



# 5º ENCONTRO DE CATÁLISE **REGIONAL 2**

## LIVRO DE RESUMOS

09 E 10 DE MARÇO DE 2023

REALIZAÇÃO



APOIO



PATROCÍNIO

**analítica**



**BIOVERA**





## 5º ENCONTRO DE CATÁLISE **REGIONAL 2**

### COMITÊ ORGANIZADOR

Alexandre Amaral Leitão - UFJF  
Alexandre Barros Gaspar - INT  
Carlos Andres Ortiz Bravo - UFF  
Cristiane Assumpção Henriques - UERJ  
Fabio Souza Toniolo - UFRJ  
José Luiz Zotin - Petrobras  
Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza - UFRJ

### REVISORES

Alexandre Amaral Leitão - UFJF  
Alexandre Barros Gaspar - INT  
Camila Palombo Ferraz - UFRJ  
Carlos Alberto Chagas - UFRJ  
Carlos Andres Ortiz Bravo - UFF  
Débora Moraes Bezerra - UFRJ  
Erika Batista Silveira - INT  
Henrique Poltronieri Pacheco - UFRJ  
Lidia Oazen de Oliveira da Costa - INT  
Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza - UFRJ  
Vera Maria Martins Salim - UFRJ

### SECRETARIA ADMINISTRATIVA

Luciana Martins Oliveira da Silva

### APOIO

Felipe Jorge de Lima Silveira  
Guilherme Vittorazzi Salvador  
Italo Oliveira Monteiro  
Vinícius Chindelar dos Santos

# APRESENTAÇÃO

O comitê organizador tem o prazer apresentar à comunidade brasileira de Catálise, o 5º Encontro de Catálise da Regional 2 da SBCAT, de forma presencial entre os dias 09 e 10 de março de 2023, na Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ).

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

O 5º ERCAT terá minicursos como pré-evento nos dias 7 e 8 de março de 2023.

Haverá, ainda, a cerimônia de entrega da Medalha Ruth Leibsohn Martins, que nesta segunda edição tem como agraciada a Dra. Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza.

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

# SUMÁRIO

<b>PROGRAMAÇÃO</b>	<b>7</b>
<b>SESSÕES ORAIS</b>	<b>9</b>
<b>CATALISADORES E ADSORVENTES APLICADOS AO MEIO AMBIENTE</b>	<b>17</b>
APLICAÇÃO DE UMA ARGILA PILARIZADA COM CROMO NA PIRÓLISE DE POLIOLEFINAS PARA A PRODUÇÃO DE ÓLEO COMBUSTÍVEL	18
DESENVOLVIMENTO DE MONOLITO DE POLIURETANO REVESTIDO COM ÓXIDO DE GRAFENO PARA CAPTURA DE CO <sub>2</sub>	19
INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE PREPARO DE CATALISADORES DE COBRE SUPORTADOS EM ZEÓLITAS SAPO-34 E ZSM-5 NA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO NO PELO CO	20
INFLUÊNCIA DO POTÁSSIO EM ÓXIDOS MISTOS DE COBRE E ALUMÍNIO OBTIDOS DE PRECURSORES DO TIPO HIDROTALCITA NA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO NO PELO CO	21
INFLUÊNCIA DOS DIFERENTES ÂNIONS INTERLAMELARES EM CATALISADORES DE Cu-Al NA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO NO PELO CO	22
PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE MOF DE COBRE E SUA APLICAÇÃO EM REAÇÕES DE ABATIMENTO DE NO <sub>x</sub>	23
<b>CONVERSÃO CATALÍTICA DE BIOMASSA E DERIVADOS</b>	<b>24</b>
AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE DE CATALISADORES DE RUTÊNIO NA HIDROGENAÇÃO DO ÁCIDO BETA-HIDRÓXIBUTÍRICO PARA 1,3-BUTANODIOL	25
AVALIAÇÃO DE CATALISADORES SÓLIDOS ÁCIDOS NA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LEVULÍNICO COM ÁLCOOIS	26
CONVERSÃO DA XILOSE EM ÁLCOOL FURFURÍLICO SOBRE WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	27
CONVERSÃO DE FURFURAL A ÁLCOOL FURFURÍLICO EM PRESENÇA DE ÁGUA SOBRE CATALISADORES HIDROFÓBICOS ZrO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	28
COPROCESSAMENTO DE ÓLEOS VEGETAIS PARA A CONVERSÃO DE BIO-HIDROCARBONETOS NA FAIXA DO QUEROSENE DE AVIAÇÃO	29
DESOXIGENAÇÃO DO ÓLEO DA AMÊNDOA DA MACAÚBA EM COMBUSTÍVEIS SUSTENTÁVEIS PARA AVIAÇÃO	30
DESOXIGENAÇÃO DO ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA NA PRESENÇA DE CATALISADOR DE NÍOBIO	31

ESTUDO CINÉTICO DA OXIDAÇÃO DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL EMPREGANDO CATALISADORES DE PALÁDIO	32
ESTUDO DE CATALISADORES DE NI SUPORTADOS EM ZEÓLITAS HIERÁRQUICAS NA REFORMA SECA DO BIOGÁS	33
ESTUDO DO DESEMPENHO DE CATALISADORES Ni/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /CeO <sub>2</sub> CONTENDO DIFERENTES TEORES DE NIÓBIO NA REAÇÃO DE HDO DE DERIVADOS DA LIGNINA	34
VALORIZAÇÃO ECONÔMICA DA CADEIA DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL: CONVERSÃO DO GLICEROL EM PRODUTOS DE MAIOR VALOR	35
ZEÓLITAS HIERÁRQUICAS ZSM-5 COMO CATALISADORES PARA VALORIZAÇÃO DE COMPOSTOS ORIUNDOS DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA	36

## FOTOCATÁLISE 37

ANÁLISE DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE SnO <sub>2</sub> /Cu PARA REDUÇÃO DE CO <sub>2</sub> EM ÁGUA: MUDANÇA ESTRUTURAL COM O TEMPO	38
CATALISADORES FORMADOS POR ÓXIDOS DE FERRO E GRAFENO APLICADOS NA FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE ÍNDIGO CARMIM	39
CATALISADORES MAGNÉTICOS Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CARVÃO ATIVADO PARA A FOTODEGRADAÇÃO DO ÍNDIGO CARMIM	40
NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS VERDES COMO CATALISADORES PARA REAÇÕES DE SUZUKI-MIYaura FOTOATIVADAS EM ÁGUA	41
SÍNTESE DE ÓXIDO HETEROESTRUTURADO DE SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> PARA OBTENÇÃO DE FILME COMPÓSITO COM QUITOSANA PARA APLICAÇÃO EM PROCESSO FOTODEGRADATIVO	42
SÍNTESE E APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS CORE-SHELL DE Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> @C NA REMOÇÃO DE POLUENTES EM MEIO AQUOSO	43

## REFINO E PETROQUÍMICA 44

EFEITO DO ÁCIDO OXÁLICO NA DISPERSÃO DAS FASES METÁLICAS EM CATALISADORES NIMOS SUPORTADOS EM SBA-15 - AVALIAÇÃO NA HIDRODESSULFURIZAÇÃO DO TIOFENO	45
INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS SOBRE A OLIGOMERIZAÇÃO DO 1-BUTENO CATALISADA POR HZSM-5	46
O PAPEL DO Na NA NATUREZA DO OXIGÊNIO ESTRUTURAL DE CATALISADORES Na-WO <sub>3</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PARA O ACOPLAMENTO OXIDATIVO DE METANO (OCM)	47
OLIGOMERIZAÇÃO DE ETENO UTILIZANDO ZEÓLITAS DE DIFERENTES TOPOLOGIAS	48
OXO-CÁTIONS DE COBRE INCORPORADOS EM ZEÓLITAS Y - ATIVIDADE NA OXIDAÇÃO DIRETA DE METANO A METANOL SOB CONDIÇÕES ISOTÉRMICAS	49
SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH: INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES TEXTURAS E PARÂMETROS DE REAÇÕES SOBRE O DESEMPENHO DO CATALISADOR DO TIPO NÚCLEO-CASCA Co@SiO <sub>2</sub>	50

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES 51

CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE CATALISADORES A BASE DE NIÓBIO NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO CICLOEXENO	52
CATALISADORES COM ALTO TEOR DE COBRE APLICADOS NA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO NO PELO CO	53
EFEITO DO TEOR DE Mn, Al E CO <sub>3</sub> NAS PROPRIEDADES DE CATALISADORES DE Ni-Mn-Al E DE SEUS PRECURSORES TIPO HIDROTALCITA	54
EFFECT OF THE REDUCTION TEMPERATURE ON A COBALT-COPPER MIXED OXIDE CATALYST FOR THE HYDROGENATION OF CO <sub>2</sub> TO HIGHER ALCOHOLS	55
HIDROGENAÇÃO DO CO <sub>2</sub> PARA METANOL: DESVENDANDO O PAPEL DO Al EM CATALISADORES A BASE DE Cu-ZnO	56
INFLUÊNCIA DA MORFOLOGIA DE CATALISADORES Co/SiC NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH	57
O PAPEL DAS VACÂNCIAS DE OXIGÊNIO NA SÍNTESE DE ISOBUTENO A PARTIR DO ETANOL EMPREGANDO O CATALISADOR Zn <sub>x</sub> Zr <sub>1-x</sub> O <sub>2-y</sub>	58
OBTENÇÃO DE ÓXIDO DE NIÓBIO MESOPOROSO POR ROTA SOL-GEL USANDO SURFACTANTE	59
SÍNTESE DE CARBONOS SULFÔNICOS MESOPOROSOS MODELADOS PARA A CONVERSÃO DE FRUTOSE E XILOSE EM MOLÉCULAS PLATAFORMA	60
SÍNTESE DE NANOCATALISADORES CORE-SHELL Cu@SiO <sub>2</sub>	61
SÍNTESE DE ÓXIDO HETEROESTRUTURADO DE SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> PARA OBTENÇÃO DE FILME COMPÓSITO COM QUITOSANA PARA APLICAÇÃO EM PROCESSO FOTODEGRADATIVO	62
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS MISTOS DE NIÓBIO E ESTANHO	63

## OUTRAS APLICAÇÕES 64

ESTUDO DA SELETIVIDADE CLORETO DE ACILA VERSUS BROMETOS DE ARILA EM ACOPLAMENTOS DE SUZUKI	65
MANGANESE-COBALT MIXED OXIDES FOR ELECTROCATALYTIC OXYGEN EVOLUTION REACTION	66
OBTENÇÃO DE DERIVADOS CARBAZÓLICOS COM POTENCIAL EMPREGO EM CÉLULAS SOLARES POR UMA ROTA CATALÍTICA AMBIENTALMENTE AMIGÁVEL	67
PODERIA A DINÂMICA MOLECULAR CLÁSSICA AUXILIAR NA DESCRIÇÃO DOS INTRIGANTES CATALISADORES DE In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> ?	68

# PROGRAMAÇÃO

## 5° ERCAT - DIA 1

09 DE MARÇO DE 2023

09:00 - 09:20

ABERTURA - Auditório

09:20 - 10:20

CONFERÊNCIA PLENÁRIA 1 - Auditório

Prof. Eduardo Nicolau dos Santos (UFMG)

*"Catálise por complexos de metais de transição como ferramenta para a síntese de produtos da química fina"*

10:20 - 10:50

INTERVALO - Coffee Break

10:50 - 11:30

KEYNOTE 1 - Auditório

Prof<sup>a</sup>. Cristina Russi Guimarães Furtado (UERJ)

*"Cooperação Internacional: Oportunidades na União Europeia."*

11:30 - 13:30

INTERVALO - Almoço livre

13:30 - 15:00

SESSÃO ORAL 1	SESSÃO ORAL 2	SESSÃO ORAL 3	SESSÃO ORAL 4
Auditório	Sala 1	Sala 2	Sala 3

15:00 - 15:30

INTERVALO - Coffee Break

15:30 - 17:00

SESSÃO ORAL 5	SESSÃO ORAL 6	SESSÃO ORAL 7	SESSÃO ORAL 8
Auditório	Sala 1	Sala 2	Sala 3

# 5º ERCAT - DIA 2

10 DE MARÇO DE 2023

09:00 - 09:10

ABERTURA

09:10 - 10:10

CONFERÊNCIA PLENÁRIA 2 - Auditório

Profª. Lisiane Veiga Mattos (UFF)

*"Desenvolvimento de processos para valorização de biogás"*

10:10 - 10:40

INTERVALO - Coffee Break

10:40 - 11:20

KEYNOTE 2

Profª. Paula Ribeiro Bastos Gonzaga (REDETEC)

*"Como levar o conhecimento ao mercado. O caso das spinoffs de ICTs"*

11:20 - 13:20

INTERVALO - Almoço Livre

13:20 - 15:00

MESA REDONDA - Auditório

*"Experiências internacionais no doutorado"*

Carlos Andrés Ortiz Bravo  
Debora da Silva Fernandes  
Henrique Poltronieri Pacheco  
Raphaela Azevedo Rafael

15:00 - 15:10

INTERVALO

15:10 - 15:30

Reservado ao Patrocinador  
Analítica

15:30 - 15:50

Reservado ao Patrocinador  
Anton Paar

15:50 - 16:20

INTERVALO - Coffee Break

16:20 - 16:30

MEDALHA RUTH L. MARTINS - Auditório

16:30 - 17:10

MINICONFERÊNCIA MEDALHA RUTH L. MARTINS - Auditório

17:10 - 17:20

ENCERRAMENTO - Auditório



# SESSÕES ORAIS

## SESSÃO ORAL 1: REFINO E PETROQUÍMICA

09 DE MARÇO (13:30 - 15:00)

AUDITÓRIO

Moderadores:

13:30 - 13:45	OLIGOMERIZAÇÃO DE ETENO UTILIZANDO ZEÓLITAS DE DIFERENTES TOPOLOGIAS Débora S. Fernandes, Cláudia O. Veloso, Cristiane A. Henriques.
13:45 - 14:00	INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS SOBRE A OLIGOMERIZAÇÃO DO 1-BUTENO CATALISADA POR HZSM-5 Daiane O. Santana, Claudia O. Veloso, Cristiane A. Henriques.
14:00 - 14:15	O PAPEL DO Na NA NATUREZA DO OXIGÊNIO ESTRUTURAL DE CATALISADORES Na-WO <sub>3</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PARA O ACOPLAMENTO OXIDATIVO DE METANO (OCM) Victor Oliveira Alves, Carlos A. Ortiz-Bravo, Henrique Poltronieri Pacheco.
14:15 - 14:30	EFEITO DO ÁCIDO OXÁLICO NA DISPERSÃO DAS FASES METÁLICAS EM CATALISADORES NIMOS SUPORTADOS EM SBA-15 - AVALIAÇÃO NA HIDRODESSULFURIZAÇÃO DO TIOFENO Jonas Santana Albuquerque, Ernesto A. Urquieta-González.
14:30 - 14:45	OXO-CÁTIONS DE COBRE INCORPORADOS EM ZEÓLITAS Y - ATIVIDADE NA OXIDAÇÃO DIRETA DE METANO A METANOL SOB CONDIÇÕES ISOTÉRMICAS Monize Picinini, Ricardo J. Passini, Ernesto A. Urquieta-Gonzalez.
14:45 - 15:00	SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH: INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES TEXTURAIS E PARÂMETROS DE REAÇÕES SOBRE O DESEMPENHO DO CATALISADOR DO TIPO NÚCLEO-CASCA Co@SiO <sub>2</sub> Abigail Noemi Esquivel Ojeda, Fabio Souza Toniolo, Vera Maria Martins Salim.

## SESSÃO ORAL 2: CATALISADORES E ADSORVENTES APLICADOS AO MEIO AMBIENTE

09 DE MARÇO (13:30 - 15:00)

SALA 1

Moderadores:

DESENVOLVIMENTO DE MONOLITO DE POLIURETANO REVESTIDO COM ÓXIDO DE GRAFENO PARA CAPTURA DE CO<sub>2</sub>

13:30 - 13:45 Márcio Soares de Moraes, Patrícia Viana Rodrigues, Andreza Menezes Lima, Aline Luiza Machado Carlos, Lidia Oazem de Oliveira da Costa, Paulo Gustavo Pries de Oliveira, Alexandre Antunes Ribeiro, Alexandre Barros Gaspar, Clarissa Perdomo Rodrigues.

PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE MOF DE COBRE E SUA APLICAÇÃO EM REAÇÕES DE ABATIMENTO DE NO<sub>x</sub>

13:45 - 14:00

Samara da S. Montani, Fatima M. Z. Zotin, Luz A. Palacio.

INFLUÊNCIA DOS DIFERENTES ÂNIONS INTERLAMELARES EM CATALISADORES DE Cu-AI NA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO NO PELO CO

14:00 - 14:15

Thainá N. da C. Gomes, Fatima M. Z. Zotin, Luz A. P. Santos.

INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE PREPARO DE CATALISADORES DE COBRE SUPORTADOS EM ZEÓLITAS SAPO-34 E ZSM-5 NA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO NO PELO CO

14:15 - 14:30

Geovani A. L. Silva, Cristiane A. Henriques, Zilacleide S. B. Sousa, Fatima M. Z. Zotin.

APLICAÇÃO DE UMA ARGILA PILARIZADA COM CROMO NA PIRÓLISE DE POLIOLEFINAS PARA A PRODUÇÃO DE ÓLEO COMBUSTÍVEL

14:30 - 14:45

Ana Cristina da Silva Serra, Monica Regina da Costa Marques Calderari, Jacyra Guimarães Faillace.

INFLUÊNCIA DO POTÁSSIO EM ÓXIDOS MISTOS DE COBRE E ALUMÍNIO OBTIDOS DE PRECURSORES DO TIPO HIDROTALCITA NA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO NO PELO CO

14:45 - 15:00

Suelen Stutz, Fatima Zotin, Luz A. Palacio.

## SESSÃO ORAL 3: CONVERSÃO CATALÍTICA DE BIOMASSAS E DERIVADOS

09 DE MARÇO (13:30 - 15:00)

SALA 2

Moderadores:

13:30 - 13:45	AVALIAÇÃO DE CATALISADORES SÓLIDOS ÁCIDOS NA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LEVULÍNICO COM ÁLCOOIS Anderson F. S. Moreira, Mateus Freitas Eulalio, Elizabeth R. Lachter.
13:45 - 14:00	ESTUDO DO DESEMPENHO DE CATALISADORES Ni/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /CeO <sub>2</sub> CONTENDO DIFERENTES TEORES DE NIÓBIO NA REAÇÃO DE HDO DE DERIVADOS DA LIGNINA Affolabi Abdel-Aziz Tidjani, Raimundo Crisóstomo Rabelo Neto, Cristiane Assumpção Henriques, Fabio Bellot Noronha.
14:00 - 14:15	AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE DE CATALISADORES DE RUTÊNIO NA HIDROGENAÇÃO DO ÁCIDO BETA-HIDRÓXIBUTÍRICO PARA 1,3-BUTANODIOL João Lucas Marques Barros, Jean Marcel Ribeiro Gallo, José Maria Corrêa Bueno.
14:15 - 14:30	COPROCESSAMENTO DE ÓLEOS VEGETAIS PARA A CONVERSÃO DE BIO-HIDROCARBONETOS NA FAIXA DO QUEROSENE DE AVIAÇÃO Henrique S. Oliveira, Natália L. Luiz, Vânia M. D. Pasa
14:30 - 14:45	DESOXIGENAÇÃO DO ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA NA PRESENÇA DE CATALISADOR DE NIÓBIO Yuri G. Rosa, Victor M. Soares, Henrique S. Oliveira, Vânia M. D. Pasa
14:45 - 15:00	DESOXIGENAÇÃO DO ÓLEO DA AMÊNDOA DA MACAÚBA EM COMBUSTÍVEIS SUSTENTÁVEIS PARA AVIAÇÃO Leidy S. A. Cabanzo, Jordi G.P. Dhondt, Yuri G. Rosa*, Henrique S. Oliveira, Vânia M. D. Pasa

## SESSÃO ORAL 4: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES

09 DE MARÇO (13:30 - 15:00)

SALA 3

Moderadores:

INFLUÊNCIA DA MORFOLOGIA DE CATALISADORES Co/SiC NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

13:30 - 13:45

Gisele Westphalen, Matheus Dorneles de Mello, Maria A. S. Baldanza, Antônio José de Almeida, Vera Maria Martins Salim, Mônica Antunes Pereira da Silva, Victor Teixeira da Silva†.

OBTENÇÃO DE ÓXIDO DE NIÓBIO MESOPOROSO POR ROTA SOL-GEL USANDO SURFACTANTE

13:45 - 14:00

Bruno Matassoli Braga, Angela Sanches Rocha, Victor Oliveira Rodrigues.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS MISTOS DE NIÓBIO E ESTANHO

14:00 - 14:15

Adriane Elise Maia, Angela Sanches Rocha, Priscila Tamiasso-Martinhon, Célia Sousa.

SÍNTESE DE CARBONOS SULFÔNICOS MESOPOROSOS MODELADOS PARA A CONVERSÃO DE FRUTOSE E XILOSE EM MOLÉCULAS PLATAFORMA

14:15 - 14:30

José Lucas Vieira, Manuel Jonathan Pinzón-Cárdenas, Erick Alves Santos, Jean Marcel Ribeiro Gallo.

CATALISADORES COM ALTO TEOR DE COBRE APLICADOS NA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO NO PELO CO

14:30 - 14:45

João Carlos S. Soares, Samara da S. Montani, Luz A. Palacio, Fatima M. Z. Zotin.

EFEITO DO TEOR DE MN, AL E CO<sub>3</sub> NAS PROPRIEDADES DE CATALISADORES DE NI-MN-AL E DE SEUS PRECURSORES TIPO HIDROTALCITA

14:45 - 15:00

Joana M. P. F. Silva, Arnaldo C. Faro Jr., Luz A. Palacio Santos.

## SESSÃO ORAL 5: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES

09 DE MARÇO (15:30 - 17:00)

AUDITÓRIO

Moderadores:

15:30 - 15:45	CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE CATALISADORES A BASE DE NIÓBIO NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO CICLOEXENO Vinícius Chindelar, Felipe J. de L. Silveira, João Carlos S. Soares, Alexandre B. Gaspar.
15:45 - 16:00	SÍNTESE DE NANOCATALISADORES CORE-SHELL Cu@SiO <sub>2</sub> Wellington L. S. Soares, Karina M. Lima, Leon F. Feitosa, Carla R. Moreira, Andréa M. Duarte de Farias, Marco A. Fraga.
16:00 - 16:15	SÍNTESE DE ÓXIDO HETEROESTRUTURADO DE SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> PARA OBTENÇÃO DE FILME COMPÓSITO COM QUITOSANA PARA APLICAÇÃO EM PROCESSO FOTODEGRADATIVO Lourdes Akaho Etshindo, Angela Sanches Rocha, Priscila Tamiasso-Martinhon, Célia Sousa.
16:15 - 16:30	HIDROGENAÇÃO DO CO <sub>2</sub> PARA METANOL: DESVENDANDO O PAPEL DO Al EM CATALISADORES A BASE DE Cu-ZnO Bruna J. da S. Bronsato, Guilherme G. Gonzales, Priscila da C Zonetti, Luciano H. Chagas, Eugenio F. de Souza, Roberto R. de Avillez, Lucia G. Appel.
16:30 - 16:45	O PAPEL DAS VACÂNCIAS DE OXIGÊNIO NA SÍNTESE DE ISOBUTENO A PARTIR DO ETANOL EMPREGANDO O CATALISADOR Zn <sub>x</sub> Zr <sub>1-x</sub> O <sub>2-y</sub> Mariana G.S. Pinheiro, Guilherme G. Gonzales, Priscila da C Zonetti, Luciano H. Chagas, Eugenio F. de Souza, Odivaldo C. Alves, Raquel Checca, Liane Rossi, Luiz E.P. Borges, Lucia G. Appel.
16:45 - 17:00	EFFECT OF THE REDUCTION TEMPERATURE ON A COBALT-COPPER MIXED OXIDE CATALYST FOR THE HYDROGENATION OF CO <sub>2</sub> TO HIGHER ALCOHOLS Vitor Duarte Lage, Anthony Le Valant, Fabio Noronha Bellot, João Francisco Cajaíba da Silva, Nicolas Bion, Fabio Toniolo.

## SESSÃO ORAL 6: OUTRAS APLICAÇÕES

09 DE MARÇO (15:30 - 16:30)

SALA 1

Moderadores:

15:30 - 15:45	MANGANESE-COBALT MIXED OXIDES FOR ELECTROCATALYTIC OXYGEN EVOLUTION REACTION Ana Luisa Silva, Andreza N. D. Oliveira, Mariana M. Machado, Samara L. Machado, Nakédia Maysa F. Carvalho.
15:45 - 16:00	OBTENÇÃO DE DERIVADOS CARBAZÓLICOS COM POTENCIAL EMPREGO EM CÉLULAS SOLARES POR UMA ROTA CATALÍTICA AMBIENTALMENTE AMIGÁVEL Amanda Beatriz Silva Quirgo dos Reis, Ana Luísa Silva, Nakédia Maysa Freitas Carvalho, Jorge Luiz de Oliveira Domingos, Jaqueline Dias Senra.
16:00 - 16:15	PODERIA A DINÂMICA MOLECULAR CLÁSSICA AUXILIAR NA DESCRIÇÃO DOS INTRIGANTES CATALISADORES DE $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ? Lorenzo E. Fornasari, Bruna J. da S. Bronsato, Lucia G. Appel, Roberto R. de Avillez
16:15 - 16:30	ESTUDO DA SELETIVIDADE CLORETO DE ACILA VERSUS BROMETOS DE ARILA EM ACOPLAMENTOS DE SUZUKI Nayane A. A. e Silva, Daniela de L. Martins.

## SESSÃO ORAL 7: CONVERSÃO CATALÍTICA DE BIOMASSAS E DERIVADOS

09 DE MARÇO (15:30 - 17:00)

SALA 2

Moderadores:

15:30 - 15:45  
CONVERSÃO DE FURFURAL A ÁLCOOL FURFURÍLICO EM PRESENÇA DE ÁGUA SOBRE CATALISADORES HIDROFÓBICOS  $ZrO_2-SiO_2$   
Amélia Baldiote Cruzeiro, Simone J. Canhaci, Ingridy S. Lopes, Vinícius W. Faria, Marco A. Fraga.

15:45 - 16:00  
ESTUDO CINÉTICO DA OXIDAÇÃO DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL EMPREGANDO CATALISADORES DE PALÁDIO  
Matheus da Silva Campos Machado, Gisele Westphalen, Mônica Antunes Pereira da Silva.

16:00 - 16:15  
CONVERSÃO DA XILOSE EM ÁLCOOL FURFURÍLICO SOBRE  $WO_3/ZrO_2$   
Ingridy Santos Lopes, Simone J. Canhaci, Elise M. Albuquerque, Vinícius W. Faria, Marco A. Fraga.

16:15 - 16:30  
VALORIZAÇÃO ECONÔMICA DA CADEIA DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL: CONVERSÃO DO GLICEROL EM PRODUTOS DE MAIOR VALOR  
Thaísa S. da Fonseca, Cristiane A. Henriques, Zilacleide da S. B. Sousa.

16:30 - 16:45  
ESTUDO DE CATALISADORES DE NI SUPORTADOS EM ZEÓLITAS HIERÁRQUICAS NA REFORMA SECA DO BIOGÁS  
Amanda de C. P. Guimarães, Cristiane A. Henriques, Lisiane V. Mattos, Rita de C. C. Simões.

16:45 - 17:00  
ZEÓLITAS HIERÁRQUICAS ZSM-5 COMO CATALISADORES PARA VALORIZAÇÃO DE COMPOSTOS ORIUNDOS DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA  
Sancler C. Vasconcelos, Vinicius Rossa<sup>1</sup>, Domingos S. A. Silva<sup>2</sup>, Monize Picinini, Ernesto A. Urquieta-González, André V. H. Soares, Fabio B. Passos, Thiago M. Lima.

## SESSÃO ORAL 8: FOTOCATÁLISE

09 DE MARÇO (15:30 - 17:00)

SALA 3

Moderadores:

15:30 - 15:45	<p>NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS VERDES COMO CATALISADORES PARA REAÇÕES DE SUZUKI-MIYAUURA FOTOATIVADAS EM ÁGUA</p> <p>Gabriel Francisco Souza da Silva, Victor Alexandre S. da Silva, Ana Paula N. de Souza, Nakédia M. F. Carvalho, Luiz Fernando B. Malta, Jaqueline D. Senra.</p>
15:45 - 16:00	<p>CATALISADORES FORMADOS POR ÓXIDOS DE FERRO E GRAFENO APLICADOS NA FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE ÍNDIGO CARMIM</p> <p>Pedro Henrique C. Siciliano, Arthur H.A. Gonçalves, Bárbara O. Da Silva, Carla R. Moreira, Odivaldo C. Alves, Alexandre B. Gaspar, Deborah V. Cesar, Cristiane A. Henriques.</p>
16:00 - 16:15	<p>CATALISADORES MAGNÉTICOS <math>Fe_3O_4</math>/CARVÃO ATIVADO PARA A FOTODEGRADAÇÃO DO ÍNDIGO CARMIM</p> <p>Camila L. O. Ferreira, Alexandre B. Gaspar, Deborah V. Cesar, Cristiane A. Henriques.</p>
16:15 - 16:30	<p>SÍNTESE DE ÓXIDO HETEROESTRUTURADO DE <math>SnO_2/TiO_2</math> PARA OBTENÇÃO DE FILME COMPÓSITO COM QUITOSANA PARA APLICAÇÃO EM PROCESSO FOTODEGRADATIVO.</p> <p>Lourdes Akaho Etshindo, Angela Sanches Rocha, Priscila Tamiasso-Martinhon, Célia Sousa.</p>
16:30 - 16:45	<p>ANÁLISE DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE <math>SnO_2/Cu</math> PARA REDUÇÃO DE <math>CO_2</math> EM ÁGUA: MUDANÇA ESTRUTURAL COM O TEMPO</p> <p>Gustavo Duran Iga, Caue Ribeiro de Oliveira.</p>
16:45 - 17:00	<p>SÍNTESE E APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS CORE-SHELL DE <math>Fe_xO_y@C</math> NA REMOÇÃO DE POLUENTES EM MEIO AQUOSO</p> <p>Marcos Vinicio M. Panzembock, Alexandre B. Gaspar, Deborah V. Cesar, Cristiane A. Henriques.</p>





5º ENCONTRO  
DE CATÁLISE  
**REGIONAL 2**

# CATALISADORES E ADSORVENTES APLICADOS AO MEIO AMBIENTE



## APLICAÇÃO DE UMA ARGILA PILARIZADA COM CROMO NA PIRÓLISE DE POLIOLEFINAS PARA A PRODUÇÃO DE ÓLEO COMBUSTÍVEL

Ana Cristina da Silva Serra<sup>1</sup>, Monica Regina da Costa Marques Calderari<sup>1</sup>, Jacyra Guimarães Faillace<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós-graduação em Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, RJ, Brasil. [anacri.quimica@gmail.com](mailto:anacri.quimica@gmail.com)

<sup>2</sup>Cordenação de química, Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

Atualmente os resíduos plásticos são uma fonte de poluição e contaminação do meio ambiente, devido à sua disposição inadequada e resistência à degradação. Em especial as embalagens de polietilenos, que armazenam combustíveis e são fontes de contaminação que requerem tratamento diferenciado. Os catalisadores de argilas pilarizadas com metais de transição, têm sido utilizados na pirólise de plásticos gerando bons rendimentos de combustíveis nas últimas décadas. Desta forma, os objetivos desse trabalho são preparar um catalisador de argila pilarizada com cromo e avaliar a sua eficiência na pirólise de poliolefinas visando obter líquidos com potencial combustível na fração diesel. Os polímeros utilizados foram o polietileno de alta densidade (PEAD) e o polipropileno (PP) como polímeros virgens. O polietileno de baixa densidade (PEBD) foi obtido de frascos pós-consumo de soro fisiológico. Foram realizadas pirólises de 1g cada polímero separadamente e pirólises catalíticas dos polímeros e da mistura de PEAD:PEBD:PP nas proporções de (1:1:1). A concentração de catalisador de argila pilarizada com cromo (ARGFeCr) utilizada nas pirólises foi de 10% (m/m). A pirólise foi realizada em um forno, com um reator vertical em leito fixo, sob fluxo contínuo de nitrogênio a 450 °C por 15 min. Após a pirólise, as massas de resíduo sólido no reator e a do líquido pirolítico no condensador foram determinados por pesagem e a fração gasosa pela diferença de peso. A fração líquida foi analisada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) e cromatografia gasosa com destilação simulada (SIM-DIS).

O craqueamento catalítico do PEAD e do PEBD com a ARGFeCr apresentou altos rendimentos das frações sólidas e baixos das frações líquidas (7% e 15% respectivamente) e baixíssima geração de gás (<2%), provavelmente devido às temperaturas de decomposição desses polímeros serem maiores (472 °C e 477 °C respectivamente). O craqueamento catalítico do PP gerou elevado rendimento de líquido pirolítico (59%) e menor teor de sólidos (32%). O PP por apresentar alta proporção de carbonos terciários pode favorecer a quebra da cadeia com a geração do carbocátion terciário, gerando um perfil rico em hidrocarbonetos ramificados. As misturas apresentaram um comportamento intermediário em relação aos polietilenos e o PP com 43% de líquido pirolítico e 54% de resíduo sólido. A curva de destilação simulada da pirólise catalítica com o PEBD apresentou a maior proporção de hidrocarbonetos pesados (acima de C<sub>24</sub>), enquanto as curvas das pirólises catalíticas com o PP seguido do PEAD e das misturas foram as que apresentaram uma maior proporção de hidrocarbonetos leves na faixa do óleo diesel (abaixo de C<sub>24</sub>) e mais próximas da curva do diesel. As percentagens aproximadas de hidrocarbonetos leves na faixa do óleo diesel nas pirólises catalíticas foram de 66% (PP), 65% (PEAD), 63% (MISTURA) e 52% (PEBD). Resultados de CG-EM mostraram que os hidrocarbonetos leves gerados no craqueamento catalítico utilizando a ARGFeCr foram predominantemente parafínicos (>90%), enquanto os teores de aromáticos e cíclicos foram muito baixos (<7%). Catalisadores argilosos como a ARGFeCr possuem mesoporos, que favorecem reações bimoleculares que formam parafinas dentro dos poros, como as reações de transferência de hidrogênio.



## DESENVOLVIMENTO DE MONOLITO DE POLIURETANO REVESTIDO COM ÓXIDO DE GRAFENO PARA CAPTURA DE CO<sub>2</sub>

**Márcio Soares de Moraes<sup>1,2</sup>, Patrícia Viana Rodrigues<sup>1\*</sup>, Andreza Menezes Lima<sup>1</sup>, Aline Luiza Machado Carlos<sup>1</sup>, Lidia Oazem de Oliveira da Costa<sup>1</sup>, Paulo Gustavo Pries de Oliveira<sup>1</sup>, Alexandre Antunes Ribeiro<sup>1</sup>, Alexandre Barros Gaspar<sup>1</sup>, Clarissa Perdomo Rodrigues<sup>1</sup>.**

<sup>1</sup>Instituto Nacional de Tecnologia, <sup>2</sup>Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro. [patricia.viana@int.gov.br](mailto:patricia.viana@int.gov.br)\*

O aumento da emissão de CO<sub>2</sub> causado pela queima de combustíveis fósseis ou processos industriais é uma das causas das mudanças climáticas. Uma maneira de reduzir a concentração de CO<sub>2</sub> atmosférico é por meio de sua captura e armazenamento. O processo de captura envolve etapa de separação do CO<sub>2</sub> da mistura gasosa que pode ser feita pelo método de adsorção. O grafeno é um material adsorvente que vem ganhando destaque. Ele é um material bidimensional e alótropo do carbono que apresenta anéis hexagonais de carbono com dupla ligação. Sua forma oxidada, óxido de grafeno (GO), apresenta grupos funcionais como hidroxila (OH), epóxi (-O-) e carboxila (COOH) que podem interagir com o CO<sub>2</sub> por interação polar. A aplicação direta do GO é difícil uma vez que apresenta pequeno tamanho de partícula (10<sup>-9</sup> m), portanto, sendo custosa a sua separação do sistema após adsorção na forma de pó. Uma maneira eficiente de enfrentar esse problema é a confecção de grafeno tridimensional através da produção de um monolito estruturado de GO. O objetivo deste trabalho foi confeccionar monolito de GO em esponja de poliuretano (PU) para, posteriormente, avaliar a sua capacidade de captura de CO<sub>2</sub>. As esponjas de PU foram limpas em banho de ultrassom submergindo em álcool etílico 96% PA por 30 min e, em seguida, em água deionizada, e secas em estufa a 100°C. Para o preparo do monolito (PU@GO), as esponjas de PU foram submersas por 1h em uma dispersão alcoólica de GO (4 mg mL<sup>-1</sup>) na razão etanol/água = 1:1. Após esse tempo, as amostras foram sopradas com fluxo de ar quente por 2 min e submersas novamente na dispersão de GO por 1 min. Esse procedimento foi repetido 10 vezes. Em seguida, as amostras foram secas em estufa a 100°C e caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG), teste de aderência no ultrassom e teste mecânico. Os resultados obtidos por MEV confirmaram a deposição de GO na espuma, que apresentou um aumento de peso de aproximadamente de 18,37% após o processo de imersão/secagem. O monolito de PU@GO apresentou perda de 67% em massa no teste de aderência, sugerindo que ocorreu tanto a perda de GO, como a degradação da esponja. Com relação à resistência mecânica, tanto a esponja de PU pura como o monolito de PU@GO suportaram o peso de 20 g. No entanto, com pesos a partir de 30g, a primeira apresentou maleabilidade e a segunda foi destruída, demonstrando fragilidade. Novos monolitos serão preparados para tentar aumentar a qualidade do recobrimento e a resistência mecânica utilizando o GO reduzido.



## INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE PREPARO DE CATALISADORES DE COBRE SUPOSTADOS EM ZEÓLITAS SAPO-34 E ZSM-5 NA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO NO PELO CO

**Geovani A. L. Silva<sup>1</sup>, Cristiane A. Henriques<sup>1</sup>, Zilacleide S. B. Sousa<sup>1</sup> Fatima M. Z. Zotin<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua São Francisco Xavier, 524, Maracanã, Rio de Janeiro – RJ, 20550-013, Brasil; \*geovaniaristeu@hotmail.com

Os veículos automotivos contam com conversores catalíticos que promovem a conversão de gases nocivos à saúde da população e ao meio ambiente em gases inofensivos ou menos impactantes. Uma dessas reações é a redução dos óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) pelo monóxido de carbono (CO), onde tais poluentes são convertidos em  $\text{N}_2$  e  $\text{CO}_2$ . Diversas formulações de catalisadores já foram desenvolvidas, entretanto, os catalisadores comerciais, à base de metais nobres, possuem alto custo e alta tendência em gerar um indesejado subproduto –  $\text{N}_2\text{O}$  – em baixas temperaturas de operação. Sendo assim, é de consenso global que os conversores catalíticos estejam em constante aprimoramento. Para contribuir com melhorias à reação de redução do NO pelo CO, selecionou-se o cobre (Cu) – em função de sua alta atividade catalítica e baixo custo. Dessa forma, pretende-se obter um catalisador de menor custo, que seja ativo e seletivo a  $\text{N}_2$ . O cobre foi introduzido por reação em estado sólido (R) – um método limpo, verde e sustentável para sintetizar catalisadores – e por impregnação úmida (I) à estrutura de duas peneiras moleculares de topologias diversas: CHA (SAPO-34) e MFI (ZSM-5), selecionadas a partir de resultados promissores relatados na literatura. As amostras obtidas pelos dois métodos estudados foram denominadas Cu-SAPO-34-R, Cu-HZSM-5-R, Cu-SAPO-34-I e Cu-HZSM-5-I, respectivamente. O método de preparo via reação em estado sólido exige tratamento térmico em temperaturas elevadas, favorecendo a mobilidade e difusão dos íons de cobre na estrutura porosa das zeólitas. A análise termogravimétrica preliminar desses suportes indicou que as estruturas escolhidas permaneceram estáveis à temperatura de calcinação a ser empregada no preparo dos catalisadores ( $600^\circ\text{C}$ ). As análises por difração de raios X dos catalisadores finais indicaram que a impregnação úmida não favoreceu a formação do catalisador Cu-SAPO-34-I, pois o mesmo perdeu cristalinidade e os picos relacionados à SAPO-34 não puderam ser identificados. Para os demais, Cu-HZSM-5-I, Cu-SAPO-34-R e Cu-HZSM-5-R, não houve perda de cristalinidade durante a síntese, os picos de difração da fase CuO, fase ativa, foram identificados e o tamanho de seus cristalitos aumentou com a quantidade de precursor empregada nas formulações (4, 10 e 40%, m/m). Quanto à redutibilidade dos catalisadores (TPR- $\text{H}_2$ ), todos apresentaram como principal faixa de redução o intervalo entre  $230\text{-}260^\circ\text{C}$  que, segundo a literatura, compreende a redução de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^+$ . Os catalisadores sintetizados via reação em estado sólido apresentaram vários picos de consumo de  $\text{H}_2$  em diferentes temperaturas, indicando a presença de diferentes espécies de cobre na estrutura. Na avaliação catalítica, o catalisador 40Cu-SAPO-34-R foi o mais eficiente, sendo o único a atingir 100% de conversão de NO e de CO. Contudo, também foi o que mais gerou  $\text{N}_2\text{O}$  como subproduto. Para os catalisadores Cu-HZSM-5, a reação em estado sólido gera catalisadores mais seletivos a  $\text{N}_2$ : o 40Cu-HZSM-5-R gerou 54% menos  $\text{N}_2\text{O}$  que o 40Cu-HZSM-5-I, porém, eles perdem atividade acima dos  $400^\circ\text{C}$ . Assim, aparentemente, a reação em estado sólido se mostra um método sustentável e promissor para a síntese de catalisadores Cu-zeólita eficientes na conversão do NO e do CO.



## INFLUÊNCIA DO POTÁSSIO EM ÓXIDOS MISTOS DE COBRE E ALUMÍNIO OBTIDOS DE PRECURSORES DO TIPO HIDROTALCITA NA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO NO PELO CO

Suelen Stutz<sup>1</sup> Fatima Zotin<sup>2</sup> Luz A. Palacio<sup>3</sup>

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

Um dos problemas ambientais mais graves que o planeta enfrenta é a poluição atmosférica. Entre as causas está o elevado nível de poluição do ar e a emissão de NOx proveniente da queima de combustível nos motores de veículos leves e pesados. No caso de veículos do ciclo Otto, foram introduzidos os catalisadores de três vias que realizam a redução de NO simultaneamente a do CO e dos hidrocarbonetos não convertidos. A reação de redução catalítica do NO com CO é uma das mais importantes dentre as que ocorrem nesses catalisadores, pois as duas substâncias envolvidas são poluentes e seriam eliminadas de uma só vez. Os catalisadores mais comuns utilizados na redução de NOx são à base de metais nobres e possuem duas limitações: o alto custo e, a baixas temperaturas, elevada seletividade a óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), importante gás do efeito estufa. Diversos estudos apontam o cobre como um dos metais de transição com a melhor atividade na reação de redução do NO pelo CO. Em sua forma isolada, o cobre promove sítios ativos que são efetivos na adsorção química e redução do NO. Já o CuO é ativo na oxidação de CO e hidrocarbonetos. Vários tipos de catalisadores com cobre vêm sendo utilizados na catálise, entre eles pode-se citar os obtidos de precursores do tipo hidrotalcita. A adição de promotores visando melhorias na atividade dos catalisadores também vem sendo amplamente estudada. O potássio quando usado como promotor, por exemplo, pode atuar melhorando a redutibilidade do metal, por promoção eletrônica ou agindo como armazenador de NOx. Visando contornar as dificuldades dos atuais catalisadores de três vias, esta pesquisa tem como objetivo sintetizar e caracterizar catalisadores de óxidos misto de cobre e alumínio oriundos de precursores do tipo hidrotalcita (Cu-Al), impregnados com potássio. As quantidades (K/Cu mol/mol) impregnadas pelo método do ponto úmido no suporte (precursor tipo hidrotalcita calcinado) foram 0,007, 0,010 e 0,025 K/Cu. Os catalisadores foram calcinados a 500°C e caracterizados por DRX, cujos resultados indicaram apenas picos característicos de CuO. As fases de alumínio presentes no suporte não foram identificadas por DRX, provavelmente por estarem amorfas e as de potássio não devem ser detectáveis nesta técnica, pela baixa concentração desse elemento. Através da técnica de TPR-CO observou-se o comportamento redutor dos catalisadores e a influência positiva do potássio nesse quesito, exibindo uma redução a temperatura mais baixa, o que influencia positivamente na reação de redução do NO pelo CO. Analisando os testes catalíticos, observa-se melhoria na atividade dos catalisadores com adição de potássio, diminuindo a T50 (temperatura de *light-off*) em até 80 °C, resultados condizentes com a TPR-CO. Porém, ao analisar o rendimento de N<sub>2</sub>O, percebe-se que o catalisador com a menor quantidade de potássio, tem menor formação desse intermediário. Conclui-se previamente que o potássio age na redutibilidade dos catalisadores e que com baixos teores deste metal alcalino, NO adsorve menos fortemente na superfície do catalisador, minimizando a formação de N<sub>2</sub>O. Promotores eletropositivos, como o potássio, aumentam a força de quimissorção de aceptores de elétron, como o NO, e induzem à dissociação. Sendo assim, os catalisadores com baixos teores de potássio são mais seletivos a N<sub>2</sub>.



## INFLUÊNCIA DOS DIFERENTES ÂNIONS INTERLAMELARES EM CATALISADORES DE Cu-AL NA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO NO PELO CO

Thainá N. da C. Gomes<sup>1\*</sup>, Fatima M. Z. Zotin<sup>1</sup>, Luz A. P. Santos<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 20550-900 Rio de Janeiro, Brasil \*e-mail: thai.gomess23@gmail.com

A poluição atmosférica é um grave problema ambiental dos últimos anos, que se agravou pelas emissões de gases poluentes, o que vem causando danos ao meio ambiente e à saúde humana. Como os veículos automotores são responsáveis por grande parte da degradação da qualidade do ar nas áreas urbanas, surgiu a necessidade de desenvolver catalisadores mais efetivos para reduzir essas emissões e evitar a formação de subprodutos indesejáveis. Geralmente, os catalisadores utilizados são compostos por metais nobres que, apesar de apresentarem bom desempenho na conversão de poluentes regulados, também possuem algumas desvantagens, destacando-se seu custo elevado e a baixa seletividade a  $N_2$  em baixas temperaturas na redução do NO. Diante deste cenário, um dos grandes desafios da catálise automotiva atualmente é buscar elementos que sejam capazes de substituir os metais nobres nesses catalisadores, como os metais de transição, assim como conferir elevada estabilidade térmica ao sistema através de metodologias diferenciadas no preparo de catalisadores. Dessa forma, surgiu o interesse em usar materiais do tipo hidrotalcita com cobre e alumínio, pois através de sua calcinação eles produzem óxidos metálicos de alta área específica, com boa estabilidade térmica, ótimas propriedades redox e boa atividade na remoção de NOx. Além disso, é reportado na literatura que o uso de diferentes ânions interlamelares no preparo de materiais do tipo hidrotalcita influenciam fortemente as propriedades físico-químicas e morfológicas do material produzido, como exemplo, o tereftalato que, de acordo com a literatura, conferiu estabilidade à estrutura e expansão do espaço interlamelar. De modo a desenvolver uma alternativa de baixo custo, alta atividade e menor formação de subprodutos, o presente trabalho tem por objetivo estudar a influência de diferentes ânions interlamelares na formação do precursor do tipo hidrotalcita de CuAl para posterior avaliação na reação de redução do NO pelo CO. Os catalisadores estudados até o presente momento, foram sintetizados por coprecipitação com ânions interlamelares de carbonato e tereftalato. O difratograma de raios X indicou a obtenção da fase desejada (hidrotalcita), mas com uma impureza de malaquita no caso da síntese com ânion carbonato, e de MOF (*metal organic framework*) de Cu no caso em que foi usado tereftalato como ânion de compensação. O aumento do pH na síntese permitiu a obtenção da fase hidrotalcita pura com ânion tereftalato. Os precursores também foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho, cujos espectros indicaram a presença de bandas características de cada ânion interlamelar presente. Os precursores foram calcinados a 600 °C por 3 h, e depois foram avaliados na reação de redução do NO pelo CO em temperatura programada, até 500 °C. Os resultados mostraram que todos os catalisadores alcançaram 100 % de conversão, exceto o que foi preparado a partir do precursor com tereftalato, sem impureza; porém este catalisador apresentou menor rendimento de  $N_2O$ .



## PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE MOF DE COBRE E SUA APLICAÇÃO EM REAÇÕES DE ABATIMENTO DE NO<sub>x</sub>

**Samara da S. Montani<sup>1\*</sup>, Fatima M. Z. Zotin<sup>1</sup> e Luz A. Palacio<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Universidade do Estado do Rio de Janeiro, fzotin@uerj.br

Com o aumento da frota veicular, aumenta a necessidade de políticas públicas de redução de emissões. Nesse sentido, novas tecnologias têm sido implementadas a fim de se obter um conversor catalítico mais eficiente, visando a diminuição das emissões. Uma das reações que ocorre em um conversor catalítico é a redução do NO pelo CO e um dos subprodutos desta reação é o N<sub>2</sub>O. A literatura reporta trabalhos com o intuito de minimizar sua formação e obter um catalisador mais seletivo ao N<sub>2</sub> na conversão do NO. Grande parte dos catalisadores utilizados na redução de NO<sub>x</sub>, são à base de metais nobres, que são caros e escassos, além de, em algumas situações, promoverem a formação de óxido nitroso. Estudos anteriores mostraram que catalisadores à base de cobre são efetivos nesta reação, devido principalmente às suas excelentes propriedades oxirredutoras. Os MOF's (*metal organic frameworks*) são uma classe de catalisadores versáteis, que vêm sendo utilizados em diversos ramos da catálise, apresentando características interessantes, como alta área específica, alta cristalinidade e tamanho uniforme de poro.

O precursor (MOF de Cu) foi preparado por método hidrotérmico, onde uma mistura de nitrato de cobre trihidratado, ácido tereftálico, ácido fluorídrico e água, na razão molar 1:1:1:280 foi colocada em autoclave e levada para a uma estufa de convecção forçada por 72h a 220°C. O precursor foi caracterizado por difração de raios x (DRX) e análise térmica (TG) cujos resultados comprovaram que a estrutura proposta foi obtida com sucesso. Foram sintetizados catalisadores de cobre obtidos a partir da decomposição térmica até 500°C do MOF de Cu, em diferentes atmosferas: inerte (He), redutora (H<sub>2</sub> e CO) ou oxidante (ar sintético). As estruturas obtidas foram caracterizadas por DRX *in situ* usando radiação síncrotron. Nesses experimentos foram avaliadas as mudanças que ocorrem na estrutura durante o processo de calcinação nas referidas atmosferas. Quando o MOF é calcinado sob fluxo inerte e redutor as mudanças na estrutura revelam que a espécie cobre metálico predomina; em atmosfera oxidante predomina o óxido de cobre. Os catalisadores foram testados frente a reação de redução do NO pelo CO. Para o catalisador calcinado em atmosfera oxidante, apesar de atingir 85% de conversão ele sofre desativação a partir de 300°C. No calcinado em atmosfera inerte, uma conversão de 100% é atingida e não se observa a mesma desativação vista anteriormente. A principal vantagem desses catalisadores é que eles possuem alta seletividade a N<sub>2</sub>.



5º ENCONTRO  
DE CATÁLISE  
**REGIONAL 2**

# CONVERSÃO CATALÍTICA DE BIOMASSA E DERIVADOS





## AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE DE CATALISADORES DE RUTÊNIO NA HIDROGENAÇÃO DO ÁCIDO BETA-HIDRÓXIBUTÍRICO PARA 1,3-BUTANODIOL

João Lucas Marques Barros <sup>1\*</sup>, Jean Marcel Ribeiro Gallo<sup>1</sup>, José Maria Corrêa Bueno<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Rod. Washington Luís, km 235 – SP-310 – São Carlos (SP) – Brasil. \*Imbjoao@estudante.ufscar.br.

A hidrogenação catalítica de ácidos carboxílicos vem sendo amplamente estudada, visto o potencial para se obter diversos álcoois e dióis. No entanto, existem poucos estudos sobre a hidrogenação do Ácido β-Hidroxibutírico (AHB) para 1,3-Butanodiol (1,3-BDO), um produto de alto valor agregado. Dessa forma, a presente contribuição traz o estudo da performance de catalisadores de Rutênio suportados, na hidrogenação do AHB para 1,3-BDO em fase aquosa. Foi avaliada a atividade catalítica do Ru/C comercial (Sigma) e do Ru/TiO<sub>2</sub> e Ru/SiO<sub>2</sub> sintetizados. Para a síntese dos materiais, foram utilizados como suporte o TiO<sub>2</sub> comercial (Degussa) e SiO<sub>2</sub> preparado a partir do Tetraetilortossilicato. Os catalisadores foram preparados por impregnação incipiente. Brevemente, foi adicionada aos suportes secos a solução de RuCl<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O (Sigma) de forma a se obter 5% de Ru m/m, a mistura foi então agitada durante 5 horas e mantida em estufa. Os materiais obtidos foram reduzidos em fluxo de H<sub>2</sub> puro à 350 °C. O reagente AHB foi fornecido pela empresa Pedra Agroindustrial S/A. A atividade catalítica foi avaliada em meio aquoso utilizando reator batelada de aço inox, pressurizado com H<sub>2</sub> sob agitação e colocado em banho na temperatura de reação. O sistema foi mantido a 70 bar durante 5 horas de reação, os produtos foram coletados e analisados por HPLC. Os resultados obtidos à 130 °C indicam que o suporte utilizado tem impacto significativo na atividade dos materiais. Enquanto o material suportado em SiO<sub>2</sub> teve baixa conversão (~20%) e seletividade considerável (~52%), o Ru/TiO<sub>2</sub> demonstrou comportamento inverso, com conversão de 75% e seletividade 16%. A alta atividade para o Ru/TiO<sub>2</sub> é atribuída à ativação do AHB no suporte. O Ru/C teve atividade intermediária em relação aos demais catalisadores. Tais valores resultaram em rendimento baixo para 1,3-BDO, sendo identificada também a formação significativa de Isopropanol, e outros produtos não identificados em baixa concentração. Aumentando a temperatura reacional para 150 °C e 170 °C, foi observado efeito positivo na conversão do ácido, mas perda de seletividade para o produto desejado, para todos os materiais. Em termos de rendimento para 1,3-BDO, o catalisador Ru/C apresentou comportamento decrescente com a temperatura, enquanto o Ru/SiO<sub>2</sub> teve máximo em 150 °C, com queda de rendimento em temperatura mais alta. Isso pode ser explicado por reações secundárias envolvendo reagente e produto, possivelmente desidratação ou desidrogenação, conhecidas por serem promovidas por materiais ácidos como o TiO<sub>2</sub>. No entanto, ainda é necessária a caracterização dos catalisadores para confirmar o efeito. Adicionalmente, ensaios realizados usando o 1,3-BDO como reagente, nas condições reacionais, constataram a estabilidade do composto na ausência de catalisador e sua degradação quando se utilizou Ru/C (20% de degradação) ou SiO<sub>2</sub> pura (15%). Evidenciada a atividade da SiO<sub>2</sub> na degradação do produto, experimentos com TiO<sub>2</sub> e outros possíveis suportes serão realizados na sequência. O estudo demonstra preliminarmente a atividade do Ru na hidrogenação do ácido AHB em meio aquoso, contudo a degradação do reagente e produto é fortemente dependente do suporte e indicam a necessidade do uso de suportes extremamente inertes para a hidrogenação seletiva do ácido.



## AVALIAÇÃO DE CATALISADORES SÓLIDOS ÁCIDOS NA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LEVULÍNICO COM ÁLCOOIS

**Anderson F. S. Moreira<sup>1</sup>, Mateus Freitas Eulalio<sup>1</sup>, Elizabeth R. Lachter<sup>1\*</sup>**

<sup>1</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Departamento de Química Orgânica, Cidade Universitária, Ilha do Fundão, \*lachter@iq.ufrj.br

A presente preocupação sobre os impactos ambientais gerados com o uso de combustíveis fósseis e o emprego de compostos químicos, nocivos na produção de diversas substâncias, tem levado ao estudo do uso de biomassa para a obtenção de produtos de relevância para a sociedade. Diante desse cenário, o ácido levulínico se mostra como um composto com muito potencial, visto que pode ser obtido do processamento da biomassa lignocelulósica e pode ser convertido em diversos produtos de relevância, tais como: ésteres, que poderão ser aditivos em biodiesel, plastificantes, flavorizantes ou até mesmo solventes. O presente trabalho teve como objetivo estudar a reação de esterificação do ácido levulínico (AL) com o 1-butanol, 1-octanol e 1-dodecanol catalisada por sólidos ácidos como a resina Amberlyst 15, fosfato de nióbio e sílica mesoporosa SBA-15 funcionalizada com o ácido propilsulfônico (SBA-15/pr-SO<sub>3</sub>H). A reação sem catalisador foi estudada para efeitos de comparação. Os melhores resultados encontrados na reação do AL com 1-butanol foram obtidos com a sílica mesoporosa, SBA-15/pr-SO<sub>3</sub>H. A sílica mesoporosa foi sintetizada e caracterizada por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS), termogravimetria (TGA), RMN de <sup>13</sup>C e <sup>29</sup>Si de sólidos e quantidade de sítios ácidos. Avaliou-se a influência de parâmetros reacionais como: tempo reacional (2h, 3h e 4h), razão molar ácido/álcool (1:2, 1:4 e 1:6) e quantidade de sítios ácidos do catalisador (pesou-se uma quantidade de catalisador que foi equivalente a 0,050, 0,075 e 0,100 mmol de grupos ácidos) na conversão do ácido em éster catalisada pela sílica mesoporosa. A reação foi feita na temperatura de 80°C e o meio reacional foi submetido à análise por cromatografia gasosa com detector de ionização por chama (FID). Os estudos mostraram que empregando-se razão molar de 1:2, 4h de reação e 100mg de catalisador, a conversão do ácido em éster foi maior, tendo-se atingido 82% na reação com 1-butanol. O catalisador usado foi submetido aos ensaios de reusabilidade e apresentou conversão em éster de 23,4% ao final do segundo reuso. Além disso, foram avaliados álcoois superiores, 1-octanol e 1-dodecanol e obteve-se conversão de 79,5% e 21,0%, respectivamente.



## CONVERSÃO DA XILOSE EM ÁLCOOL FURFURÍLICO SOBRE $WO_3/ZrO_2$

**Ingridy Santos Lopes, Simone J. Canhaci, Elise M. Albuquerque, Vinícius W. Faria, Marco A. Fraga.**

*Instituto Nacional de Tecnologia – INT, Laboratório de Catálise -Av. Venezuela, 82 - Saúde, Rio de Janeiro - RJ.  
ingridy.santos@int.gov.br e marco.fraga@int.gov.br.*

O Brasil possui uma grande vantagem por ter uma vasta variedade de biomassas, com destaque para lignocelulose. Ela é constituída por celulose (40%), hemicelulose (35%) e lignina (20%).<sup>1</sup> A xilose é uma pentose proveniente da hidrólise da hemicelulose e pode ser usada na obtenção de inúmeros produtos utilizados na indústria química. O furfural (FF) é um dos principais produtos formados a partir da xilose e é reconhecido como uma molécula plataforma para a produção de uma variedade de produtos, como THF, metilfurano e álcool furfurílico (AFF). A produção do AFF a partir da xilose é feita em duas etapas. Primeiro ocorre a desidratação da xilose produzindo FF em catalisadores com sítios ácidos de Brønsted (BAS), embora na presença de acidez de Lewis (LAS) a xilose isomeriza formando xilulose que também produz FF. Na segunda etapa ocorre a hidrogenação utilizando sítios metálicos ou pelo mecanismo de hidrogenação de Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) sendo necessários catalisadores contendo LAS. Neste trabalho, a promoção de ambas as etapas em um único meio reacional foi estudada sobre catalisadores  $WO_3/ZrO_2$ , utilizando álcool isopropílico como doador de hidrogênio para a conversão MPV e avaliando o efeito de diferentes teores de água no sistema. O catalisador foi caracterizado em relação à capacidade de adsorção de água ( $770 \mu\text{mol g}^{-1}$ ), acidez total ( $286 \mu\text{mol g}^{-1}$ ) e densidade de BAS ( $27 \mu\text{mol g}^{-1}$ ) utilizando as técnicas de TPD- $H_2O$ , TPD- $NH_3$  e TPD-n-propilamina, respectivamente. Os testes catalíticos foram realizados sob pressão de  $N_2$  (30 bar), 130 °C e a concentração de xilose  $83 \text{ mmol L}^{-1}$ . A conversão e distribuição dos produtos formados foram analisadas por HPLC. Os resultados mostram que a atividade do catalisador diminui com o aumento da água no sistema, onde a conversão passa de 88% para 55% em 2,5% e 50% de água respectivamente. Esse resultado mostra o impacto da água na atividade do catalisador, associada à desativação dos LAS pela coordenação das moléculas de água. Xilulose, FF e AFF foram os únicos produtos formados. No entanto, sua distribuição também é afetada pela presença de água no meio reacional. Quanto maior o teor de água presente, menor a seletividade ao AFF. A diferença na seletividade ao FF não é tão pronunciada, variando entre 5-10%, diferentemente da formação de xilulose, que passa gradativamente a ser o principal produto obtido alcançando cerca de 40% de seletividade. Esses resultados sugerem que os LAS que atuam na isomerização da xilose a xilulose e na redução MPV de FF a FFA são distintos, sendo aqueles responsáveis pela formação de FFA mais suscetíveis à desativação pela água.

1) R. F. Perez, M. A. Fraga, *Green Chemistry*, 16, 3942, 2014.



## CONVERSÃO DE FURFURAL A ÁLCOOL FURFURÍLICO EM PRESENÇA DE ÁGUA SOBRE CATALISADORES HIDROFÓBICOS $ZrO_2-SiO_2$

Amélia Baldiote Cruzeiro<sup>1</sup>, Simone J. Canhaci<sup>2</sup>, Ingridy S. Lopes<sup>2</sup>, Vinícius W. Faria<sup>2</sup>, Marco A. Fraga<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Instituto Militar de Engenharia, Praça Gen. Tibúrcio, 80, Urca, Rio de Janeiro/RJ, Brasil

<sup>2</sup>Instituto Nacional de Tecnologia – INT, Laboratório de Catálise, Av. Venezuela, 82/518, Saúde, Rio de Janeiro/RJ, 20081-312, Brasil. \*marco.fraga@int.gov.br

Além de ser uma fonte renovável para a produção de biocombustíveis e derivados químicos, o uso de biomassa tem o potencial de reduzir o nível de emissão de  $CO_2$  na atmosfera. Nesse contexto, a lignocelulose se torna promissora para esse propósito, pois é uma biomassa abundante e de baixo custo. Dentre os compostos obtidos a partir da lignocelulose, o furfural (FF) destaca-se por ser uma molécula plataforma que pode ser transformado em inúmeros produtos químicos de alto valor agregado, como o álcool furfurílico (FFA). Esse processo de hidrogenação pode se dar utilizando o  $H_2$  molecular ou por hidrogenação por transferência de hidrogênio via mecanismo conhecido como Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV). Nesse último caso, a fonte de hidrogênio é um álcool presente no meio reacional, é necessária a presença de catalisadores com sítios ácidos de Lewis (LAS), e a presença de água é um desafio adicional devido à desativação dos LAS. Assim, o objetivo desse trabalho foi avaliar o desempenho de catalisadores  $ZrO_2-SiO_2$  na conversão MPV de FF a FFA, com especial atenção à sua hidrofobicidade. Neste estudo, foram preparados, pelo processo de precipitação, catalisadores com diferentes razões  $ZrO_2/SiO_2$  (5, 10 e 15) e denominados Zr/Si-X, onde  $X=ZrO_2/SiO_2$ . As principais propriedades dos catalisadores como área específica, acidez e capacidade de adsorção de água foram determinadas. Os testes catalíticos foram realizados a 130 °C e 30 bar ( $N_2$ ), tendo álcool isopropílico (IPA) como doador de hidrogênio e uma concentração de FF de 8 g  $L^{-1}$  (razão catalisador:FF=0,79). Após 2 h de reação os produtos foram coletados e analisados por GC-MS. Os resultados mostraram que os catalisadores possuem elevada área específica (143 – 211  $m^2 g^{-1}$ ) e diferentes concentrações de sítios ácidos (271-312  $\mu mol g^{-1}$ ). Os resultados obtidos por TPD- $NH_3$  revelaram uma queda da acidez total com a adição de  $SiO_2$ , entendida pelo bloqueio parcial dos LAS pela  $SiO_2$ . Todos os catalisadores se mostraram ativos na reação com conversões variando entre 25 – 64%. No entanto, foi observada uma queda importante na conversão pela adição de  $SiO_2$  que não se mostrou dependente do seu teor. É importante salientar que o FFA foi o único produto reacional detectado tendo, portanto, 100% de seletividade. Com o objetivo de avaliar o efeito da água no desempenho dos catalisadores, foram feitas reações similares contendo 1 %vol de água no sistema. Uma queda na conversão de FF, em relação às reações contendo apenas IPA, foi observada para todos os catalisadores. Entretanto, a adição de  $SiO_2$  no catalisador melhorou seu desempenho, considerando que levou a menores quedas proporcionais na atividade, variando de 64 - 84%. Esses resultados se correlacionam com a hidrofobicidade dos catalisadores  $ZrO_2-SiO_2$  e confirmam a possibilidade e relevância do ajuste dessa propriedade em sistemas para processos de conversão de biomassa que necessariamente ocorrem na presença de água.



## COPROCESSAMENTO DE ÓLEOS VEGETAIS PARA A CONVERSÃO DE BIO-HIDROCARBONETOS NA FAIXA DO QUEROSENE DE AVIAÇÃO

Henrique S. Oliveira<sup>1</sup>, Natália L. Luiz<sup>1</sup>, Vânia M. D. Pasa<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química, Laboratório de Ensaios de Combustíveis (LEC), Avenida Antônio Carlos, 6627 - Belo Horizonte, MG 31270-901, Brasil. Email: prh1.1ufmg@gmail.com

O bioquerosene de aviação e o diesel verde são os principais representantes dos chamados combustíveis drop-in, que além de serem renováveis, possuem composição e propriedades análogas aos combustíveis oriundos do petróleo, o que permite a sua substituição total ou parcial. Uma das rotas mais utilizadas para a produção de combustíveis drop-in é a rota de hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos (HEFA) e neste trabalho esta rota foi utilizada para a produção de bio-hidrocarbonetos a partir do coprocessamento de óleos vegetais como os óleos da polpa e da amêndoa de macaúba e os óleos comercial e residual de soja. A macaúba é uma palmeira nativa brasileira que apresenta alta produtividade de óleo e a soja, por sua vez, é a oleaginosa mais produzida em território nacional. As matérias-primas foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho e por cromatografia a gás. Além disso, foram realizados ensaios para determinar os índices de acidez, iodo e saponificação, a densidade relativa, o perfil graxo, o poder calorífico, o teor de umidade e a viscosidade cinemática a 40 °C. Os catalisadores foram preparados e caracterizados por difração de raios-X. As reações catalíticas para obtenção dos biohidrocarbonetos foram realizadas com paládio suportado em óxido de magnésio (Pd/MgO), com as seguintes condições otimizadas: 20 bares de hidrogênio a 350°C por 4 horas em agitação mecânica de 150 rpm. O produto obtido a partir do coprocessamento do óleo da polpa de macaúba com o óleo de soja mostrou-se mais promissor, com 86 % de rendimento para bio-hidrocarbonetos. Cerca de 56 % de rendimento para bio-hidrocarbonetos apresentaram tamanho de cadeia na faixa do querosene de aviação (C9-C16), sendo compostos majoritariamente por parafinas lineares, apresentando um poder calorífico de 44,96 MJ/kg, valor adequado para seu uso como combustível. Para estudo comparativo, reações adicionais foram feitas variando-se a impregnação de outros metais no suporte, para tal testaram-se o cobalto (Co), níquel (Ni) e rutênio (Ru). Ademais, variou-se a atmosfera reacional, substituindo-se o H<sub>2</sub> por N<sub>2</sub> com a pressurização com nitrogênio. Os produtos dos testes adicionais também apresentaram bons rendimentos, com destaque para os produtos obtidos através do uso de Co/MgO, que é um catalisador mais viável economicamente, cujo rendimento foi 71 % para bio-hidrocarbonetos.



## DESOXIGENAÇÃO DO ÓLEO DA AMÊNDOA DA MACAÚBA EM COMBUSTÍVEIS SUSTENTÁVEIS PARA AVIAÇÃO

**Leidy S. A. Cabanzo<sup>1</sup>, Jordi G.P. Dhondt<sup>1</sup>, Yuri G. Rosa<sup>1\*</sup>, Henrique S. Oliveira<sup>1</sup>, Vânia M. D. Pasa<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química, Laboratório de Ensaios de Combustíveis, 6627 – Av. Antônio Carlos, Belo Horizonte, MG 31270-901, Brasil. \*yuri-gontijo@hotmail.com

A produção de biocombustíveis é a alternativa de curto prazo à crescente demanda global de energia sustentável para minimizar a crise ambiental. Neste contexto, os óleos vegetais tornam-se uma interessante alternativa para atender a demanda por biocombustíveis, principalmente para o setor da aviação. Atualmente, são diversas as espécies de plantas que podem produzir estes óleos vegetais, mas muitas são alimentícias e de baixa produtividade. Entretanto, existem espécies não exploradas como alimento em todo território nacional destacando-se a macaúba, espécie nativa de florestas tropicais e savanas entre a América Central e do Sul. A macaúba tem uma alta produção de óleo (aproximadamente 6,2 toneladas/ha), este concentrado em seu mesocarpo (polpa) e endosperma (amêndoa). Estes óleos, apresentam diferentes perfis de ácidos graxos e esses são considerados potenciais fontes para a geração de biocombustíveis. Além disso, a macaúba tem a vantagem de poder crescer em solos degradados, podendo recupera-los, ademais, também pode ser cultivada em plantios conjuntos com pastagens para gado, facilitando sua produção em maior escala, para uso como combustível. Nessa direção, o objetivo deste estudo foi o desenvolvimento de biocombustíveis sustentáveis a partir da síntese, caracterização e análise da atividade catalítica de um catalisador de Pd suportado em carbono. Este suporte de carbono foi obtido do endocarpo da macaúba e foi usado pelos autores para preparar o catalisador que foi utilizado para a desoxigenação do óleo de amêndoa da macaúba. Dentre as diversas rotas catalíticas possíveis para a transformação destas matérias-primas, tem-se a hidrólise seguida da desoxigenação, estudada no presente trabalho. A hidrólise prévia facilita as reações de desoxigenação do óleo, permitindo a produção de ácidos graxos livres, que em seguida, podem ser desoxigenados em hidrocarbonetos contendo propriedades parecidas aos combustíveis fósseis e com menor consumo de hidrogênio (H<sub>2</sub>). Os testes catalíticos foram realizados em autoclave Parr, sob pressão de hidrogênio, a 350 °C. Os produtos foram caracterizados por FTIR, GC-MS, análise elementar, Destilação Simulada, TG e DSC. Os produtos obtidos por estas reações apresentaram conversão de aproximadamente 97%, com seletividade de 58% para hidrocarbonetos contendo de 8 a 16 átomos de carbono, na faixa do querosene. Os resultados mostraram o potencial do óleo de amêndoa da macaúba como matéria prima para a produção de hidrocarbonetos sustentáveis para aviação.



## DESOXIGENAÇÃO DO ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA NA PRESENÇA DE CATALISADOR DE NIÓBIO

**Yuri G. Rosa<sup>1</sup>, Victor M. Soares<sup>1</sup>, Henrique S. Oliveira<sup>1</sup>, Vânia M. D. Pasa<sup>1</sup>**

*1Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química, Laboratório de Ensaios de Combustíveis, 6627 Avenida Antônio Carlos, Belo Horizonte, MG 31270-901, Brasil. Email: Yuri-gontijo@hotmail.com*

Com as emissões de gases de efeito estufa causando desequilíbrio ambiental e catástrofes mundiais, busca-se nos biocombustíveis uma alternativa eficaz para minimizar as mudanças climáticas. Entretanto, os biocombustíveis requerem uma matéria prima sustentável como o óleo residual de fritura. Atualmente, cerca de 4 bilhões de litros de óleo de fritura são produzidos anualmente, no entanto, aproximadamente 50% deste óleo é descartado indiscriminadamente em lixões. Como alternativa, tem-se a conversão do óleo de fritura residual em biocombustíveis na presença de catalisadores de diversos tipos. Neste trabalho foi preparado e testado um catalisador de nióbio, que apresenta ação catalítica nas reações de desoxigenação, craqueamento e isomerização. Para isso, a matéria-prima e o catalisador são submetidos a reações em batelada na presença de gás de hidrogênio (H<sub>2</sub>) e aquecimento. Com este processo, tem-se a conversão de aproximadamente 100% da matéria-prima em hidrocarbonetos, caracterizados por análise elementar (CHNO), cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (GC-MS), calorimetria exploratória diferencial (DSC), destilação simulada, espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e análise termogravimétrica (TG). Os resultados apontam seletividade de aproximadamente 63% para hidrocarbonetos alifáticos contendo de 17 a 20 átomos de carbono e 37% para hidrocarbonetos contendo de 11 a 16 átomos, sendo o heptadecano e pentadecano os produtos majoritários. Este processo, demonstra a efetividade do nióbio nas reações de desoxigenação do óleo de fritura residual, que pode ocorrer através das 3 rotas de desoxigenação simultaneamente, produzindo como subprodutos CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, além de outros hidrocarbonetos leves. A utilização deste óleo residual largamente encontrado em todo território nacional/mundial e descartado indiscriminadamente, reduz os impactos indesejados como contaminações do solo e além de neutralizar as emissões de gases de efeito estufa. Ademais, utiliza o nióbio como catalisador, um recurso nacional. Os resultados obtidos são relevantes e passíveis de serem usados em larga escala, desde que se garanta uma logística eficaz de coleta do óleo de fritura.



## ESTUDO CINÉTICO DA OXIDAÇÃO DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL EMPREGANDO CATALISADORES DE PALÁDIO

**Matheus da Silva Campos Machado<sup>1\*</sup>, Gisele Westphalen<sup>1</sup>, Mônica Antunes Pereira da Silva<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Escola de Química, UFRJ

\* [matheuscampos@eq.ufrj.br](mailto:matheuscampos@eq.ufrj.br)

A necessidade de substituir fontes não renováveis por fontes alternativas mais sustentáveis ganham força ano após ano. Em consequência, a biomassa lignocelulósica vem apresentando um grande potencial para a produção de diversos compostos químicos, dentre eles, o 5-hidroximetilfurfural (HMF). O HMF destaca-se por ser um composto de plataforma química, sua oxidação completa leva à formação do ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA), indicado como um dos principais produtos químicos de base biológica com valor agregado segundo o Departamento de Energia dos EUA. Em geral, o FDCA pode ser obtido por variados métodos, sendo o uso de catalisadores heterogêneos de metal nobre (Pd, Pt, Ru, Au e suas combinações) na presença de oxigênio/ar o mais empregado. O objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos de temperatura de reação e de pré-tratamentos na oxidação de HMF empregando catalisadores de paládio (Pd). Os catalisadores de Pd foram sintetizados pelo método de impregnação ao ponto úmido e três suportes foram empregados: alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), zircônia (ZrO<sub>2</sub>) e nióbia (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Antes da oxidação, todos os catalisadores foram secos a 150 °C por 30 min utilizando He com vazão de 30 mL min<sup>-1</sup> em uma unidade *ex situ*. O catalisador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi empregado para avaliar o efeito da redução. Após a secagem, esse catalisador foi submetido a etapa de redução a 500 °C ou a 300 °C por 1 h empregando H<sub>2</sub> com vazão de 30 mL min<sup>-1</sup>, e em seguida passivado a 0 °C por 30 min empregando uma mistura de 5 % de O<sub>2</sub> em He com vazão de 100 mL min<sup>-1</sup>. Na reação foram utilizados 50 mL de solução aquosa de HMF 0,02 mol L<sup>-1</sup>, 0,53 g de base NaHCO<sub>3</sub>, 0,153 g de catalisador (HMF/catalisador = 80/1) e 30 bar de ar sintético como oxidante. Para o acompanhamento da reação, alíquotas foram coletadas ao longo do tempo. As amostras foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Dentre os catalisadores avaliados o Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou os melhores resultados para a conversão de HMF, rendimento em FDCA e balanço de carbono, sendo atribuídos à maior dispersão metálica de Pd e à presença de sítios básicos presentes na alumina. Assim, o catalisador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi escolhido para investigar os efeitos da temperatura sobre a conversão de HMF e distribuição de produtos. Conforme esperado, a elevação da temperatura de reação de 80 a 115 °C aumentou a conversão de HMF, entretanto, a partir de 115 °C, o balanço de carbono reduziu drasticamente, sugerindo o favorecimento de reações paralelas. Os resultados para o catalisador reduzido a 300 °C foram similares aos do catalisador não reduzido. Entretanto, para o catalisador reduzido a 500 °C percebeu-se um decréscimo expressivo da conversão e da formação de FDCA, podendo ser atribuído à diminuição da dispersão de paládio no catalisador causada possivelmente pela sua sinterização.





## ESTUDO DE CATALISADORES DE NI SUPORTADOS EM ZEÓLITAS HIERÁRQUICAS NA REFORMA SECA DO BIOGÁS

**Amanda de C. P. Guimarães<sup>1</sup>, Cristiane A. Henriques<sup>1</sup>, Lisiane V. Mattos<sup>2</sup>, Rita de C. C. Simões<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química

<sup>2</sup> Universidade Federal Fluminense, Departamento de Engenharia Química

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

O biogás apresenta em sua composição altos teores de CO<sub>2</sub> e sua emissão para a atmosfera contribui para o aumento do efeito estufa. A conversão de biogás em gás de síntese por reforma do metano com CO<sub>2</sub> (DRM – reforma seca do metano) tem sido considerada uma alternativa promissora para a obtenção de produtos com maior valor agregado, como o H<sub>2</sub>. Catalisadores à base de Ni têm sido extensivamente estudados para a DRM devido ao seu baixo custo e alta atividade, mas este metal é propenso a coqueificação. O tamanho da partícula de níquel influencia significativamente a taxa de nucleação do carbono. Assim, uma abordagem para minimizar a formação de carbono é controlar o tamanho das partículas de metal e evitar a sinterização do metal usando suportes com alta área superficial, como zeólitas. Catalisadores suportados em zeólitas são amplamente utilizados devido às suas propriedades únicas, como alta estabilidade térmica e microporosidade uniforme. A utilização de zeólitas hierárquicas, obtidas a partir de processos de dessilicação e desaluminação/dessilicação promovem o aumento de mesoporos, com o objetivo de aumentar a acessibilidade de poros e sítios ativos e confinar nanopartículas metálicas. Neste trabalho, foram estudados catalisadores à base de Ni (1 e 3% em peso de Ni) suportados em zeólitas ZSM-5 e USY com um sistema poroso hierárquico. A DRM sobre estes catalisadores foi realizada a 1073 K, durante 24 h. A zeólita ZSM-5 foi dessilicada para formar mesoporos, enquanto a zeólita USY passou por dois tratamentos subsequentes, desaluminação e dessilicação, para formar a estrutura hierárquica. Os difratogramas de raios-X dos catalisadores são semelhantes aos dos respectivos precursores, mostrando que os tratamentos realizados não provocaram o colapso da estrutura. Para ambas as zeólitas, a impregnação do Ni não promoveu alterações significativas no volume dos microporos e mesoporos das amostras. No entanto, para as amostras tratadas, os resultados mostraram que o tratamento alcalino resultou em um aumento na mesoporosidade em comparação com as zeólitas precursoras, sendo que zeólita ZSM-5 dessilicada apresentou maior volume de mesoporos que a USY. Os valores das conversões iniciais de metano e CO<sub>2</sub> foram ligeiramente maiores para o catalisador 3Ni/ZSM-5 dessilicado, mas todas as amostras apresentaram uma desativação durante a reação. Comparando com os catalisadores suportados na zeólita de mesma topologia, o aumento do teor de Ni e do volume de mesoporos correspondeu a um aumento da atividade catalítica. Quanto à influência dos suportes estudados, foram observadas maiores conversões e estabilidade para os catalisadores suportados na zeólita ZSM-5, principalmente aqueles com estrutura hierárquica. A análise termogravimétrica indicou maior formação de carbono no catalisador 3Ni/ZSM-5 com uma taxa de 0,47 mgC/h.gcat, enquanto o catalisador 3Ni/ZSM-5 dessilicado apresentou uma taxa de formação de carbono de 0,20 mgC/h.cat. Assim, o aumento da mesoporosidade contribuiu para a menor formação de carbono. Não foi detectada formação de carbono nos catalisadores com 1% Ni, o que indica que a desativação observada para essas amostras poderia estar ocorrendo devido à sinterização das partículas metálicas durante a reação.



## ESTUDO DO DESEMPENHO DE CATALISADORES Ni/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CeO<sub>2</sub> CONTENDO DIFERENTES TEORES DE NÍÓBIO NA REAÇÃO DE HDO DE DERIVADOS DA LIGNINA

**Affolabi Abdel-Aziz Tidjani<sup>1\*</sup>, Raimundo Crisóstomo Rabelo Neto<sup>2</sup>, Cristiane Assumpção Henriques<sup>1</sup>, Fabio Bellot Noronha<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química-Instituto de Química UERJ, Rua São Francisco Xavier 524; Rio de Janeiro, RJ. \*email: snooptidjani@gmail.com

<sup>2</sup>Instituto Nacional de Tecnologia, Divisão de Catálise, Biocatálise e Processos Químicos, Av. Venezuela, 82; Rio de Janeiro, RJ

A biomassa lignocelulósica tem um grande potencial para a produção de biocombustíveis visando substituir e/ou complementar o pool dos combustíveis fósseis e também para a produção de intermediários e produtos de interesse para a indústria química. A pirólise rápida da biomassa origina um bio-óleo que possui elevado teor de compostos oxigenados e, conseqüentemente, baixo teor calorífico. Deste modo, suas propriedades precisam ser aprimoradas para que possa ser utilizado como combustível. A hidrodessoxigenação (HDO) catalítica é considerada como a forma mais eficiente para remoção dos compostos oxigenados presentes no bio-óleo. O grande desafio desse processo está no uso de catalisadores ativos, estáveis e seletivos. Deste modo a proposta do nosso trabalho é estudar o desempenho do catalisador 2,5Ni/%Nb/CeO<sub>2</sub> contendo distintos teores de Níobio (%Nb=0; 2,5, 5 e 10) na reação de HDO do fenol. Os catalisadores 2,5Ni/%Nb/CeO<sub>2</sub> foram preparados pelo método de impregnação ao ponto úmido e caracterizados pelas técnicas de DRX e de TPR. O fenol foi utilizado como composto modelo representativo dos compostos derivados da lignina e os testes catalíticos foram conduzidos em um reator de leito fixo operando à pressão atmosférica a 300°C. Antes da reação, os catalisadores foram reduzidos *in situ* por 1 h a diferentes temperaturas (300, 400 e 500°C) com H<sub>2</sub> puro (60 mL/min) e uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Os produtos da reação foram analisados ao longo da reação em um cromatógrafo a gás com detector de ionização de chama e acoplado a um espectrômetro de massas. Os principais produtos formados foram benzeno, metano e ciclohexanona para todos os catalisadores, mas a distribuição de produtos variou em função do teor de Nb e da temperatura redução. O aumento do teor de Nb provocou um aumento na seletividade para benzeno e uma diminuição na formação de metano, independente da temperatura de redução. De acordo com o mecanismo proposto na literatura [ACS Catal., 5, 6271–6283, 2015], estes resultados sugerem que a desoxigenação direta do fenol à benzeno foi favorecida pelos sítios oxofílicos representados pelos cátions Nb<sup>5+</sup>/Nb<sup>4+</sup>. O aumento da temperatura de redução provocou uma diminuição da taxa de HDO e da seletividade para benzeno enquanto a formação de metano aumentou. Estes resultados indicam que o aumento da temperatura de redução favoreceu a sinterização das partículas de níquel, o que promove a reação de hidrogenólise e a formação de metano [Catalysts. ACS Catal., 8, 1672–1682, 2018.]



## VALORIZAÇÃO ECONÔMICA DA CADEIA DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL: CONVERSÃO DO GLICEROL EM PRODUTOS DE MAIOR VALOR

**Tháisa S. da Fonseca<sup>1</sup>, Cristiane A. Henriques<sup>1</sup>, Zilacleide da S. B. Sousa<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Laboratório de Cinética e Catálise, PPGEQ, Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, R. São Francisco Xavier, 524 - CEP 20550-900, Rio de Janeiro – RJ, Brasil, E-mail: tata.suzano@hotmail.com

O crescente aumento na produção de biodiesel torna o coproduto glicerol disponível em grandes quantidades e a preços reduzidos. Dentre os produtos químicos obtidos a partir do glicerol e que possuem interesse comercial estão o carbonato de glicerol (GLC) e o glicidol, os quais são matérias-primas para a preparação de poligliceróis, glicidil-éteres, poliuretanos e produtos farmacêuticos. Uma das vias mais promissoras para a obtenção do carbonato de glicerol e do glicidol é a transesterificação do glicerol com o dimetilcarbonato (DMC), catalisada por sólidos básicos. Nesta etapa do trabalho foram sintetizados óxidos mistos de Zn/Al com diferentes composições para serem futuramente avaliados na síntese do carbonato de glicerol via transesterificação de glicerol e dimetilcarbonato. Os precursores dos catalisadores foram preparados por coprecipitação e as formas cataliticamente ativas foram obtidas por tratamento térmico a 550 °C, em mufla, sob atmosfera estática. Estes catalisadores estão sendo caracterizados quanto a sua composição química, natureza das fases presentes e propriedades ácido-básicas. Antes dos testes com a reação principal (síntese do carbonato de glicerol), as características ácido-básicas serão investigadas via reação modelo de conversão do etanol. A composição química dos óxidos mistos de Zn e Al indicou uma incorporação do Zn um pouco menor do que a esperada, porém confirmou terem sido obtidas amostras com composições bastante diversas de forma a permitir o estudo da influência deste parâmetro sobre as propriedades físico-químicas e catalíticas das amostras. Os resultados das análises por difração de raios X dos precursores calcinados indicou a formação de uma fase correspondente a um óxido misto de Zn e Al, com estrutura do tipo zincita (ZnO), na qual se encontra disperso o alumínio – fase Zn(Al)O. Para a amostra com maior teor de alumínio (ZnAl75), a fase zincita se mostrou menos cristalina do que nas demais amostras, tendo sido identificada também a presença de um espinélio de Zn e Al (ZnAlO<sub>4</sub>) com estrutura do tipo gahnita, também de baixa cristalinidade. As análises por TPD de CO<sub>2</sub> indicaram a presença de sítios básicos nos catalisadores preparados.



## ZEÓLITAS HIERÁRQUICAS ZSM-5 COMO CATALISADORES PARA VALORIZAÇÃO DE COMPOSTOS ORIUNDOS DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

**Sancler C. Vasconcelos<sup>1</sup>, Vinicius Rossa<sup>1</sup>, Domingos S. A. Silva<sup>2</sup>, Monize Picinini<sup>2</sup>, Ernesto A. Urquieta-González<sup>2</sup>, André V. H. Soares<sup>3</sup>, Fabio B. Passos<sup>3</sup>, Thiago M. Lima<sup>1\*</sup>**

<sup>1</sup> Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Outeiro São João Batista s/n, Campus do Valonguinho, Centro, Niterói, Rio de Janeiro, Brasil, 24020-141

<sup>2</sup> Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, Rod. Washington Luis, km 235, São Carlos, São Paulo, Brasil, 13565-905.

<sup>3</sup> Departamento de Engenharia Química e Petróleo, Universidade Federal Fluminense, Rua Passo da Pátria, 156, Niterói, Rio de Janeiro, Brasil, 24210-240

\*E-mail: tmlima@id.uff.br

Devido ao constante aumento no consumo energético e a consequente demanda por produtos oriundos do petróleo, há também uma crescente preocupação relacionada ao meio ambiente, às emissões de CO<sub>2</sub> e ao esgotamento deste recurso não renováveis. Desta forma, se faz necessária a busca por alternativas renováveis capazes de diminuir a dependência dos combustíveis fósseis [1]. Neste sentido, moléculas plataforma como o 5-hidroximetilfurfural (HMF) e o furfural (FUR) apresentam grande potencial, já que podem ser utilizados na síntese de diversos produtos de maior valor agregado e com aplicabilidade industrial na área de biocombustíveis, aditivos de biocombustíveis, entre outros. Assim, este trabalho visa a formação de zeólitas hierárquicas como catalisadores para as reações one-pot (dominó) de valorização de FUR e HMF e a otimização dos parâmetros reacionais para a obtenção de levulinatos alquílicos [2]. Zeólitas ZSM-5 com diferentes razões Si/Al (23, 38, 48 e 50) foram submetidas a um tratamento alcalino de dessilicação para a formação de mesoporos. Os materiais foram caracterizados a partir de diversas técnicas como DRX, Fisissorção de N<sub>2</sub>, FTIR-Py, etc., que confirmaram a formação do material hierárquico. Após a avaliação preliminar, a zeólita Z23 apresentou o melhor desempenho na conversão de FUR (67%) e na seletividade ao levulinato de isopropila (PL) (91%), indicando a maior eficiência dos materiais mais ácidos e o aumento da seletividade ao PL a partir da formação dos mesoporos no material. Um planejamento experimental fatorial de 2 níveis e 3 fatores (2<sup>3</sup>) foi realizado, como forma de avaliar a influência da temperatura, massa de catalisador e volume de isopropanol (IPA) e, após o tratamento estatístico, verificou-se a influência significativa e positiva da temperatura e da massa de catalisador, alcançando a conversão de FUR de 99% com 95% de seletividade ao PL. Por fim, a utilização de diferentes substratos (álcool furfúrico, ácido levulínico e α-angélica-lactona) também apresentaram alta seletividade na formação do PL, por sua vez, a utilização do HMF levou a formação de diferentes produtos, entre eles a (E)-4-(5-(hydroxymethyl)furan-2-yl)but-3-en-2-one (82%), que vem sendo avaliada no tratamento de hipóxia.

### REFERÊNCIAS

[1] Jorge, E. Y. C. et al. Metal-exchanged magnetic β-zeolites: Valorization of lignocellulosic biomass-derived compounds to platform chemicals. *Green Chem.* 19, 3856–3868 (2017)

[2] Serrano, D. P., Melero, J. A., Morales, G., Iglesias, J. & Pizarro, P. Progress in the design of zeolite catalysts for biomass conversion into biofuels and bio-based chemicals. *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 60, 1–70 (2018)



5º ENCONTRO  
DE CATÁLISE  
**REGIONAL 2**

# FOTOCATÁLISE



## ANÁLISE DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE SnO<sub>2</sub>/Cu PARA REDUÇÃO DE CO<sub>2</sub> EM ÁGUA: MUDANÇA ESTRUTURAL COM O TEMPO

Gustavo Duran Iga <sup>1</sup>, Caue Ribeiro de Oliveira <sup>2\*</sup>.

<sup>1</sup> Universidade Federal de São Carlos, Rod. Washington Luis, km 235 - São Carlos – SP, CEP:13565-905.

<sup>2</sup> EMBRAPA – Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452 - São Carlos – SP, CEP: 13560-970

\*caue.ribeiro@embrapa.br

O aumento de temperatura global é diretamente relacionado a altas taxas de emissão de CO<sub>2</sub> atmosférico, e uma das maneiras mais viáveis para mitigar esse gás é a partir do desenvolvimento de processos catalíticos altamente seletivos para converter o grande volume desse gás estufa em produtos. Nesse sentido, este trabalho estuda a atividade fotocatalítica das espécies de cobre em diferentes proporções mássicas (1, 10, 20, 30 wt. %) suportadas em SnO<sub>2</sub>, sintetizado e comercial, para a redução de CO<sub>2</sub> em água. A síntese de SnO<sub>2</sub> utilizou do método de co-precipitação publicado recentemente pelo grupo de pesquisa, bem como a dopagem de cobre, mas nesse caso substituindo o TiO<sub>2</sub> pelo SnO<sub>2</sub> sintetizado e comercial (Aldrich, 99,99% *trace metal basis*). A reação foi realizada em um reator quatzó irradiado por UVC durante 6h após a saturação de CO<sub>2</sub> que foi borbulhado no meio aquoso (100 mL). Os produtos do *headspace* foram quantificados por cromatografia gasosa. Para mensurar o teor de cobre em cada material, a análise de absorção atômica foi utilizada e a técnica de difração de raios-X foi empregada para avaliar a alteração estrutural do fotocatalisador. O procedimento de adição de Cu foi realizado analogamente para o SnO<sub>2</sub> comercial. Os materiais sintetizados apresentaram resultados fotocatalíticos promissores com a produção de até 217 umol g<sup>-1</sup> de CH<sub>4</sub> para o material com SnO<sub>2</sub>-co/Cu-10%. Em comparação ao suporte comercial, produziu-se muito mais CO e CH<sub>4</sub> e etileno. No entanto, a dificuldade de reprodutibilidade das reações foi o que chamou atenção neste trabalho. Exceto para o material SnO<sub>2</sub>-co/Cu-20%, não foi possível obter boas réplicas dos ensaios realizados nas mesmas condições reacionais, independente do suporte utilizado, dado a considerável variação para menores valores dos resultados das amostras com maior porcentagem mássica de Cu; e o aumento considerável para materiais com menor teor de Cu. As taxas de cobre detectadas em todos os materiais foram próximas das quantidades adicionadas nas sínteses, exceto para os materiais com 30%, os quais demonstraram valores próximos a 20%, porém, os resultados catalíticos se diferem consideravelmente comparados aos materiais com essa quantidade mássica adicionada, sendo necessário outras técnicas de caracterização para elucidar a distribuição das espécies de cobre. Os difratogramas dos materiais recém-sintetizados comparados aos que foram realizados aproximadamente 1 mês após a síntese, apresentaram um aumento considerável das espécies de óxidos de cobre, e isso ocorreu tanto com a utilização do suporte comercial quanto para o sintetizado. Logo, o armazenamento do material passa ser um objeto de estudo de suma importância para aplicação desses fotocatalisadores, implicando que a instabilidade de cobre deve ser considerada ao



## CATALISADORES FORMADOS POR ÓXIDOS DE FERRO E GRAFENO APLICADOS NA FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE ÍNDIGO CARMIM

Pedro Henrique C. Siciliano<sup>1,2\*</sup>, Arthur H.A. Gonçalves<sup>1,2</sup>, Bárbara O. Da Silva<sup>2</sup>, Carla R. Moreira<sup>2</sup>, Odivaldo C. Alves<sup>3</sup>, Alexandre B. Gaspar<sup>2</sup>, Deborah V. Cesar<sup>1</sup>, Cristiane A. Henriques<sup>1</sup>,.

<sup>1</sup> Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua S. Francisco Xavier, 524, Rio de Janeiro, Brasil

<sup>2</sup> Instituto Nacional de Tecnologia, Av. Venezuela, 82, Rio de Janeiro, Brasil.

<sup>3</sup> Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Campus do Valonguinho s/n, Niterói, Brasil.

\* Email: [pedro.costa@int.gov.br](mailto:pedro.costa@int.gov.br)

O Índigo Carmim (IC) é um corante bastante usado na indústria têxtil. Entretanto, sua presença, mesmo em baixas concentrações, pode ser nociva para os seres vivos do bioma atingido, devido à formação de compostos tóxicos, como aminas aromáticas. Nos últimos 10 anos, há um interesse crescente focado no uso de óxidos de ferro magnético ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) suportados em óxido de grafeno reduzido (RGO), para a descoloração de vários corantes, incluindo o IC. Trabalhos relatam resultados notáveis de remoção de corantes usando esses catalisadores, associados às características físico-químicas, melhoradas pela adição de RGO. Neste contexto, o trabalho propõe avaliar a variação do teor de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  em fotocatalisadores do tipo  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$  em reações do tipo foto-Fenton na descoloração do corante IC e correlacionar seus resultados com as propriedades físico-químicas dos catalisadores. O óxido de grafeno (GO) foi sintetizado pelo método de Hummers modificado, produzindo GO. O catalisador magnético foi sintetizado pelo método de Stöber adaptado. Após ser lavado e seco, o sólido foi calcinado, resultando no catalisador magnético  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ . Foram sintetizados catalisadores com teores diferentes de óxido de ferro: o FeRGO1 e o FeRGO2, com relações mássicas sal de Fe:precursor:GO de 6:1 e 11:1, respectivamente. As análises por Microscopia Eletrônica de Transmissão no Modo Varredura (STEM *in* SEM), Difração por Raios X (DRX), Análise Termogravimétrica (TGA), Espectroscopia por Refletância Difusa (DRS), Espectroscopia por Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) e Curvas de Magnetização (VSM) indicaram a presença de óxidos de ferro dispersos nas folhas de RGO (óxido de grafeno reduzido). A análise de TG indicou que os catalisadores FeRGO1 e FeRGO2 possuem, respectivamente, 81% e 73% de óxido de ferro nos catalisadores. O predomínio da fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sobre  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  formadas no catalisador FeRGO2 e a interação do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  com o RGO resultaram num catalisador que apresentou decomposição praticamente completa do IC em 30 min de reação. A efetividade do FeRGO2 no teste catalítico, superior ao  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  de referência foi relacionada à sinergia entre as partículas magnéticas e o RGO. O RGO favorece o ciclo de conversão de  $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ , fundamental para manter a atividade fotocatalítica na reação foto-Fenton.



## CATALISADORES MAGNÉTICOS $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /CARVÃO ATIVADO PARA A FOTODEGRADAÇÃO DO ÍNDIGO CARMIM

Camila L. O. Ferreira<sup>1</sup>, Alexandre B. Gaspar<sup>2</sup>, Deborah V. Cesar<sup>1</sup> e Cristiane A. Henriques<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Instituto de Química, UERJ, Rua São Francisco Xavier, 524, Maracanã, Rio de Janeiro, RJ, Brasil; camila\_lois@yahoo.com.br

<sup>2</sup>Instituto Nacional de Tecnologia, INT, Avenida Venezuela, 82, Centro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

Um dos grandes desafios da indústria têxtil diz respeito ao seu elevado potencial poluente. As etapas do processo produtivo, principalmente as atividades de tingimento e acabamento, geram uma quantidade significativa de efluentes líquidos. Esses efluentes apresentam elevada carga de compostos químicos complexos e danosos ao meio ambiente em função da utilização de insumos químicos e corantes durante o processo de produção. Muitas são as técnicas que estão sendo utilizadas no tratamento desses efluentes, porém, alguns corantes se mostram resistentes o que impulsiona o desenvolvimento de novas metodologias. Os processos oxidativos avançados (POAs) se destacam por utilizar espécies altamente oxidantes como forma de degradar poluentes orgânicos com elevada estabilidade química e não somente transferi-los de fase como é realizado nos métodos convencionais. Desse modo, dando continuidade às pesquisas que vêm sendo desenvolvidas em nosso grupo, o objetivo desse trabalho consiste em sintetizar, caracterizar nanocompósitos magnéticos  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  suportados em carvão ativado comercial (CA) e preparado a partir da palha de coco (CAp) e avaliá-los na descoloração do corante Índigo Carmim, típico de efluentes de indústrias têxteis. A biomassa obtida da casca do coco foi previamente fragmentada em um moinho de facas antes de ser impregnada com solução aquosa de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Em seguida, a biomassa permaneceu em forno (100 °C) por 72 h. A ativação com  $\text{N}_2$  puro foi feita em um calcinador, durante 2 h, a 500 °C. Após a etapa de pirólise, os materiais foram lavados com água destilada (60°C) até que as amostras estivessem neutralizadas e secas. Para a síntese dos compósitos  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /CA e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /CAp, nitrato de ferro ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) foi utilizado de modo a se obter ao final um percentual em peso de ferro de 35%. As propriedades físico-químicas dos materiais foram avaliadas por Difração de Raios-X (XRD), Análise Termogravimétrica (TGA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS) e Análise Textural: área específica BET e volume de poros. A atividade desses materiais foi determinada através dos percentuais de descoloração do corante Índigo Carmim, a partir dos processos de adsorção e fotocatalítico utilizando os materiais puros como referência. A partir da análise de DRX foi possível observar a presença de picos referentes à presença de magnetita e às reflexões do carbono parcialmente grafitado. Pelos perfis de TGA foi possível verificar a perda de peso relativa à dessorção térmica de água e decomposição do substrato grafitado em fuligem de carbono. A morfologia dos compósitos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /CA (comercial e da palha de coco) resultaram em materiais fibrosos com placas e poros. As áreas do carvão ativado comercial e do carvão da palha sem ferro foram  $1343 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e  $2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente. Quando do processo de ativação, poros superficiais foram produzidos, o que contribuiu para o aumento da área específica. O compósito  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /CA (comercial) apresentou área de  $558 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  versus  $642 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /CAp (palha de coco). Nos testes fotocatalíticos utilizando o corante Índigo Carmim, ambos os fotocatalisadores tiveram ótimos desempenhos, apresentando descoloração bastante significativa, com percentuais acima de 89% após 2 horas e razão massa de corante/massa de catalisador de 1:2.





## NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS VERDES COMO CATALISADORES PARA REAÇÕES DE SUZUKI-MIYaura FOTOATIVADAS EM ÁGUA

**Gabriel Francisco Souza da Silva<sup>1</sup> (IC), Victor Alexandre S. da Silva<sup>2</sup> (IC), Ana Paula N. de Souza<sup>1</sup> (PG), Nakédia M. F. Carvalho<sup>1</sup> (PQ), Luiz Fernando B. Malta<sup>2</sup> (PQ), Jaqueline D. Senra<sup>1</sup> (PQ).**

<sup>1</sup> Instituto de Química, UERJ. [gabriel.2409francisco.ss@gmail.com](mailto:gabriel.2409francisco.ss@gmail.com)

<sup>2</sup> Instituto de Química, UFRJ.

Reações orgânicas realizadas em água, sob condições brandas, representam o estado da arte em termos de processos químicos ambientalmente benignos. Nesse sentido, a busca por processos ativadas por luz (visível) pode contribuir para a redução de custos e melhoria da simplicidade operacional. Sistemas nanoestruturados contendo ouro têm sido intensamente utilizados em processos catalíticos plasmônicos. Em grande parte dos casos, a utilização de maior % Au, bem como o uso de solventes orgânicos é explorado. No presente trabalho, nanopartículas bimetálicas AuPd (NPs) preparadas na presença de extrato de planta, ciclodextrina e/ou citrato de sódio foram aplicadas em reações aquosas de Suzuki-Miyaura, em temperatura ambiente, visando a obtenção de padrões estruturais de interesse medicinal/ tecnológico. O sistema bimetálico (AuPd NPs) foi produzido a partir de 3 metodologias: i) com citrato de sódio/ ciclodextrina para a redução de Au(III) e Pd(II), respectivamente; ii) com o método do citrato modificado para a redução de Au(III) e o uso de extrato de planta para a redução de Pd(II); iii) com extrato de planta para redução de Au(III) e ciclodextrina para a redução de Pd(II). A síntese das Au NPs com extrato de planta foi bem-sucedida e indicou a banda de ressonância plasmônica em 541 nm, através de análises por espectroscopia no UV-Vis. Similarmente, para as AuPd NPs, a síntese na presença de citrato e ciclodextrina apresentou a banda em 524 nm. A síntese de NPs bimetálicas usando extrato de planta encontra-se em andamento. Os testes catalíticos com as NPs bimetálicas obtidas na presença de citrato e ciclodextrina indicaram bons resultados para a reação entre brometos de arila e ácidos arilborônicos em condições brandas e em meio aquoso. Nestes casos, foram feitos testes com irradiação natural e no escuro (para controle). Em todos os casos, houve um maior desempenho catalítico do sistema bimetálico à luz ambiente, comparado ao escuro, indicando uma possível sinergia entre o sistema bimetálico e a luz visível. A reação entre a 4-bromoacetofenona e o ác. fenilborônico, está sendo usada como modelo. Até o momento, a melhor condição permitiu a obtenção da 4-bromoacetofenona em 99% de rendimento em 2h, a 25° C, na presença de 0,1 mol% Pd(0) e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Testes comparativos com as outras AuPd (NPs) estão em andamento para a obtenção de correlações entre a morfologia e a atividade catalítica.



## SÍNTESE DE ÓXIDO HETEROESTRUTURADO DE SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> PARA OBTENÇÃO DE FILME COMPÓSITO COM QUITOSANA PARA APLICAÇÃO EM PROCESSO FOTODEGRADATIVO

**Lourdes Akaho Etshindo<sup>1\*</sup>, Angela Sanches Rocha<sup>1</sup>, Priscila Tamiasso-Martinhon<sup>2</sup>,  
Célia Sousa<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

<sup>2</sup>Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

\*[lourdes.etshindo@gmail.com](mailto:lourdes.etshindo@gmail.com)

Os semicondutores podem ser utilizados em processos ambientais como fotocatalisadores para degradação de compostos orgânicos persistentes, por exemplo. Ao serem irradiados por um fóton de energia superior ao seu band gap, a radiação é absorvida e os elétrons são excitados da banda de valência à banda de condução, em um nível energético superior, gerando o éxciton (par elétron/buraco) que possui a capacidade de transportar e transferir cargas. A titânia (TiO<sub>2</sub>) ainda é um dos semicondutores mais estudados nos processos de fotodegradação devido às suas propriedades físico-químicas e eficiência catalítica, promovendo variadas reações químicas. Contudo, limitações como a difícil recuperação das nanopartículas dos semicondutores em suspensão e a recombinação das cargas fotogeradas reduzem sua aplicabilidade. Neste sentido, abre-se a possibilidade de obtenção desses óxidos na forma de filmes, quer seja puro ou como óxido misto, para aplicação como catalisadores imobilizados. Isso permite a aplicação de uma corrente concomitante à radiação, em um processo fotoeletrocatalítico, minimizando a recombinação do éxciton, além de reduzir etapas do processo pela facilidade de recuperação e reuso. Por outro lado, a quitosana apresenta características adequadas para obtenção de filmes compósitos, além de ser obtida a partir de rejeito, o que agrega interesse ambiental e baixo custo às suas qualidades. Do mesmo modo, pesquisas recentes demonstram que a incorporação de outros óxidos, como a estanha (SnO<sub>2</sub>), pode melhorar a eficiência da fotocatalise através da formação de heteroestruturas, que também atuam na redução da taxa de recombinação. Desta forma, o objetivo deste trabalho é sintetizar, caracterizar e avaliar a atividade fotocatalítica de óxidos heteroestruturados de SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> para obtenção de filme compósito com Quitosana para possível aplicação na degradação de poluentes orgânicos por fotocatalise heterogênea imobilizada. Utilizou-se do método sol-gel para síntese da titânia modificada com estanha, com teor nominal de 1 e 10% em massa de SnO<sub>2</sub> em relação ao TiO<sub>2</sub>. Para obtenção do filme, primeiramente a quitosana comercial foi dissolvida, purificada, reticulada e posteriormente em sua suspensão adicionou-se o óxido sintetizado. A deposição do filme ocorreu por metodologia adaptada e unificada de *drop casting* e o *Doctor Blade*, em substrato de aço inox previamente limpa para uma adesão eficiente. Os óxidos foram caracterizados por difratometria de Raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de reflectância difusa (DRS), análise termogravimétrica e textual. Os ensaios fotocatalíticos foram realizados nos processos de adsorção e fotocatalise de solução de corante azul de metileno (AzMe), 10 mg L<sup>-1</sup>, em seu pH natural. O óxido 1% SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> em suspensão apresentou o melhor resultado com 98,5% de remoção de cor após 2 h de ensaio com radiação UV. A síntese dos óxidos e a metodologia para obtenção de filmes mostrou-se promissora, uma vez que os filmes permaneceram aderidos após os ensaios.



## SÍNTESE E APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS CORE-SHELL DE $\text{Fe}_x\text{O}_y@C$ NA REMOÇÃO DE POLUENTES EM MEIO AQUOSO

Marcos Vinicio M. Panzembock<sup>1</sup>, Alexandre B. Gaspar<sup>2</sup>, Deborah V. Cesar<sup>1</sup>, Cristiane A. Henriques<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua S. Francisco Xavier, 524, Rio de Janeiro, Brasil.

<sup>2</sup> Instituto Nacional de Tecnologia, Av. Venezuela, 82, Rio de Janeiro, Brasil.

\* Email: [viniciopanzembock@gmail.com](mailto:viniciopanzembock@gmail.com)

A contaminação de rios e mananciais pela presença de corantes nos efluentes provenientes da indústria têxtil, vem sendo objeto de diversos estudos. Os fotocatalisadores heterogêneos destacam-se pela alta atividade de degradação corantes e baixo custo. Além disso, os materiais ferromagnéticos são de interesse para aplicações em diferentes processos em batelada devido à facilidade de sua separação do meio e seu alto potencial de reutilização. Nas partículas *core-shell*, o revestimento do núcleo modifica sua superfície e aumenta a estabilidade química e térmica. Assim, o presente trabalho tem como objetivo, sintetizar nanopartículas do tipo *core-shell* formadas por  $\text{Fe}_x\text{O}_y@C$  e avaliar seu desempenho em reações fotocatalíticas para remoção do corante Indigo Carmin em meio aquoso. Esses nanomateriais possuem uma camada externa de carbono, que atua como uma barreira protetora, evitando a degradação do núcleo ( $\text{Fe}_x\text{O}_y$ ), e a mudança no estado de oxidação. Deste modo, a eficiência e a excelência são garantidas no desempenho do material. As nanopartículas foram sintetizadas através de um processo hidrotérmico por duas rotas diferentes, formando  $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$  e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@C$ . Para a produção de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$ , cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), ureia, glicose e etilenoglicol foram utilizados. O processo hidrotérmico foi realizado a 200°C por 12h. Após lavagem com água deionizada e etanol absoluto, o material foi seco a 60°C por 12h. Na outra rota, glicose e  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  são utilizados na síntese hidrotérmica do  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@C$ . A solução formada foi aquecida a 180°C por 24h. O material resultante foi seco por 3h à 60°C. Para avaliar a morfologia e as fases formadas, os materiais foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FESEM) e difração de raios X (XRD). A análise morfológica indicou que as nanopartículas magnéticas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$  apresentam forma perfeitamente esférica, enquanto as partículas  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@C$  exibem um formato quase esférico. Na avaliação dos resultados da difração de raios X (XRD) confirmou-se a formação de magnetita e da hematita. Testes fotocatalíticos e de adsorção foram realizados usando diferentes massas de  $\text{Fe}_x\text{O}_y@C$  (5 mg, 10 mg, 20 mg). O sistema utilizado para realizar os testes consiste em um reator de vidro, onde foram adicionados, a solução contendo o corante índigo (20 mg/L), o catalisador e  $\text{H}_2\text{O}_2$  10%, além de uma lâmpada UV do tipo Master HPI-T (400W) Phillips. Alíquotas foram retiradas em diferentes tempos de reação, e ao final da reação (150 min). Os resultados mostraram que ambos catalisadores realizaram a descoloração completa do corante. Entretanto, o  $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$  atingiu esse resultado em tempos de reação menores. Observou-se também que o aumento da massa de catalisador levou a um processo de descoloração mais rápido.



5º ENCONTRO  
DE CATÁLISE  
**REGIONAL 2**

# REFINO E PETROQUÍMICA



## EFEITO DO ÁCIDO OXÁLICO NA DISPERSÃO DAS FASES METÁLICAS EM CATALISADORES NIMOS SUPORTADOS EM SBA-15 - AVALIAÇÃO NA HIDRODESSULFURIZAÇÃO DO TIOFENO

Jonas Santana Albuquerque<sup>1\*</sup>, Ernesto A. Urquieta-González<sup>1\*\*</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de São Carlos. Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia. C. Postal 676, CEP 13565-905, São Carlos (SP).

\*[jonasalbuquerque@estudante.ufscar.br](mailto:jonasalbuquerque@estudante.ufscar.br)

\*\*[urquieta@ufscar.br](mailto:urquieta@ufscar.br)

Nas últimas décadas, as agências reguladoras vêm estabelecendo especificações mais rigorosas em relação à emissão de poluentes provenientes de combustíveis derivados do petróleo, principalmente, no seu teor de enxofre. Dessa forma, a hidrodessulfurização (HDS) é um processo indispensável na indústria de petróleo para a produção de combustíveis com baixo teor de hidrocarbonetos sulfurados e dentro das especificações. Os catalisadores convencionais utilizados nesse processo são sulfetos dos metais NiMo ou CoMo suportados em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Entretanto, eles apresentam certas limitações, como à forte interação do metal com o suporte, que interfere na eficiência na etapa da ativação por sulfetação e, conseqüentemente, na atividade catalítica. Como conhecido, agentes quelantes no preparo de catalisadores suportados, são capazes de coordenar os metais formando nanocomplexos metálicos, o que conduz a uma maior dispersão e, conseqüentemente, otimizando o processo de sulfetação, resultando em catalisadores mais ativos. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi preparar catalisadores NiMo por impregnação incipiente sobre a sílica SBA-15, com e sem a adição do ácido oxálico (AO), como agente quelante. Incorporou-se teores nominais de 12% MoO<sub>3</sub> e 3% NiO e utilizou-se o tiofeno diluído em heptano como molécula modelo na avaliação da atividade para HDS. A reação foi conduzida sob pressão atmosférica a 300 °C, em um reator tubular de leito fixo, alimentando a mistura reacional com fluxo descendente e com análise do efluente em linha por cromatografia gasosa, para se determinar os produtos dessulfurizados, o sulfeto de hidrogênio formado e o tiofeno não reagido. No difratograma de raios X (DRX) das amostras precursoras NiMo/SBA-15 e Ni(Mo-AO)/SBA-15, não foram identificados picos referentes às fases dos óxidos suportados, evidenciando sua alta dispersão sobre a SBA-15, atribuída à formação de complexos metálicos nanométricos. Entretanto, resultados de H<sub>2</sub>-TPR, indicaram um maior consumo de H<sub>2</sub> para a amostra preparada na presença de AO, com o Mo se reduzindo de Mo<sup>6+</sup> para Mo<sup>4+</sup> e de Mo<sup>4+</sup> a Mo<sup>0</sup> em temperaturas de máximo em torno de 384 °C e 446 °C, respectivamente. Esse resultado demonstra uma melhor dispersão do Mo na superfície da SBA-15 pelo efeito do agente quelante. Em relação às propriedades texturais, os precursores óxidos tiveram redução em sua área superficial específica e no volume de poros, quando comparado à SBA-15, fenômeno evidenciado principalmente na amostra NiMo/SBA-15 preparada sem o AO, o que foi atribuído à formação de partículas de óxidos metálicos de maior tamanho, que provocam maior bloqueio dos poros. Após a ativação, o catalisador resultante Ni(Mo-AO)/SBA-15, apresentou maior atividade para a remoção de enxofre e uma seletividade preferencial aos produtos primários dessulfurizados, correspondentes ao mecanismo de hidrogenação do tiofeno, corroborando o impacto da melhor dispersão dos óxidos.



## INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS SOBRE A OLIGOMERIZAÇÃO DO 1-BUTENO CATALISADA POR HZSM-5

**Daiane O. Santana<sup>1\*</sup>, Claudia O. Veloso<sup>1</sup>, Cristiane A. Henriques<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> PPGEQ, Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua São Francisco Xavier, 524, Rio de Janeiro, RJ. \* daianasantana.gui@gmail.com

A oligomerização de olefinas leves utilizando catalisadores ácidos é uma alternativa promissora para a produção de gasolina e de diesel particularmente em refinarias que possuam correntes excedentes oriundas de processos de conversão de frações pesadas (FCC e coqueamento retardado). Outras fontes de olefinas que devem ser consideradas são as correntes de eteno obtidas a partir da desidratação do bioetanol e correntes de olefinas leves produzidas através do processo MTO ou em unidades Fischer-Tropsch, que podem ser operadas com gás de síntese produzido a partir do gás natural, do carvão ou de biomassa. O tipo de produto formado é fortemente influenciado pelas condições operacionais e pelas propriedades do catalisador, principalmente acidez e estrutura porosa. Dentre os catalisadores mais estudados na oligomerização de olefinas destacam-se as zeólitas com topologia MFI (ZSM-5) devido às suas propriedades ácidas e texturais, as quais podem ser ajustadas ao processo em estudo por meio de tratamentos pós-síntese adequados. Além disso, a estrutura porosa da ZSM-5 favorece a formação de iso-olefinas, o que é uma ferramenta valiosa para ajustar as composições finais das frações de hidrocarbonetos e direcionar propriedades específicas do combustível. Neste contexto, buscou-se estudar a reação de oligomerização de 1-buteno catalisada por HZSM-5 (MFI) comercial, em diferentes condições de temperatura e tempo espacial. O precursor fornecido na forma amoniacal, NH<sub>4</sub>ZSM-5 (razão molar SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 30), foi tratado termicamente a 500 °C, sob corrente de N<sub>2</sub> (50 mL min<sup>-1</sup>), por 4,5 h, para obtenção da forma ácida. Os testes catalíticos foram realizados em uma unidade automatizada (Microactivity Reference – PID Eng&Tech), a pressão atmosférica, empregando-se 1-buteno comercial (mistura 20 % 1-buteno com N<sub>2</sub> em balanço). A reação foi conduzida a 200, 250 e 300 °C, com WHSV iguais a 0,146 - 0,291 - 0,437 h e pressão parcial de 1-buteno igual a 0,10 atm. A corrente de efluentes do reator foi analisada por cromatografia em fase gasosa em cromatógrafo Agilent GC 7890. Os resultados mostraram que a temperatura de reação teve um efeito importante sobre a conversão de butenos e a distribuição de produtos. Independentemente do tempo espacial, a baixa temperatura (200 °C), a oligomerização dos butenos predomina e hidrocarbonetos formados correspondem à fração C<sub>8</sub>. Apesar das conversões menores, nota-se uma perda na atividade ao longo do tempo, provavelmente pela deposição das moléculas de oligômeros, recobrando os sítios ativos em função de sua baixa volatilidade na temperatura de reação. O aumento da temperatura favoreceu a conversão dos butenos e aumentou a estabilidade da zeólita. Além disso, também foram favorecidos o craqueamento e a aromatização dos oligômeros, levando ao aumento da formação de hidrocarbonetos mais leves e de hidrocarbonetos aromáticos.



## O PAPEL DO Na NA NATUREZA DO OXIGÊNIO ESTRUTURAL DE CATALISADORES Na-WO<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PARA O ACOPLAMENTO OXIDATIVO DE METANO (OCM)

Victor Oliveira Alves<sup>1</sup>; Carlos A. Ortiz-Bravo<sup>2</sup>; Henrique Poltronieri Pacheco<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Programa de Engenharia Química COPPE/ Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, RJ, 21941-972, Brasil.

<sup>2</sup>Instituto de Química/ Universidade Federal Fluminense – UFF, RJ, 24020-141, Brasil.

\*E-mail: henrique@peq.coppe.ufrj.br

Este trabalho avalia o efeito do Na na natureza do oxigênio estrutural em catalisadores Na-WO<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para o acoplamento oxidativo do metano (OCM) via análises de redução a temperatura programada (TPR), acoplada a espectrometria de massas (MS) com moléculas sonda de H<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>-TPR-MS), para determinar a quantidade de oxigênio estrutural, e CH<sub>4</sub> (CH<sub>4</sub>-TPR-MS), para avaliar a reatividade do oxigênio com a molécula reagente em OCM. Foram sintetizados, via método de impregnação incipiente, os catalisadores: (1) 5 % Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (2) 3,1 % WO<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (3) 1,2 % Na- 3,1 % WO<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (todos em frações mássicas), além do suporte (4) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os perfis de H<sub>2</sub>-TPR-MS mostraram picos correspondentes à mudança característica de fase de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e para FeO em 585 K e 707 K, respectivamente. As adições de W e Na levaram a um deslocamento para temperaturas superiores, característicos das interações dos metais com os oxigênios superficiais e de rede: 733 K e 780 K no catalisador 3,1 % WO<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com surgimento de um terceiro pico em 836 K, indicativo da presença de W; diminuição acentuada do primeiro pico no catalisador 1,2 % Na- 3,1 % WO<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e deslocamento do segundo pico para 849 K e, finalmente, 821 K e 865 K para o catalisador 5 % Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os perfis de CH<sub>4</sub>-TPR-MS, na ausência de Na, mostraram a presença de duas regiões de redutibilidade. Para o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> há regiões ativas entre 623 K e 823 K, referente aos oxigênios superficiais fracamente ligados e à transição de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; e acima de 923 K, dos oxigênios do *bulk* do sólido, fortemente ligados, e que levam à formação de FeO. Com a adição de W no catalisador 3,1 % WO<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> há um deslocamento para temperaturas mais elevadas da primeira região de redução, indicativo da interação do metal com os oxigênios superficiais, e favorecimento da formação de produto seletivo (etano) dentro dessa nova faixa, entre 823 K e 973 K. Já na presença de Na, tanto no 5 % Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> quanto no 1,2 % Na-3,1 % WO<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a atividade ocorre somente em temperaturas superiores a 1023 K, temperatura a partir da qual passa a ocorrer a primeira transição de fase de Fe e formação de etano, indicativo de forte interação Fe-O-Na com o oxigênio superficial, o que dificulta a transição Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Os dados para a obtenção de produtos seletivos sempre dentro da primeira faixa de transição do Fe levam a crer que a atividade específica para OCM ocorre preferencialmente com os oxigênios superficiais fracamente ligados. Além disso, a semelhança vista nos perfis de redução dos catalisadores 5% Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 1,2% Na-3,1% WO<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fornecem uma evidência de que o método de preparação deste último, com a adição de quantidade estequiométrica de Na suficiente para converter somente metade do WO<sub>3</sub> em Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, realmente proporcionou a formação do sal. No entanto, tal afirmativa só poderá ser ratificada por meio de outras técnicas de caracterização, como as difratométricas (difração de raios-X) ou ainda as espectroscópicas (espectroscopia Raman, por exemplo), próximas etapas do trabalho.



## OLIGOMERIZAÇÃO DE ETENO UTILIZANDO ZEÓLITAS DE DIFERENTES TOPOLOGIAS

**Débora S. Fernandes<sup>1</sup>, Cláudia O. Veloso<sup>1</sup>, Cristiane A. Henriques<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> 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.

A oligomerização de olefinas leves possui grande importância comercial e é considerada uma alternativa ambientalmente amigável para produzir combustíveis livres de compostos aromáticos e sulfurados. As zeólitas são catalisadores promissores para essa reação devido às suas propriedades como acidez, seletividade de forma e estabilidade hidrotérmica. A topologia das zeólitas tem sido considerada importante porque, dependendo do diâmetro e do tamanho dos poros bem como do tipo de circulação das moléculas no interior da estrutura, é possível restringir ou promover determinadas reações influenciando diretamente nos produtos formados. Como uma etapa de um estudo mais amplo sobre a conversão de eteno em frações de combustíveis líquidos foram selecionadas zeólitas de diferentes topologias e composições químicas, como ZSM-5 (SAR = 30, 80, 280), BEA (SAR = 25, 40) e FER (SAR = 20) comerciais e ZSM-22 (SAR = 100) e ZSM-12 (SAR = 200) sintetizadas em laboratório. O desempenho destes materiais foi avaliado com base na atividade, estabilidade e rendimento aos produtos em reações que ocorreram em condições de isoconversão inicial. Nesta condição é possível desprezar os efeitos da conversão e da deposição de coque sobre o desempenho catalítico permitindo uma melhor comparação entre os catalisadores. As reações foram conduzidas a 500 °C por 265 minutos, com pressão parcial de eteno = 0,12 atm. O tempo de contato foi ajustado variando-se a massa de catalisador a fim de manter a isoconversão inicial em 10%. A sequência de atividade encontrada foi: BEA (25) > ZSM-5 (80) ~ BEA (40) > FER (20) > ZSM-5 (30) > ZSM-22 (100) > ZSM-12 (200) ~ ZSM-5 (280). Dentro de cada família, a densidade de sítios ácidos variou de forma inversa aos valores de SAR. Para as zeólitas da série ZSM-5, a ZSM-5(80) apresentou valor intermediário de densidade de sítios ácidos, porém maiores área e volume de mesoporos, de modo que a sua maior atividade pode estar relacionada principalmente às suas características texturais. No caso das zeólitas BEA, a topologia (3D-12MR) aliada às suas propriedades texturais (volumes de poros elevados) foram o fator determinante para a maior atividade catalítica dessas zeólitas. A zeólita FER tem estrutura bidimensional formada por dois sistemas de canais que se interceptam. Um deles tem abertura 10MR e o outro 8 MR. No entanto, o diâmetro dos canais 8MR é menor que o diâmetro cinético do eteno o que impede a entrada desta molécula nestes canais fazendo com que a circulação das moléculas seja unidimensional, como na ZSM-22 (TON, 1D-10MR). Assim, embora a FER(20) tenha apresentado a maior densidade de sítios ácidos dentre as zeólitas estudadas, sua estrutura porosa mais restrita justificaria a menor atividade em comparação com as BEA e a ZSM-5(80), porém maior do que a da ZSM-5(30). Quando comparadas as zeólitas ZSM-22 (TON, 1D-10MR) e ZSM-12 (MTW, 1D-12MR), ambas com circulação unidimensional, mas poros de tamanho diversos, constata-se que a menor densidade de sítios ácidos é o fator determinante para a menor atividade da ZSM-12, considerando-se que seus poros com abertura 12-MR não ofereçam restrições de acesso aos sítios ácidos. Dessa forma é possível perceber que existe uma relação significativa entre a topologia das zeólitas e a forma como as suas propriedades ácidas e texturais influenciam a atividade dos catalisadores na reação de oligomerização de eteno.





## OXO-CÁTIONS DE COBRE INCORPORADOS EM ZEÓLITAS Y – ATIVIDADE NA OXIDAÇÃO DIRETA DE METANO A METANOL SOB CONDIÇÕES ISOTÉRMICAS

**Monize Picinini<sup>1</sup>, Ricardo J. Passini<sup>1</sup>, Ernesto A. Urquieta-Gonzalez<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia, Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal de São Carlos – SP, Brasil

A oxidação catalítica direta do metano em metanol vem sendo amplamente estudada nos últimos anos. Como conhecido, o metano é o principal constituinte do gás natural e, o objetivo do seu uso é o de reduzir sua emissão à atmosfera e valorizá-lo como matéria-prima. No entanto, essa rota oxidativa direta possui desafios consideráveis, o que requer catalisadores altamente ativos e seletivos. As pesquisas têm sido direcionadas para o desenvolvimento de catalisadores que imitem o mecanismo de reatividade que ocorre na enzima MMO, o que vem sendo conseguido utilizando zeólitas incorporadas com espécies metálicas catiônicas e oxidadas (oxo-cátions). Dentro desse contexto, o trabalho teve como objetivo a oxidação direta de metano a metanol sobre zeólitas Y (ZY) com razões Si/Al = 3, 6 e 11, incorporadas com oxo-cátions de cobre (CuxOy), analisando-se a influência das condições de ativação e reação, realizadas sob condições isotérmicas, na formação, natureza e atividade dos oxo-cátions e do rendimento a metanol. Cu<sup>2+</sup> foi incorporado na zeólita por troca iônica, a que foi realizada durante 24 h, à temperatura ambiente e sob agitação, utilizando uma solução de acetato de cobre II (0,05 mol L<sup>-1</sup>). As zeólitas Cu(II)-ZY foram caracterizadas por FRX, DRX, fisissorção de nitrogênio, RTP-H<sub>2</sub>. Utilizou-se DRS-UV-Vis *in situ*, para verificar a formação dos oxo-cátions durante a ativação e seu consumo durante a reação. A avaliação catalítica foi realizada num ciclo envolvendo três etapas: i) ativação com ar sintético; ii) reação com o metano; iii) extração do produto formado utilizando solvente à temperatura ambiente. As etapas de ativação e reação com metano foram conduzidas isotermicamente a 150, 250, 350 e 450 °C. Todas as zeólitas [CuxOy]-ZY preparadas foram capazes de converter metano em metanol. Por outro lado, as zeólitas ZY precursoras, não apresentaram atividade, destacando a necessidade dos cátions Cu<sup>2+</sup> oxidados para a reação ocorrer. Corroborando tais resultados, o melhor rendimento a metanol, de 154,6 μmol g<sup>-1</sup>, foi obtido a partir da zeólita com menor razão Si/Al, ou seja, com maior teor de cobre e consequentemente de oxo-cátions após a ativação. A atividade também foi diretamente influenciada pelas condições reacionais empregadas, sendo crescente até 350 °C, e então decrescendo a 450 °C. Os resultados das análises de DRS-UV-Vis *in situ*, foram convergentes com os da avaliação catalítica, os que revelaram bandas associadas a oxo-cátions de cobre de natureza monomérica e trimérica em todas as temperaturas estudadas. Em 350 °C, além dessas espécies, houve a presença, também, de oxo-cátions de natureza dimérica, indicando sua importante contribuição na maior atividade observada nessa temperatura.



## SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH: INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES TEXTURAIS E PARÂMETROS DE REAÇÕES SOBRE O DESEMPENHO DO CATALISADOR DO TIPO NÚCLEO-CASCA $\text{Co@SiO}_2$

Abigail Noemi Esquivel Ojeda<sup>1</sup>, Fabio Souza Toniolo<sup>1</sup>, Vera Maria Martins Salim<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Programa de Engenharia Química COPPE/ Universidade Federal do Rio de Janeiro UFRJ, RJ, 21941-972, Brasil; abigail@peq.coppe.ufrj.br

A substituição da matriz energética global tornou-se um dos importantes desafios neste início do século XXI. Neste cenário, a Síntese de Fischer-Tropsch (SFT) adquire destaque por ser uma forma limpa de produção de combustíveis. Parâmetros reacionais, como catalisador, reator, pressão, composição de alimentação, velocidade espacial e temperatura influenciam diretamente na obtenção de determinada faixa de produtos. O objetivo deste trabalho é avaliar e correlacionar a influência das propriedades texturais e da variação dos parâmetros operacionais (temperatura e velocidade espacial) com o desempenho catalítico. Foram estudados três catalisadores distintos: um suportado ( $\text{Co/SiO}_2$ ), e dois do tipo núcleo – casca,  $\text{Co@SiO}_2_{-3}$  e  $\text{Co@SiO}_2_{-9}$ . A síntese do catalisador suportado foi realizada via método de impregnação seca, enquanto dos tipo núcleo-casca via método de Stöber modificado, usando tetraetilortosilicato (TEOS) como precursor da sílica e brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em diferentes razões molares CTAB/TEOS. As imagens de MEV mostram sucesso nas preparações, sendo obtida a morfologia do tipo núcleo casca das amostras  $\text{Co@SiO}_2_{-3}$  e  $\text{Co@SiO}_2_{-9}$  com núcleo metálico centralizado. Os resultados de caracterização das propriedades texturais foram  $\text{Co/SiO}_2$  236  $\text{m}^2/\text{g}$  de área e  $D_p$  de 11,8 nm, para  $\text{Co@SiO}_2_{-3}$ : 95  $\text{m}^2/\text{g}$  e  $D_p$  de 34,4 nm, e para  $\text{Co@SiO}_2_{-9}$ : 584  $\text{m}^2/\text{g}$  e  $D_p$  de 4,3 nm. A SFT foi realizada nas condições constantes iguais a 2 MPa e razão  $\text{H}_2/\text{CO}$  igual a 2, durante 72 horas com temperatura de 210 a 230°C e de velocidade espacial de 5000 a 15000  $\text{mL.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ . Para todos os catalisadores foram obtidos valores de conversão entre 2,0 e 6,9% e um deslocamento para faixa de hidrocarbonetos mais pesados. O melhor resultado com o catalisador encapsulado foi com  $\text{Co@SiO}_2_{-9}$  e valor de conversão e 5,0% e seletividade expressiva na faixa  $\text{C}_{25}\text{-C}_{29}$ . Os testes de desempenho mostraram a possibilidade inequívoca de variação de seletividade com os parâmetros estudados.



5º ENCONTRO  
DE CATÁLISE  
**REGIONAL 2**

# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES



## CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE CATALISADORES A BASE DE NIÓBIO NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO CICLOEXENO

Vinícius Chindelar<sup>1,\*</sup>; Felipe J. de L. Silveira<sup>1</sup>; João Carlos S. Soares<sup>2</sup>; Alexandre B. Gaspar<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Instituto Nacional de Tecnologia, Av. Venezuela, 82, Rio de Janeiro, Brasil. \*Email: [vinicius.chindelar@int.gov.br](mailto:vinicius.chindelar@int.gov.br)

<sup>2</sup> Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua S. Francisco Xavier, 524, Rio de Janeiro, Brasil.

Considerando a representatividade do Brasil em termos territoriais, é esperado que o país se destaque em presença abundante de recursos naturais e minerais. O nióbio é uma dessas riquezas que pode ser destacada. Mesmo quando comparada a outros países com tamanha relevância em termos territoriais, o Brasil ainda assim é detentor de 98,2% de todas as reservas de nióbio já descobertas até hoje no mundo, sendo seguido pelo Canadá, com apenas 1,11% das reservas de nióbio existentes. Tendo em vista os fatos apresentados, aumenta-se a necessidade de buscas por pesquisas de campos de aplicação sobre este metal e seus compostos derivados. Logo, o presente trabalho foi conduzido com o objetivo de avaliar o desempenho de catalisadores a base de nióbio em reações que necessitem de materiais com características ácidas, como por exemplo, a reação de oxidação do cicloexeno à ácido adípico utilizando peróxido de hidrogênio como agente oxidante. Os compostos  $Nb_2O_5$  (Óxido de Nióbio) e  $NbOPO_4$  (Fosfato de Nióbio) foram cedidos pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). A partir de uma exposição a um tratamento térmico realizado em mufla durante 5 horas à uma taxa de aquecimento de  $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  desses compostos, três amostras foram obtidas, o  $Nb_2O_5$ , que sofreu um tratamento térmico à  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , o  $NbOPO_4$  1 e o  $NbOPO_4$  2, que sofreram um tratamento térmico de  $200\text{ }^\circ\text{C}$  e  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. Para estudar as propriedades dos catalisadores, técnicas de caracterizações foram utilizadas, como espectroscopia de refletância difusa (DRS), espectroscopia Raman, análise textural, titulação ácido-base, dessorção a temperatura programada de amônia (TPD-NH<sub>3</sub>) e desidrogenação do isopropanol. Os testes catalíticos correspondentes à reação de oxidação do cicloexeno a ácido adípico foram realizados em um reator do tipo batelada sob pressão autógena, a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  e agitação magnética, com uma razão mássica catalisador/cicloexeno de 0,105 m/m. Ao caracterizar os compostos obtidos na desidrogenação do isopropanol, titulação ácido-base e TPD-NH<sub>3</sub>, foi possível observar a presença de sítios ácidos na seguinte ordem  $NbOPO_4 \gg Nb_2O_5$ . Nos testes catalíticos pode se empregar condições que levaram a observação de uma conversão completa do cicloexeno após 24hs de reação e, além disso, observou-se a formação de ácido adípico como produto final para os catalisadores de  $NbOPO_4$ , o que mostra uma tendência de que os catalisadores se apresentem como alternativas para utilização dos mesmos como catalisadores ácidos, visto que a reação de oxidação do cicloexeno necessita de sítios ácidos e decomposição do  $H_2O_2$  para ocorrer. O catalisador  $Nb_2O_5$ , embora tenha apresentado conversão completa do cicloexeno, não alcançou a produção de ácido adípico.



## CATALISADORES COM ALTO TEOR DE COBRE APLICADOS NA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO NO PELO CO

João Carlos S. Soares <sup>1\*</sup>, Samara da S. Montani<sup>1</sup>, Luz A. Palacio<sup>1</sup> e Fatima M. Z. Zotin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade do Estado do Rio de Janeiro, fzotin@uerj.br

Os veículos são umas das principais fontes de emissão de poluentes atmosféricos, dentre eles CO, NO<sub>x</sub> e hidrocarbonetos não convertidos. Diante disso, os catalisadores automotivos têm como objetivo reduzir as emissões desses poluentes. Com essa ênfase na reação de redução do NO usando CO, este trabalho tem como objetivo sintetizar catalisadores à base de cobre com o intuito de diminuir a geração de intermediários como o N<sub>2</sub>O, um importante intensificador do efeito estufa. Resultados de trabalhos anteriores do grupo sugerem que catalisadores de óxidos mistos de cério/zircônio com baixos teores de CuO apresentam boa atividade catalítica, indicando que esses materiais possuem propriedades catalíticas adequadas e que podem ser usadas na reação de redução do NO pelo CO. Desta forma, foram preparados precursores de óxidos mistos de cério, zircônio e cobre, contendo altos teores de cobre e utilizando o método de coprecipitação. Os catalisadores foram obtidos a partir da calcinação dos precursores, a 500 °C/1h em mufla e denominados 30CuCeZr, 50CuCeZr e 70CuCeZr, sendo 30%, 50% e 70% (m/m) de CuO (1:1 (m/m) CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>). Esses catalisadores foram sintetizados a fim de se avaliar a influência da alta concentração de cobre nas propriedades dos óxidos mistos e nas correspondentes atividades. Os catalisadores foram caracterizados pelas técnicas de DRX, TPR-H<sub>2</sub> e TGA. A atividade catalítica foi realizada empregando-se uma corrente gasosa contendo CO:NO (1:1, %molar) e analisadas por cromatografia gasosa. As amostras foram pré-tratadas com He, a 150°C-1hora. As conversões foram medidas durante a rampa de aquecimento e os dados gerados foram utilizados para a construção de curvas de *lightoff*. Os resultados de TGA mostram que a perda de massa é relativamente baixa até 200°C, indicando que há pouca água fisissorvida. Os difratogramas indicam que, apesar do aumento do grau de cristalinidade, observa-se apenas um ligeiro aumento no tamanho de partícula de cobre com o aumento do teor de CuO. Os perfis de TPR apresentam um pico de consumo de H<sub>2</sub> com o ponto de máximo em 219°C para os catalisadores contendo 30% e 50% de CuO. Já o catalisador com 70% de CuO houve um pequeno deslocamento para 234°C. Os catalisadores apresentaram um consumo experimental de H<sub>2</sub> coerente com o teor de cobre introduzido. No entanto, esse consumo foi maior do que o teórico referente à redução do CuO. Atribui-se essa diferença de consumo de H<sub>2</sub> à redução de parte do CeO<sub>2</sub>, promovida pelo cobre. Destaca-se que o catalisador 70CuCeZr apresentou maior redução de Ce. Os resultados do teste catalítico mostraram que o catalisador com menor teor de CuO apresentou o pior desempenho, com a formação de N<sub>2</sub>O em temperaturas mais elevadas, em comparação aos catalisadores 50CuCeZr e 70CuCeZr. Além disso, estes dois últimos apresentaram curvas de *lightoff*, para NO e CO, similares entre si, e superiores ao 30CuCeZr. Assim, o maior grau de redução da céria no 70CuCeZr sugere que, nas condições estudadas essas espécies de céria reduzidas, não influenciaram significativamente na reação de redução do NO pelo CO na ausência de O<sub>2</sub>.



## EFEITO DO TEOR DE Mn, Al E CO<sub>3</sub> NAS PROPRIEDADES DE CATALISADORES DE Ni-Mn-Al E DE SEUS PRECURSORES TIPO HIDROTALCITA

Joana M. P. F. Silva<sup>1\*</sup>, Arnaldo C. Faro Jr.<sup>2</sup>, Luz A. Palacio Santos<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, CEP:20550-900, Rio de Janeiro, Brasil

\*Email: polycarpoj@hotmai.com

<sup>2</sup>Instituto de Química, Universidade Federal de Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira Ramos, 149 Bloco A, CEP: 21941-909, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

Óxidos mistos provenientes de hidróxidos duplos lamelares (HDL) têm ganhado atenção devido à sua flexibilidade na combinação de elementos, o que pode dar características únicas aos materiais. Óxidos a base de níquel têm-se destacado como catalisadores eficientes em diversas reações catalíticas, como, a reforma a vapor e metanação devido ao seu baixo custo e ao seu bom desempenho catalítico. O objetivo deste trabalho foi desenvolver HDL no sistema Ni-Mn-Al e avaliar a influência dos teores de Mn, Al e carbonato em solução na composição dos sólidos obtidos e nas suas propriedades estruturais, térmicas e texturais. Os HDL foram sintetizados pelo método da coprecipitação a pH constante (pH = 8) com diferentes teores de manganês, alumínio e carbonato, onde  $Mn/(Ni+Mn+Al) = 0,2$  ou  $0,4$ ,  $Al/(Ni+Mn+Al) = 0$  ou  $0,2$  e  $CO_3/(Ni+Mn+Al) = 0,10$  ou  $0,24$ . O valor de 0,24 corresponde a excesso de carbonato em relação a fórmula teórica do HDL. As técnicas de caracterização utilizadas para avaliar a influência destes elementos nas propriedades físico-químicas foram DRX, ICP-OES, TGA, BET e XPS. Os resultados de DRX mostram que, na síntese sem Al, formou apenas a fase HDL de Ni e Mn, o que indica que o Mn precipitou preferencialmente como Mn<sup>3+</sup>. Nos sólidos obtidos nas sínteses com excesso de carbonato observou-se um efeito combinado da quantidade de Mn e do CO<sub>3</sub> para favorecer a formação da impureza rodocrosita (MnCO<sub>3</sub>). Na literatura, encontra-se que o limite do teor metais trivalentes para a formação de HDL puro com carbonato é 33 %, pois acima deste valor, cátions trivalentes tornam-se vizinhos, aumentando a densidade de cargas positivas na região, gerando repulsa entre as cargas e favorecendo a segregação de fases. Isto poderia ser um dos motivos para o aumento do teor de MnCO<sub>3</sub> com o incremento do Mn, uma vez que nos sólidos sintetizados o teor de metal trivalente pode alcançar até 60% se todo o Mn precipitar como Mn<sup>3+</sup>. O alumínio agiu como promotor térmico e textural, aumentando até 50 °C a temperatura de decomposição do HDL e até 80 % a área específica do catalisador. No catalisador (HDL calcinado), o incremento do teor de Mn diminuiu o tamanho dos cristalitos sem afetar significativamente a área específica dos catalisadores, exceto no óxido originado a partir da decomposição do precursor com mais rodocrosita, que apresentou uma redução de até 18 % quando comparado com os outros catalisadores trimetálicos. Uma possível justificativa para a diminuição desta área é que o óxido originado do MnCO<sub>3</sub> tenha menor área do que o formado a partir do HDL. O XPS mostrou que nos catalisadores há uma pequena diferença nos teores de Mn e Ni na superfície quando comparado a composição global, o excesso de CO<sub>3</sub> na síntese não interferiu na energia de ligação dos elementos enquanto o aumento do teor Mn diminuiu a energia de ligação deste elemento e a ausência de Al resultou em Mn com maior energia de ligação, sugerindo que ele está mais oxidado nesta amostra que nas demais.



## EFFECT OF THE REDUCTION TEMPERATURE ON A COBALT-COPPER MIXED OXIDE CATALYST FOR THE HYDROGENATION OF CO<sub>2</sub> TO HIGHER ALCOHOLS

Vitor Duarte Lage <sup>1,\*</sup>, Anthony Le Valant <sup>2</sup>, Fabio Noronha Bellot <sup>3</sup>, João Francisco Cajaíba da Silva <sup>4</sup>, Nicolas Bion <sup>2</sup>, Fabio Toniolo <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Núcleo de Catálise/Programa de Engenharia Química/COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

<sup>2</sup> Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP)/Université de Poitiers - CNRS, Poitiers, France.

<sup>3</sup> Instituto Nacional de Tecnologia (INT), Rio de Janeiro, Brasil

<sup>4</sup> Núcleo de Desenvolvimento de Processos e Análises Químicas em Tempo Real (NQTR)/ Instituto de Química/ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil

\* E-mail: vlage@peq.coppe.ufrj.br

The production of higher alcohols (HAs) via CO<sub>2</sub> hydrogenation is a promising alternative to present energetic and environmental challenges. Therefore, we prepared a Co-Cu-Al catalyst via a modified coprecipitation, coded Co<sub>1.8</sub>Cu<sub>0.9</sub>AlO<sub>x</sub>, method and tested it in the CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction (250 °C, 30 bar, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>: 3, GHSV: 14200 mL.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>). We evaluated the effect of the reduction temperature (i.e., pretreatment) on the product selectivity and space-time yield (STY) of higher alcohols. The catalyst was characterized by XRD, ICP-OES, H<sub>2</sub>-TPR, and CO<sub>2</sub>-TPD. ICP-OES analysis confirmed the desired Co-Cu-Al molar ratios (1.8:0.9:1) and the K content (1 wt.%). Moreover, XRD pattern for Co<sub>1.8</sub>Cu<sub>0.9</sub>AlO<sub>x</sub> indicated a mix of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and CuO phases was formed. It is also possible that part of Al and Cu substituted Co in the Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> crystallite, forming Co-Al and Co-Cu spinel-like structures. These spinel XRD patterns are identical to the Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pattern, therefore impossible to distinguish via XRD. H<sub>2</sub>-TPR demonstrated that after 500 °C the sample was fully reduced. We observed with the CO<sub>2</sub>-TPD analyses that increasing the reduction temperature up to 400 °C leads to an increase in CO<sub>2</sub> uptake (85 μmol.g<sup>-1</sup>) and in the intensity of the peak attributed to the moderate basicity site, which is possibly the active site for CO<sub>2</sub> hydrogenation. Reducing the sample at 500 °C leads to half of the CO<sub>2</sub> uptake (43 μmol.g<sup>-1</sup>) and the disappearance of the moderate basicity peak. A similar phenomenon was observed at catalytic tests. Reducing up to 400 °C leads to an increase in CO<sub>2</sub> conversion (17.1%) and HAs selectivity (28.5%). Reducing at 500 °C decreases the CO<sub>2</sub> conversion (12.0%) and HAs selectivity (16.7%), favoring methane (an increase of 8.3% in selectivity) and hydrocarbons (an increase of 3.6% in selectivity). The Co-Cu-Al catalyst displays the highest STY of HAs when reduced at 400 °C, namely, 1.41 and 1.40 mmol.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> of ethanol and propanol, respectively. In short, as demonstrated, the pretreatment condition plays an important role in tuning Co-Cu catalytic activity in the CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction.



## HIDROGENAÇÃO DO CO<sub>2</sub> PARA METANOL: DESVENDANDO O PAPEL DO Al EM CATALISADORES A BASE DE Cu-ZnO

**Bruna J. da S. Bronsato<sup>1,2</sup>, Guilherme G. Gonzales<sup>2</sup>, Priscila da C Zonetti<sup>2</sup>, Luciano H. Chagas<sup>2</sup>, Eugenio F. de Souza<sup>2</sup>, Roberto R. de Avillez<sup>1</sup>, Lucia G. Appel<sup>2\*</sup>**

<sup>1</sup> Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 22451-900, Brasil.

<sup>2</sup> Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro, RJ, 21081-312, Brasil.

\* [lucia.appel@int.gov.br](mailto:lucia.appel@int.gov.br)

O catalisador de Cu/ZnO/Al (CZA) tem sido usado na Indústria Química por décadas na síntese do metanol a partir de gás de síntese. Além disso, o CZA é considerado “benchmark” para a síntese do metanol a partir de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. Este catalisador tem sido intensivamente estudado. No entanto, há ainda lacunas na descrição desse material, principalmente com relação ao papel do Al no desempenho desse sistema. Assim, esse trabalho objetiva descrever o papel do Al nesse sistema quando empregado na obtenção de metanol a partir da hidrogenação do CO<sub>2</sub>. Foram preparados 4 catalisadores com diferentes teores atômicos de Al: 0, 1,6, 3,2 e 5,4 %. A razão Cu/Zn se manteve constante igual a 1.1. O desempenho catalítico foi avaliado em condições de 270°C, 50bar e 3:1 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>. Os catalisadores foram caracterizados por TPSR de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (RWGS, *reverse water gas shift*), TPD-H<sub>2</sub>O, BET, RMN-sólido, DRX e DFT. Os resultados dos testes catalíticos mostraram que a taxa de formação de metanol aumenta, com o aumento do teor de Al até atingir um máximo em 3.2%Al. O TPD-H<sub>2</sub>O foi usado para medir a quantidade de vacâncias de oxigênio superficiais, uma vez que estas dissociam a H<sub>2</sub>O, gerando H<sub>2</sub>. O catalisador com 3.2%Al foi o que exibiu maior formação de H<sub>2</sub>, indicando ser esse o catalisador que apresenta o maior número de vacâncias na superfície. A geração de CO via TPSR mostrou o mesmo comportamento que o do H<sub>2</sub> no TPD-H<sub>2</sub>O. Estes resultados evidenciaram uma correlação direta entre o número de vacâncias e a taxa de formação do metanol. Estudos recentes têm destacado que as vacâncias de oxigênio têm papel relevante nas etapas lentas da síntese do metanol (RLS). Assim, existe uma concentração ótima de Al que promove a maior concentração de vacâncias superficiais que resulta na maior taxa de formação de metanol. O aumento da concentração de vacâncias de oxigênio pode estar associado ao aumento da concentração de Al na rede ZnO. Desta forma, o papel de Al não seria de apenas estabilizar o catalisador, como proposto na literatura, mas também favorecer a formação vacâncias.





## INFLUÊNCIA DA MORFOLOGIA DE CATALISADORES Co/SiC NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

**Gisele Westphalen<sup>1,\*</sup>, Matheus Dorneles de Mello<sup>2</sup>, Maria A. S. Baldanza<sup>3</sup>, Antônio José de Almeida<sup>3</sup>, Vera Maria Martins Salim<sup>c</sup>, Mônica Antunes Pereira da Silva<sup>1</sup>, Victor Teixeira da Silva<sup>3,†</sup>**

<sup>1</sup>Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, Bloco E, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, 21949-900, Brazil

<sup>2</sup>Catalysis Center for Energy Innovation, University of Delaware, Newark, DE, USA

<sup>3</sup>Chemical Engineering Program/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, Bloco G-115, Box 68502, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, 22941-914, Brazil

\*e-mail: westphalen@eq.ufrj.br

Diferentes carbetos de silício (SiC) foram sintetizados via reação de redução magnesiotérmica (MRR) objetivando alteração controlada da morfologia e das propriedades texturais. Os diferentes SiC obtidos (sem morfologia definida, esfera e fibra) foram usados como suporte para preparação de três diferentes catalisadores com 10 % Co/SiC (Co/SiC\*, Co/SiC<sup>Esfera</sup> e Co/SiC<sup>Fibra</sup>), avaliados na Síntese de Fisher-Tropsch (SFT) usando leito simples. A síntese de SiC via reação de redução magnesiotérmica (MRR) destaca-se como um método diferenciado devido ao uso de magnésio como redutor de temperatura, o que possibilita a obtenção de materiais com elevadas áreas específicas e sua adequação para uso como suporte catalítico. Neste trabalho o SiC foi preparado *via* MRR, usando mistura em proporções adequadas de uma fonte de silício, de carbono e magnésio, a qual foi aquecida entre 600 – 700 °C em atmosfera inerte. A mudança ou preservação da morfologia do SiC foi atribuída ao precursor de silício. Os resultados mostraram que o SiC manteve a morfologia das esferas e fibras das sílicas precursoras sintetizadas sendo observado uma redução da área específica das esferas de SiC (168 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) e das fibras de SiC (145 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) quando comparadas com SiC sem morfologia definida (566 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). Dentre os catalisadores sintetizados, o Co/SiC\* apresentou exibiu a maior atividade (X<sub>Co</sub> ~ 11 %) e maior formação de combustíveis líquidos (gasolina, querosene e diesel) e com baixa formação de metano (1,1 %) ao longo de 48 h de reação. O aumento da seletividade a hidrocarbonetos pesados está associado à mesoporosidade do catalisador (V<sub>poro</sub> 0,84 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>), que facilita a transferência de massa no interior dos poros. Os resultados evidenciaram que a morfologia do suporte afetou as propriedades texturais, dispersão do cobalto, a interação metal-suporte e a atividade dos catalisadores.



## O PAPEL DAS VACÂNCIAS DE OXIGÊNIO NA SÍNTESE DE ISOBUTENO A PARTIR DO ETANOL EMPREGANDO O CATALISADOR $Zn_xZr_{1-x}O_{2-y}$

Mariana G.S. Pinheiro<sup>1,2,3</sup>, Guilherme G. Gonzales<sup>2</sup>, Priscila da C Zonetti<sup>2</sup>, Luciano H. Chagas<sup>2</sup>, Eugenio F. de Souza<sup>2</sup>, Odivaldo C. Alves<sup>4</sup>, Raquel Checca<sup>3</sup>, Liane Rossi<sup>5</sup>, Luiz E.P. Borges<sup>1</sup>, Lucia G. Appel<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, 22451-900, Brasil, <sup>2</sup> Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro, RJ, 21081-312, Brasil, <sup>3</sup> Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, RJ, 22290-180, Brasil, <sup>4</sup> Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, 24020-141, Brasil. <sup>5</sup> Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 05508-050. Brasil.

\* [lucia.appel@int.gov.br](mailto:lucia.appel@int.gov.br)

O etanol é uma molécula de plataforma especial, pois pode gerar muitos produtos e intermediários químicos idênticos aos de origem fóssil, em uma etapa reacional, empregando catalisadores multifuncionais. O isobuteno é um bom exemplo desses compostos. Esta olefina é usada na produção de oxigenados da gasolina, polímeros, resinas e antioxidantes. A literatura indica que catalisadores à base de  $Zn_xZr_{1-x}O_{2-y}$  são promissores na geração de isobuteno a partir do etanol e descrevem o comportamento deste óxido misto com base nas suas propriedades ácido-básicas. No entanto, cabe destacar que a substituição do  $Zr^{4+}$  por  $Zn^{2+}$  na rede do  $ZrO_2$  promove a eletrofilicidade da superfície do catalisador facilitando a formação de vacâncias de oxigênio ( $O_v$ ). Assim o objetivo deste trabalho é descrever o papel das  $O_v$  na síntese do isobuteno a partir do etanol. Desta forma, foram preparados 6 catalisadores com diferentes teores atômicos de Zn (0, 1, 2, 4, 6 e 8 %) através da técnica de impregnação seca utilizando como suporte a  $ZrO_2$  monoclinica. Um reator de leito fixo tipo PFR foi empregado nos testes catalíticos. As condições operação empregadas foram as seguintes: 450°C, 100 mg, 1 atm e 40 mLmin<sup>-1</sup>, que correspondem a temperatura, massa do catalisador, pressão e vazão, respectivamente. Os catalisadores foram caracterizados por TPD-etanol, TPD-NH<sub>3</sub>, TPD-CO<sub>2</sub>, XPS, HRTEM, RAMAN, FRX, EPR e DRX (Rietveld). Trabalhos anteriores do nosso grupo propuseram o seguinte mecanismo para a síntese de isobuteno: inicialmente, acetaldeído é gerado via oxidação desidrogenativa do etanol; a seguir, este aldeído é oxidado a espécies de acetato que se condensam gerando acetona; finalmente, esta cetona sofre uma condensação aldólica, onde as espécies intermediárias geradas se decompõem formando o isobuteno e acetaldeído. Os testes catalíticos mostraram que a seletividade para isobuteno aumenta com o aumento do teor de Zn até atingir um máximo em 6%Zn. Quando a  $ZrO_2$  é empregada como catalisador o eteno é o principal produto. Os resultados de HRTEM, XPS, DRX e EPR evidenciaram a presença de  $Zn^{2+}$  e  $O_v$  na superfície dos catalisadores e que em concentrações de Zn superiores a 6% parte deste elemento se encontra na forma de ZnO. Os espectros TPD-etanol confirmam o mecanismo proposto anteriormente e indicam que a formação do isobuteno é a etapa limitante desta síntese. Foi possível observar uma correlação linear entre a taxa de formação de acetaldeído e a concentração de  $O_v$  na superfície do catalisador até 6% de Zn. Vale salientar que, trabalhos anteriores do grupo mostraram que  $O_v$  tem papel central na síntese da acetona. Foi também verificada uma correlação linear entre o rendimento em isobuteno e a concentração de  $O_v$ , sugerindo que as vacâncias devem promover a condensação aldólica já que são sítios de forte basicidade. Assim, estes resultados mostram que as  $O_v$  geradas pela presença de  $Zn^{2+}$  na rede da  $ZrO_2$  são muito relevantes em todas as etapas reacionais da geração de isobuteno a partir do etanol.



## OBTENÇÃO DE ÓXIDO DE NIÓBIO MESOPOROSO POR ROTA SOL-GEL USANDO SURFACTANTE

**Bruno Matassoli Braga<sup>1\*</sup>, Angela Sanches Rocha<sup>1\*</sup>, Victor Oliveira Rodrigues<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

<sup>2</sup>Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

\*angela.sanches.rocha@gmail.com

Desenvolvimento de catalisadores na síntese de insumos químicos está alinhado com os princípios da química verde e, o desenvolvimento de materiais ativos, seletivos e economicamente viáveis é tema de pesquisas por todo o mundo. Nesta perspectiva, o uso de biomassa residual para geração catalítica de combustíveis, por exemplo, se destaca por diminuir a poluição gerada pela queima dos combustíveis fósseis e pelo aproveitamento de material descartado. Por outro lado, como o Brasil é o maior detentor das reservas de nióbio do mundo, gerar tecnologia com esta matéria-prima é estratégico para a nação. Com base nestas ideias, neste trabalho investigou-se a síntese de óxido de nióbio, a nióbia, como catalisador sólido ácido pela rota sol-gel usando-se surfactante, para gerar materiais de elevada área e porosidade, ou seja, propriedades texturais ditas superiores. Como inovação utilizou-se uma fonte de nióbio alternativa aos tradicionais pentaóxido e pentacloreto de nióbio, que são caros e tornam a síntese mais trabalhosa por sofrerem hidrólise por exposição ao ar. Os materiais foram testados na geração do levulinato de etila, que é um aditivo de diesel, a partir do ácido levulínico, que por sua vez é normalmente obtido pela hidrólise ácida de biomassa, constituindo um biocombustível. A nióbia é um óxido conhecido por ter tanto acidez de Lewis quanto de Brønsted, por este motivo foi selecionado neste trabalho para estudo na esterificação do ácido levulínico com etanol. No entanto, a nióbia comercial calcinada, em geral, apresenta baixa área específica, e métodos de síntese sol-gel usando-se surfactantes têm indicado ser possível a obtenção de sólidos mesoporosos de elevada área, a partir de precursores éóxido e pentacloreto. Nossa proposta envolve a substituição destes materiais pelo complexo oxalato de nióbio amoniacal comercial da CBMM, com o uso dodecil amina como surfactante. Os detalhes da síntese ainda envolvem sigilo por se tratar de uma patente em processo de elaboração, mas variou-se o método de remoção do surfactante. O uso de solvente facilita a remoção do surfactante, mas foi necessário realizar calcinação com ar comprimido. As áreas específicas dos sólidos ficaram na faixa de 140 m<sup>2</sup>/g, isotermas típicas de sólidos mesoporosos, com um máximo de volume de poros em torno de 40 Å de diâmetro. As nióbias mesoporosas apresentaram área específica e atividade na esterificação do ácido levulínico a 70 °C superiores que da amostra comercial, indicando que esta rota pode ser mais explorada. Desenvolveu-se uma nova rota de obtenção de nióbia a partir de um precursor mais barato e de fácil manipulação, usando-se surfactante, com propriedades texturais interessantes e acidez suficiente para esterificar o ácido levulínico com etanol de forma mais eficiente que a nióbia comercial.



## SÍNTESE DE CARBONOS SULFÔNICOS MESOPOROSOS MODELADOS PARA A CONVERSÃO DE FRUTOSE E XILOSE EM MOLÉCULAS PLATAFORMA

José Lucas Vieira<sup>1</sup>, Manuel Jonathan Pinzón-Cárdenas<sup>2</sup>, Erick Alves Santos<sup>2</sup>, Jean Marcel Ribeiro Gallo<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de São Carlos, Rod. Washington Luís, km 235 - SP-310, CEP 13565-905, São Carlos-SP

<sup>2</sup>Universidade Estadual de Campinas, Cidade Universitária Zeferino Vaz - Barão Geraldo, CEP 13083-970, Campinas - SP

\*jean@ufscar.br

As moléculas plataforma 5-hidroximetilfurfural (HMF) e furfural podem ser obtidas pela desidratação dos monossacarídeos frutose e xilose, respectivamente, por catálise ácida de Brønsted. Carbonos sulfônicos mesoporosos modelados (CSMM) têm apresentado excelentes performances catalíticas para reações de desidratação, assim como ótimas estabilidades hidrotérmicas e acessibilidades aos seus sítios ácidos. Portanto, nesse trabalho, propomos a síntese de diferentes CSMM para converter frutose e xilose em HMF e furfural, respectivamente. OS CSMM foram preparados pela sulfonação de suportes de carbono sintetizados a partir de modelos rígidos de sílica. Os suportes de carbono selecionados foram CMK-3, CMK-5, CMK-8, S-CMK-8 e C-Chi. Eles foram pirolisados a 550 °C (Carbono-550) ou 1000 °C (Carbono-1000), e funcionalizados, respectivamente, pela sulfonação com ácido sulfúrico fumegante (Carbono-SA) ou sulfonato de 4-benzenodiazônio (Carbono-PSA). Todos os materiais foram caracterizados por DRX a baixo ângulo, fisissorção de N<sub>2</sub> a 77 K, TGA em O<sub>2</sub>, RAMAN, FTIR, XPS e titulação potenciométrica com NaOH. A conversão de monossacarídeos foi realizada a 130 °C, para a frutose, e 160 °C, para a xilose, usando THF contendo 20 % em massa de água como solvente. A análise de DRX a baixo ângulo confirmou a formação das estruturas esperadas para os suportes de carbono, e a fisissorção de N<sub>2</sub> mostrou que eles são mesoporosos (3-4 nm) e apresentam altas áreas superficiais (700-1900 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). TGA em O<sub>2</sub>, RAMAN e XPS de C 1s demonstraram que os Carbonos-1000 apresentam maiores folhas defeituosas de grafeno e menor quantidade de grupos funcionais oxidados do que os Carbonos-550. Após a funcionalização, os catalisadores perderam a organização de poros à longa distância e tiveram uma redução de suas áreas superficiais (450-700 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), embora seus tamanhos de poros não tenham sido afetados. Além disso, suas matrizes de carbono apresentaram maiores folhas defeituosas de grafeno e maior quantidade de grupos funcionais oxidados. Os grupos sulfônicos foram identificados por FTIR e XPS de S 2p, e uma correlação linear entre a contribuição de espécies SO<sub>3</sub>H e a porcentagem de sítios ácidos mais fortes, obtida por titulação potenciométrica, foi encontrada, indicando que os sítios ácidos mais fortes são provenientes das espécies SO<sub>3</sub>H. Os resultados catalíticos, por sua vez, mostraram que os melhores CSMM são CMK-3-PSA, CMK-5-PSA, CMK-8-PSA e S-CMK-8-PSA (grupo CMKs-PSA), atingindo rendimentos de HMF e furfural próximos a 65 % e 40 %, respectivamente. Esses resultados foram comparáveis aos das Amberlysts comerciais 15 e 40, no entanto, uma correlação entre o TON<sub>Plataforma</sub> e a porcentagem de sítios ácidos mais fortes de todos esses catalisadores foi encontrada, apresentando um *volcano plot* com máximo para os catalisadores do grupo CMKs-PSA (70-80 % de sítios mais fortes). Esses catalisadores foram, por fim, selecionados para estudos cinéticos, e os resultados de TOF<sub>Plataforma</sub>/TOF<sub>Monossacarídeo</sub> mostraram que o melhor catalisador desse trabalho é o CMK-3-PSA, com razões de 0,52 para a conversão de frutose a HMF, e 0,27 para a conversão de xilose em furfural.



## SÍNTESE DE NANOCATALISADORES CORE-SHELL Cu@SiO<sub>2</sub>

Welington L. S. Soares,<sup>1,2</sup> Karina M. Lima,<sup>1,2</sup> Leon F. Feitosa,<sup>2</sup> Carla R. Moreira,<sup>2</sup>  
Andréa M. Duarte de Farias,<sup>2</sup> Marco A. Fraga<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Instituto Militar de Engenharia, Praça Gen. Tibúrcio, 82, Urca, Rio de Janeiro/RJ, Brasil.

<sup>2</sup>Instituto Nacional de Tecnologia – INT, Av. Venezuela, 82, Saúde, Rio de Janeiro/RJ, 20081-312, Brasil.

\*marco.fraga@int.gov.br

Catalisadores à base de metais nobres são ativos e estáveis em diversos processos relacionados à conversão de biomassa. Entretanto, problemas como custo elevado e escassez são apontados em relação a esses materiais. Uma alternativa para contornar o problema do alto custo é a utilização de metais não nobres como o cobre que, no entanto, são suscetíveis à desativação. A literatura revela diferentes estratégias para aumentar a estabilidade desses catalisadores. Dentre elas, as nanoestruturas *core-shell* despontam como vantajosas, pois podem evitar que as nanopartículas de cobre (NPCu) sofram processo de lixiviação e sinterização. A casca (*shell*) impõe uma proteção para as NPCu (*core*) e ao mesmo tempo, devido a sua porosidade, permite que os reagentes permeiem através da sua parede, alcançando a fase ativa e mantendo a atividade do catalisador por mais tempo de reação. Com base no que foi apresentado, o objetivo deste trabalho foi estudar metodologias de sínteses de NPCu e desenvolver um protocolo de síntese na obtenção de nanoestrutura tipo *core-shell*. As NPCu foram sintetizadas empregando dois protocolos de síntese distintos. O primeiro foi um método ecológico que utilizou água como solvente e ácido ascórbico como agente redutor. O segundo um método solvotérmico que usou etilenoglicol como solvente, hipofosfito de sódio como agente redutor e polivinilpirrolidona (PVP) como agente estabilizante. As NPCu obtidas por esses métodos se mostraram bastantes distintas. A primeira síntese resultou em NPCu esféricas e com tamanho de aproximadamente 18 nm e a segunda obteve NPCu esféricas e com tamanho na faixa de 3 nm. Percebe-se que o PVP teve um papel primordial para evitar que as nanopartículas se aglomerassem e a síntese solvotérmica foi selecionada para a obtenção do *core-shell*. Para o encapsulamento com sílica, as NPCu ( $\phi_{NPCu} = 3$  nm) foram previamente lavadas para remoção do material orgânico remanescente da síntese. Em seguida, foi empregado brometo de cetiltrimetilamônio como agente estabilizante e tetraetilortossilicato (TEOS) como fonte de silício para formação do *shell*. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET/STEM) confirmou a formação da nanoestrutura *core-shell* contendo múltiplos núcleos. Dados de EDS confirmaram que a casca é composta de sílica e o núcleo de cobre. A análise termogravimétrica indicou que a nanoestrutura tem ainda em torno de 30% de material orgânico, evidenciando sua presença mesmo com a adoção da etapa de lavagem das NPCu antes do encapsulamento. Com base neste resultado, a amostra foi submetida à calcinação a 400°C para a remoção do material orgânico. A redução a temperatura programada mostrou um pico de redução em torno de 250° C indicando a presença de cobre oxidado na amostra. A espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) das amostras não calcinada e calcinada confirmaram a presença de PVP na superfície da amostra não calcinada, e a sua remoção após a calcinação. Além disso, a análise da região do Cu 2p, indicou a presença de cobre oxidado (CuO) e reduzido (Cu<sub>2</sub>O e/ou Cu). Sendo assim, a metodologia adotada neste trabalho permitiu a obtenção de nanoestruturas *core-shell* contendo múltiplas NPCu constituídas de diferentes espécies Cu<sup>n+</sup> no centro. O domínio da distribuição de tamanho das NPCu depende fortemente da metodologia utilizada na sua síntese, porém, o uso de agentes estabilizantes mostrou-se fundamental para obtenção de nanopartículas menores, da ordem de 3 nm.



## SÍNTESE DE ÓXIDO HETEROESTRUTURADO DE SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> PARA OBTENÇÃO DE FILME COMPÓSITO COM QUITOSANA PARA APLICAÇÃO EM PROCESSO FOTODEGRADATIVO

**Lourdes Akaho Etshindo<sup>1\*</sup>, Angela Sanches Rocha<sup>1</sup>, Priscila Tamiasso-Martinhon<sup>2</sup>,  
Célia Sousa<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

<sup>2</sup>Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

\*[lourdes.etshindo@gmail.com](mailto:lourdes.etshindo@gmail.com)

Os semicondutores podem ser utilizados na catálise ambiental como catalisadores ativados pela radiação para degradação de compostos orgânicos persistentes. Ao serem irradiados por um fóton de energia superior ao seu band gap, a radiação é absorvida e os elétrons são excitados da banda de valência à banda de condução, em um nível energético superior, gerando o éxciton (par elétron/buraco) que possui a capacidade de transportar e transferir cargas. A titânia (TiO<sub>2</sub>) ainda é um dos semicondutores mais estudados nos processos de fotodegradação devido às suas propriedades físico-químicas e eficiência catalítica, promovendo variadas reações químicas. Contudo, limitações como a difícil recuperação das nanopartículas dos semicondutores em suspensão e a recombinação das cargas fotogeradas reduzem sua aplicabilidade. Portanto, a possibilidade de obtenção desses óxidos na forma de filmes abre novas perspectivas para que eles possam ser aplicados como catalisadores imobilizados. Isso permite a aplicação de uma corrente concomitante à radiação em um processo fotoeletrocatalítico, minimizando a recombinação do éxciton, além de reduzir etapas do processo pela facilidade de recuperação e reuso. Por outro lado, a quitosana apresenta características adequadas para obtenção de filmes compósitos, além de ser obtida a partir de rejeito, o que agrega interesse ambiental e baixo custo às suas qualidades. Do mesmo modo, pesquisas recentes demonstram a incorporação de outros óxidos, como a estanha (SnO<sub>2</sub>), para melhorar a eficiência da fotocatalise através da formação de heteroestruturas, que também atuam na redução da taxa de recombinação. Desta forma, o objetivo deste trabalho é sintetizar, caracterizar e avaliar a atividade fotocatalítica de óxidos heteroestruturados de SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> para obtenção de filme compósito com Quitosana para possível aplicação na degradação de poluentes orgânicos por fotocatalise heterogênea imobilizada. Utilizou-se do método sol-gel para síntese da titânia modificada com estanha, com teor nominal de 1 e 10% em massa de SnO<sub>2</sub> em relação ao TiO<sub>2</sub>. Para obtenção do filme, primeiramente a quitosana comercial foi dissolvida, purificada, reticulada e posteriormente em sua suspensão adicionou-se o óxido sintetizado. A deposição do filme ocorreu por metodologia adaptada e unificada de *drop casting* e o *Doctor Blade*, em substrato de aço inox previamente limpa para uma adesão eficiente. Os óxidos foram caracterizados por técnicas como difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de reflectância difusa (DRS), análises termogravimétrico e textual. Os ensaios fotocatalíticos foram realizados com a finalidade de avaliar os efeitos sinérgicos entre os processos de adsorção e fotocatalise e para calcular a eficiência na degradação de 10 mg L<sup>-1</sup> da solução de corante azul de metileno (AzMe) em seu pH natural. O óxido 1% SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> em suspensão apresentou o melhor resultado com 98,54% de remoção de cor do AzMe em 2h de ensaio com radiação UV. A síntese dos óxidos e a metodologia para obtenção de filmes mostrou-se promissora, uma vez que os filmes permaneceram aderidos após 2h de ensaio fotocatalítico.



## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS MISTOS DE NIÓBIO E ESTANHO

**Adriane Elise Maia<sup>1\*</sup>, Angela Sanches Rocha<sup>1</sup>, Priscila Tamiasso-Martinhon<sup>2</sup>, Célia Sousa<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

<sup>2</sup>Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

\*angela.sanches.rocha@gmail.com

Óxidos metálicos mistos têm sido estudados com a finalidade de aprimorar suas propriedades físico-químicas para uso na catálise, como a área específica, estabilidade térmica e química, acidez e bandgap, dentre outros exemplos. Como o Brasil é o maior produtor de nióbio, o desenvolvimento de tecnologias usando este elemento é importante para a nação, no entanto, a opção de precursores de nióbio é reduzida. O pentaóxido e o cloreto de nióbio são os precursores mais utilizados, mas por sofrerem hidrólise em contato com o ar tornam sua manipulação laboriosa e, portanto, onerosa. Neste sentido, estudos envolvendo a síntese de óxidos de nióbio usando fontes alternativas é interessante e o presente trabalho descreve as etapas experimentais da síntese de catalisadores de óxidos mistos de nióbio e estanho e resultados de caracterização destes materiais. Foram sintetizados sete catalisadores de óxidos mistos de Nb e Sn com proporções molares de 100:0, 99:1, 90:10, 50:50, 10:90, 1:99, 0:100, de modo a identificar possibilidades para seu uso como semicondutores. Esses materiais foram respectivamente nomeados de 100Nb, 99Nb, 90Nb, 50Nb, 90Sn, 99Sn e 100Sn. Os sólidos foram obtidos em quatro etapas, a saber: (i) coprecipitação, (ii) filtração a vácuo, (iii) secagem e (iv) calcinação. Na primeira etapa foram utilizados o  $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  como precursor do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  como precursor do  $\text{SnO}_2$ . Esses sólidos foram dissolvidos em água e, em seguida, foi adicionado hidróxido de amônio à solução, gota a gota, para a formação de gel. O sólido formado foi filtrado a vácuo, lavado e seco em estufa com temperatura entre 80 e 150 °C, seguido de calcinação a 500 °C por três horas em atmosfera autogerada, usando mufla. Todos os materiais não calcinados apresentaram cor branca, os géis secos, enquanto os catalisadores 100Nb, 99Nb, 90Nb e 50Nb apresentaram, respectivamente, cor preta, branca, ou cinza, indicando ou presença de resíduo orgânico ou óxidos não estequiométricos. Os espectros de FTIR indicaram completa decomposição dos óxidos e os difratogramas são compatíveis com materiais cristalinos. Resultados de adsorção de nitrogênio mostraram materiais com áreas muito diferentes entre si, dependendo dos teores relativos de Nb e Sn e do pH de precipitação. Testes preliminares indicaram capacidade destes materiais para descolorimento do corante amarelo reativo, que é um corante têxtil refratário, mas verificou-se ser possível aumentar este abatimento ajustando-se o pH do meio reacional, abrindo a possibilidade de melhoria das condições de remoção deste corante.



5º ENCONTRO  
DE CATÁLISE  
**REGIONAL 2**

# OUTRAS APLICAÇÕES





## ESTUDO DA SELETIVIDADE CLORETO DE ACILA VERSUS BROMETOS DE ARILA EM ACOPLAMENTOS DE SUZUKI

Nayane A. A. e Silva,<sup>1</sup> Daniela de L. Martins<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal Fluminense, Laboratório de Catálise e Síntese (CSI), Laboratório 413, Niterói, RJ, Brasil, [www.danielamartinsgroup.com.br](http://www.danielamartinsgroup.com.br), [dlmartins@id.uff.br](mailto:dlmartins@id.uff.br).

O objetivo do presente trabalho é avaliar a influência de diferentes condições de reação na seletividade dos acoplamentos de Suzuki com reagentes contendo dois tipos de eletrófilos: cloreto de benzoíla e brometo de arila. Arilcetonas são importantes tanto como intermediários sintéticos como por suas aplicações.<sup>1</sup> O bifonazol, por exemplo, é um antifúngico cuja síntese pode passar por uma arilcetona como intermediário. Já o cetoprofeno é um anti-inflamatório não-estereoidal usado como analgésico e antirreumático cuja estrutura é de uma biarilcetona. As cetonas aromáticas podem ser obtidas, principalmente, por reação de Friedel-Crafts ou por reações com organometálicos (ex.: Li e Mg). A reação de Friedel-Crafts está restrita aos aromáticos ricos em elétrons. Já os organometálicos empregados podem ser fortemente básicos, necessitarem de condições secas e de atmosfera inerte, o que pode limitar os substratos possíveis, culminar no emprego de protocolos de proteção/desproteção de grupos funcionais e dificultar a reação em termos práticos. Na reação de Suzuki, empregam-se organoboros (p.ex. ácidos borônicos) que não são sensíveis ao ar ou à umidade, facilitando a manipulação e o armazenamento, não são tóxicos e necessitam de bases mais brandas no seu processo de ativação para transmetalração com catalisadores de Pd.<sup>2</sup> Neste trabalho, estudou-se a seletividade do acoplamento de Suzuki na obtenção de arilcetonas, por reação entre ácidos arilborônicos e reagentes contendo dois tipos de eletrófilo: cloreto de acila e halogeneto de arila. Para isto, em um balão de reação, adicionaram-se, nesta ordem: cloreto de 4-bromobenzoíla, base, catalisador, ácido borônico e tolueno. A mistura de reação foi mantida sob refluxo e agitação magnética por 4 horas. Foram estudadas diferentes condições de reação, nas quais diferentes fontes de paládio foram empregadas como pré-catalisadores (p.ex.: Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub>, Pd/C, Pd/BaSO<sub>4</sub>) em diferentes concentrações. Os produtos obtidos através destas reações foram analisados por técnica de CG-EM. A conversão e proporção dos produtos foi calculada a partir dos cromatogramas.

Três produtos diferentes podem ser formados na reação de Suzuki entre o cloreto de 4-bromobenzoíla e o ácido fenilborônico: a 4-bromobenzofenona **A** (reação no cloreto), o cloreto de 4-fenilbenzoíla **B** (reação no brometo) e a 4-fenilbenzofenona (duplo acoplamento, isto é, no cloreto e no brometo). Para todos os pré-catalisadores de Pd empregados, o acoplamento no cloreto de ácido foi favorecido (produto **A**) em detrimento do acoplamento no brometo (produto **B**), indicando ser o cloreto o eletrófilo mais reativo. Entretanto, a proporção de acoplamento duplo (formação de **C**) variou tanto em função do pré-catalisador quanto da quantidade de pré-catalisador empregada. Por exemplo, com 5% Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub>, a proporção **A**:**C** foi de 6:1, enquanto com 0,5% de Pd/BaSO<sub>4</sub> essa proporção foi de 1:4,9. Comparando-se os sistemas catalíticos homogêneos com os heterogêneos, verificou-se que com esses últimos, forma-se mais produto **C** do que com os primeiros, o que implica no favorecimento do acoplamento duplo. Já com respeito à influência da quantidade de pré-catalisador empregada, o produto favorecido depende do catalisador: com Pd/BaSO<sub>4</sub>, a diminuição do teor de Pd resulta no favorecimento de **C**, enquanto com Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub>, o aumento do teor de Pd favorece formação de **A**.

Concluiu-se que as reações de Suzuki ocorrem mais rapidamente no cloreto e que a proporção de acoplamento duplo depende do tipo e da quantidade de pré-catalisador.

Referências bibliográficas:

- 1) Martins, D. L. *et al.* *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, p. 2845-2849.
- 2) Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 1995, p. 2457-2483.



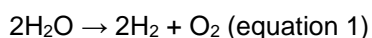


## MANGANESE-COBALT MIXED OXIDES FOR ELECTROCATALYTIC OXYGEN EVOLUTION REACTION

Ana Luisa Silva<sup>1\*</sup>, Andreza N. D. Oliveira<sup>1</sup>, Mariana M. Machado<sup>1</sup>, Samara L. Machado<sup>1</sup>, Nakédia Maysa F. Carvalho<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química Geral e Inorgânica, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, UERJ. [nakedia@uerj.br](mailto:nakedia@uerj.br)

Recently, much has been done to remedy the environmental damage caused by the use of primary sources of energy based on fossil fuels. The interest in efficient technologies for converting and storing energy using renewable sources has been intensified, especially those related to the use of sunlight energy. The Bimetallic mixed oxides (BMOx) of transition metals have been used efficiently in multi-applications such as the improvement of the catalytic activities of new materials for their use in water splitting. Water splitting is the chemical reaction in which water is broken down into O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>, having as half-reactions of this process, the reactions named oxygen reduction reaction (ORR), oxygen evolution reaction (OER) and/or the hydrogen evolution reaction (HER). However, the half-reactions of the OER is a thermodynamically unfavorable process, besides it presents a sluggish kinetics and requires catalysts to lower the reaction overpotential, as it encompasses a complex reaction that requires the removal of four electrons and four protons from two water molecules to produce one oxygen molecule (see equation 1)



In this regard, BMOx have demonstrated promising activity in respect to OER. Such effect may be related to possible synergistic effects of these metals in the materials. This work describes the preparation of mixed oxides with differing molar ratios of manganese and cobalt by hydrothermal synthesis, and their application in the electrocatalytic OER. The oxides were characterized by XRD, RAMAN, TG, SEM-FEG-EDS, AFM, XPS and electrochemical methods. BMOx (1:0, 0:1, 1:1, 1:4 and 4:1), were prepared from hydrothermal synthesis and tested in a potentiostat/galvanostat equipment, using a three-electrode system: FTO (fluorinated tin oxide) as working, Pt wire as counter and Ag/AgCl as reference electrodes, at different supporting electrolyte: HNO<sub>3</sub> (pH 1), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 7) and KOH (pH 13), under ar atmosphere, by linear sweep voltammetry at 50 mV s<sup>-1</sup>. The synthesized samples were deposited by drop casting on the FTO. It is possible to observe a positive effect in relation to the Mn-Co ratio of the catalyst in the onset overpotential ( $j = 0.2$  and  $j = 5 \text{ mA cm}^{-2}$ ). The Mn-Co film (1:4) showed the best overpotential: 349 mV and 333 mV, at pH 1 and 7, respectively, and the second best 307 mV at pH 13, against 207 mV of the pure Cobalt film. Comparing the water oxidation processes of the prepared films, it was observed that there was a significant improvement in the Mn-Co ratio as the ratio of Cobalt increased. In conclusion, the prepared oxides showed promising results, since low overpotentials were obtained, especially in relation to tests in acid and neutral media, which have less favorable thermodynamic processes in relation to the tests in alkaline media. Also, a positive effect may be related to possible synergistic effects of these mixed oxides compared to the pure oxides.



## OBTENÇÃO DE DERIVADOS CARBAZÓLICOS COM POTENCIAL EMPREGO EM CÉLULAS SOLARES POR UMA ROTA CATALÍTICA AMBIENTALMENTE AMIGÁVEL

**Amanda Beatriz Silva Quirgo dos Reis<sup>1</sup>; Ana Luísa Silva<sup>1</sup>; Nakédia Maysa Freitas Carvalho<sup>1</sup>; Jorge Luiz de Oliveira Domingos<sup>1</sup>; Jaqueline Dias Senra<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Instituto de Química, UERJ.

A obtenção de energia de forma eficiente, sustentável e abrangente continua sendo um desafio para a sociedade moderna. O uso da energia solar é promissor dentro desses quesitos, embora, atualmente, as células solares disponíveis no mercado (1º e 2º geração) possuam um alto custo e/ou utilização de componentes tóxicos. Frente a esse cenário, estão sendo desenvolvidas as células solares de 3º geração, entre elas as células solares sensibilizadas por corantes (DSSC, do inglês dye-sensitized solar cells), que são uma classe de dispositivos que usam compostos orgânicos como absorvedores envolvendo a conversão de energia luminosa em energia elétrica através do efeito fotovoltaico. Comparado aos presentes sistemas convencionais disponíveis, as DSSC possuem algumas vantagens significativas, tais como: menor custo, leveza, flexibilidade, facilidade na modulação das propriedades de transporte de carga, fabricação relativamente simples, entre outras. Nesse âmbito, sistemas conjugados baseados no cerne do carbazol (9H-carbazol) do tipo acceptor-doador-acceptor têm sido promissores quando empregados como sensibilizadores ou como transportadores de carga para a geração da fotocorrente. O trabalho tem como objetivo a síntese de novos compostos contendo os cernes carbazólicos (arilcarbazóis), utilizando uma metodologia baseada no emprego de condições ambientalmente amigáveis para a reação de Suzuki-Miyaura com o 3,6-diiodo-9H-carbazol. Neste caso, foram empregados PEG-300/H<sub>2</sub>O como solvente, nanopartículas de Pd(0) como catalisadores e ativação por micro-ondas, a 100°C por 1h. As conversões do reagente diiodado foram acompanhadas por cromatografia em camada fina (CCF) e foram feitas caracterizações dos produtos obtidos através de RMN <sup>1</sup>H e voltametria cíclica em todos os casos. Dados adicionais para a caracterização e purificação das amostras estão em andamento, assim como a síntese de outros compostos. Os resultados tem se mostrado promissores, com boas conversões observadas pelos espectros de RMN <sup>1</sup>H. No geral, as amostras possuem perfis voltamétricos similares com picos anódicos e catódicos bem definidos, além de uma janela de potencial grande. Além disso, os rendimentos dos produtos brutos calculados acima de 90% foram observados para as reações com os ácidos fenilborônico, 1-naftilborônico e 3-tiofenilborônico, respectivamente.



## PODERIA A DINÂMICA MOLECULAR CLÁSSICA AUXILIAR NA DESCRIÇÃO DOS INTRIGANTES CATALISADORES DE $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ?

**Lorenzo E. Fornasari<sup>1</sup>, Bruna J. da S. Bronsato<sup>1,2</sup>, Lucia G. Appel<sup>2</sup>, Roberto R. de Avillez<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 22451-900, Brasil.

<sup>2</sup> Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro, RJ, 21081-312, Brasil.

\* [lucia.appel@int.gov.br](mailto:lucia.appel@int.gov.br)

Os cálculos computacionais têm sido ferramentas muito úteis na catálise pois geram informações que envolvem a compreensão de defeitos como vacâncias e átomos intersticiais, elucidação de fenômenos difusionais, compreensão de mecanismos de reação e descrição de materiais. A dinâmica molecular clássica é uma técnica computacional que se baseia nas leis da mecânica newtoniana para descrever diferentes sistemas moleculares, como ligas e óxidos dopados. Para a dinâmica molecular, um dos pontos de crítica importância é a escolha adequada do campo de força a ser usado para estudar cada sistema. Esse campo de força é calculado a partir de dados empíricos e usado para determinar a energia potencial dos núcleos atômicos a serem estudados. Ao contrário de outras técnicas, a dinâmica molecular clássica tem um custo computacional reduzido, podendo ser aplicada para a compreensão de sistemas complexos. O objetivo desse trabalho foi empregar a dinâmica molecular clássica e potenciais empíricos descritos na literatura para a compreensão de catalisadores a base de  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ , os quais têm se destacado em reações para obtenção de metanol a partir da hidrogenação de  $\text{CO}_2$  e do isobuteno a partir de etanol e água. Diferentes configurações dos óxidos puros e suas misturas foram avaliados e o potencial de Buckingham com os respectivos parâmetros das espécies foi adotado para descrever todos esses sistemas. Nas simulações foram considerados os óxidos sem defeitos e com 5 tipos de defeitos diferentes: Schottky, Frenkel (oxigênio), vacâncias de oxigênio, átomos de Zr substituindo átomos de In e átomos de In substituindo átomos de Zr. Para as misturas foram considerados dois modelos: um com apenas uma monocamada de  $\text{In}_2\text{O}_3$  sobre o  $\text{ZrO}_2$  e uma mistura com mais camadas de  $\text{In}_2\text{O}_3$ . A partir das simulações foram calculados o coeficiente de difusão das espécies a partir do deslocamento quadrático médio, a distribuição radial de pares e a energia de formação para cada tipo de defeito. Os resultados mostraram que para a mistura física  $\text{In}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$  a difusão de oxigênio se assemelha ao efeito produzido por uma dopagem. Foi verificada uma redução na energia de ativação da difusão do oxigênio no  $\text{ZrO}_2$ , mas um aumento no valor dessa energia para o  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Tal fenômeno pode estar associado às tensões nas redes dos óxidos da mistura, provenientes do fenômeno de epitaxia já descritos na literatura. Além disso, a mistura física apresentou facilidade em formar defeitos do tipo Frenkel de oxigênio, o que está de acordo com medidas experimentais conduzidas pelo do grupo em trabalhos anteriores que mostraram a facilidade em formar vacâncias de oxigênio quando o  $\text{In}_2\text{O}_3$  está em contato com o  $\text{ZrO}_2$ . Tais resultados evidenciam que a dinâmica molecular clássica e os potenciais empíricos podem fornecer informações úteis que, associados aos experimentos, colaboram para a descrição de catalisadores como o  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ .



5º ENCONTRO  
DE CATÁLISE  
**REGIONAL 2**



[www.sbcat.org/5ercat](http://www.sbcat.org/5ercat)



[secretaria@sbcat.org](mailto:secretaria@sbcat.org)



[@sbcatalise](https://www.instagram.com/sbcatalise)