

ÁREA DE PESQUISA: Reatores e Catálise Heterogênea

DOCENTE ORIENTADOR: José Maria Correa Bueno

TÍTULO: Ativação de CO₂ e Hidrogenação Seletiva a Metanol sobre MOFs de Ti dopados com Cu: de Interfaces Cu–O–Ti à Engenharia de Suporte.

RESUMO

A hidrogenação de dióxido de carbono (CO₂) a metanol (CH₃OH) representa uma rota estratégica para o aproveitamento de CO₂ e armazenamento químico de energia, integrando-se à economia circular do carbono. O metanol é um produto de alto valor agregado, cuja formação seletiva requer catalisadores capazes de ativar CO₂ e H₂ de modo cooperativo, direcionando a reação pela rota formiato/metóxi e suprimindo subprodutos de reação inversa de gás de água (RWGS) e metanação. Catalisadores à base de cobre são amplamente estudados, porém sua seletividade e estabilidade dependem fortemente da natureza do suporte e das interfaces *metal-óxido* formadas sob condições redutoras. Nessas regiões interfaciais, conhecidas como *strong metal-support interactions* (SMSI), espécies Cu–O–Ti e vacâncias de oxigênio (O_v) atuam como sítios bifuncionais que promovem a adsorção e ativação de CO₂, favorecendo a rota formiato em direção à formação de CH₃OH (Zhang et al., 2022; Qi et al., 2024).

Neste contexto, *Metal–Organic Frameworks* (MOFs) de Ti, como NH₂-MIL-125(Ti) e MIP-177(Ti), surgem como suportes inovadores e ajustáveis para a dispersão de Cu. Esses materiais oferecem elevada área superficial e ambiente Ti–O_x bem definido, capaz de estabilizar Cu⁺/Cu⁰ e controlar eletronicamente as interações Cu–O–Ti. A dopagem de MOFs de Ti com Cu permite modular a densidade de vacâncias O_v e a força da interação metal–suporte, influenciando diretamente a seletividade para metanol. Além disso, sua estabilidade térmica acima de 300 °C, comprovada em condições de fluxo gasoso, possibilita seu uso em catálise térmica sob pressões moderadas (Dhakshinamoorthy et al., 2024).

O presente projeto propõe o estudo da hidrogenação de CO₂ sobre MOFs de Ti dopados com Cu, visando compreender como a estrutura eletrônica e a formação de interfaces Cu–O–Ti afetam a eficiência e a seletividade catalítica. As amostras serão sintetizadas por rotas úmidas e caracterizadas por XRD, BET, XPS, TEM, TPR-H₂ e DRIFTS in situ, correlacionando o estado de oxidação do Cu e a densidade de O_v à conversão e seletividade observadas. Os testes catalíticos serão conduzidos em reator de leito fixo (200–300 °C, 20–30 bar, CO₂/H₂ = 1:3), com quantificação de produtos por cromatografia (CH₃OH, CO, CH₄) e cálculo das métricas cinéticas (conversão, seletividade, STY). Espera-se que catalisadores contendo maior fração de Cu⁺ interfacial e vacâncias O_v exibam seletividade superior a CH₃OH, enquanto o excesso de Cu⁰ favoreça a RWGS.

A investigação contribuirá para a compreensão fundamental das interações metal–suporte em sistemas híbridos Cu–Ti, estabelecendo princípios de design aplicáveis a catalisadores redutíveis de próxima geração. Ao integrar engenharia de materiais, catálise heterogênea e sustentabilidade, este projeto oferece uma base sólida para o desenvolvimento de rotas limpas e eficientes de conversão de CO₂ em combustíveis e produtos químicos.

Palavras-chaves: Hidrogenação de CO₂ a metanol; *Metal–Organic Frameworks* (MOFs) de Ti.