo, porém apresentam limitação quanto a capacidade de adsorção e controle sobre o produto resultante da reação.

Palavras-chaves: captura de CO₂; conversão de CO₂; materiais mesoporosos; catálise por *single-atoms*; rWGS