



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO - UFERSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO - PROPPG**

Av. Francisco Mota, 572 – C. Postal 137 – Bairro Pres. Costa e Silva – Mossoró – RN – CEP: 59.625-900 - Tel.: (84)3317-8296/8295 – E-mail: proppg@ufersa.edu.br

**REQUERIMENTO PARA TREINAMENTO DE DOCENTES E
TÉCNICO-ADMINISTRATIVOS EM NÍVEL DE PÓS-GRADUAÇÃO**

1. PREENCHIDO PELO REQUERENTE

Nome (completo sem abreviaturas): Andarair Gomes dos Santos

Identidade: 1626293 _____ **Órgão Emissor:** _SSP **UF:** RN **Data de Emissão:** 27/06/1995

CPF: 028130104-21 **Data de Nascimento:** 09/06/1977 **Tel.:** 84 987350547

E-mail: andarair@ufersa.edu.br **Departamento/Setor:** CCHSA(antigo DACS)/ campus Mossoró

Categoria Funcional: Professora magistério ensino superior

Tipo de Afastamento: estágio pós-doutoral exterior

Tempo de Serviço Averbado para Aposentadoria: Ano(s): 2055 **mês:** julho

Início do Exercício no Cargo: 30/07/2010 (anexar Declaração do PRORH)

2. PREENCHIDO PELO REQUERENTE

CURSO: Programa de pessoal de nível superior da Capes

Nível: pós-doutorado

Área de concentração: Materiais

Prazo previsto para realização do curso: Início 06/02/2017 **Término:** 06/02/2018

Instituição de realização do Curso: Université du SUD Toulon-VAR

Cidade: Toulon **Estado:** Provença-Alpes-Costa Azul. **País:** França

ANEXAR

I – Justificativa de seu requerimento

II – Plano de Estudo Detalhado (no caso de Especialização, Programa do Curso)

III – Termo de Compromisso (Disponível na Página da PROPPG) **devidamente preenchido e assinado com testemunhas.**

IV – Anexar Declaração de Início do Exercício no cargo emitido pela PRORH.

Data: 21/11/2016

Assinatura do requerente



3. PREENCHIDO PELO DEPARTAMENTO/SETOR

Justificativa para liberação do Requerente: _____

_____.

Data da Reunião: ___/___/___

Chefe do Departamento/Setor

4. PARECERES

CPPTA (Técnico-Administrativo):

Data: ___/___/___

Presidente

CPPD (Docente):

Data: ___/___/___

Presidente

PROPPG (Docente e Técnico-Administrativo):

Data: ___/___/___

Pró-Reitor de Pesquisa e Pós-Graduação

OBSERVAÇÃO:

**SOLICITAÇÃO DE AFASTAMENTO DO PAÍS** Inicial Prorrogação**IDENTIFICAÇÃO**

Nome: Andarair Gomes dos Santos		Matricula SIAPE: 1806558
Cargo: Professora de magisterio de nível superior	FG, CD ou FCC? <input type="checkbox"/> Sim, qual? _____ <input type="checkbox"/> Não	
Câmpus: Mossoró	Unidade de Lotação: CCHSA(antigo DACS)	
Email: andarair@ufersa.edu.br	Telefone(s): 84 987350547	

SOLICITAÇÃO

Solicito providências necessárias à autorização do meu afastamento da UFERSA por **360** dias, correspondentes ao período de **06/02/2017** a **06/02/2018**, incluído o período de deslocamento, considerando sábados, domingos e feriados.

- com ônus limitado - perceberá somente a remuneração.
- com ônus para a UFERSA (quando implicar recurso do orçamento da UFERSA).
Especifique o recurso:
 passagens com recursos do(a) . (Unidade/Setor de Custeio)
 Ida em // .
 Retorno em // .
 diárias de // a // com recursos do(a) . (Unidade/Setor de Custeio)
- com ônus para outro órgão financiador CAPES CNPq FINEP Outro .
- sem ônus - não receberá remuneração, nem auxílio.

FINALIDADE DO AFASTAMENTO

Natureza do Evento: Cooperação internacional Intercambio Acadêmico
 Aperfeiçoamento (para cursos de Mestrado, Doutorado e Pós-Doutorado)
 Outro evento: .

Objetivo da Viagem: **Estágio pós-doutorado no exterior**

Nome do Curso/Evento: **programa de pessoal de nível superior da Capes**

Entidade/Instituição: **Université du SUD Toulon-VAR**

Cidade: **Toulon** País: **França**

Data de Início: **06/02/2017** Data de Término: **06/02/2018**

Apresentação de trabalho? Sim Não Título do Trabalho:

Obtenção de Título? Sim Não Título a ser obtido: **Pós-doutorado**

INTERESSE DO AFASTAMENTO PARA A UFERSA**PARECER DA CHEFIA IMEDIATA****ANEXO AO PROCESSO**

- Convite ou carta de aceite da entidade
 Plano de trabalho contendo atividades a serem desenvolvidas
 Cópia do trabalho a ser apresentado
 Justificativa para o afastamento
 Cópia do projeto de viagem
 Plano de substituição, com a(s) assinatura(s) do(s) substituto(s) e a anuência da(s) chefia(s) envolvida(s)

Data: 21/11/2016

Assinatura do Servidor/Requerente**PROCEDIMENTOS**

1. Preencher, imprimir e assinar o presente formulário;
2. Anexar documentação comprobatória (se for o caso);
3. Instaurar processo administrativo;
4. Encaminhar à Pró-Reitoria competente.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-
ÁRIDO – UFERSA DEPTº DE
AGROTECNOLOGIA E CIÊNCIAS SOCIAIS -
DACS

UFERSA



**PROJETO DE PESQUISA DE PÓS-DOCTORADO NO EXTERIOR
PLANO DE ATIVIDADES**

**SÍNTESE DE PÓS DE CEM004 COM ADIÇÃO DE FERRO PELO MÉTODO
DE COMPLEXAÇÃO COMBINANDO EDTA-CITRATO**

CANDIDATA

Professora Doutora Andarair Gomes dos Santos - Matrícula SIAPE 1806558 - UFERSA/CAMPUS MOSSORÓ

SUPERVISOR

Professeur MAjid ARAB - IM2NP - Institut Matériaux Microélectronique & Nanosciences de Provence

Université du SUD Toulon-VAR

**MOSSORÓ-UFERSA
NOVEMBRO, 2016**



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-
ÁRIDO – UFERSA DEPTº DE
AGROTECNOLOGIA E CIÊNCIAS SOCIAIS -
DACS

UFERSA

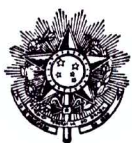


INTRODUÇÃO

O projeto geral desse trabalho baseia-se nos princípios da química, física e de engenharia e faz menção a competências multidisciplinares. As atividades a serem desenvolvidas são distribuídas e suportadas em duas equipes de instituições distintas, são elas: a equipe micro-detectors do Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence (IM2NP), associado à Universidade du Sud Toulon-Var (USTV), com ênfase no desenvolvimento de novos materiais para a detecção seletiva de gases e de vapores no ambiente e, a equipe do Laboratório de Materiais Nanoestruturados e Reatores Catalíticos (LAMNRC) concentrada em desenvolver novos materiais com propriedades catalíticas e testá-los em diferentes reações utilizando reatores a membrana.

O presente projeto de pós doutorado consiste em inicialmente desenvolver materiais catalíticos visando aplicações distintas relativas à produção de hidrogênio, seja para oxidação de monóxido de carbono, oxidação parcial do metano e/ou permeação de hidrogênio através de reatores a membrana, o qual permite a utilização do ar ao invés de oxigênio puro como corrente de alimentação virgem no reator, o que gera um ganho de produtividade e uma diminuição da geração de poluição. A ideia é poder realizar a conversão do metano em gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$), seguida da filtração de hidrogênio e, finalmente, conversão do CO em CO_2 .

O trabalho do pós doutorado tem como objetivos: (1) sintetizar/caracterizar materiais cerâmicos (SrMoO_4) do tipo scheelita pelo método de complexação combinando EDTA-Citrato, de metodologia de domínio da candidata; (2) sintetizar/caracterizar um novo material do tipo scheelita, introduzindo % (massa) do elemento provavelmente o bismuto (Bi) na estrutura do composto SrMoO_4 ;



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-
ÁRIDO – UFERSA DEPTº DE
AGROTECNOLOGIA E CIÊNCIAS SOCIAIS -
DACs



JUSTIFICATIVA

O estudo e a síntese de novos materiais cerâmicos tornam-se cada vez mais comum devido ao seu relevante papel no cenário industrial. Tal importância deve-se principalmente à sua idealidade para aplicação nos mais vastos campos industriais, tendo em vista suas características que vão desde a boa resistência ao desgaste, estabilidade dimensional até uma longa vida útil. Nesse contexto, esforços conjuntos entre o avanço da tecnologia, questões ambientais e necessidades econômicas traz as sociedades modernas um novo olhar sobre a produção e utilização dos recursos naturais, surgindo nesse sentido a necessidade de substituir materiais da indústria tradicional por outros com menor custo e melhor desempenho.

Em razão das propriedades especiais inerentes aos materiais cerâmicos como alta resistência a corrosão, baixa condutividade térmica e baixa densidade, o termo cerâmica tem sido tomado com um significado mais amplo visto seus efeitos bastante impactantes sobre as diversas áreas do conhecimento humano: eletrônica, computação, comunicação, aeroespacial e um grande número de outras indústrias apoiam-se no seu uso.

Os materiais sugeridos no projeto geral para estudo são os tungstatos e molibdatos de estrôncio e cério(Sr,Ce)(MO₄) (M=W ou Mo). Esta escolha está ligada à grande estabilidade química e térmica dos tungstatos e molibdatos, e à condutividade mista destes materiais. Todavia, no presente projeto de pós doutorado, os materiais cerâmicos aqui escolhidos são inicialmente predefinidos para estudo em função das suas propriedades catalíticas e estabilidade química e térmica, sendo possível sua utilização em diversos tipos de processos, todavia, com poucos ou nenhuma publicação até o presente momento. A proposta inicial é sintetizar pós cerâmicos de estrutura scheelita, de composição ainda pouco estudada e também obter um novo material, adicionando % (massa) do elemento provavelmente o bismuto (Bi) na sua estrutura do composto binário SrMoO₄, uma vez que não há na literatura referências a estes óxidos ternários.

A idealização da presente proposta parte do convite do professor/chefe Carlson Pereira de Souza do Laboratório de Materiais Nanoestruturados e Reatores Catalíticos-LMNRC do Departamento de Engenharia Química /UFRN a sua ex-aluna de doutorado, atualmente professora adjunta da Universidade Federal Rural do Semi-Árido/UFERSA, visando aliar a experiência da candidata na área tema de estudo, bem como de certa forma dar continuidade ao desenvolvimento do trabalho tema de sua tese. A candidata se dedica aos estudos relacionados à temática de síntese de materiais e aplicações catalíticas desde o ano de 2005, quando deu início ao curso de doutorado até os dias atuais através de parcerias UFERSA/UFRN.

O Departamento de Engenharia vem desenvolvendo e participando de projetos de colaboração internacional com a Université du Toulon, desde o ano 1997 no âmbito do CAPES COFECUB e, este projeto se insere no contexto de cooperação internacional, o qual seria desenvolvido em 02 fases. Na primeira, objeto do presente projeto de pós doutorado, seria realizada a síntese de materiais do tipo perovskita e scheelita, caracterização e avaliação de suas propriedades catalíticas na oxidação de monóxido de carbono, conversão de metano e fabricação de membranas cerâmicas. Este último por sua vez, será utilizado no Brasil, para testes em reator a membrana.



REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os materiais cerâmicos aqui escolhidos foram inicialmente predefinidos para estudo em função das suas propriedades catalíticas e estabilidade química e térmica, sendo possível sua utilização em diversos tipos de processos, todavia, com poucos ou nenhum estudo publicados até o presente momento.

A proposta inicial é sintetizar e caracterização pós cerâmicos do composto binário SrMoO_4 do tipo scheelita, adicionar % (massa) do elemento provavelmente o bismuto (Bi) na sua estrutura para obtenção de um novo material.

Entre os elementos metálicos, o bismuto (Bi) apresenta baixa toxicidade e na categoria dos metais pesados é o menos tóxico, de grande facilidade no manuseio, além de ser um metal não-corrosivo. Além disso, os compostos com bismuto apresentam acidez de Lewis entre moderada e forte. Por consequência, o comportamento catalítico destes compostos contendo esse elemento tem sido investigado em diferentes tipos de reações químicas (Silva et al, 2012). Estudos mostram ainda que a presença do elemento bismuto provoca um aumento da condutividade elétrica e melhora a estabilidade química (Hui e Michèle, 2002), assim como, a atividade catalítica de compostos contendo bismuto em sua composição (Silva et al, 2012). A seguir faz-se uma pequena, mas relevante revisão bibliográfica.

O composto SrMoO_4

Dentre os materiais escolhidos para este estudo está o molibdato de estrôncio. Esta escolha é função da grande estabilidade química e térmica dos tungstatos e molibdatos, e a condutividade mista destes materiais. A ideia é adicionar o elemento Bismuto em sua estrutura, obtendo um novo material, uma vez que não há relatos na literatura. Sendo por outro lado, conhecidas as estruturas cristalinas dos óxidos binários. A seguir é apresentada uma pequena revisão sobre o composto binário SrMoO_4 , o qual servirá de base para estudo.

O SrMoO_4 em particular é um óxido da família das Scheelitas com boa estabilidade química e térmica sendo possível sua utilização em diversos tipos de processos, porém ainda são poucos os estudos que possibilitem uma melhor compreensão de suas potencialidades. A literatura relata a obtenção deste material por distintas rotas sintéticas (Sczancoski et al., 2008; Li et al, 2011) obtendo em todos os casos um material de estrutura tetragonal bastante cristalino e homogêneo. Este material apresenta propriedades ópticas bastante interessantes e, segundo alguns estudos reportados na literatura (Bi et al., 2009; Thongtem et al., 2010), foram observadas a presença de níveis intermediários de energia dentro do Bandgap da estrutura do material indicando assim que este semicondutor é um forte candidato a ser aplicado em processos de fotocatalise heterogênea.

Esses materiais são descritos pela fórmula química geral ABO_4 (A= bário (Ba), cálcio (Ca), estrôncio (Sr) e chumbo (Pb), B= molibdênio (Mo) ou tungstênio (W)). Neste tipo de estrutura, os átomos que ocupam o sítio A, chamados de modificadores de rede, estão coordenados a oito oxigênios, resultando em um poliedro. Já os sítios B, chamados de formadores de rede, tendem a constituir ligações covalentes com quatro átomos de oxigênios, adquirindo uma configuração tetraédrica (Sczancoski, 2011).

O SrMoO_4 pertence ao grupo espacial $I4_1/a$ ($n^\circ 88$) e apresenta parâmetros de rede padrão iguais: $a = b = 5,39 \text{ \AA}$ e $c = 12,02 \text{ \AA}$ com volume de célula de aproximadamente $349,20 \text{ \AA}^3$, valor de $Z = 4$ e sua densidade teórica é $4,683 \text{ g/cm}^3$ a temperatura ambiente (Li et al, 2011).



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-
ÁRIDO – UFERSA DEPTº DE
AGROTECNOLOGIA E CIÊNCIAS SOCIAIS -
DACS

UFERSA



No que diz respeito às propriedades térmicas, observar-se a existência de uma anisotropia no coeficiente de expansão térmica linear (α_L) destes cristais, ou seja, esta propriedade física é dependente da orientação cristalográfica (Ma et al., 2008).

Errandonea et al. (2008) estudaram SrMoO_4 na forma de monocristal e observaram que este pode apresentar a fase fergusonita quando mantido sob à ação de pressões próximas a 25 GPa, sendo este um processo reversível, onde atribuem este comportamento a pequenos deslocamentos dos átomos de Sr, O e Mo de suas posições de alta simetria, como uma resposta à compressão exercida sobre a rede cristalina.

Segundo Aruna e Manoharan (2013), que estudaram a produção eletroquímica de hidrogênio catalisado por SrMoO_4 e MoO_3 e demonstraram que as partículas de SrMoO_4 apresenta-se melhor como catalisador deste processo do que o MoO_3 em eletrólitos ácidos, verificando também que quando o SrMoO_4 foi produzido pelo método hidrotermal sob 180 °C por 1h apresentou melhor atividade catalítica do que o material que foi submetido a 180°C por 10 h. O SrMoO_4 apresenta também propriedades fotocatalíticas, com um gap de cerca de 4,4 eV, podendo ser usado na degradação de compostos orgânicos.



METODOLOGIA

A metodologia do presente plano de atividades consiste de três etapas distintas de execução, conforme discriminado a seguir:

(1) síntese pelo método de complexação combinando EDTA-Citrato de pós cerâmicos de estrutura scheelita, partindo do composto binário SrMoO_4 do tipo scheelita, adicionar % (massa) do elemento na sua estrutura para obtenção de um novo material

(2) caracterização de pós cerâmicos de estrutura scheelita, partindo do composto binário SrMoO_4 do tipo scheelita, adicionar % (massa) do elemento na sua estrutura para obtenção de um novo material.

(3) Propriedades catalíticas e de condução, a eficiência catalítica dos pós para a combustão parcial ou total do CH_4 em um reator a leito fixo será testada. Assim como também, serão estudadas medidas de espectroscopia de impedância em ar e em atmosfera inerte e redutora sobre os materiais binários e ternários. E finalmente, avaliada a eficiência catalítica na reação de oxidação do monóxido de carbono.

A síntese e caracterização dos materiais será desenvolvido no laboratório IM2NP - Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence, na Universidade de Toulon. Para execução da metodologia proposta, a equipe USTV do projeto consta com espectroscópio de infra-vermelho a transformada de Fourier, medidas de impedância elétrica sob temperatura e atmosfera controlada, Difrátômetro de raios-x, Microscópio eletrônico de varredura (MEV), Microscópio eletrônico de transmissão (MET). A seguir são apresentados de forma sucinta o método de síntese dos pós, caracterização estrutural e microestrutural, propriedades catalíticas e de condução.

Os pós (binárias e ternárias) serão sintetizados pelo método de complexação combinada EDTA-Citrato, conforme fluxograma na Figura 1.

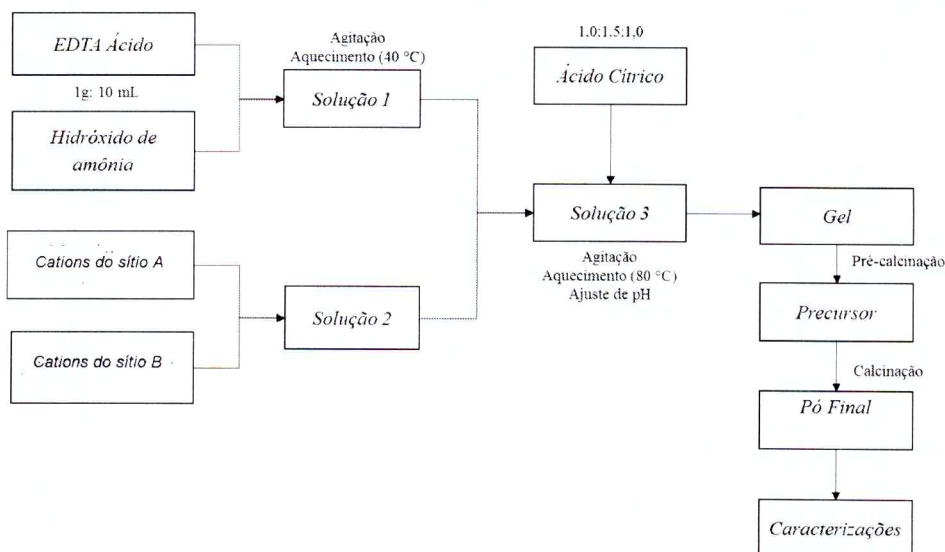


Figura 1 – fluxograma de síntese pelo método de complexação combinando EDTA-Citrato.
2) Caracterização estrutural e microestrutural



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-
ÁRIDO – UFRSA DEPTº DE
AGROTECNOLOGIA E CIÊNCIAS SOCIAIS -
DACs



As propriedades dos materiais (estruturais, morfológicas, térmicas, catalíticas, etc) serão investigadas no IM2NP, a partir das técnicas descritas a seguir.

- **Difração de Raios-X:** O método será empregado com o objeto de estudar a estrutura cristalina dos pós. Os pós obtidos serão analisados em um difratômetro e os resultados refinados pelo método Rietveld.
- **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET):** Serão utilizados para estudar a morfologia e composição química dos materiais. A microscopia de transmissão (MET) permitirá uma análise pontual da estrutura e será realizada em um equipamento **Tecnai G2** que opera a 200 kV com um filamento LaB6.
- **Termogravimetria (TG) /Análise Térmica Diferencial (DTA):** Identifica a perda de massa ocorrida em processos térmicos e permite a determinação da desidratação cinética do material após os processos de calcinação. O ensaio será conduzido em um equipamento Shimadzu DTG-60.
- **Espectroscopia de impedância Elétrica:** As medições do espectro de impedância elétrica para identificar a condutividade dos materiais serão realizadas com o equipamento SOLARTRON SI 1260 e análise de corrente será executada num equipamento Keithley 2611 system SourceMeter acoplado a um computador para coleta e tratamento dos dados.
- **Espectroscopia Raman e Espectroscopia na Região do Infra-vermelho por transformada de Fourier (FTIR) :** As propriedades vibracionais dos materiais serão analisadas pelas técnicas complementares de espectroscopia. A espectroscopia Raman será executada em um equipamento VERTEX 70. Para obter os valores da energia de *band gap* será utilizado um espectrofotômetro UV-visível com acessório para medidas de refletância difusa.
- **Medida de Área Superficial e Determinação do Volume e Diâmetro dos Poros:** A determinação da área superficial será realizada pelo método BET (Brunauer-Emmet-Teller) baseado na adsorção de uma monocamada de gás inerte, enquanto o diâmetro e volume dos poros serão obtidos pelo método Barret-Joyner-Halenda (BJH) aplicado à uma isoterma de dessorção.

3) Propriedades catalíticas e de condução

A eficiência catalítica dos pós para a combustão parcial ou total do CH₄ em um reator a leito fixo será testada. Assim como também, serão estudadas medidas de espectroscopia de impedância em ar e em atmosfera inerte e redutora sobre os materiais binários e ternários. E finalmente, avaliada a eficiência catalítica na reação de oxidação do monóxido de carbono.

As propriedades e a avaliação catalítica serão realizadas “in situ” por espectroscopia de infravermelho a partir das amostras sob uma mistura gasosa (ar – CO) em reator tubular. O equipamento utilizado para realização dos testes catalíticos é específico do laboratório L2MP (Universidade do Sul de Toulon - Var), sendo ilustrado na Figura 2. Este aparelho é composto por três partes: (A) sistema de alimentação; (B) sistema reacional e (C) sistema de análise.

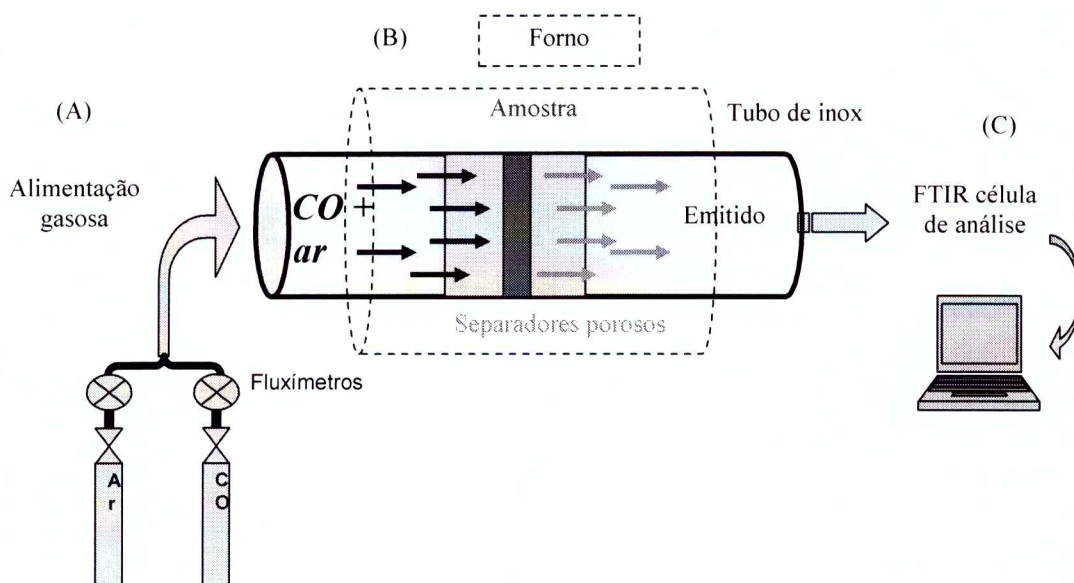
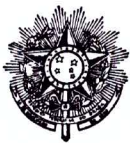


Figura 2 – Sistema reacional acoplado ao FTIR para medições catalíticas. (Nowahowki et al, 2008).

(A) sistema de alimentação

Uma mistura gasosa é alimentada ao reator com uma vazão de 10 mLmin^{-1} ($9,0 \text{ mLmin}^{-1}$ de ar e $1,0 \text{ mLmin}^{-1}$ de CO). A alimentação de gás ao reator é realizada a partir de uma linha gasosa composta por dois cilindros. O primeiro cilindro contém o monóxido de carbono (CO) diluído no ar com uma concentração de 2.500 ppm. O segundo contém o gás argônio. A mistura gasosa é conseguida usando um misturador. Um medidor de fluxo equipado com um sistema eletrônico mantém o fluxo de monóxido de carbono constante para todos os ensaios catalíticos realizados.

(B) sistema reacional

O sistema reacional consiste de um tubo de aço inoxidável com 0,5 cm de diâmetro interno, onde 100 mg do catalisador é colocado na forma de pó entre dois separadores porosos (baseado em alumínio – silicatos) inertes aos gases de alimentação. Este sistema é colocado dentro de um forno tubular, que contém um controlador que permite ajustar a temperatura dos testes catalíticos. Um termopar conectado a um computador é utilizado para verificar a temperatura de trabalho, e a análise é feita utilizando um programa específico que permite traçar a evolução da temperatura dentro do leito catalítico em função do tempo durante os testes catalíticos.

(C) sistema de análise

Os gases efluentes do reator são encaminhados para análise em uma célula a qual consiste de um tubo de quartzo em que duas pastilhas de KBr são colocados nos dois terminais. A célula é colocada no espectrofotômetro infravermelho com transformada de Fourier. Os espectros são registrados com uma resolução de 8 cm^{-1} , o campo de varredura de comprimento de onda varia entre 400 e 4000 cm^{-1} (o domínio do comprimento de onda entre $2,5$ e $25 \mu\text{m}$), tratamento e análise de espectros registrados são feitas utilizando o software Winfirst. Este software permite a visualização e processamento de espectros de transmissão ou absorção, a determinação das áreas das bandas de absorção de vibrações e, posteriormente, podem ser rastreada as concentrações dos gases.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-
ÁRIDO – UFERSA DEPTº DE
AGROTECNOLOGIA E CIÊNCIAS SOCIAIS -
DACS

UFERSA



MOTIVAÇÃO E RELEVANCIA DO ESTAGIO NO EXTERIOR

- Como Instituição preocupada em fomentar o tripé ensino-pesquisa-extensão, a possibilidade de disseminação da tecnologia analisada no presente projeto, trará contribuições para o desenvolvimento científico.
- A possibilidade desse pós doutorado contribuirá de forma significativa para capacitação profissional e o crescimento no âmbito de pesquisa para UFERSA.
- O treinamento do corpo docente, incentivado e apoiada pela CAPES, é de valiosa contribuição para o avanço da pesquisa no País, pois possibilita o Professor-pesquisador qualificar-se de forma a contribuir com a formação de recursos humanos voltados para a pesquisa.
- Obtenção de um novo material possibilitando o surgimento de patentes e artigos científicos de alto impacto.
- A Universidade Federal Rural do Semi-Árido/UFERSA apesar de ser uma unidade acadêmica relativamente nova (2006), abriga o Bacharelado em Ciências e Tecnologia, além de oito cursos de graduação em engenharia, entre elas Engenharia Química. Como também, conta atualmente com o programa de pós-graduação em Ciências e Engenharia de materiais. O projeto de pós-doutorado possibilitara o incentivo, o vínculo de pesquisa e publicações em comum entre as instituições envolvidas. Após o retorno do pós-doutorado, essas ações permitirão o auxílio à formação de recursos, sendo uma oportunidade de incorporação e desenvolvimento de alunos, incentivando a pesquisa científica na graduação e pós-graduação.
- Dentro das expectativas do projeto, esta ação se encaixa na orientação temática geral da Universidade de Toulon, cujos estudos permitem continuar e consolidar uma parceria entre o acadêmico, nacional, internacional e industrial entre as instituições envolvidas.



CRONOGRAMA DE EXECUÇÃO DAS ATIVIDADES

ATIVIDADES	MESES											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Familiarização com o grupo de pesquisa	X											
Levantamento bibliográfico		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
Síntese dos materiais pelo método de complexação combinando EDTA-Citrato		X	X	X								
Caracterizações (DRX/MEV/MET/EDX/IVTF)		X	X	X	X	X	X	X	X	X		
Elaboração artigo científico 1		X	X	X	X							
Medidas de espectroscopia de impedância dos materiais binários e ternários					X	X	X					
Avaliação das propriedades catalíticas na conversão de monóxido de carbono								X	X	X		
Elaboração relatório parcial					X	X						
Elaboração artigo científico 2						X	X	X	X			
Avaliação das propriedades catalíticas na oxidação de metano										X	X	
Elaboração artigo científico 3									X	X	X	X
Elaboração relatório final										X	X	



REFERÊNCIAS

ARNOLD, D. C. Composition-Driven Structural Phase Transitions in Rare-Earth- Doped BiFeO₃ Ceramics: A Review. **Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control**, p. 62-82, 2015.

ARUNA, K. K.; MANOHARAN, R.; Electrochemical hydrogen evolution catalyzed by SrMoO₄ spindle particles in acid water. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 12695–12703, 2013.

BI, J.; WU, L.; ZHANG, Y.; LI, Z.; LI, J.; FU, X.; Solvothermal preparation, electronic structure and photocatalytic properties of PbMoO₄ and SrMoO₄. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.91, p. 135–143, 2009.

DWIVEDI, R. K. et al. Structural and Optical Properties of Pr Doped BiFeO₃ Multiferroic Ceramics. **AIP Conference Proceedings**, 2013.

ERRANDONEA, D.; KUMAR, R. S.; MA, X.; TU, C. High-pressure Xray diffraction study of SrMoO₄ and pressure-induced structural changes. **Journal Solid State Chemical**, v. 181, p. 355-364, 2008.

KARPINSKY, D. V. et al. Phase coexistence in Bi_{12x}Pr_xFeO₃ ceramics. **J Mater Sci**, p. 6937-6943, 2014.

LI, Z.; WANG, J.; ZHANG, H.; YU, H.; PAN, Z.; Growth and characterization of large SrMoO₄ crystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 318, p. 679–682, 2011.

MA, X.; YOU, Z.; ZHU, Z.; LI, J.; WU, B.; WANG, Y.; TU, C. Thermal and optical properties of Tm³⁺:SrMoO₄ crystal. **Journal Alloys Compounds**, v. 465, p. 406- 411, 2008.

NEERAJ, K. et al. Structural, dielectric and magnetic properties of Pr substituted Bi_{1-x}Pr_xFeO₃ (0≤x≤0.15) multiferroic compounds. **Journal of Alloys and Compounds**, p. 29-32, 2010.

NOWAKOWSKI P., VILLAIN S., KOPIA A., SULIGA I., GAVARRI J. R., Catalytic conversion of air–methane flow by nanostructured ruthenium dioxide: FTIR spectroscopy and modeling, **Applied Surface Science**, 254, 5675-5682 (2008).

SCZANCOSKI, J.C.; CAVALCANTE, L.S.; JOYA, M.R.; VARELA, J.A.; PIZANI, P.S.; LONGO, E. SrMoO₄ powders processed in microwave-hydrothermal: Synthesis, characterization and optical properties. **Chemical Engineering Journal**, v.140, p. 632–637, 2008.

SHARMA, P. et al. Effect of Pr substitution on structural and electrical properties of BiFeO₃ ceramics. **Material Chemistry and Physics**, v. 143, p. 629-636, 2014.

SILVA F. R., BRUGNAGO R. J., MARANGONI R, CORDEIRO C. S., NAKAGAKI S., WYPYCH F. E RAMOS L. P, Avaliação Da Natureza Da Atividade Catalítica De Compostos



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-
ÁRIDO – UFERSA DEPTº DE
AGROTECNOLOGIA E CIÊNCIAS SOCIAIS -
DACS

UFERSA



De Bismuto Em Reações De Metanólise Do Óleo De Soja, **Quim. Nova**, Vol. 35, No. 1, 108-113, 2012.

SINGH, V. et al. Multiferroic and Optical Properties of Pr-substituted Bismuth Ceramics. **Phys. Stat. Solidi A.**, v. 210, p. 1442-1447, 2013.

THAKURIA, P.; JOY, A. High Room temperature ferromagnetic moment of Ho Substituted nanocrystalline BiFeO₃. **Appl. Phys. Lett.**, v. 97, 2010.

THONGTEM, T.; KUNGWANKUNAKORN, S.; KUNTALUE, B.; PHURUANGRAT, A.; THONGTEM, S. Luminescence and absorbance of highly crystalline CaMoO₄, SrMoO₄, CaWO₄ and SrWO₄ nanoparticles synthesized by co-precipitation method at room temperature. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 506, p. 475–481, 2010.

VARSHNEY, D. et al. Structural, Magnetic and Dielectric Properties of Pr-modified BiFeO₃ Multiferroic. **J. Alloys Compd.**, p. 232-239, 2014.

VERMA, V. et al. Structural, Magnetic and Ferroelectric Properties of Pr doped multiferroics bismuth ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, p. 385-390, 2015.

XING, G.; LI, Y.; LI, Y.; WU, Z.; SUN, P.; WANG, Y.; ZHAO, C.; WU, G.; Morphology-controllable synthesis of SrMoO₄ hierarchical crystallites via a simple precipitation method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 127, p. 465–470, 2011.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

CENTRO DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIENCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS – PPGCEM

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUIMICA – PPGEQ

Programa de Cooperação CAPES-COFECUB

Título do projeto

“Nano materiais catalíticos para a conversão do gás natural”

Coordenador da Equipe brasileira: Prof Dr. Carlson Pereira de Souza

Coordenador da Equipe francesa: Prof. Dr. Christine Leroux

Natal, 10 de julho de 2012

Sumário



Contexto da cooperação e resumo da proposta	3
Descrição do projeto científico	4
1. Problemática	4
2. Objetivos	7
3. Revisão Bibliográfica	9
4. Metodologia.....	11
5. Programa de Trabalho 2013-2016.....	13
6. Meios materiais e humanos	15
7. Plano de aplicação dos recursos.....	17
8. Referências	18

Contexto da cooperação e resumo da proposta



Este projeto baseia-se nos princípios da química, física e de engenharia e faz menção a competências multidisciplinares. A atividade da equipe micro-detectors do Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence (IM2NP), associado à Universidade du Sud Toulon-Var (USTV), é focado no desenvolvimento de novos materiais para a detecção seletiva de gases e de vapores no ambiente. A atividade do Laboratório de Materiais Nanoestruturados e Reatores Catalíticos (LAMNRC) é concentrada em desenvolver novos materiais com propriedades catalíticas e testá-los em diferentes reações utilizando reatores a membrana.

O projeto consiste em desenvolver novos catalisadores para aplicação na reação de oxidação parcial do metano visando à produção de hidrogênio. A oxidação parcial do metano quando realizada em reatores a membrana permite de utilizar o ar ao invés de oxigênio puro como alimentação virgem do reator, o que gera um ganho de produtividade e uma diminuição da geração de poluição.

De fato, a formação de NO_x não ocorre neste tipo de reator, diferentemente do processo industrial atual. O objetivo é de realizar a conversão do metano em gás de síntese (CO+H₂), em seguida de filtrar o hidrogênio e, por fim, de realizar a conversão do CO em CO₂. Quatro aspectos serão abordados durante o projeto:

- 1) Oxidação parcial do metano. Trata-se de preparar novas membranas densas, as quais deverão possuir condutividade mista (iônica e eletrônica) e atividade catalítica suficiente para promover a reação.
- 2) Filtração do hidrogênio. Nesta etapa serão utilizadas membranas microporosas que serão produzidos ao longo deste trabalho.
- 3) Oxidação do monóxido de carbono.
- 4) Oxidação preferencial do monóxido de carbono em presença de hidrogênio.



Descrição do projeto científico

1. Problemática

O metano é o constituinte majoritário do gás natural e do biogás resultante da fermentação de matérias orgânicas. Entre as combustões simples dos hidrocarbonetos permitindo a produção de energia, a do metano é normalmente a menos poluente (não gera outros produtos além do dióxido de carbono e da água) e de mais fácil controle. A reação abaixo representa sua combustão.



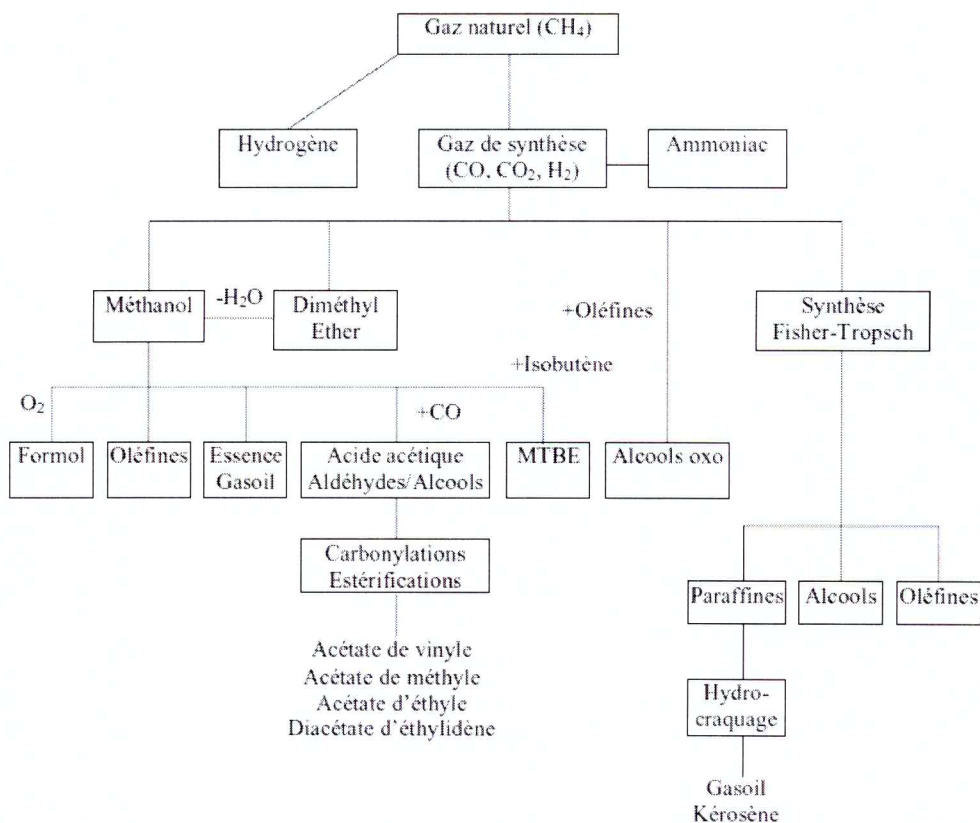
Além de sua utilização como fonte de energia, por combustão direta para geração de vapor, o metano é também a principal fonte de “syngas”, ou gás de síntese – mistura de monóxido de carbono, CO, e de hidrogênio, H₂. Esta mistura possui diversas aplicações, assim como mostrado no esquema abaixo. A melhoria do processo de obtenção do H₂ é, por outro lado, uma questão econômica de grande importância.

A produção industrial de gás de síntese se faz, atualmente, pelo processo de reforma a vapor, sendo esta uma reação que apresenta o inconveniente de ser endotérmica e, por tanto, de exigir uma grande quantidade de energia. O rendimento desta reação em termos da produção de hidrogênio é de, aproximadamente, apenas 60%. A reação pode ser representada pela equação abaixo.



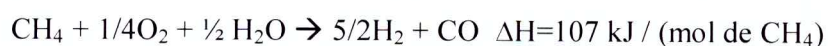
Outra via de produção do hidrogênio é a oxidação catalítica parcial do metano, que possui a vantagem de ser uma reação exotérmica, que produz menos hidrogênio por mol de metano que o processo de reforma a vapor, mas que produz uma relação teórica de 2 moles de hidrogênio para cada mol de monóxido de carbono, portanto, o gás de síntese produzido desta maneira pode ser diretamente utilizável nas reações de Fischer-Tropsch. Este método de produção requer infraestruturas mais simples (menos importantes) e de baixo custo do que as necessárias para a reforma a vapor. A reação envolvida no processo é representada abaixo.



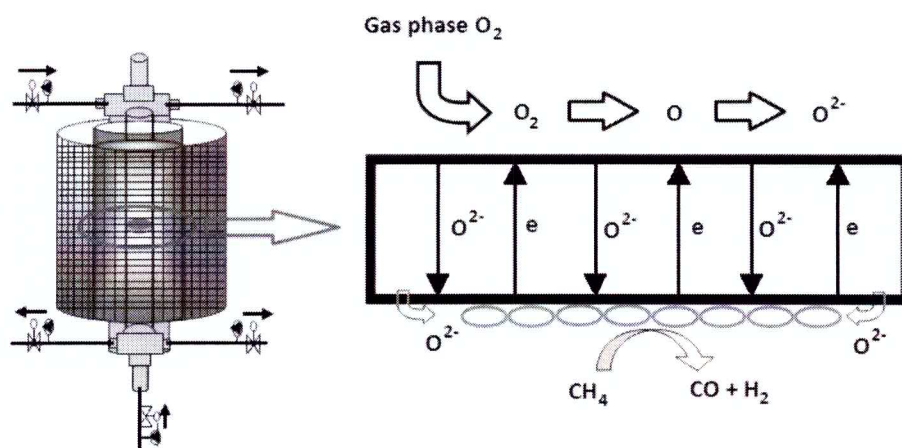


Principais vias de conversão do gás natural de acordo com Fleys, 2006

Outra forma de produzir gás de síntese é através da reforma autotérmica. Nesta, o calor liberado pela oxidação parcial pode ser reutilizado para a reforma a vapor, o que permite melhorar o rendimento energético do processo. A reação envolvida é mostrada abaixo.



No presente projeto o interesse principal é pela oxidação catalítica parcial do metano. Depois de uma dezena de anos, a pesquisa recai sobre os reatores catalíticos a membrana, que permitem de utilizar o ar, e não o oxigênio puro, para realizar esta oxidação parcial. A membrana, constituída de uma cerâmica, é exposta, em uma de suas faces, a um fluxo de ar, e, na outra, a um fluxo de metano. Ela deve apresentar condutividade mista: iônica e eletrônica como uma de suas principais propriedades. O processo se baseia no princípio exemplificado na figura abaixo:



(1) O oxigênio do ar é reduzido na superfície da cerâmica de acordo com a reação $O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$. A membrana, condutora iônica, é permeável apenas aos íons de oxigênio, de forma que o nitrogênio do ar não a atravessa. Não há, portanto, a produção de gases tóxicos, como o NO_x , por exemplo.

(2) Os íons de oxigênio circulam através da membrana devido à diferença de pressão parcial de oxigênio entre as duas partes do reator. Eles, então, reagem com o metano para produzir o gás de síntese. Essa reação é favorecida pela presença de um catalisador. A reação final, considerando as espécies iônicas, é mostrada abaixo.



(3) Os elétrons produzidos devido à oxidação parcial atravessam a membrana, que é, por sua vez, condutora eletrônica, e participam na redução do oxigênio do ar.

No setor energético, o gás de síntese atuará como fonte de hidrogênio. Neste caso, o monóxido de carbono deve ser imperativamente eliminado. Nestes casos, normalmente utiliza-se a oxidação do CO em CO_2 . A indústria utiliza para este fato a reação conhecida como “Water Gas Shift”, que, além de realizar a oxidação do CO, gera ainda hidrogênio, de acordo com a reação $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$. Os catalisadores utilizados para esta reação são os óxidos de ferro. Após tal processo, a mistura gasosa contém ainda entre 0,5 e 2% de CO, porém, para certas aplicações, como é o caso das células a combustível de óxido sólido, a concentração de CO deve ser inferior a 10 ppm. A via utilizada atualmente é a oxidação preferencial de CO em presença de hidrogênio (PROX). Outros estudos mostraram a viabilidade da separação de hidrogênio da mistura gasosa por filtração através de uma membrana microporosa.



2. Objetivos

Este projeto consiste em desenvolver novos materiais com propriedades catalíticas para aplicação na produção de hidrogênio. O objetivo é realizar a conversão do metano, em seguida filtrá-lo e, finalmente, realizar a conversão do CO em CO₂. Portanto, vários aspectos do processo nos interessam. As temáticas sugeridas são listadas abaixo.

Os objetivos deste projeto foram listados para um período de 4 anos. Ou seja, espera-se realizar as atividades referentes ao período 2013-2014 (2 anos) e, em seguida, renovar o projeto por um período de mais dois anos (2015-2016), conforme descrito no edital deste projeto.

Temática 1: Oxidação parcial do metano. Trata-se de desenvolver novas membranas densas que sejam, por sua vez, condutoras mistas e que façam também o papel de catalisadores na reação. Esta temática será abordada na tese de doutorado cotutela prevista para Rafael Hernandez Damascena dos Passos.

Temática 2: Filtração do hidrogênio. Trata-se de desenvolver membranas microporosas que filtrem o hidrogênio. Serão desenvolvidos compósitos entre óxidos e nanotubos de carbono. Esta temática será abordada no pós-doutorado previsto para Andarair Gomes dos Santos.

Temática 3 : Oxidação do monóxido de carbono. Trata-se de estudar a influência do arranjo de nano óxidos sobre a eficiência catalítica dos óxidos de ferro. Esta temática será abordada na tese de doutorado cotutela já iniciada de André Luis Lopes Moriyama

Temática 4 : Oxidação preferencial do monóxido de carbono em presença de hidrogênio. Trata-se de testar a eficiência das ferritas de cobalto sobre o processo. Esta temática será abordada na tese de doutorado cotutela prevista para Andréa Oliveira Nunes.

Existe, por sua vez, um aspecto fundamental e mais aplicado neste projeto. De fato, a melhoria e otimização dos processos de oxidação necessita uma melhor compreensão dos mecanismos reacionais envolvidos. As propriedades de condução e as propriedades catalíticas devem, portanto, serem estudadas, e suas estruturas e microestruturas dos catalisadores devem ser perfeitamente determinadas. As aplicações visadas são a produção de gás de síntese e a posterior produção de hidrogênio puro.

Além do aspecto técnico, este projeto objetiva também promover a formação recursos humanos em áreas estratégicas de ambos os países envolvidos (Brasil e França), ampliar as atividades de pesquisa com Université du Sud Toulon Var (França), com a qual vem sendo mantida cooperação internacional desde 1997, através da realização de missões de pesquisadores e de doutorados em regime de cotutela internacional, e fortificar o estabelecimento da cultura da cooperação internacional na Universidade Federal

do Rio Grande do Norte, principalmente no Departamento de Engenharia Química, através da realização de seminários.





3. Revisão Bibliográfica

1) *Nanomateriais para a oxidação parcial do metano*

Os materiais escolhidos para este estudo são os tungstatos e molibdatos de estrôncio e cério $(\text{Sr,Ce})(\text{MO}_4)$ ($\text{M}=\text{W}$ ou Mo). Esta escolha está ligada à grande estabilidade química e térmica dos tungstatos e molibdatos, e à condutividade mista destes materiais. A ideia principal é de favorecer a condução iônica (vacâncias de oxigênio) através da substituição de um íon Ce^{4+} (ou Ce^{3+}) por um Sr^{2+} .

Não há na literatura referências a estes óxidos ternários. As estruturas cristalográficas dos óxidos binários SrWO_4 e $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$, por outro lado, são conhecidas. Trata-se da estrutura scheelita tetragonal para o SrWO_4 , e da estrutura monoclinica, que pode ser conhecida como scheelita com lacunas, para o $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ ou $(\text{Ce}_{2/3} \square_{1/3})\text{WO}_4$.

Os tungstatos de cério são utilizados como trocadores de íons (Nilchi, 2005), e como adsorventes de íons de cobalto e de európio (El-Kamash, 2006) no tratamento de águas utilizadas em processos radioativos. SrWO_4 dopado com terras raras foram estudados devido à suas propriedades de fotoluminescência (Pereira, 2012). Os tungstatos de lantânio, de composição química próxima da LaWO_6 , possuem potencial para aplicações envolvendo membranas de filtração de hidrogênio (Solis, 2011, Hancke, 2012). Estes compostos apresentam uma condutividade complexa devido ao surgimento de vacâncias de oxigênio e de elétrons em atmosfera úmida. No caso dos compostos $\text{La}_2\text{M}_2\text{O}_9$ ($\text{M}=\text{W}$ ou Mo), a condutividade elétrica global é mais alta no caso em que o $\text{M}=\text{Mo}$, mas o material a base de tungstênio é mais estável sob atmosfera redutora (Marrero-Lopes et al., 2007).

2) *Filtração de hidrogênio através de uma membrana microporosa*

O hidrogênio pode ser separado por filtração através de uma membrana porosa (Lu, 2007). Ainda, realizar a conversão do CO em CO_2 ao mesmo tempo em que se extrai o hidrogênio do reator, tudo ao utilizar-se de uma membrana microporosa permite de aumentar a eficiência da oxidação do CO , e de abaixar a temperatura da reação. As membranas cerâmicas estudadas até o presente são compostas de zeólitas, óxido de zircônio e de silício (Scholes, 2010). As membranas cerâmicas microporosas (diâmetro dos poros menor do que 2nm) são extremamente seletivas, mas possuem baixa permeabilidade, enquanto que as membranas mesoporosas (diâmetro dos poros entre 2 e 50 nm) são mais permeáveis mas menos seletivas.

3) *Influência do arranjo de nano óxidos sobre a eficiência catalítica*

No setor dos detectores de gás à base de óxidos semi condutores, os estudos recentes mostram que o tempo de resposta, assim como a sensibilidade (capacidade de diferenciar os gases de mesma natureza, como H_2 , CO e CH_4) são fortemente melhorados quando se utiliza materiais dito “hierárquicos”, formados

pelo arranjo de nano cristais . Assim, o arranjo de nano fios em estruturas com forma de ouriço ou de esferas é bem mais sensível que um simples monte de nano fios (Lee, 2009, Chen, 2011). De fato, estes materiais hierárquicos apresentam uma grande área superficial e poros bem estruturados. O gás pode assim difundir mais rapidamente que em um monte desordenado de nano objetos.

Como se trata dos mesmos fenômenos de adsorção/difusão e de transferência de elétrons que interferem no resultado dos detectores de gás e dos catalisadores, a ideia desenvolvida para os detectores de gás podem ser adaptadas para os catalisadores. A nosso ver, a influência da hierarquização (com uma morfologia particular) sobre a seletividade dos detectores de gás e sobre a atividade dos catalisadores é uma área de pesquisa ainda amplamente inexplorada. No momento, são principalmente os óxidos de ZnO, SnO, TiO₂ e CuO que foram sintetizados sobre forma hierárquica e aplicados na detecção de gases.

Os materiais escolhidos para este estudo são os óxidos de ferro sob a forma de nano partículas a morfologia controlada (placas, fios), assim como suas diferentes hierarquizações (esferas, ouriços, flores, etc). Estas estruturas podem ser utilizadas como detectores catalíticos.

4) Oxidação preferencial do CO em presença de ferritas de cobalto

A oxidação preferencial permite de reduzir a concentração de CO em misturas gasosas ricas em oxigênio, inibindo, portanto, a oxidação do H₂. A pesquisa neste domínio é extremamente recente, como mostra a análise do número de publicação. Além dos materiais catalisadores “clássicos” à base de metais preciosos (Kugai, 2012, Wang, 2012), os principais sistema estudados são os óxidos mistos, como o CuO-CeO₂ (Araújo, 2012). Recentemente, Santos et al. (2009), estudaram as ferritas de níquel na oxidação parcial do CO.

Os materiais escolhidos para este estudo são as ferritas de cobalto, que, recentemente, mostraram uma atividade catalítica interessante em presença de gases redutores (Ajroudi, 2010 e 2011).



4. Metodologia

1) Síntese dos pós

Diferentes métodos de síntese serão utilizados de acordo com a aplicação visada:

- a) Os pós que compõem as membranas que serão utilizadas para a combustão parcial do metano serão sintetizados pelo método de complexação combinada EDTA-Citrato. Por meio de um projeto ARCUS Brasil PACA 2010-2013 entre as duas equipes, os óxidos binários $Ce_2(WO_4)_3$ e $SrWO_4$ foram produzidos por este método. Os estudos microestruturais mostraram uma grande heterogeneidade na distribuição do tamanho dos grãos, e a elaboração dos tungstatos e molibdatos deve ser otimizada no sentido de gerar uma melhor homogeneidade neste sentido. A síntese dos óxidos ternários está sendo realizada pela mesma metodologia.
- b) Os nano pós com morfologia controlada estão sendo produzidos por via hidro e solvotérmica, e são objetos de tese em cotutela de André Luis Lopes Moriyama (2012-2015).
- c) Os nano pós de ferritas de cobalto serão sintetizados por via solvo termal. Contrariamente aos métodos citados acima, esta metodologia já é dominada de uma das equipes envolvidas (equipe USTV).

2) Caracterização estrutural e microestrutural

No que se diz respeito aos tungstatos e molibdatos ternários, não há dados bibliográficos neste sentido; particularmente, é importante para o estudo das propriedades de condução, determinar a estrutura cristalográfica, a ocupação relativa dos íons cério e estrôncio e a composição química. Este estudo se faz por microscopia eletrônica de transmissão (MET, equipe USTV), e por difração de raios X (equipe USTV, equipe UFRN). A morfologia dos grãos, que podem condicionar a resposta catalítica, deve ser também determinada por MET (equipe USTV).

Este estudo da morfologia é ainda mais crucial no tocante à segunda temática do projeto, já que esta última deve ser ligada à performance catalítica dos óxidos de ferro. Este estudo será feito por microscopia eletrônica de varredura (MEV, equipe UFRN), e por microscopia eletrônica de transmissão (MET, USTV).

3) Propriedades catalíticas e de condução

A eficiência catalítica dos tungstatos para a combustão parcial ou total do CH_4 em um reator a leito fixo foi testada. Estes resultados estão sendo tratados para submissão ao jornal *Catalysis Today* (após conferência EMRS Spring Meeting 2012). Este estudo preliminar foi indispensável para entender os resultados que serão obtidos para os tungstatos ternários.

Também, as medidas de espectroscopia de impedância em ar foram realizadas sobre os óxidos binários. O mesmo tipo de medida deverá ser realizado com os óxidos ternários. Também está previsto a realização de medidas em atmosfera inerte e redutora.

As avaliações da eficiência catalítica dos óxidos de ferro nano estruturados na reação de oxidação do monóxido de carbono também será estudada.

Por fim, um estudo prospectivo sobre a eficiência das nano ferritas de cobalto na oxidação parcial do CO em presença de hidrogênio será realizado.

4) *Produção das membranas*

As membranas densas para a oxidação parcial do metano e, portanto, para a produção do gás de síntese serão preparadas através da sinterização de óxidos de tungstato. A dificuldade é de ajustar os parâmetros, tais como tempo e pressão de compactação dos pós, temperatura e tempo e atmosfera de sinterização, no sentido de obter uma membrana de alta resistência mecânica, mas com a menor espessura possível.

As membranas porosas serão produzidas a partir de um composto de óxidos e nanotubos de carbono. Da mesma forma que os casos precedentes, a otimização dos parâmetros para a realização das membranas porosas deve ser efetuado.

5) *Oxidação parcial do metano, produção de gás de síntese, e conversão do monóxido de carbono*

Os reatores que existem na UFRN são a membrana ou de leito fixo. Um cromatógrafo gasoso está instalado. Um reator a membrana permitirá de testar a eficiência das membranas a base de óxidos de tungstênio em termos da permeabilidade do oxigênio e da conversão catalítica. No mesmo tipo de reator, a eficiência das membranas microporosas em relação à permeabilidade do hidrogênio será também estudada. Após a etapa de filtração, o CO bloqueado deverá ser convertido em CO₂. Para isto, um reator de leito fixo será utilizado. O processo de oxidação será obtido em presença de um catalisador a base de óxido de ferro.



5. Programa de Trabalho 2013-2016

2013

Temática 1

- Síntese de óxidos ternários e otimização do tamanho de grão
- Caracterização estrutural e microestrutural
- Estudos de condutividade dos tungstos ternários
- Estudo catalítico dos tungstos ternários

Temática 3

- Produção de pós de óxido de ferro de morfologia controlada
- Produção de nanoestruturas hierárquicas
- Caracterização estrutural e micro estrutural

2014

Temática 1

- Produção de membranas densas
- Estudos catalíticos dos tungstos ternários
- Montagem dos reatores a membrana

Temática 2

- Produção de membranas microporosas

Temática 3

- Testes catalíticos com os gases CH₄, CO e H₂ utilizando os óxidos de ferro
- Testes catalíticos com os gases CH₄, CO e H₂ utilizando as nano estruturas hierárquicas

Temática 4

- Produção de nano pós de ferritas de cobalto

2015 (Previsto em função da renovação do projeto)

Temática 1

- Testes de produção de gás de síntese
- Otimização do sistema de produção de gás de síntese

Temática 2

- Testes de filtração de hidrogênio por membranas microporosas

Temática 3



- Produção de detectores catalíticos de CH₄ e CO à base de nano estruturas
- Testes de conversão de CO em reatores a membrana
- Modelagem

Temática 4

- Estudos catalíticos sobre atmosfera reduzida
- Montagem do reator de leito fixo

2016 (Previsto em função da renovação do projeto)

Temática 1

- Modelagem do sistema de produção de singas

Temática 2

- Otimização do processo de filtração de hidrogênio

Temática 3

- Otimização da conversão de CO no reator
- Modelagem

Temática 4

- Testes de oxidação parcial do CO em reator
- Modelagem do processo



6. Meios materiais e humanos

Duas equipes (USTV e UFRN) de professores participam do projeto (ver tabela abaixo dos pesquisadores permanentes envolvidos). O projeto engloba uma tese em cotutela que iniciou em 2012 entre a USTV e a UFRN (André Luis Lopes Moriyama) com término para 2015. Duas outras teses em cotutela estão previstas envolvendo as temáticas deste projeto, sendo esta a de Rafael Hernandez Damascena dos Passos, e Andrea Oliveira Nunes. Finalmente, um pós doutorado para Andarair Gomes dos Santos é previsto para 2014.

Equipe USTV				
Christine Leroux (coordenadora)	USTV	PR1	Física, estrutura, microscopia	20%
Madjid Arab	USTV	MCF	Físico química, catálise, nanotubos de carbono	30%
Jean Raymond Gavarri	USTV	PRCE	Química do estado sólido, óxidos, detectores de gás	30%
Véronique Madigou	USTV	MCF	Física, microscopia	20%

Equipe UFRN				
Carlson Pereira de Souza (coordenador)	UFRN	PROF	Físico química dos materiais, síntese inorgânica	25%
Uilame Umbelino Gomes	UFRN	PROF	Física dos materiais, sinterização	20%
Francisco de Assis Oliveira Fontes	UFRN	PROF	Reatores catalíticos	15%
João Fernandes de Sousa	UFRN	PROF	Reatores catalíticos	25%
Adriano dos Santos	UFRN	PROF	Modelagem de processos	15%
André Luis Lopes Moriyama	UFRN	DOUT	Doutorando Sanduíche (cotutela)	-
Andréa Oliveira Nunes	UFRN	MEST	Doutorando Sanduíche (cotutela)	-
Rafael Hernandez Damascena dos Passos	UFRN	MEST	Doutorando Sanduíche (cotutela)	-
Andarair Gomes dos Santos	UFERSA	DOUT	Pós-Doutoranda	-

Meios materiais da USTV

- Espectroscópio de infra-vermelho a transformada de Fourier (estudos catalíticos em presença de gases)
- Medidas de impedância elétrica sob temperatura e atmosfera controlada
- Difrátômetro de raios-x
- Microscópio eletrônico de varredura (MEV)
- Microscópio eletrônico de transmissão (MET)

Meios materiais da UFRN

- Reagentes, vidrarias e equipamentos para síntese.
- Fornos muflas para calcinação e sinterização
- Cromatógrafo a gás equipado com detectores TCD (thermal conductivity detector) e FID (flame ionization detector) e com sistema de medidas em linha
- Reatores a membrana e de leito fixo equipados com medidores e controladores de temperatura, pressão e vazão.
- Microscópio eletrônico de varredura
- Difrátômetro de raios-X
- Termobalança Mettler Toledo.
- Infra-vermelho (FTIR);
- Análise quantitativa de elementos químicos por ICP (inductively coupled Plasma)



7. Plano de aplicação dos recursos

Uma vez que a demanda de materiais de consumo depende do ritmo de uso dos mesmos, o planejamento de aplicação dos recursos disponíveis para tal fim será estimado em função de todo o período de vigência do projeto sem considerar sua renovação. No caso de haver renovação, estima-se que o mesmo planejamento continuará a ser seguido.

DESCRIÇÃO	FINALIDADE	PERÍODO	VALOR (R\$)
Reagentes	Produção dos materiais previstos (óxidos, membranas, etc)	De janeiro/2013 a dezembro/2014	12.000,00
Gases	Testes de conversão catalítica e de filtração	De janeiro/2013 a dezembro/2014	3.000,00
Conexões e tubulações para os sistemas reacionais	Se necessário, para realizar modificação nas tubulações já instaladas nos LAMNRC e IM2NP usadas para os gases nos teste de conversão catalítica e de filtração	De janeiro/2013 a dezembro/2014	4.000,00
TOTAL			19.000,00



8. Referências

- L. Ajroudi, V. Madigou, S. Villain, N. Mliki, Ch. Leroux, *Journal of Crystal Growth*, 312,2465-2471,(2010)
- L. Ajroudi, V.Madigou, S.Villain, N.Mliki, Ch.Leroux, *Sensor Letters*, 9, 1-4 (2011)
- Mei Chen, Zhihua Wang, Dongmei Han, Fubo Gu, Guangsheng Guo, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 157, 565–574, 2011
- A.M. El-Kamash, B. El-Gammal, A.A. El-Sayed, *Journal of Hazardous Materials*, 141 (2007), 719–728
- J.Kugaia, T. Moriya, S. Seino, T. Nakagawa, Y. Ohkubo, H. Nitani, H. Daimon, T.A. Yamamotoa, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, , 4787–4797, (2012)
- M. Fleys, thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006
http://pegase.scd.inpl-nancy.fr/theses/2006_FLEYS_M.pdf
- Hancke R. Li Z., Hausgrud R., *Int.J.Hyd. Ene.*, 37, 8043-8050, (2012)
- J.-H.Lee, *Sensors and Actuators B* 140 (2009) 319-336
- G.Q. Lu, J.C. Diniz da Costa , M. Duke, S. Giessler , R. Socolow, R.H. Williams , T. Kreutz, *Journal of Colloid and Interface Science* 314 (2007) 589–603
- D. Marrero-López, J. Peña-Martínez, J.C. Ruiz-Morales, P. Núñez. *J. Sol. Stat. Chem*, 181 (2008), 253–262
- A. Nilchi, B. Maalek, A. Khanchi, M. G. Maragheh, A. Bagheri. *Radiation Physics and Chemistry*, 75 (2006), 301–308
- P.F.S. Pereira, A.P. de Moura, I.C. Nogueira, M.V.S. Lima, E. Longo, P.C. de Sousa Filho, O.A. Serra, E.J. Nassar, I.L.V. Rosa, *J.Alloys.Comp.*, 256,11-21, 2012)
- P.T.A. Santos, A.C.F.M. Costa, R.H.G.A.Kiminami, H.m;C. Andrade, H.L.Lira, L.Gama, J.Allo. *Comp.*, 483, 399-401, (2009)
- Solis C., Escolastico S., Hausgrud R., Serra J. M., *J. Phys. Chem.*, 115, 11124-11131, (2011)
- Chao Wang, Bodong Li, Haiqiang Lin, Youzhu Yuan, *Journal of Power Sources*, 202, 200–208, (2012)

C.A.Scholes, K. H. Smith, S.E. Kentish, G.W.Stevens, I. J. of Gr. Gas Control, 4, 739–755, (2010)





MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO - UFERSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO - PROPPG

Av. Francisco Mota, 572 – C. Postal 137 – Bairro Pres. Costa e Silva – Mossoró – RN – CEP. 59 625-900 - Tel.: (84)3317-8296/8295 – E.mail: proppg@ufersa.edu.br

TERMO DE DECLARAÇÃO E COMPROMISSO

EU, Andarair Gomes dos Santos, portador do CPF nº 028130104-21 RG nº 1626293, matrícula siape nº 1806558, devidamente autorizado(a) pela Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA para realizar o curso de pós doutorado, pelo presente e na melhor forma de direito, conforme a Lei nº 8.112/90, em seu Artigo 96-A, o Regimento Geral da UFERSA, em seu Artigo 338, e a Resolução CONSUNI/UFERSA nº 009/2013, assumo o compromisso formal de permanecer, obrigatoriamente a serviço da UFERSA, por tempo integral e com dedicação exclusiva por um prazo igual ao do afastamento, a contar da conclusão do referido curso, sob pena de ressarcimento de todas as despesas, diretas ou indiretas em que a mesma tenha incorrido financiando aquele curso, tais como: salários, gratificações, passagens, diárias, ajudas de custo, bolsa de complementação salarial, bolsa de estudos, custos de matrícula, mensalidades e anuidades, enfim, qualquer dispêndio feito pela União, através da sua administração direta ou indireta, centralizada ou descentralizada, com o fim de custeio do curso em epígrafe.

Declaro estar ciente das Normas e Regulamentos do Curso.

Fica eleito o foro da Justiça Federal, Seção Judiciária do Rio Grande do Norte para dirimir todas as questões porventura decorrentes deste instrumento.

Mossoró (RN), 21 de novembro de 2016.

Andarair Gomes dos Santos
Nome: Andarair Gomes dos Santos

José Albenes Bezerra Lima
Nome da testemunha

CPF: 750.353.584-68.

929.432.333-15
Nome da testemunha

CPF: 929.432.333-15



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE GESTÃO DE PESSOASSM
DIVISÃO DE ADMINISTRAÇÃO DE PESSOAL

24.529.263/0001 - 10
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal Rural do Semi-Árido
Av. Francisco Mota, 572
Bairro Costa e Silva CEP: 59.625 - 900
Mossoró / RN



DECLARAÇÃO

Declaramos, para os fins que se fizerem necessários, que **Andarair Gomes dos Santos**, portador(a) do CPF nº 028.130.104-21, matrícula Siape nº **1806558** é servidor(a) do Quadro Permanente desta Universidade, admitido(a) em 30 de Julho de 2010, ocupante do cargo de Professor do Magistério Superior, com lotação no(a) Departamento de Agrotecnologia e Ciências Sociais.

Eu, Suzana Gorette de Oliveira, ocupante do cargo de Assistente em Administração, digitei e conferi a presente declaração, conforme dados extraídos do Sistema Integrado de Administração de Recursos Humanos – SIAPE, nesta data.

Mossoró/RN, 19 de Setembro de 2016.


Elaine Danielle Guedes Pereira

Diretora da Divisão de Administração de Pessoal.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO - UFERSA

Av. Francisco Mota, 572 – C. Postal 137 – Bairro Pres. Costa e Silva – Mossoró – RN – CEP: 59.625-900 - Tel.: (84)3317-8296/8295

DECLARAÇÃO

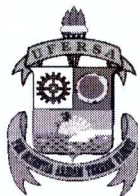
EU, Ricardo Henrique de Lima Leite, portador do CPF nº 522.643.434-00 RG nº 834.808, matrícula siape nº 1346487, professor(a) da Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA, declaro que para os devidos fins que tenho a disponibilidade de assumir quatro (4) créditos da carga horária do total de doze (12) créditos de disciplinas ministradas pela professora Andarair Gomes dos Santos, matrícula siape nº 1806558 da Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA, durante o período de seu afastamento para cursar pós-doutorado no exterior (França).

Sem mais, coloco-me a disposição para esclarecimentos adicionais que se façam necessários.

Atenciosamente,

Ricardo Henrique de Lima Leite

Mossoró (RN), 21 de outubro de 20 16.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO - UFRSA

Av. Francisco Mota, 572 – C. Postal 137 – Bairro Pres. Costa e Silva – Mossoró – RN – CEP: 59.625-900 - Tel.: (84)3317-8296/8295

DECLARAÇÃO

EU, ROBERTA PEREIRA DA SILVA, portador do CPF nº 595.403.204-10 RG nº 953 274, matrícula siape nº 1725571, professor(a) efetivo da Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA, declaro que para os devidos fins que tenho a disponibilidade de assumir quatro (4) créditos da carga horária total de doze (12) créditos de disciplinas ministradas pela professora Andarair Gomes dos Santos, matrícula siape nº 1806558 da Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA, durante o período de seu afastamento para cursar pós-doutorado no exterior (França).

Sem mais, coloco-me a disposição para esclarecimentos adicionais que se façam necessários.

Atenciosamente,

Roberta Pereira da Silva

Roberta Pereira da Silva

Professora Dr. Roberta Pereira da Silva
Mat. SIAPE 1725571
UFERSA

Mossoró (RN), 25 de outubro de 20 16.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO - UFRSA

Av. Francisco Mota, 572 – C. Postal 137 – Bairro Pres. Costa e Silva – Mossoró – RN – CEP. 59.625-900 - Tel.: (84)3317-8296/8295

DECLARAÇÃO

EU, FRANCISCO KLEBSON GOMES DOS SANTOS, portador do CPF nº 007.792.634-05 RG nº 1.674.908, matrícula siape nº 1670627, professor(a) efetivo da Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA, declaro que para os devidos fins que tenho a disponibilidade de assumir quatro (4) créditos da carga horária total de doze (12) créditos de disciplinas ministradas pela professora Andarair Gomes dos Santos, matrícula siape nº 1806558 da Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA, durante o período de seu afastamento para cursar pós-doutorado no exterior (França).

Sem mais, coloco-me a disposição para esclarecimentos adicionais que se façam necessários.

Atenciosamente,

FKG - Klebson G. Santos

Francisco Klebson Gomes dos Santos

Mossoró (RN), 25 de OUTUBRO de 20 16.



Universidade Federal Rural do Semi-Árido

FOLHA DE REMESSA

DIVISÃO DE ARQUIVO E PROTOCOLO

CARIMBO DIAP



Nesta data faço remessa deste processo à D.A.C-5,
de que lavra o presente termo.

Em Mossoró, 21 / NOV / 20 16

Antônio Francisco Pereira
UFERSA - Classe de Servidor de
Nível Superior

Servidor/Carimbo

ATENÇÃO

Essa folha é de uso exclusivo da Divisão de Arquivo e Protocolo. Fica permanentemente proibido riscos, registros de despacho ou qualquer tipo de rasura desse espaço.